

HANS GROSS, KLAUS-PETER HILGETAG¹⁾, JÖRG GLOEDE²⁾
und HANS GEIPEL

Über α -Halogenäther, XXIII³⁾

**Darstellung von α -Hydroxy-aldehyd-Derivaten
aus α . β -Dibrom-äthern**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften und dem
VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 9. Dezember 1964)

Aus α . β -Dibrom-äthern sind durch Umsetzung mit Natriumacetat bzw. Silberacetat/Acetanhydrid 1-Alkoxy-1.2-diacetoxy-alkane zugänglich. Für die Darstellung der α . β -Dibrom-äther wird ein neues einfaches Verfahren angegeben.

Eine allgemein anwendbare, billige und bequeme Labormethode für die Darstellung von α -Hydroxy-aldehyden oder -Derivaten ist bisher nicht bekannt. Meist ist man auf mehr oder weniger umständliche und vielstufige Verfahren angewiesen. Die Hydrolyse von α -Halogen-aldehyden führt nicht oder nur in sehr schlechten Ausbeuten zu Hydroxyaldehyden⁴⁾. Wir fanden, daß man sehr einfach und mit sehr guten Ausbeuten aus α . β -Dibrom-äthern der Struktur III zu α -Acetoxy-aldehydacylalen (IV; 1-Alkoxy-1.2-diacetoxy-alkane) kommen kann. α . β -Dibrom-äther (III) können in bekannter Weise⁵⁾ durch Addition von Brom an Vinyläther (Methode A) oder durch Umsetzung von α -Chlor-äthern II mit Brom (Methode B) dargestellt werden. Die so erhaltenen α . β -Dibrom-äther (III) sollten ohne irgendwelche Reinigung für die weitere Umsetzung verwendet werden. Deshalb wurden die Umsetzungen entsprechend Methode A und B von vornherein in einer Suspension von wasserfreiem Natriumacetat in Acetanhydrid durchgeführt.

Noch rationeller verlief ein Verfahren, das analog einer Methode zur Darstellung von α . β -Dichlor-äthern⁶⁾ ausgearbeitet wurde: Eine Mischung von äquimolaren Mengen Aldehyd und Äthanol wurde unter Kühlung mit Brom umgesetzt (Methode C). Hierbei entsteht vermutlich zunächst aus Brom und Aldehyd oder Alkohol eine kleine Menge Bromwasserstoff, der dann mit Aldehyd/Alkohol unter Wasserabspaltung

¹⁾ Teil der geplanten Dissertat. K.-P. HILGETAG, Humboldt-Universität Berlin.

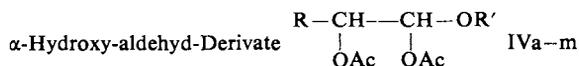
²⁾ Teil der geplanten Dissertat. J. GLOEDE, Humboldt-Universität Berlin.

³⁾ XVIII. Mittel.: H. GROSS und G. MATTHEY, Chem. Ber. **97**, 2606 [1964]; XIX. Mittel.: A. RIECHE, H. GROSS und E. HÖFT, J. prakt. Chem., im Druck; XX. Mittel.: H. GROSS und U. KARSCH, J. prakt. Chem., im Druck; XXI. Mittel.: H. GROSS und E. HÖFT, Z. Chem. **4**, 401 [1964]; XXII. Mittel.: I. FARKAS, M. MENYHART, R. BOGNÁR und H. GROSS, Chem. Ber. **98**, 1419 [1965].

⁴⁾ O. BAYER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VII/1, S. 375, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1954.

⁵⁾ L. SUMMERS, Chem. Reviews **55**, 301 [1955].

⁶⁾ J. SÖLL und H. JOMAS, Dtsch. Bundes-Pat. 896 342, C. 1954, 2269.



Verbindung Nr.	R	R'	Metho- de	% Ausb.*)	Physikal. Daten Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
IVa	H	Ac	A B	85 26	Schmp. 44–46° (Lit.7): 52°)	C ₈ H ₁₂ O ₆ (204.2)	Ber. 47.1 5.9 Gef. 46.9 5.6
IVb	H	i-C ₄ H ₉	A B	84.5 73	129–131°/20	C ₁₀ H ₁₈ O ₅ (218.2)	Ber. 55.0 8.3 Gef. 54.2 8.2
IVc	H	C ₂ H ₅	C	73	73–75°/12	C ₈ H ₁₄ O ₅ (190.2)	Ber. 50.5 7.4 Gef. 49.6 7.1
IVd	CH ₃	C ₂ H ₅	C B	70 43	95–98°/12 n_D^{20} 1.4183	C ₉ H ₁₆ O ₅ (204.2)	Ber. 52.9 7.8 Gef. 52.8 7.6
IVe	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	B C C**)	44 82 92	109°/12	C ₁₀ H ₁₈ O ₅ (218.2)	Ber. 55.1 8.3 Gef. 55.0 8.3
IVf	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C**)	81	124–127°/12	C ₁₁ H ₂₀ O ₅ (232.3)	Ber. 56.9 8.6 Gef. 56.7 8.5
IVg	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C**)	76	138–141°/12	C ₁₂ H ₂₂ O ₅ (246.3)	Ber. 58.5 8.9 Gef. 58.3 8.7
IVh	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C**)	71	126–130°/1	C ₁₃ H ₂₄ O ₅ (260.3)	Ber. 60.0 9.3 Gef. 59.2 9.1
IVi	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	C**)	78	137–142°/1	C ₁₄ H ₂₆ O ₅ (274.3)	Ber. 61.3 9.5 Gef. 60.4 9.3
IVk	C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅	C**)	76***)			
IVl	C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	C**)	79***)			
IVm	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	C**)	69***)			

* Sämtliche Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzten Aldehyd.

** Mit Silberacetat an Stelle von Na-Acetat.

*** Nur als Rohprodukt isoliert, bei Destillation Zersetzung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Ausbeuten, physikalische Daten usw. siehe Tabelle).

1-Alkoxy-1.2-diacetoxy-alkane (IVb–m) bzw. „Glykolaldehydtriacetat“ (IVa)

Methode A: Zu einer Mischung von 0.1 Mol *Vinylverbindung I*, 30 ccm *Acetanhydrid* und 0.2 Mol wasserfreiem *Natriumacetat* wurden unter Rühren und Eiskühlung langsam 0.1 Mol *Brom* getropft. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde 2–5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurden 20 ccm *Methylenchlorid* oder *Tetrachlorkohlenstoff* zugefügt, vom anorganischen Rückstand wurde abgetrennt und das Filtrat durch *Destillation i. Vak.* aufgearbeitet.

1.1.2-Triacetoxy-äthan („Glykolaldehydtriacetat“, IVa) wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels beim Abkühlen als dunkler Kristallbrei erhalten. Man behandelte in *Tetrachlorkohlenstoff* mit *Kohle* und dampfte das Lösungsmittel ab.

Methode B: Wie bei Methode A, nur wurden die entsprechenden α -Chlor-alkyläther⁸⁾ oder -ester⁹⁾ II eingesetzt.

Methode C: Zu einer Mischung von 0.1 Mol Aldehyd, 0.1 Mol Alkohol, 20 ccm Benzol und 20 g trockenem Natriumsulfat wurde unter Rühren und Eiskühlung 0.1 Mol Brom getropft. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Natriumsulfathydrat abgetrennt, 0.2 Mol wasserfreies Natriumacetat oder 0.2 Mol Silberacetat (siehe Tabelle) und 45 ccm Acetanhydrid zugefügt; nach Abdestillieren des Benzols und einer geringen Menge Essigsäure wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann wie unter Methode A aufgearbeitet.

α . β -Dibrom-äther IIIc–e: Nach Methode C wurde eine Aldehyd/Alkohol-Mischung mit Brom in Gegenwart von Natriumsulfat umgesetzt. Nach Absaugen vom Natriumsulfathydrat wurde das Filtrat durch Destillation i. Vak. aufgearbeitet:

α . β -Dibrom-diäthyläther (IIIc), Ausb. 90%, Sdp.₁₂ 65–68° (Lit.¹⁰⁾: Sdp.₂₇ 70–75°.

Äthyl-[α . β -dibrom-propyl]-äther (III d), Ausb. 93%, Sdp.₁₂ 73–77° (Lit.⁸⁾: Sdp.₂₀ 79–82°.

Äthyl-[α . β -dibrom-butyl]-äther (III e), Ausb. 91%, Sdp.₁₂ 89–91° (Lit.⁸⁾: Sdp.₂₇ 99–101°.

⁸⁾ B. H. SHOEMAKER und C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1507 [1951].

⁹⁾ L. H. ULICH und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **43**, 660 [1921].

¹⁰⁾ O. GRUMMIT, E. P. BUDEWITZ und C. C. CHUDD, Org. Syntheses **36**, 60 [1956].