

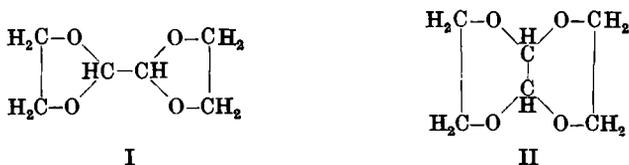
215. Ursula Faass und Horst Hilgert: Beitrag zur Kenntnis der cyclischen Acetale des Glyoxals

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 13. Juli 1954)

Die zwei bisher fälschlich als *cis*- und *trans*-Naphthodioxan bezeichneten und bei Synthesen stets als Gemisch anfallenden isomeren Glyoxal-bisäthylacetale konnten auf getrennten Wegen erhalten werden. Auf Grund ihrer Bildung aus 2,3-Dichlor-1,4-dioxan kommt der seither als *trans*-Naphthodioxan angesehenen Verbindung vom Schmp. 136° tatsächlich die Konstitution eines Naphthodioxans zu. Die Verbindung vom Schmp. 111–112°, die auch über das Äthylmonooacetal des Glyoxals dargestellt werden konnte, ist in Wirklichkeit Bis-2,2'-(1,3-dioxolan).

Ein bicyclisches Acetal aus Glyoxal und Äthylenglykol, für das die Formeln I und II in Frage kommen, fand schon wiederholt in der Literatur Erwähnung.



Bereits L. Donciu¹⁾ erhielt aus Äthylenglykol durch Chlorieren und anschließende Behandlung des Chlorierungsproduktes mit Natrium in alkoholischer Lösung eine Verbindung vom Schmp. 134–135°, ein cyclisches Glyoxalacetal, das er auch aus Glyoxal und Glykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff darstellen konnte. W. Baker und F. B. Field²⁾ ordneten dieser Verbindung auf Grund einer Synthese aus Glyoxalsulfat und Glykol die Konstitution II zu. J. Böeseken, F. Tellegen und P. C. Henrique³⁾ isolierten bei der Umsetzung von 2,3-Dichlor-1,4-dioxan (III) mit Glykol noch eine zweite, isomere Verbindung vom Schmp. 111–112°. Sie nahmen an, daß beide Stoffe die *cis*- (Schmp. 111–112°) und die *trans*- (Schmp. 136°)-Form des Naphthodioxans II sind. Beide Isomere bilden eine Reihe von Mischkristallen mit einem Eutektikum bei 86°, deren Schmp.-Diagramm von W. Baker und A. Shannon näher untersucht wurde⁴⁾. M. Danö, S. Furberg und O. Hassel⁵⁾ stellten dann auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse für die Verbindung vom Schmp. 111–112° die Konstitution I auf.

Der experimentelle Beweis für das Vorliegen von zwei isomeren cyclischen Acetalen des Glyoxals der Formeln I und II ist bisher noch nicht erbracht worden. Wie in eigenen Versuchen festgestellt wurde, führen alle aufgeführten Darstellungsmethoden (vergl. auch M. M. Sprung und F. O. Guenther⁶⁾, die von wäßriger Glyoxal-Lösung ausgingen und azeotrop acetalisierten) zum Isomerengemisch. Die in Alkohol leichter lösliche Verbindung vom Schmp. 111–112° war von L. Donciu¹⁾ und anfangs wohl auch von W. Baker²⁾ übersehen worden. Auch beim Umacetalisieren von Glyoxal-tetraäthylacetal mit Äthylenglykol erhält man das Isomerengemisch.

¹⁾ Mh. Chem. 16, 8 [1895]. ²⁾ J. chem. Soc. [London] 1932, 86.

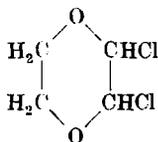
³⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 909 [1931]; 54, 737 [1935].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 1598.

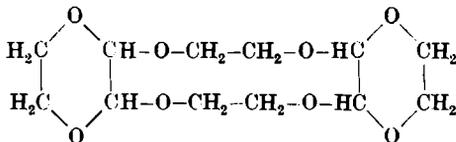
⁵⁾ Acta chem. scand. 4, 965 [1950].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 1384 [1951].

Als versucht wurde, den 2.3-Diäthyläther des 1.4-Dioxans mit Glykol umzuäthern, fand Ringaufspaltung statt und es wurde wiederum das Isomerenmisch isoliert neben einer Verbindung, der auf Grund der Summenformel $C_{12}H_{20}O_4$ die Konstitution eines 2.3-Diglykoläthers des 1.4-Dioxans (IV) zukommen könnte. Acht- und mehrgliedrige Ringe – in unserem Falle würde es sich um einen Zwölfring handeln – sind in letzter Zeit durch W. Baker⁷⁾ bekannt geworden⁸⁾.



III



IV

Bei diesen Reaktionen fand keine Mineralsäure, sondern Borfluorid als Katalysator Verwendung. Die Reaktionsprodukte waren kaum durch Harzbildung dunkelgefärbt, obwohl die eigentliche Reaktion, d. h. die Ablösung der Äthoxygruppen, erst bei Temperaturen über 100° stattfand.

Es gelang aber auch aus III und Glykol ausschließlich das Isomere vom Schmp. $134-135^{\circ}$ zu isolieren, wenn die Reaktion in Gegenwart von Pyridin durchgeführt wurde.

Als Ursache für die gleichzeitige Bildung der beiden Isomeren bei der Arbeitsweise von J. Böeseken³⁾ kann man eine Ringaufspaltung durch freiverwendenden Chlorwasserstoff während des 16–20stdg. Kochens in Benzol annehmen. Die Reaktion über das Pyridiniumsalz von III, das als Zwischenprodukt angenommen werden kann, verläuft dagegen schnell und ohne stärkeres Erwärmen, außerdem wird der Chlorwasserstoff als Pyridin-hydrochlorid abgefangen. Für die Verbindung vom Schmp. $134-135^{\circ}$ kann also wohl mit Sicherheit die Konstitution eines Naphthodioxans (II) angenommen werden. II zeigt auch nach sorgfältig fraktionierter Kristallisation zuweilen eine geringe Schmp.-Depression. Eine Trennung in *cis*- und *trans*-Isomere gelang uns noch nicht.

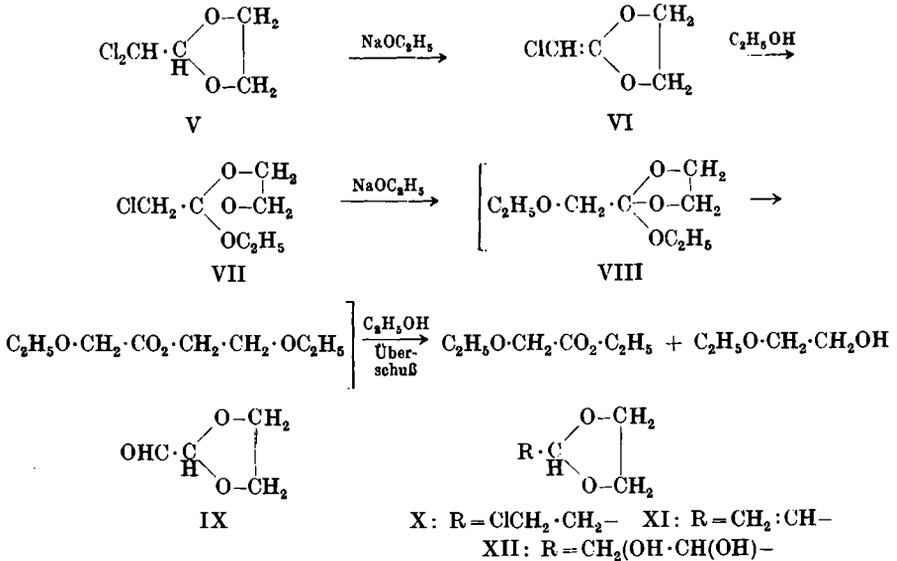
Versuche zur analogen Darstellung von I aus 2-Dichlormethyl-1.3-dioxolan (V), die schon Böeseken³⁾ mißlang, brachten auch bei eigenen Versuchen keinen Erfolg. Bei der Umsetzung von V mit Natriumäthylat zum 2-Diäthoxymethyl-1.3-dioxolan, das dann durch Umäthern mit Glykol in Gegenwart von Borfluorid in ein bicyclisches Acetal übergeführt werden sollte, erfolgte Chlorwasserstoff-Abspaltung unter Bildung von 2-Chlormethylen-1.3-dioxolan (VI), das bei Verwendung von alkoholfreiem Äthylat in Toluol auch als Zwischenprodukt isoliert werden konnte⁹⁾.

Bei Durchführung der Reaktion in alkoholischer Lösung lagerte VI Alkohol an und der gebildete Orthochloressigsäure-äthyl-äthylenester (VII) re-

⁷⁾ Z. B. W. Baker, J. F. W. McOmie u. W. D. Ollis, J. chem. Soc. [London] 1951, 200, und später. ⁸⁾ Die Verbindung IV soll daher noch näher untersucht werden.

⁹⁾ S. M. McElvain u. M. J. Curry (J. Amer. chem. Soc. 70, 3781 [1948]) gelang die Darstellung von VI aus V mit Kalium-*tert.*-butylat.

agierte mit Natriumäthylat weiter zum Orthoäthoxyessigsäure-äthyl-äthylenester (VIII), der aber nicht isoliert werden konnte. Stattdessen wurde Glykolmonoäthyläther und Äthoxyessigsäure-äthylester gefaßt. Ob VIII Äthylenoxyd-Spaltung oder in seiner acyclischen Form¹⁰⁾ Alkoholyse erlitt, ist noch unentschieden.



Es gelang aber I, ohne daß II nebenher gebildet wurde, über das Glyoxal-äthylenmonoacetal (IX) darzustellen.

Dieses wurde nach H. Hibbert und M. Whelen¹¹⁾, ausgehend vom Acrolein, über 2-[β-Chlor-äthyl]-1.3-dioxolan (X), 2-Allyl-1.3-dioxolan (XI), 2-[α,β-Dioxy-äthyl]-1.3-dioxolan (XII) und Spaltung mit Blei(IV)-acetat erhalten.

Die Acetalisierung der noch freien Aldehydgruppe in IX mit Glykol in Gegenwart von Borfluorid konnte bei niedriger Temperatur durchgeführt werden, so daß die Gefahr einer Ringaufspaltung nicht bestand. Es wurde bei dieser Reaktion auch tatsächlich nur das Isomere vom Schmp. 111–112° isoliert. Durch die Röntgen-Strukturanalyse⁵⁾ ist dieses Ergebnis bestätigt. Es handelt sich also bei dieser Verbindung sicher um ein Bis-[1.3-dioxolan]-(2.2') und nicht um *cis*-Naphthodioxan.

Es sei noch erwähnt, daß J. Böeseken und F. Tellegen¹²⁾ bereits bei einer analogen Verbindung, dem niedriger schmelzenden Isomeren der zwei Diketale aus Diacetyl und Glykol auf Grund einer Synthese über das Monoketal auf eine der Formel I analoge Konstitution schlossen.

Die Untersuchungen über Ringisomerie wurden auch auf Glyoxal-acetale verschiedener anderer 1.2-Diole ausgedehnt. Die dargestellten Verbindungen sind in der nachstehenden Tafel aufgeführt.

¹⁰⁾ Vergl. H. Meerwein u. H. Sönke (J. prakt. Chem. **137**, 295 [1933]) über die Ring-Ketten-Tautomerie substituierter Orthoessigsäuren.

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **51**, 3115 [1929].

¹²⁾ Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 138 [1938].

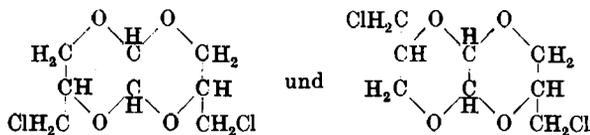
Bicyclische Acetale aus Glyoxal und 1.3- bzw. 1.2-Diolen

Diol	Acetal	Sdp.	Schmp.
Propandiol-(1.3) ⁶⁾	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O} \quad \quad \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{HC}-\text{CH} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \quad \quad \quad \text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$ Bis-[1.3-dioxan]-(2.2')	—	159–160°
Pentandiol-(2.4) ⁶⁾	Bis-[4.6-dimethyl-1.3-dioxan]-(2.2')	—	115–117°
2-Methyl-butandiol-(1.3)	Bis-[4.5-dimethyl-1.3-dioxan]-(2.2')	—	121°
Butandiol-(1.3) ⁶⁾	Bis-[4-methyl-1.3-dioxan]-(2.2')	—	101–102°
Äthylenglykol ¹³⁾	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O} \quad \quad \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{HC}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \quad \quad \quad \text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$ Bis-[1.3-dioxolan]-(2.2') $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ Naphthodioxan	—	111–112° 136°
Butandiol-(2.3) ⁶⁾	Bis-[4.5-dimethyl-1.3-dioxolan]-(2.2') bzw. 2.3.6.7-Tetramethyl-1.4.5.8-naphthodioxan	—	64–65°
Propandiol-(1.2)	Bis-[4-methyl-1.3-dioxolan]-(2.2') bzw. 2.7- oder 2.6-Dimethyl-1.4.5.8-naphthodioxan	79°/3 Torr	
Glycerin- α -chlorhydrin ¹³⁾	Bis-[4-chlormethyl-1.3-dioxolan]-(2.2') 2.7- und 2.6-Dichlormethyl-1.4.5.8-naphthodioxan	167–169°/12 Torr	85.5–86° 174°
aus vorst. Acetal ¹³⁾	Bis-[4-methylen-1.3-dioxolan]-(2.2') bzw. 2.7- oder 2.6-Dimethylen-1.4.5.8-naphthodioxan	97–100°/12 Torr	
Monoacetin	Bis-[4-acetylmethyl-1.3-dioxolan]-(2.2') bzw. 2.7- oder 2.6-Diacetylmethyl-1.4.5.8-naphthodioxan	135°/3 Torr	

Einige sind bereits beschrieben^{3,6,13)}. Isomere wurden aber bisher nur noch beim Acetal aus Glyoxal und Glycerin- α -chlorhydrin isoliert: 2 kristallisierte Verbindungen vom Schmp. 85.5–86° und 174° und eine Flüssigkeit mit dem Sdp.₁₂ 167–169°.

¹³⁾ H. Orth, Angew. Chem. 64, 19, 544 [1952].

Das Auftreten von 3 Isomeren läßt sich durch die Anwesenheit der Chlormethyl-Gruppen erklären, die beim Vorliegen einer Naphthodioxan-Form spiegel- oder zentrosymmetrisch angeordnet sein können.



H. Orth¹³⁾ beschreibt nur die 2 Isomeren mit dem Sdp.₁₂ 167–169° und dem Schmp. 85.5–86°. Hier ist die Konstitutionsbestimmung noch nicht abgeschlossen.

Cyclische Glyoxal-acetale einiger 1.3-Diole sind auch mit in die Untersuchungen einbezogen worden. Bei ihnen ist eine analoge Ringisomerie wie bei den Glyoxal-acetalen der 1.2-Diole zu erwarten. Hier wurden aber noch keine Isomeren isoliert. Diese Glyoxal-acetale liegen wahrscheinlich in der Form der Bis-[1.3-dioxane]-(2.2'), also analog Formel I vor, da die über die entsprechenden Monoacetale des Glyoxals erhaltenen Verbindungen identisch waren mit den aus wäßriger Glyoxal-Lösung oder aus Glyoxal-sulfat dargestellt.

Anm. b. d. Korr.: Während der Drucklegung unserer Arbeit lasen wir mit Interesse die Veröffentlichung von H. Fiesselmann u. F. Hörndler „Über Reaktionen des Glyoxalsulfats“, Chem. Ber. 87, 907 [1954]. Auch sie erhielten durch Umacetalisieren eines offenkettigen Acetals mit Glykol (i. Ggw. von Methylschwefelsäure) in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen das Isomerengemisch des Glyoxal-bis-äthylenacetals.

Wir danken der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, und der Degussa, Frankfurt, für das uns zur Verfügung gestellte Glyoxal und Acrolein, sowie Hrn. Lothar Domaschke, der in geschickter Weise bei der Durchführung der Arbeit geholfen hat.

Besonderen Dank schulden wir Hrn. Prof. Scheibler, der uns die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Beschreibung der Versuche

I und II aus Glyoxal-sulfat: 5 g (0.025 Mol) Glyoxal-sulfat wurden in 50 ccm Dioxan mit 3.1 g (0.05 Mol) Äthylenglykol versetzt; die Mischung wurde auf dem Wasserbad erhitzt, nach Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeäthert und mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Abdampfen des Äthers wurde das Rohprodukt (Ausb. 75%) aus Alkohol umkristallisiert und sublimiert. Erhalten wurde das eutektische Gemisch mit dem Schmp. 87°, welches durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol in die beiden Isomeren vom Schmp. 136° und 111–112° getrennt wurde.

I und II aus Glyoxal-tetraäthylacetal: 10.3 g (0.05 Mol) Glyoxal-tetraäthylacetal und 6.2 g (0.1 Mol) Äthylenglykol wurden i. Ggw. von etwa 1% Borfluorid (welches vorher in Äthylenglykol eingeleitet worden war) auf 120° erhitzt und der freiwerdende Äthylalkohol laufend über eine Einstichkolonne abdestilliert. Während der Reaktion wurde die Temperatur auf etwa 150° gesteigert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Auch in diesem Falle wurden die beiden isomeren Formen mit dem Schmp. 136° und 111–112° isoliert.

I und II durch Umäthern von 2.3-Diäthoxy-1.4-dioxan mit Äthylenglykol: 30 g (0.17 Mol) 2.3-Diäthoxy-1.4-dioxan wurden mit 12 g (0.2 Mol) Äthylenglykol, welches ungefähr 0.5% Borfluorid und ein paar Körnchen Quecksilberoxyd enthielt, auf dem Infrarotbad erhitzt. Erst bei 115° zeigte sich ein Beginn der Reaktion durch Abspaltung von Alkohol, der laufend entfernt wurde (17 ccm, theoret. 19 ccm). Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt und zeigten nach zweimaliger Sublimation den Schmp. des Isomerengemisches von I und II, 88–90°; Ausb.

7 g. Aus dem flüssigen Anteil wurde eine Verbindung, wahrscheinlich ein Glykoläther des 1.4-Dioxans (IV), durch Destillation gewonnen; Ausb. 15 g, Sdp._{0,3-0,5} 170–178°. Mol.-Gew. (kryoskop. i. Benzol) 287.9.

$C_{12}H_{20}O_8$ (292.3) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.20 H 7.48

II durch Umsetzung von 2.3-Dichlor-1.4-dioxan (III) mit Äthylenglykol in Gegenwart von Pyridin: Zu 7.8 g (0.05 Mol) III ließ man unter Eiskühlung langsam 7.9 g (0.1 Mol) Pyridin zutropfen. Das sich unter schwacher Gelbfärbung abscheidende Pyridiniumsalz ging nach Zugabe von 3.1 g (0.05 Mol) Äthylenglykol wieder in Lösung. Es wurde kurze Zeit auf 50–60° erwärmt. Beim Abkühlen erstarrte die Masse kristallin; sie wurde mit Äther ausgezogen, der Ätherrückstand durch Sublimation gereinigt. Ausb. 77% d.Th., Schmp. und Misch-Schmp. mit II 133–134°.

Versuch zur Darstellung von I aus 2-Dichlormethyl-1.3-dioxolan (V)

Dichloracetaldehyd-diäthylacetal¹⁴): In 1 l etwa 95-proz. Äthanol, der sich in einem 2-l-Rundkolben mit Rückflußkühler befand, wurde durch eine Glasfritte zunächst unter Kühlung ein mäßiger Chlorstrom eingeleitet. Solange noch glatte Absorption erfolgte, wurde die Temperatur bei 15° gehalten. Danach wurde bis zur erneuten Sättigung auf 35–40° erwärmt (Dauer 30 Stdn.). Nach Ausblasen des Chlorwasserstoffs mit einem Luftstrom wurde mit Calciumcarbonat nahezu neutralisiert und nach Zugabe von weiteren 500 cem absol. Äthanol bei Zimmertemperatur 2 Tage stehengelassen. Die sich abscheidende wäßr. Calciumchlorid-Lösung wurde abgetrennt und etwa 75 g entwässertes Calciumchlorid noch nachträglich zugesetzt. Nach Versetzen mit Eiswasser wurde die Acetalschicht mit wenig Wasser mehrmals gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Vakuumdestillation wurde über eine beheizte Widmer-Kolonne aus dem Infrarotbad unter Normaldruck fraktioniert¹⁵). Ausb. 373 g, Sdp.₇₆₀ 183–184°, n_D^{20} 1.4360.

2-Dichlormethyl-1.3-dioxolan (V): 279 g (1.5 Mol) Dichloracetaldehyd-diäthylacetal und 95 g (1.55 Mol) Äthylenglykol, in dem 1.5 g Borfluorid gelöst waren, wurden langsam auf 130–140° erwärmt. Wie beschrieben, wurde der freiwerdende Äthylalkohol abdestilliert und das Reaktionsgemisch nach Aufnehmen in Äther, Waschen mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid fraktioniert. Ausb. 89% d.Th.; Sdp.₇₆₀ 188–189°. Beim Umacetalisieren i. Ggw. von Schwefelsäure¹⁶) wurden nur Ausbeuten von etwa 50% erreicht.

Einwirkung von Natriumäthylat auf V in alkohol. Lösung: In 1 l absol. Äthanol (in einem 3fach tubulierten mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Chlorcalcium-Rohr und Rührer versehenen Kolben) wurden 46 g (2 Mol) Natrium gelöst und innerhalb von 15 Min. 156 g (1 Mol) V tropfenweise zugegeben. Nach 24stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad wurden etwa 80% der ber. Menge Natriumchlorid abfiltriert und der Alkohol über eine Widmer-Kolonne langsam abdestilliert. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt von dem erneut ausgefallenen Natriumchlorid und geringen Mengen Harzen, etwa 120 cem, bei 5 Torr abdestilliert. Dann wurde noch einmal unter Normaldruck über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Die Fraktion bis zum Sdp. 140° bestand in der Hauptsache aus Glykol-monoäthyläther, identifiziert durch Überführen in Oxalsäure und durch die Jodoformprobe. Die Fraktion vom Sdp. 140–142° wurde mit einer gesätt.

¹⁴) Die Beschreibung der an sich bekannten Darstellungsmethode (P. Fritsch u. W. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 279, 300 [1894]) wird absichtlich ausführlich wiedergegeben, da S. M. McElvain (J. Amer. chem. Soc. 60, 2210 [1938]) vergeblich versuchte, die Verbindung auf diese Art und Weise zu erhalten.

¹⁵) Sorgfältiges Fraktionieren ohne das empfindliche Reaktionsgut zu überhitzen, konnte auch in den folgenden Versuchen nur durch Beheizen der verwendeten Kolonnen erreicht werden. Um dabei aber eine möglichst große apparative Beweglichkeit zu wahren, wurde einfach so verfahren, daß mit der üblichen Asbestbewicklung ein asbestumspannter Heizdraht mitgeführt wurde. Die Temperatur konnte mit Hilfe eines Energiereglers (Elektrohahn von Voigt & Haefner, Berlin-Steglitz) konstant eingestellt werden. Die Anlage war beliebig auswechselbar und für alle Kolonnen verwendbar.

¹⁶) S. M. McElvain u. M. J. Curry, J. Amer. chem. Soc. 70, 3781 [1948].

Natriumchlorid-Lösung durchgeschüttelt und die in Wasser unlösliche Schicht nach dem Trocknen noch einmal fraktioniert. Beim Sdp. 155–160° wurde Äthoxyessigsäure-äthylester isoliert und nach Verseifen die Äthoxyessigsäure als in absol. Alkohol unlösliches Bariumsalz¹⁷⁾ identifiziert.

$C_8H_{14}O_6Ba \cdot H_2O$ (361.5) Ber. OC_2H_5 24,93 Ba 38.05 Gef. OC_2H_5 24.94 Ba 38.38

Aus der folgenden Fraktion, Sdp. 142–154°, wurde nach nochmaligem Fraktionieren gleichfalls Äthoxyessigsäure-äthylester vom Sdp. 155–156° isoliert; n_D^{20} 1.4025. Die letzte Fraktion vom Sdp. 154–200° lieferte neben etwas V offensichtlich eine geringe Menge Orthochloressigsäureäthyl-äthylenester (VII)¹⁸⁾ vom Sdp. 198°. Nach Verseifen wurde das Bariumsalz der Chloressigsäure isoliert.

$C_4H_4O_4Cl_2Ba$ (324.3) Ber. Cl 21.86 Ba 42.35 Gef. Cl 21.83 Ba 41.71

Einwirkung von Natriumäthylat auf V in Toluol. 46 g (2 Mol) Natrium wurden in einer Mischung von 250 ccm Äthanol und 500 ccm Toluol gelöst und der überschüss. Alkohol mit einem Teil des Toluols abdestilliert. Man erhält so ein alkoholfreies, fein suspendiertes Äthylat. Zum Schluß dieses Arbeitsganges wurde schon mit der Zugabe von 156 g (1 Mol) V begonnen, mit dem Abdestillieren von Alkohol und Toluol fortgefahren, Toluol stetig erneuert und nach einer Reaktionszeit von 17 Stdn. das Natriumchlorid (85% d.Th.) abfiltriert. Das vom Toluol befreite Reaktionsgemisch wurde durch Vak.-Destillation von den erheblichen Mengen Harzen und dem verbleibenden Natriumäthylat befreit und fraktioniert. In der Hauptsache wurde eine Fraktion vom Sdp.₁₂ 110° erhalten, die die Eigenschaften des von S. M. McElvain und M. J. Curry¹⁶⁾ beschriebenen 2-Chlormethylen-1.3-dioxolans (VI) aufwies. In der Wärme trat auf Zusatz von Mineralsäure Polymerisation zu einem in allen organ. Lösungsmitteln unlöslichen, weißen Pulver ein.

$(C_4H_5O_2Cl)_x$ Ber. Cl 29.40 Gef. Cl 29.55

Die primär erhaltene monomere Verbindung vom Sdp.₁₂ 110° ließ sich in Dioxan-Lösung am Pt-Kontakt zu Monochlormethyl-1.3-dioxolan vom Sdp. 158° hydrieren und lagerte Äthanol unter Erwärmung und Bildung von VII (vergl. oben) an. Sdp. 198°, n_D^{20} 1.4221, d_4^{25} 1.1873.

$C_6H_{11}O_3Cl$ (166.5) Ber. C 43.28 H 6.66 Cl 21.28 Gef. C 43.19 H 6.63 Cl 21.37

Darstellung von I aus Glyoxal-äthylenmonoacetal (IX)

2- $[\beta$ -Chlor-äthyl]-1.3-dioxolan (X): In 350 g Glykol (5.5 Mol) wurden unter Eiskühlung 150 g (4.2 Mol) Chlorwasserstoff eingeleitet und anschließend unter Rühren bei 0 bis + 5° 225 g (4.0 Mol) Acrolein zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Eis gegossen, das Öl in Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat der Ätherrückstand fraktioniert; Ausb. 58% d.Th., Sdp._{11–12} 61–63°.

2-Allyl-1.3-dioxolan (XI): 150 g (1.1 Mol) X wurden mit 350 g gepulvertem Kaliumhydroxyd (6 Mol) in einem Kupfer-Kolben langsam auf dem Sandbad erhitzt. Die wasserklar übergehende Flüssigkeit wurde anschließend fraktioniert; Ausb. 85% d.Th., Sdp. 116–118°.

2- $[\alpha,\beta$ -Dioxy-äthyl]-1.3-dioxolan (XII). Zu einer Suspension von 50 g (0.5 Mol) XI in 400 ccm Wasser ließ man unter Eiskühlung bei + 5° und Rühren eine Lösung von 79 g Kaliumpermanganat in 1.5 l Wasser innerhalb von 2 Stdn. zutropfen und er-

¹⁷⁾ Heintz (Ann. Physik 109, 335) beschreibt ein wasserfreies, in absol. Alkohol lösliches Salz; zit. nach Beilsteins Handbuch d. Org. Chemie, Hptw. Bd. 3, S. 233.

¹⁸⁾ Der isomere Chloressigsäure-[2-äthoxy-äthylester] wurde aus 150 g Chloressigsäure und 250 ccm techn. Glykolmonoäthyläther, welche mit 400 ccm Toluol (ohne Katalysator) 10 Stdn. unter stetiger Entfernung des sich abscheidenden Wassers erhitzt wurden, dargestellt. Nach Destillation des Toluols über eine Widmer-Kolonnen (Rücklaufverhältnis 1:20) und Übertreiben des Rückstandes ohne Kolonne wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Ausb. 85% d.Th.; Sdp.₇₆₀ 206–7°, n_D^{25} 1.4351; d_4^{25} 1.1461.

$C_6H_{11}O_3Cl$ (166.5) Ber. C 43.28 H 6.66 Cl 21.28 Gef. C 43.32 H 6.65 Cl 21.46

würnte anschließend auf dem Wasserbad auf 90°, bis sich Mangandioxyd abgesetzt hatte. Nach dem Abkühlen wurde die wäbr. Lösung abgesaugt und bei 30° i. Vak. eingengt, der Rückstand in absol. Alkohol aufgenommen, ausgeschiedenes Kaliumcarbonat abgesaugt, der Alkohol i. Vak. abdestilliert und anschließend fraktioniert; Ausb. 49% d. Th. vom Sdp.₃₋₄ 138–140°.

Glyoxal-äthylenmonoacetal (IX): 65 g (0.5 Mol) XII wurden in 500 ccm Benzol gelöst und zu dieser Lösung langsam unter Rühren 210 g (0.5 Mol) Blei(IV)-acetat hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde das Benzol langsam abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat-Lösung zur Entfernung noch vorhandener Essigsäure ausgewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert; Ausb. 35% d. Th., Sdp.₁₃₋₁₄ 55–65°. Es verblieb ein zäher Rückstand, der wahrscheinlich aus polymerem Acetal bestand.

Bis-[1.3-dioxolan]-(2.2') (I): 3 g (0.03 Mol) IX wurden in 50 ccm Dioxan gelöst und mit 2 g (0.035 Mol) Glykol, in dem etwa 20 mg Borfluorid und eine Spur Quecksilberoxyd gelöst waren, versetzt. Nach 3tägig. Schütteln wurde das Dioxan i. Vak. bei 50–60° abgedampft. Der Rückstand kristallisierte; er wurde abgesaugt und lieferte nach Umkristallisieren aus Äthanol sowie auch nach Sublimation I. Ausb. 59% d. Th.; Schmp. und Misch-Schmp. 111–112°.

In analoger Weise wurden dargestellt: 2-[β-Chlor-äthyl]-1.3-dioxan: Ausb. 54% d. Th.; Sdp.₁₂ 75–76°. 2-Allyl-1.3-dioxan: Ausb. 95% d. Th.; Sdp. 141–143°. 2-[α,β-Dioxy-äthyl]-1.3-dioxan: Ausb. 54% d. Th.; Sdp.₁₋₂ 123–124°. Glyoxal-propylenmonoacetal: Ausb. 49% d. Th.; Sdp.₁₂ 68–71°. Zur Identifizierung wurde die erhaltene Verbindung mit einer methanol. Lösung von 1.2-Dianilino-äthan¹⁹⁾ versetzt und anschließend schwach essigsauer gemacht. Als dicker Kristallbrei schied sich 2-[1.3-Diphenyl-tetrahydro-imidazolyl-(2)]-1.3-dioxan aus, Schmp. 122 bis 123°.

C₁₈H₂₂O₂N₂ (310.4) Ber. C 73.53 H 7.15 N 9.03 Gef. C 73.54 H 7.32 N 8.99

Bis-[1.3-dioxan]-(2.2'): 5.5 g (0.05 Mol) Glyoxal-propylenmonoacetal wurden in 60 ccm Dioxan gelöst und mit 7 g (0.1 Mol) Propandiol-(1.3) in Gegenwart von Borfluorid und Quecksilberoxyd, wie beschrieben, acetalisiert. Nach Umkristallisieren aus Dioxan Ausb. 54% d. Th.; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus 30-proz. Glyoxal-Lösung erhaltenen Präparat 159–160°.

2-[β-Chlor-äthyl]-4.6-dimethyl-1.3-dioxan: Ausb. 68% d. Th.; Sdp.₁₋₂ 55–58°.

2-Allyl-4.6-dimethyl-1.3-dioxan: Ausb. 80% d. Th.; Sdp. 164–166°.

2-[α,β-Dioxy-äthyl]-4.6-dimethyl-1.3-dioxan: Ausb. 80% d. Th.; Sdp._{0.5-1} 120–121°.

Glyoxal-monoacetal des Pentandiols-(2.4): Ausb. 48% d. Th.; Sdp.₁₅₋₁₇ 80–85°. Identifiziert als 2-[1.3-Diphenyl-tetrahydro-imidazolyl-(2)]-4.6-dimethyl-1.3-dioxan; Schmp. 123°.

C₂₁H₂₆O₂N₂ (338.4) Ber. C 74.53 H 7.74 Gef. C 74.26 H 7.77

Bis-[4.6-dimethyl-1.3-dioxan]-(2.2'): Ausb. 70% d. Th.; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus 30-proz. wäbr. Glyoxal-Lösung erhaltenen Präparat 115°.

2-[β-Chlor-äthyl]-4.5-dimethyl-1.3-dioxan: Ausb. 62% d. Th.; Sdp.₁₃ 89–91°.

2-Allyl-4.5-dimethyl-1.3-dioxan: Ausb. 66% d. Th.; Sdp.₁₁ 54–55°.

2-[α,β-Dioxy-äthyl]-4.5-dimethyl-1.3-dioxan: Ausb. 60% d. Th.; Sdp._{0.5-1} 116–118°.

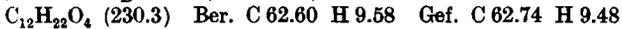
Glyoxal-monoacetal des 2-Methyl-butandiols-(1.3): Ausb. 60%; Sdp.₁₃₋₁₅ 85–95°. Identifiziert als 2-[1.3-Diphenyl-tetrahydro-imidazolyl-(2)]-4.5-dimethyl-1.3-dioxan vom Schmp. 119°.

C₂₁H₂₆O₂N₂ (338.4) Ber. C 74.53 H 7.74 Gef. C 74.42 H 7.33

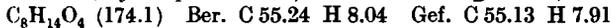
Bis-[4.5-dimethyl-1.3-dioxan]-(2.2'): Ausb. 73% d. Th.; Sdp.₁₋₂ 115–116°, n_D^{20} 1.4641. Identisch mit einer aus 30-proz. wäbr. Glyoxal-Lösung und 2-Methyl-butan-

¹⁹⁾ H. W. Wanzlick u. W. Löchel, Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

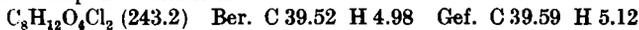
diol-(1.3) analog dem Darstellungsverfahren von M. M. Sprung⁶) in 90-proz. Ausbeute dargestellten Verbindung vom Sdp.₁₋₂ 116–117°. Dickes, in Wasser schwer, in Alkohol, Äther und Benzol leicht lösliches Öl. n_D^{20} 1.4640, d_4^{20} 1.0690; Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 230.0, Mol.-Refr._D 59.45 (ber. 59.79).



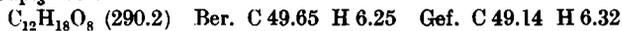
Kristallisation fand erst nach Monaten statt; Schmp. 121°. Bis-[4-methyl-1.3-dioxolan]-(2.2') bzw. 2.7- oder 2.6-Dimethyl-1.4.5.8-naphthodioxan analog dem Verfahren von M. M. Sprung⁶); Ausb. 55% d.Theorie. Leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.₃ 79°; unlöslich in Wasser. Die Verbindung gleicht eher dem Glyoxal-tetraäthylacetal als den ihr ähnlichen cyclischen Acetalen: n_D^{25} 1.4453, d_4^{25} 1.1117, Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 169.6, Mol.-Refr._D 42.29 (ber. 42.42).



Bis-[chlormethyl-1.3-dioxolan]-(2.2')- bzw. 2.7- oder 2.6-Bis-[chlormethyl]-1.4.5.8-naphthodioxan wurde nach H. Orth¹³) dargestellt und die allmählich sich ausscheidenden Kristalle aus Alkohol fraktioniert kristallisiert. Neben der Verbindung mit dem Schmp. 86° wurde noch eine in Alkohol schwerer lösliche Verbindung mit dem Schmp. 174° erhalten.



Bis-[4-acetylmethyl-1.3-dioxolan]-(2.2')- bzw. 2.7- oder 2.6-Bis-[acetylmethyl]-1.4.5.8-naphthodioxan: Aus wäbr. 30-proz. Glyoxal-Lösung und Monoacetin; Sdp.₃ 135°.



216. L. Vargha: Über die Substitution von Tosyloxy-Gruppen durch Acetoxy-Gruppen in Polyoxy-Verbindungen. Eine neue Darstellungsweise von *l*-Idose-Derivaten aus *d*-Glucose

[Aus dem Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest]

(Eingegangen am 13. Juli 1954)

Es wurde der Austausch von Tosyloxy-Gruppen gegen Acetoxy-Gruppen in einigen Zucker-Derivaten untersucht. Tosylester, welche die Tosyloxy-Gruppe an einem Ring-Kohlenstoffatom tragen, erwiesen sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen als sehr beständig. Dagegen ließen sich die Tosyloxy-Gruppen durch Acetoxy-Gruppen in solchen Verbindungen ersetzen, in denen sie sich in der Seitenkette eines Furanose-Ringes befinden.

Es wurde so ein neuer, ergiebiger präparativer Weg von der *d*-Glucose zur *l*-Idose gefunden. Die *l*-Idose konnte nicht in kristallinem Zustand gewonnen werden; sie wandelte sich beim Aufbewahren allmählich in *l*-Sorbitose um.

Während die Substitutionsreaktionen der Sulfonyloxy-Gruppen durch Acetoxy-Gruppen und der Mechanismus solcher Reaktionen im Falle von einfachen sekundären Alkoholen hauptsächlich von Phillips und Kenyon eingehend studiert worden sind¹⁾, fehlen offenbar analoge systematische Untersuchungen in der Zucker-Reihe. Das ist umso überraschender, weil in der Zucker-Gruppe zahlreiche Tosyl- und Mesylester dargestellt und von mehreren Gesichtspunkten aus untersucht worden sind. In der Literatur findet man nur vereinzelte diesbezügliche Angaben.

¹⁾ H. Phillips, J. chem. Soc. [London] 1923, 44; J. H. Houssa, J. Kenyon u. H. Phillips, J. chem. Soc. [London] 1929, 1700.