

141. Hans Fiesselmann und Fritz Hörndler: Über Reaktionen des Glyoxalsulfats. I. Mitteil.: Zur Kenntnis der Glyoxal-acetale

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 2. April 1954)

Es wurde die Darstellung von Glyoxal-tetraacetalen, ausgehend vom leicht zugänglichen Glyoxalsulfat und Alkoholen, genauer untersucht. Hierbei erwies sich ein Zusatz von Zinkoxyd als zweckmäßig. Durch Umacetalisierung von Glyoxal-tetramethylacetal mit höher siedenden Alkoholen konnten verschiedene Acetale neu gewonnen werden, wie Tetrabenzyl-, Tetracyclohexyl- und Dimethyl-dicyclohexyl-acetal. Durch Umsetzung der Tetraacetale mit Acetanhydrid entstanden Dialkoxy-äthandiol-diacetate.

Die einfachste Methode zur Gewinnung von Acetalen des Glyoxals dürfte vom Glyoxalsulfat ausgehen¹⁾. Dieses ist durch Einwirkung von Oleum auf Tetrachloräthan leicht und billig auch in größerem Maßstab herzustellen²⁾.

H. O. L. Fischer und C. Taube erhielten durch Zusammengeben von Glyoxalsulfat und absol. Methanol bzw. Äthanol die entsprechenden Acetale in guter Ausbeute³⁾. Geringfügige Abänderungen stammen von W. Baker und F. Blanchard⁴⁾. Von Ch. B. Purves⁵⁾ wurde vorgeschlagen, bei der Umsetzung von Glyoxalsulfat mit absol. Alkoholen Calciumoxyd bzw. Calciumhydroxyd oder wasserfreie Salze wie Zinkchlorid, Zinkacetat oder Calciumchlorid zuzusetzen, um die freiwerdende Schwefelsäure zu binden, die zu Verharzung und Verfärbung Anlaß geben kann. R. C. Schreyer⁶⁾ konnte Glyoxal-tetramethyl-acetal auch noch auf einem anderen Wege gewinnen. Er lagerte an 1,2-Dimethoxy-äthen Chlor an und führte das nicht isolierte 1,2-Dichlor-1,2-dimethoxy-äthan durch Umsetzung mit Methanol in das Tetramethyl-acetal über. Ganz ähnlich konnten H. Baganz und C. Vitz⁷⁾ das Tetraäthyl-acetal erhalten.

Da wir für weitere Umsetzungen Acetale des Glyoxals benötigten, haben wir uns nochmals etwas genauer mit deren Herstellung aus Glyoxalsulfat⁸⁾ beschäftigt. Zur Darstellung von Glyoxal-tetramethyl-(I) und -tetraäthyl-acetal(II) griffen wir auf die Vorschriften von H. O. L. Fischer und Taube zurück und konnten durch geringfügige Abänderungen die Ausbeute beim Tetramethyl-acetal erhöhen. Im Falle des Tetraäthyl-acetals stellten wir fest, daß sich in erheblichem Maße auch das 2,3,5,6-Tetraäthoxy-1,4-dioxan (III) gebildet hatte. Wie die Darstellung dieser Dioxan-äther nach H. C. Chitwood⁹⁾ aus Glyoxal, Alkohol und Schwefelsäure zeigt, beruht dies offenbar darauf, daß bei der Umsetzung zu wenig Alkohol zugegen ist, so daß gebil-

¹⁾ Über andere Darstellungsmethoden vergl. A. Pinner, Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 151 [1872]; C. Harries u. P. Temme, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 171 [1907]; L. G. MacDowell, R. W. McNamee, Amer. Pat. 2321094 u. 2360959 (C. A. 1945, 2080/5).

²⁾ K. Ott, Dtsch. Reichs-Pat. 362743; Frdl. XIV, 224; C. 1923 II, 743; K. Ott, Amer. Pat. 447135; C. 1936 II, 2448; vergl. auch P. Ruggli u. E. Henzi, Helv. chim. Acta 12, 362 [1929].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 853 [1926].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1932, 86.

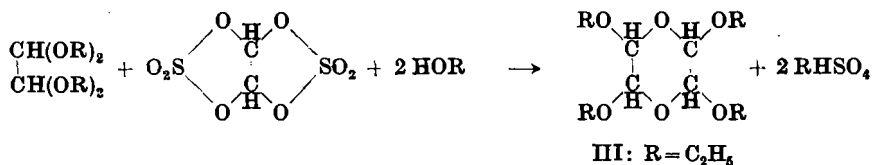
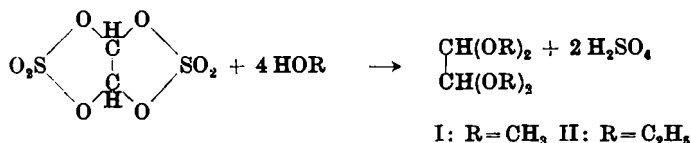
⁵⁾ Ch. B. Purves, Amer. Pat. 2194405; C. 1942 I, 538.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 2962 [1951].

⁷⁾ Chem. Ber. 86, 395 [1953].

⁸⁾ Über die Konstitution des Glyoxalsulfats siehe I. c.⁴⁾.

detes Tetraäthyl-acetal mit noch unverändertem Glyoxalsulfat und Alkohol unter Bildung des Tetraäthoxy-dioxans reagieren kann.



Bei unseren weiteren Versuchen wurde deshalb die Alkoholmenge verdoppelt und gleichzeitig zum Reaktionsgemisch die äquimolekulare Menge Zinkoxyd zugesetzt, um die freiwerdende Schwefelsäure zu binden. Wir erhielten so in guter Ausbeute das Glyoxal-tetra-*n*-propyl-acetal vom Sdp.₁₀ 120–122° und das Tetra-*n*-butyl-acetal vom Sdp.₁₀ 160–162°.

Der Zusatz von Zinkoxyd erleichtert auch die Aufarbeitung, da beim Eingießen in verd. Lauge das ausgefallene Zinksulfat als Zinkat in Lösung geht und ein einfaches Ausschütteln mit Äther gestattet. Mit wasserfreiem Calciumchlorid dagegen bildet sich sehr fein verteiltes Calciumsulfat, das die Aufarbeitung sehr erschwert.

Mit Calciumchlorid als Zusatz, wie dies Ch. B. Purves⁹⁾ vorschlägt, wurde bei der Umsetzung mit *n*-Butanol neben einer geringen Menge des Tetraacetals nur 2.3.5.6-Tetra-butoxy-1.4-dioxan vom Sdp.₁₀ 193–200° isoliert. Mit Cyclohexanol konnte keine Umsetzung im gewünschten Sinne beobachtet werden, vielmehr trat erhebliche Verharzung ein.

Als sehr vorteilhaft zur Darstellung höherer Acetale des Glyoxals hat sich die Methode der Umacetalisierung erwiesen. Dabei werden Glyoxal-tetra-acetale niederer Alkohole mit einem höher siedenden Alkohol unter Zusatz eines sauren Katalysators erhitzt, wobei der sich bildende niedere Alkohol aus dem Gleichgewicht durch Destillation entfernt wird¹⁰⁾.

Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, ist es erforderlich, daß der Siedepunkt des niederen Alkohols, der bei der Umacetalisierung in Freiheit gesetzt wird, um mindestens 40° tiefer liegt, als der des eingesetzten höheren Alkohols. Als saure Katalysatoren wurden hierbei mit gutem Erfolg Kaliumhydrogensulfat und auch Methylschwefelsäure verwendet. Aus Glyoxal-tetramethyl-acetal erhielten wir so das Tetra-*n*-butyl-acetal und das Tetrabenzyl-acetal, das Prismen vom Schmp. 70° bildet. Mit Cyclohexanol entsteht, je nach Reaktionsdauer und Temperatur, entweder das gemischte (symmetrische?) Dimethyl-dicyclohexyl-acetal vom Sdp._{0.05} 128–132° oder das Tetracyclohexyl-acetal in feinen Nadeln vom Schmp. 60°.

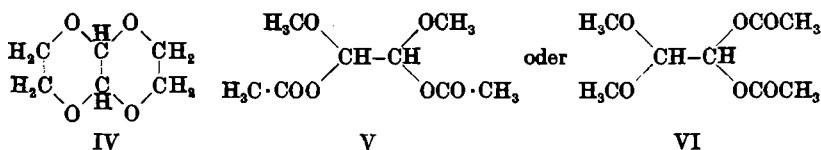
Mit Glykol entstand in guter Ausbeute ein Gemisch der beiden Isomeren des Glyoxal-bis-äthylenacetals (IV). Hieraus konnten wir die eine Form vom

⁹⁾ H. C. Chitwood, Amer. Pat. 2361456; C. A. 1945, 2078/8.

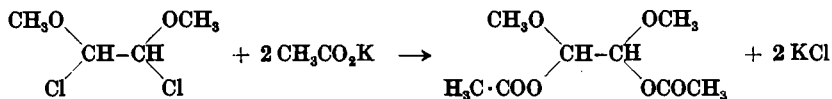
¹⁰⁾ Vergl. hierzu jedoch A. Geuther u. A. Bachmann, Liebigs Ann. Chem. 218, 38 [1883], die bei den Acetalen des Acetaldehyds zu den entgegengesetzten Folgerungen kommen.

Schmp. 134.5° rein isolieren¹¹⁾; zurück blieb das eutektische Gemisch vom Schmp. 87°, das nach W. Baker und A. Shamon¹²⁾ zu 77% das niedriger schmelzende Isomere enthält.

Beim Erhitzen von Glyoxal-tetramethyl-acetal mit Acetanhydrid stellten wir fest, daß aus dem Reaktionsgemisch Essigsäure-methylester abdestillierte. Aus dem Rückstand konnten wir eine krist. Verbindung vom Schmp. 77° gewinnen, die nach Verbrennung und Acetylbestimmung ein Dimethoxy-äthandiol-diacetat darstellt. Ob es sich dabei um das symmetrische (V) oder asymmetrische (VI) Diacetat handelt, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden.



Wir haben jedoch, worauf wir später noch zurückkommen werden¹³⁾, aus 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan durch Umsetzung mit Kaliumacetat ein Dimethoxy-äthandiol-diacetat erhalten, dem die Konstitution eines symmetrischen Diacetats zukommen muß:



Der Schmp. dieses Diacetats liegt aber bei 51°, es ist also mit dem oben auf anderem Wege erhaltenen nicht identisch. Es könnte sich allerdings, da das symmetrische Diacetat zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, auch im einen Falle um das Racemat und im anderen Falle um die Mesoform handeln. Genauere Untersuchungen stehen noch aus.

Wir führten denselben Versuch auch mit Glyoxal-tetraäthyl-acetal durch, wobei Essigsäure-äthylester abdestillierte und Diäthoxy-äthandiol-diacetat vom Sdp.₁₀ 117–119° entstand.

Beschreibung der Versuche*)

Glyoxal-tetramethyl-acetal(I): Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von H. O. L. Fischer und C. Taube³⁾ sowie von W. Baker und F. Blanchard⁴⁾ mit einigen Änderungen.

120 g (0.55 Mol) Glyoxalsulfat wurden mit 400 ccm absol. Methanol übergossen und unter Schütteln auf dem heißen Wasserbad angewärmt. Nach kurzer Zeit trat unter starker Selbsterwärmung und Aufsieden die Reaktion ein und das Glyoxalsulfat ging in Lösung. Nun wurde gut mit Wasser gekühlt und, nachdem die Reaktion beendet war, noch 1 Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen. Das kalte Reaktionsgemisch wurde anschließend in 250 ccm 30-proz. Natronlauge unter Rühren eingegossen und noch soviel

¹¹⁾ J. Böseken, F. Tellegen u. P. C. Henriquez, J. Amer. chem. Soc. 55, 1284 [1933]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 733 [1935].

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 1598.

¹³⁾ H. Fiesselmann u. F. Hörndler, Reaktionen des Glyoxalsulfats, II. Mittel., Chem. Ber. 87, 911 [1954], nachstehend.

*) Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Heiztisch bestimmt.

Wasser zugesetzt, daß alles Natriumsulfat gelöst wurde (ca. 100 ccm). Nach dem Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die i. Vak. fraktioniert wurde. Dabei wurden 60 g (72.5% d. Th.) Glyoxal-tetramethyl-acetal vom Sdp.₁₃ 53° erhalten.

Glyoxal-tetraäthyl-acetal(II): Bei derselben Arbeitsweise wie oben angegeben erhielten wir aus 120 g (0.55 Mol) Glyoxalsulfat und 400 ccm absol. Äthanol 26 g (23% d. Th.) reines Glyoxal-tetraäthyl-acetal vom Sdp.₁₂ 83–84° und 34 g (23.5% d. Th.) 2.3.5.6-Tetraäthoxy-1.4-dioxan(III) vom Sdp.₁₃ 135°. Letzteres stimmte in seinen Eigenschaften mit dem nach H. C. Chitwood⁹⁾ dargestellten überein. Daneben erhielten wir noch 20 g einer Zwischenfraktion, die aus beiden bestand, sich aber auch unter Normaldruck mittels Kolonne nicht in die Komponenten trennen ließ.

Glyoxal-tetra-*n*-propyl-acetal: 110 g (0.5 Mol) Glyoxalsulfat wurden mit 300 g (5 Mol) *n*-Propanol übergossen und noch 81 g (1 Mol) feingepulvertes Zinkoxyd zugesetzt. Dann wurde wie oben auf dem heißen Wasserbad angewärmt bis die Reaktion in Gang kam, mit Wasser gekühlt bis sich die heftige Reaktion gemäßig hatte und das Gemisch dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. sich selbst überlassen. Nach dem Abkühlen wurde unter gutem Rühren in ein Gemisch von 750 ccm 30-proz. Natronlauge und 500 ccm Wasser eingegossen und die aus Tetrapropyl-acetal und Propanol bestehende Schicht abgetrennt. Das Ausäthern erwies sich als nicht notwendig. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Propanol unter Normaldruck weitgehend abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Dabei wurden 89 g (68% d. Th.) Glyoxal-tetra-*n*-propyl-acetal vom Sdp.₁₀ 120–122° als wasserklare, charakteristisch riechende Flüssigkeit erhalten.

C₁₄H₃₀O₄ (262.4) Ber. C 64.08 H 11.53 Gef. C 64.48 H 11.38

Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal

a) unter Zusatz von Zinkoxyd: 43.6 g (0.2 Mol) Glyoxalsulfat und 32.4 g (0.4 Mol) Zinkoxyd wurden mit 120 g (1.6 Mol) *n*-Butanol übergossen, auf dem Wasserbad angewärmt bis die Reaktion in Gang kam, dann mit fließendem Wasser gekühlt und das Ganze noch 1 Stde. stehenlassen. Zu dem entstandenen dicken Brei wurden dann langsam 300 ccm 30-proz. Natronlauge gegeben und mit 200 ccm Wasser in einen Scheidetrichter gespült. Die gelbe Flüssigkeit wurde abgetrennt, die wäßrig-alkalische Schicht mit wenig Butanol ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Fraktionieren i. Vak. destillierte zunächst das Butanol ab; anschließend gingen dann 41 g (64.5% d. Th.) Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal als farblose, ölige Flüssigkeit bei 159–161°/10 Torr über. Ein geringer Nachlauf bestand aus 2.3.5.6-Tetraäthoxy-1.4-dioxan, wie der Sdp. von 195–202°/10 Torr erwies.

b) unter Zusatz von wasserfreiem Calciumchlorid: 120 g (0.55 Mol) Glyoxalsulfat und 220 g (2 Mol) feingepulvertes, wasserfreies Calciumchlorid wurden mit 150 g (2 Mol) *n*-Butanol übergossen. Unter Rühren wurde der Beginn der Reaktion abgewartet. Dieser machte sich durch einen starken Temperaturanstieg und heftige Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar. Unter Wasserkühlung wurde dann noch 1 Stde. weitergerührt und anschließend der steife Brei in ein Gemisch aus 300 ccm 30-proz. Natronlauge und 1200 ccm Wasser eingetragen. Der bei der Reaktion entstandene feine Gipschlamm setzte sich wegen der bekannten Flotationswirkung der Glyoxalacetale nur sehr langsam und unvollständig ab. Ein direktes Ausäthern war aus diesem Grunde nicht möglich. Es wurde deshalb Äther zugegeben und anschließend zentrifugiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde über eine kleine Kolonne der Äther und das Butanol abdestilliert und anschließend i. Vak. fraktioniert. Beim Siedepunkt des Tetraäthylacetals konnten nur wenige Tropfen aufgefangen werden, die Hauptmenge ging zwischen 195 und 202°/10 Torr über. Es konnten insgesamt 17 g (16.5% d. Th.) einer farblosen, öligen Flüssigkeit isoliert werden, die wie die Analyse zeigte, aus 2.3.5.6-Tetraäthoxy-1.4-dioxan bestand.

C₂₀H₄₀O₆ (376.5) Ber. C 63.79 H 10.71 Gef. C 63.30 H 10.50

c) durch Umacetalisierung: 15 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal wurden mit 60 g (0.8 Mol) *n*-Butanol unter Zusatz von 0.5 g Kaliumhydrogensulfat 3 Stdn. im Ölbad auf 160° erhitzt. Durch einen kleinen, mit stehendem Wasser gefüllten Rück-

flußkühler begann bereits nach kurzer Zeit das in Freiheit gesetzte Methanol abzudestillieren. Von den theoretisch zu erwartenden 16.2 ccm (12.8 g) wurden 15.8 ccm aufgefangen. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches i. Vak. gingen zuerst 27 g nicht umgesetztes *n*-Butanol bis 42°/20 Torr und dann 28 g (88% d.Th.) Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal bei 160–163°/11 Torr über.

$C_{18}H_{38}O_4$ (318.5) Ber. C 67.88 H 12.03 Gef. C 68.33 H 11.99

Glyoxal-tetrabenzyl-acetal (durch Umacetalisierung): 30 g (0.2 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal wurden mit 91 g (0.85 Mol) Benzylalkohol und einem Tropfen Methylschwefelsäure (aus Methanol und konz. Schwefelsäure frisch bereitet) im Ölbad auf 155° erhitzt. Dabei destillierten durch den aufgesetzten, mit stehendem Wasser gefüllten Kühler innerhalb 30 Min. 25 ccm Methanol (theor. 32 ccm) ab. Anschließend wurden überschüss. Methanol und Benzylalkohol im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der nur ganz schwach gelb gefärbte Rückstand erstarrte beim Abkühlen nahezu vollkommen. Durch Umkristallisieren aus wenig Methanol wurde das Glyoxal-tetrabenzyl-acetal in Form feiner, farbloser Nadeln vom Schmp. 70° erhalten. Ausb. 50 g (55% d.Th.). Beim Versuch, das rohe Tetrabenzyl-acetal an der Ölpumpe zu destillieren, tritt Zersetzung ein; ebenso darf bei der Darstellung die Temperatur des Ölbad es nicht zu hoch steigen, da man sonst nur unreine Produkte erhält, die schwer kristallisieren.

Das Glyoxal-tetrabenzyl-acetal ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich.

$C_{30}H_{30}O_4$ (454.5) Ber. C 79.27 H 6.65 Gef. C 79.23 H 6.60

Glyoxal-tetracyclohexyl-acetal und Glyoxal-dimethyl-dicyclohexyl-acetal (durch Umacetalisierung)

a) 15 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal wurden mit 50 g (0.5 Mol) Cyclohexanol und 0.5 g Kaliumhydrogensulfat wie oben 3 Stdn. im Ölbad auf 170° erhitzt. Dabei destillierte wieder Methanol ab. Anschließend wurde dann nicht umgesetztes Cyclohexanol im Wasserstrahlvak. entfernt. Beim Versuch, den dickflüssigen Rückstand an der Ölpumpe zu destillieren, gingen nur einige ccm zwischen 120–140°/0.05 Torr über. Da sich aber dann Zersetzungserscheinungen bemerkbar machten, wurde die Destillation abgebrochen. Der dunkel gefärbte Rückstand erstarrte beim Aufbewahren zu einer harten Kristallmasse. Diese wurde in Methanol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Beim Abkühlen fielen schwach gelb gefärbte, verfilzte Nadeln aus, die durch weiteres Umkristallisieren aus Petroläther farblos erhalten wurden; Ausb. 12 g (28.5% d.Th.). Wie die Analyse zeigte, handelte es sich um das Glyoxal-tetracyclohexyl-acetal vom Schmp. 60°. Es ist gut löslich in Benzol, Äther und Chloroform, weniger gut in Alkohol und Petroläther und unlöslich in Wasser.

$C_{26}H_{46}O_4$ (422.6) Ber. C 73.88 H 10.97 Gef. C 73.37 H 10.78

b) 15 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal wurden mit 40 g (0.4 Mol) Cyclohexanol und einem Tropfen Methylschwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. wie oben im Ölbad auf 160° erhitzt, wobei 8 ccm Methanol übergingen. Anschließend wurde im Wasserstrahlvak. nicht umgesetztes Cyclohexanol entfernt und das verbliebene gelbe Öl in Äther aufgenommen und mit verd. Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an der Ölpumpe fraktioniert. Dabei ging zwischen 128–132°/0.05 Torr eine farblose, ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 17.5 g (60% d.Th.) über, die auch bei Tiefkühlung mit Aceton/Kohlensäure nicht erstarrte. Nach der Analyse handelte es sich um das gemischte Acetal, das Glyoxal-dimethyl-dicyclohexyl-acetal.

$C_{16}H_{30}O_4$ (286.4) Ber. C 67.10 H 10.56 Gef. C 67.23 H 10.23

Glyoxal-bis-äthylenacetal(IV) (durch Umacetalisierung): 15 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal wurden mit 12.4 g (0.2 Mol) wasserfreiem Glykol und einem Tropfen Methylschwefelsäure wie oben 1 Stde. im Ölbad auf 160° erhitzt. Dabei gingen 15 ccm (theor. 16.2 ccm) Methanol über. Beim Abkühlen erstarrte der gesamte Rückstand, der aus wenig Methanol farblose, glänzende Kristalle lieferte; Ausb. 8 g (55% d.Th.). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol konnten zwei Fraktionen erhalten werden, wobei die schwerer lösliche bei 134.5° und die leichter lösliche

bei 87° schmolz. Bei der ersteren handelt es sich um ein schon mehrfach beschriebenes Isomeres des Glyoxal-bis-äthyl-acetals^{4, 11)}, bei der zweiten Fraktion nach Baker und Shamon¹²⁾ um das eutektische Gemisch der beiden möglichen Isomeren. Beide ließen sich leicht im Wasserstrahlvak. bei einer Badtemperatur von 80–100° sublimieren.

Dimethoxy-äthandiol-diacetat (V oder VI): 15 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal wurden mit 21 g (0.2 Mol) Acetanhydrid 2 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Dabei destillierte durch den mit stehendem Wasser gefüllten Rückflußkühler Essigsäure-methylester vom Sdp. 57° ab. Anschließend wurde aus dem klaren, rotbraunen Rückstand das Acetanhydrid i. Vak. über eine kleine Kolonne abdestilliert. Aus der nachfolgenden Fraktion, die bei 12 Torr zwischen 90–110° überging, konnten beim Abkühlen mit Eis/Kochsalz-Mischung farblose Kristalle erhalten werden. Diese bildeten aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 77°. Sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform. Sodaalkalische Permanganatlösung wird in der Kälte langsam, in der Hitze rasch entfärbt; Ausb. 3.5 g (17% d. Th.).

$C_8H_{14}O_6$ (206.2) Ber. C 46.60 H 6.84 Acetyl 57.25 Gef. C 46.81 H 6.80 Acetyl 55.6

Diäthoxy-äthandiol-diacetat: 21 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetraäthyl-acetal wurden wie oben mit 21 g (0.2 Mol) Acetanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei destillierte Essigsäure-äthylester durch den aufgesetzten mit stehendem Wasser gefüllten Kühler ab. Beim anschließenden Fraktionieren ging zuerst Acetanhydrid, dann Diäthoxy-äthandiol-diacetat bei 117 bis 119°/12 Torr als farblose Flüssigkeit über, die beim Einstellen in Eis zu einer wachsartigen Masse erstarrte; Ausb. 11 g (17% d. Th.).

$C_{10}H_{18}O_6$ (234.2) Ber. C 51.24 H 7.75 Gef. C 51.35 H 8.17

142. Hans Fiesselmann und Fritz Hörndler: Über Reaktionen des Glyoxalsulfats, II. Mittel.*): Darstellung und Reaktionen von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 2. April 1954)

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf Acetale des Glyoxals konnte in einfacher Weise eine Reihe von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen hergestellt werden. Durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid entstanden Hydrobenzoinäther, mit Kaliumacetat wurden 1.2-Dialkoxy-glykol-diacetate erhalten, mit Natriumalkoholaten entstanden gemischte Acetale des Glyoxals.

I. Darstellung

1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan wurde erstmals 1951 von R. C. Schreyer¹⁾ durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Dimethoxy-äthen erhalten. Er konnte dieses jedoch nicht in Substanz isolieren und führte es sofort durch Umsetzung mit Methanol in das Glyoxal-tetramethyl-acetal über. H. Baganz, W. Hohmann und J. Pflug²⁾ gelang es, die Anlagerung so zu gestalten, daß sie sowohl das 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan als auch die entsprechende Propoxyverbindung rein darstellen konnten. Allerdings war der Weg, der zu dieser interessanten Körperklasse führte, verhältnismäßig lang.

*) I. Mittel. l. c. ³⁾. Die Untersuchungen von H. Baganz und seine Vortragsankündigung zur Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten-Tagung am 8./9. IV. in Berlin veranlaßt uns, ebenfalls unsere Ergebnisse zu veröffentlichen, da unsere Untersuchungsreihe „Über Reaktionen des Glyoxalsulfats“ schon vor längerer Zeit in Angriff genommen wurde.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 2962 [1951].

²⁾ Chem. Ber. **86**, 615 [1953].