

GERHARD HESSE und MANFRED FÖRDERREUTHER<sup>1)</sup>

## Notiz über die Verwendung von Glykolsulfit zur Herstellung von Äthylenketalen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 19. Januar 1960)

Glykolsulfit eignet sich zur Darstellung der Äthylenketale, auch bei aliphatischen Ketonen.

W. Voss<sup>2)</sup> hat vor längerer Zeit über die Anwendung der Schwefligsäureester zur Herstellung von Acetalen und Ketalen berichtet. Diese Methode ist mitunter allen anderen überlegen; z. B. bei *o*-Phthalaldehyd<sup>3)</sup>. Kürzlich sind wir mit dem cyclischen Sulfit des Äthylen-glykols in Berührung gekommen<sup>4)</sup>, das neuerdings durch die Arbeiten der Chemischen Werke Hüls<sup>5)</sup> verhältnismäßig leicht zugänglich geworden ist. Es schien uns lohnend, seine Anwendung zur Herstellung der oft begehrten Äthylenderivate von Aldehyden und Ketonen zu versuchen.

Entsprechend der Arbeitsweise von Voss haben wir Glykol als den entsprechenden Alkohol zugesetzt und mit Chlorwasserstoff katalysiert. In einigen Fällen wurde unter Zusatz von Dioxan gearbeitet. Die wenigen orientierenden Versuche verliefen durchaus günstig:

Äthylenverbindung von	Ausbeute % d. Th.	Sdp./Torr
Benzaldehyd	73	103°/14
Cyclohexanon	70	63°/14
Methyläthylketon	76	115°/760
Acetessigester	58	96°/16

Die Ansätze wurden bis zur Beendigung der SO<sub>2</sub>-Entwicklung unter Rückfluß gekocht bzw. auf 100° gehalten und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Eine Verbesserung der Ausbeute wird in vielen Fällen möglich sein.

Versuch Nr.	Glykol ccm	Glykolsulfit g	HCl	Reakt.-Zeit bei 80° Std.	Ausbeute an Ketal % d. Th.
1	—	30	+	3	52
2	60	30	+	3	76
3	30	30	+	6	72
4	30	2	+	3	24
5	30	—	+	3	0
6	30	30	—	3	20.5
7	30*)	30	—	6	0

\*) streng wasserfreies Glykol

Dimethylsulfit, mit dem Voss seine Versuche ausgeführt hat, ist bei aliphatischen Ketonen nicht brauchbar. Die Anwendungsbreite der Reaktion ist dadurch eng begrenzt. Es hat uns

1) MANFRED FÖRDERREUTHER, Diplomarb. Univ. Erlangen 1957.

2) W. VOSS, Liebigs Ann. Chem. **485**, 283 [1931].

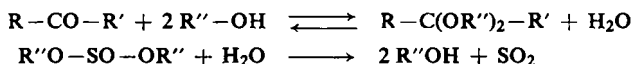
3) E. SCHMITZ, Chem. Ber. **91**, 410 [1958].

4) G. HESSE und S. MAJMUDAR, Chem. Ber. **93**, 1129 [1960].

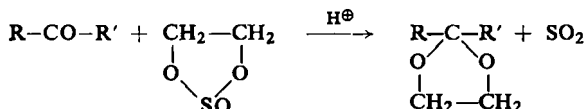
5) Firmenschrift „Neues aus Hüls“, 5. Folge.

deshalb überrascht, bei *Methyläthylketon* eine recht glatte Ketalisierung mit Glykolsulfit zu finden. Die Bedingungen dieser Reaktion haben wir in verschiedener Richtung variiert, wobei jeweils 18 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) *Methyläthylketon* eingesetzt wurden.

Der erste Versuch zeigt bereits, daß die von Voss unter gewissen Vorbehalten bevorzugte Deutung für den Reaktionsverlauf bei Dimethylsulfit nicht zutreffen kann. Er nimmt nämlich an, daß die Ketalisierung durch den zugesetzten Alkohol erfolgt und dem Schwefligsäureester nur die Aufgabe zufällt, das bei der Reaktion gebildete Wasser zu entfernen.



Dieser Hergang ist bei unserem 1. Versuch nicht möglich. Er kann nur den direkten Weg gegangen sein.



Dazu ist Katalyse durch eine Säure notwendig, wie auch Versuch 7 zeigt. Beim 6. Versuch, der wie alle vorhergehenden mit handelsüblichem Äthylenglykol durchgeführt wurde, war jedenfalls etwas Feuchtigkeit anwesend. Durch Hydrolyse aus dem Glykolsulfit gebildete schweflige Säure dürfte hier als Katalysator gewirkt haben. Versuch 4 zeigt, daß in Anwesenheit von Glykol mehr Ketal entsteht, als dem Glykolsulfit entspricht; ganz entbehrt werden kann letzteres jedoch nicht (Versuch 5). Möglicherweise ist  $\text{SO}_2$  ein besserer Katalysator für die Umsetzung des Ketons mit Glykol als das Proton oder  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ion.

Ein orientierender Versuch mit Glykolcarbonat<sup>5)</sup> anstelle des Sulfit in Gegenwart von Glykol und etwas Chlorwasserstoff gab das Äthylenketal des *Methyläthylketons* in einer Ausbeute von 30% d. Th.

Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS in Marl, insbesondere Herrn Dr. W. FRANKE, danken wir herzlich für die Überlassung der beiden Glykolester.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Benzaldehyd-äthylenacetal:** Man löste 26.5 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) frisch dest. *Benzaldehyd* in 50 ccm Dioxan und gab 30 ccm *Äthylenglykol* und 30 g *Glykolsulfit* zu. Nach kurzem Einleiten von HCl erhitzte man 3 Stdn. unter Rückfluß. Die starke Entwicklung von  $\text{SO}_2$  war nach ca. 1 Stde. beendet. Nach dem Erkalten wurde mit Natriummethylatlösung neutralisiert, mit 100 ccm Kalilauge durchgeschüttelt, ausgeäthert und die Ätherauszüge mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers destillierten 27 g (72.6% d. Th.) reines *Benzaldehyd-äthylenacetal*, Sdp.<sub>14</sub> 103°.



**Cyclohexanon-äthylenketal:** Aus 25 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) *Cyclohexanon* in 30 ccm Dioxan mit 30 ccm *Glykol* und 30 g *Glykolsulfit*, Einleiten von HCl und 3stdg. Kochen wurden 25.5 g (70.4% d. Th.) *Cyclohexanon-äthylenketal* erhalten, Sdp.<sub>14</sub> 63°.

**Methyläthylketon-äthylenketal:** In ein Gemisch aus 18 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) *Methyläthylketon*, 30 g *Glykolsulfit* und 60 ccm *Glykol* wurde 2 Min. lang HCl eingeleitet, 3 Stdn. im Sieden gehalten und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhielt 22.0 g (76% d. Th.) des Ketals, Sdp.<sub>760</sub> 115°.



*Acetessigester-äthylenketal*: Die Mischung aus 32.5 g *Acetessigester*, 30 ccm wasserfreiem *Äthylenglykol* und 30 g *Glykolsulfit* wurde, nachdem 2 Min. lang HCl eingeleitet worden war, 3 Stdn. bei 100° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ccm 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vermischt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und fraktioniert. Nach dem Äther ging etwas nicht umgesetztes Glykolsulfit und Acetessigester über, dann 25.0 g (57.5% d. Th.) *Äthylenketal*, Sdp.<sub>16</sub> 95–96°.

K. SHARADA und A. R. VASUDEVA MURTHY

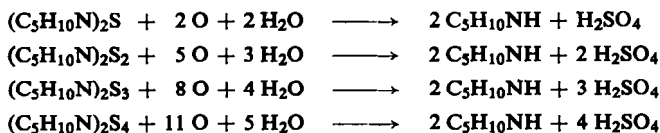
## Notiz zur Oxydation von *N,N'*-Thio-di-piperidinen mit Chloramin T

Aus dem Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore (Indien)

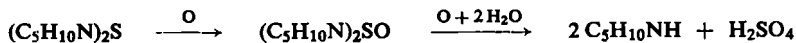
(Eingegangen am 27. Januar 1960)

In vorläufigen Versuchen konnten wir feststellen, daß bei der Reaktion zwischen Chloramin T und *N,N'*-Thio-di-piperidinen die NS-Bindung unter Rückbildung von Piperidin gelöst und der Schwefel quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert wird. Diese Reaktion ließ sich zu einer einfachen und raschen Bestimmungsmethode für Thio-di-piperidine ausbauen.

Die Oxydation verläuft quantitativ und liefert reproduzierbare Werte, wobei Mono-, Di-, Tri- und Tetra-thio-di-piperidin 4, 10, 16 und 22 Äquivalente Chloramin T nach folgenden Bruttogleichungen verbrauchen:



Der Gesamtschwefel der *N,N'*-Mono-, Di-, Tri- und Tetra-thio-di-piperidine wird also von Chloramin T in saurem Medium quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert und Piperidin in Freiheit gesetzt. Das Ausmaß der Oxydation ist auch hier, wie bei der Oxydation von Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff, *pH*-abhängig<sup>1,2)</sup>. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß das Thio-di-piperidin als Sulfensäure-diamid zunächst zum Schwefligsäure-di-piperidid oxydiert wird. Dieses wird in saurem Medium zu Piperidin und schwefliger Säure hydrolysiert, welche dann zu Schwefelsäure weiteroxydiert wird. Für diesen Verlauf spricht, daß das aus Thionylchlorid und Piperidin in Petroläther darstellbare<sup>3)</sup> Schwefligsäure-di-piperidid, wie wir fanden, unter ähnlichen Versuchsbedingungen 2.03 Äquivalente Chloramin T verbrauchte. Der Verlauf ist also wahrscheinlich so zu formulieren:



<sup>1)</sup> A. R. VASUDEVA MURTHY und B. SANJIVA RAO, Proc. Indian Acad. Sci. 35, 69 [1952].

<sup>2)</sup> J. R. BENDALL, F. G. MANN und D. PURDIE, J. chem. Soc. [London] 1942, 157.

<sup>3)</sup> a) A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1012 [1895]; b) A. MICHAELIS und K. LUXEMBURG, ebenda 28, 165 [1895].