

Horst Baganz *) und Hans-Joachim May **)

Neue Synthesen von Hydroxymalondialdehyd (Trioseredukton)

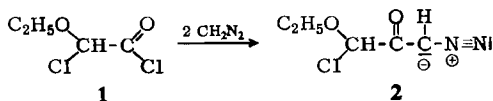
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. September 1965)

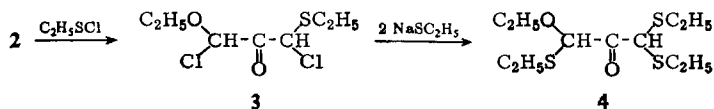
Aus Chlor-äthoxy-acetylchlorid (1) konnten über das Diazoketon 2 die Mercaptale und die Acetale des Mesoxalaldehyds (4, 5, 12) und nach Reduktion die entsprechenden Verbindungen des Tartrondialdehyds (9, 10, 14) dargestellt werden, die sich nach Verseifung in Trioseredukton (11) überführen ließen.

Nachdem es uns gelungen war, 2-Alkoxy-malondialdehyde darzustellen¹⁾, suchten wir nach einer Synthese für das freie Trioseredukton. Hierzu stellte das von Baganz und Domaschke²⁾ gefundene Chlor-äthoxy-acetylchlorid (1) als erster beständiger Vertreter eines acetalisierten Glyoxyloylchlorids eine geeignete Ausgangssubstanz dar.

Nach der üblichen Methode der Darstellung von Diazoketonen aus Carbonsäurechloriden nach Arndt und Amende³⁾ wurde bei der Reaktion von 1 mit mindestens der zweimolaren Menge alkoholfreiem Diazomethan in fast quantitativer Ausbeute 1-Chlor-1-äthoxy-3-diazo-aceton (2) erhalten:



Setzt man 2 nach Weygand und Bestmann⁴⁾ mit Äthylsulfenylchlorid um, so gelangt man in praktisch quantitativer Ausbeute zu 1.3-Dichlor-1-äthoxy-3-äthylmercapto-aceton (3), das infolge seiner Instabilität ohne weitere Reinigungsoperationen sofort mit der zweifachen molaren Menge Natriumäthylmercaptid in Äther umgesetzt wurde. Hierbei entstand in 36-proz. Ausb. unter gleichzeitigem Austausch beider Chloratome 1-Äthoxy-1.3.3-tris-äthylmercapto-aceton (4):



4 ließ sich aufgrund seiner großen Kristallisationsfreudigkeit bei -60° aus Petroläther isolieren. Beim Versuch einer Destillation zersetzte sich 4; durch Chromato-

*) Neue Anschrift: Nordmark-Werke GmbH, Uetersen/Holst.

**) Auszug aus der Dissertat., Techn. Universität Berlin 1964.

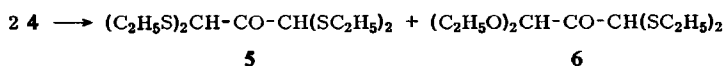
1) H. Baganz und K. Praefcke, Chem. Ber. **96**, 2661 (1963).

2) H. Baganz und L. Domaschke, Chem. Ber. **92**, 3170 (1959).

3) F. Arndt und J. Amende, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1122 (1928).

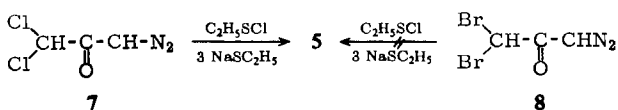
4) F. Weygand und H. J. Bestmann, Chem. Ber. **90**, 1230 (1957).

graphie ließen sich 8% des Bis-diäthylmercaptals **5** isolieren, so daß eine Disproportionierung von **4**, wie sie bereits früher von *Böhme* und *Bentler*⁵⁾ an anderen *O.S*-Acetalen bei thermischer Belastung beobachtet wurde, anzunehmen ist.



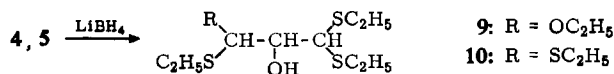
Unabhängig davon gelang es auf analogem Wege, ausgehend vom leichter zugänglichen Dichloracetylchlorid, über das 1.1-Dichlor-3-diazo-aceton (**7**) **5** in jedoch nur 14-proz. Ausb. (bez. auf **7**) zu erhalten.

Bei Einsatz von 1.1-Dibrom-3-diazo-aceton (**8**) konnte kein **5** isoliert werden:



4 und **5** sind die ersten bekannten Vertreter des in 1- und 3-Stellung acetalisierten Mesoxaldialdehyds, deren IR-Spektren sich mit Ausnahme der zu erwartenden Ätherschwingungen bei 1114/cm für **4** nur wenig voneinander unterscheiden. Die Carbonyl-Valenzschwingungsbande von **5** liegt bei 1721, die von **4** bei 1730/cm.

Die Reduktion der α -Ketoaldehyd-mercaptale, die nach *Weygand* und Mitarbb.⁶⁾ mit Natrium- oder Lithiumborhydrid in wäßrigem Äthanol oder Dioxan ohne Angriff der Mercaptalgruppen möglich ist, führte in guten Ausbeuten ausgehend von **4** zum 1-Äthoxy-1.3.3-tris-äthylmercapto-propanol-(2) (**9**), auf dessen Destillation wegen der bereits oben erwähnten Gefahr der Disproportionierung der *O.S*-Acetal-Gruppen verzichtet werden mußte, bzw. ausgehend von **5** zum Bis-diäthylmercaptal **10** des Tartrondialdehyds:



Die damit erstmals dargestellten 1.3-bis-acetalisierten Tartrondialdehyde zeigen im IR-Spektrum relativ scharfe OH-Valenzschwingungsbanden bei 3510 bzw. 3470/cm und Absorptionen bei 1225 bzw. 1231 und bei 1055 bzw. 1057/cm.

Die von *Gauthier* und Mitarbb.⁷⁾ eingeführte und von *Weygand* et al.⁸⁾ wieder aufgegriffene Methode der Spaltung von Mercaptalgruppen mit Brom ließ sich auch mit Erfolg bei **9** und **10** anwenden. Aus beiden Verbindungen entstand bei Verwendung von einem Mol Brom je Äthylmercapto-Gruppe in verdünnter Essigsäure und etwas konz. Salzsäure eine Lösung von Trioseredukton (**11**), aus der es nach bekannten Methoden durch Ausfällen als Bleisalz und anschließende Entfernung des Bleis mit

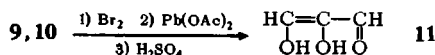
⁵⁾ *H. Böhme* und *H. Bentler*, Chem. Ber. **89**, 1470 (1956).

⁶⁾ *F. Weygand*, *H. J. Bestmann*, *H. Ziemann* und *E. Klieger*, Chem. Ber. **91**, 1043 (1958).

⁷⁾ *C. B. Gauthier* und *J. Maillard*, Ann. pharmac. franç. **11**, 509 (1953); *G. B. Gauthier* und *Ch. Vaniscotte*, Bull. Soc. chim. France **5**, 30 (1956).

⁸⁾ *F. Weygand*, *H. J. Bestmann* und *H. Ziemann*, Chem. Ber. **91**, 1040 (1958).

konz. Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff in 48-proz. Ausb. isoliert werden konnte. Weitere 12% konnten aus der Mutterlauge in Form des *o*-Nitro-anils gewonnen werden.



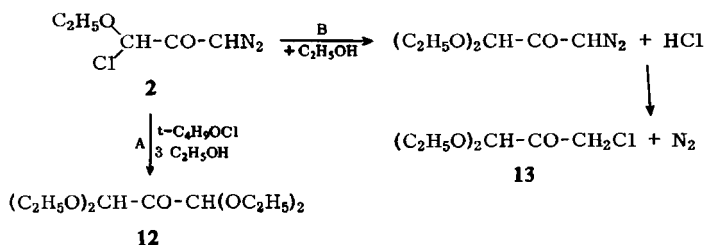
Das auf diese Weise gewonnene Trioseredukton ergab mit zum Vergleich aus Glucose nach v. Euler und Hasselquist⁹⁾ dargestelltem Material völlige Übereinstimmung sowohl im Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als auch im IR- und UV-Spektrum und seinen Derivaten (*o*-Nitro- und *p*-Carboxy-anil).

Nachdem die Aufgabe einer Synthese von Trioseredukton mit Erfolg gelöst werden konnte und weder durch Variation der funktionellen Aldehyd-Gruppe im Ausgangssäurechlorid noch durch Einsatz anderer Alkylsulfenylchloride und Natriumalkylmercaptide eine Verbesserung des nur in mäßigen Ausbeuten verlaufenden Schrittes vom Diazoketon **2** zum Mesoxaldialdehyd-bis-mercaptopal erzielt werden konnte, suchten wir nach einer anderen Methode, die den lästigen Umgang mit organischen Schwefelverbindungen vermeidet und gleichzeitig bessere Ausbeuten liefert.

Die in dieser Richtung unternommenen Versuche führten zu einem neuen Weg zur Herstellung von Acetalen und α -Ketoaldehydmonoacetalen¹⁰⁾.

Setzt man nach l. c.^{10b)} 1-Chlor-1-äthoxy-3-diazo-aceton (**2**) mit tert.-Butylhypochlorit und mit Äthanol als Alkoholkomponente um, so erhält man ohne faßbare α,α' -Dihalogenäther-Stufe in 52-proz. Ausb. das bisher unbekannte Mesoxaldialdehyd-bis-diäthylacetal (**12**) (Reaktion A).

Unter geringfügiger Variation des beschriebenen Verfahrens^{10b)} konnte hier jedoch nicht wie bisher das in Alkohol gelöste Diazoketon vorgelegt werden, da die in **2** vorhandene α -Halogenäther-Gruppierung mit der Alkoholkomponente zu reagieren vermag (Reaktion B). Die im Primärschritt entstandene Salzsäure reagiert dann mit der Diazo-Gruppe unter Bildung einer Chlormethyl-Gruppe zum 1-Chlor-3,3-diäthoxy-aceton (**13**), das sich mit überschüssiger äthanolischer Salzsäure in 69-proz. Ausb. analysenrein erhalten ließ.



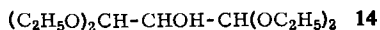
Setzt man jedoch das tert.-Butylhypochlorit dem Alkohol unter starker Kühlung zu und läßt dann die ätherische Lösung des Diazoketons **2** zutropfen, so gelangt man ohne wesentliche Verunreinigungen an **13** zu **12**.

⁹⁾ H. v. Euler und H. Hasselquist, Ark. Kem. Mineralog. Geol., Ser. A 26, Nr. 25 (1949).

¹⁰⁾ ^{10a)} H. Baganz und H.-J. May, Angew. Chem. 78, 448 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 420 (1966); ^{10b)} H. Baganz und H.-J. May, Chem. Ber. 99, 3766 (1966), vorstehend.

12 zeigt im IR-Spektrum gegenüber dem entsprechenden Bis-diäthylmercaptal (**5**) eine Verschiebung der Carbonyl-Valenzschwingungsbanden um 36/cm ins Kurzwellige und absorbiert bei 1765/cm; außerdem erscheint die für Acetale typische Aufspaltung der Äther-Deformationsschwingungen in ein Triplett im Bereich um 1100/cm mit Absorptionen bei 1178, 1114 und 1060/cm.

Die Reduktion von **12** mit Lithiumborhydrid führte in 80-proz. Ausb. zum bisher ebenfalls unbekanntem Tartrondialdehyd-bis-diäthylacetal (**14**):



14 ließ sich unter Stickstoff durch kurzes Erhitzen mit 0.5 *n* wäßr. *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung zum Trioseredukton (**11**) verseifen, das auf üblichem Wege als Blei-Chelat ausgefällt und nach Abtrennen des Bleis mit 64% Ausbeute isoliert werden konnte. Es stimmte in allen Eigenschaften sowohl mit dem aus den Tartrondialdehydmercaptalen **9** und **10** als auch mit dem durch Aldolspaltung von Glucose gewonnenen Material überein.

Dieses Verfahren ist somit ein in allen Stufen mit guten Ausbeuten verlaufender Weg zum Trioseredukton (**11**), der im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten Verfahren^{9,11-14}) durch Variation nur einer Ausgangsverbindung zu Homologen des Triosereduktons führen könnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in CCl₄ mit einem Beckman-IR 4-Spektrographen und die NMR-Spektren (TMS innerer Standard) mit einem Varian-A 60-Gerät aufgenommen.

1-Chlor-1-äthoxy-3-diazo-aceton (**2**): Zu einer dest., über KOH-Perlen getrockneten äther. Lösung von 16.8 g (0.402 Mol) *Diazomethan* (aus 61.8 g *N*-Nitroso-*N*-methyl-harnstoff) wurde langsam unter Rühren und Kühlen (Eis/Kochsalz) eine Lösung von 31.4 g (0.201 Mol) frisch dest. *Chlor-äthoxy-acetylchlorid* (**1**)²⁾ in ca. 250 ccm absol. Äther so getropft, daß die Temperatur -10° nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe rührte man noch etwa 1 Stde. unter Kühlung weiter, ließ dann langsam auf Raumtemperatur kommen und zog das Lösungsmittel, ohne über ca. 25° zu erwärmen, i. Vak. bis auf wenige ccm ab. Dann wurden 150 ccm Petroläther (30-50°) zugesetzt und die Lösung in einer Kühltruhe auf ca. -60° abgekühlt, wobei das *Diazoketon* nach kurzer Zeit in schönen hellgelben Kristallen ausfiel. Diese wurden auf einer vorgekühlten Nutsche abgesaugt und mit wenig kaltem Petroläther nachgewaschen, wobei man 31.4 g (96%) **2** erhielt. **2** ließ sich auch i. Ölpumpenvak. nahezu unzersetzt destillieren und war dann unter Ausschluß von hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen im Kühlschrank praktisch unbegrenzt haltbar. Sdp._{0.1} 70-71°; *n*_D²⁵ 1.5005; Schmp. 14-15°.

IR: -N≡N 2230, 2125; C=O 1768, 1675, 1635/cm.

C₅H₇ClN₂O₂ (162.6) Ber. C 36.94 H 4.34 N 17.24 Gef. C 37.15 H 4.54 N 16.76

¹⁾ G. Hesse, F. Rämisch und K. Renner, Chem. Ber. **89**, 2137 (1956).

²⁾ B. Eistert und F. Haupter, Angew. Chem. **67**, 309 (1955).

³⁾ American Cyanamid Co. (übert. J. Semb), Amer. Pat. 2 547 501, C. **1952**, 897.

⁴⁾ R. Müller und H. Plieninger, Chem. Ber. **92**, 3016 (1959).

1-Äthoxy-1.3.3-tris-äthylmercapto-aceton (4): 44.3 g (0.30 Mol) **2** wurden in 200 ccm absol. Äther unter Rühren bei -10° tropfenweise mit einer äther. Lösung von 29 g (0.30 Mol) frisch dargestelltem und dest. *Äthylsulfenylchlorid* versetzt. Nach beendeter Reaktion ließ man auf Raumtemperatur kommen und zog das Lösungsmittel ab. Der dunkel gefärbte Rückstand enthielt das in praktisch quantitativer Ausb. entstandene *1.3-Dichlor-1-äthoxy-3-äthylmercapto-aceton* (3), das wegen seiner Unbeständigkeit ohne jegliche Reinigung sofort weiter verwandt wurde. Hierzu wurde es wieder in absol. Äther aufgenommen und bei -15° einer Suspension von *Natriumäthylmercaptid* in Äther zugetropft, die aus 13.8 g (0.60 Mol) feingeschnittenem Natrium und 41 g (49 ccm; 0.66 Mol) Äthylmercaptan durch 24stdg. Rühren bereitet worden war. Nach beendeter Zugabe wurde noch über Nacht gerührt, dann bis zur völligen Lösung aller Salze mit Wasser versetzt, die obere Schicht abgetrennt und die untere mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden vereinigt, nach Trocknen über Natriumsulfat Äther und überschüss. Äthylmercaptan i. Vak. abgezogen, der tiefdunkle Rückstand in etwa dem gleichen Vol. Petroläther ($30-70^{\circ}$) aufgenommen und in der Kühltruhe auf -60° abgekühlt, wobei sich 30.5 g (36%, bez. auf **2**) sehr kristallisationsfreudiges **4** abschieden, die auf einer vorgekühlten Nutsche abgesaugt wurden. Schmp. $29-30^{\circ}$ (Äthanol/Wasser).

IR: CO 1730/cm.

$C_{11}H_{22}O_2S_3$ (282.5) Ber. C 46.77 H 7.85 S 34.05 Gef. C 46.97 H 7.75 S 33.98

1.1.3.3-Tetrakis-äthylmercapto-aceton (5)

a) *Durch Disproportionierung von 1-Äthoxy-1.3.3-tris-äthylmercapto-aceton* (4): 7.0 g (24.8 mMol) **4** wurden im Ölbad 8 Stdn. auf $150-160^{\circ}$ erhitzt und nach dem Abkühlen auf eine Aluminiumoxid-Säule (Merck, Akt.-St. 111) gegeben. Nach Eluieren mit Petroläther ($50-70^{\circ}$) blieben nach Abziehen des Lösungsmittels 0.3 g (8%) des ebenfalls sehr kristallisationsfreudigen **5** als feine, farblose Blättchen mit langanhaltendem, widerwärtigem Geruch zurück. Schmp. 51° (Äthanol/Wasser 10:1).

IR: CO 1721/cm.

$C_{11}H_{22}OS_4$ (298.6) Ber. C 44.25 H 7.43 S 42.96 Gef. C 44.59 H 7.54 S 42.55

b) *Aus 1.1-Dichlor-3-diazo-aceton* (7)*): Eine äther. Lösung von 61.1 g (0.40 Mol) **7** wurde analog der Synthese von **4** mit 38.6 g (0.40 Mol) *Äthylsulfenylchlorid* und anschließend mit 101 g (1.2 Mol) *Natriumäthylmercaptid* umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Nach Ausfrieren aus Petroläther Ausb. 17.3 g (14%, bez. auf **7**), in allen Eigenschaften mit dem nach a) dargestellten Produkt übereinstimmend.

c) *Versuch zur Darstellung aus 1.1-Dibrom-3-diazo-aceton* (8)**): 48.3 g (0.20 Mol) **8** wurden wie vorstehend mit 19.3 g (0.20 Mol) *Äthylsulfenylchlorid* und dann mit 50.5 g (0.60 Mol) *Natriumäthylmercaptid* umgesetzt und analog aufgearbeitet. Das erwartete **5** konnte jedoch weder durch Ausfrieren aus Petroläther noch durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid isoliert werden.

1-Äthoxy-1.3.3-tris-äthylmercapto-propanol-(2) (9): Zu einer unter Rühren und intensiver Kühlung durch vorsichtiges Eintragen von 0.65 g *Lithiumborhydrid* in 75 ccm 85-proz. Äthanol bereiteten Lösung tropfte man bei 0 bis 5° eine Lösung von 28.3 g (0.10 Mol) **4** in 80 ccm 90-proz. Äthanol und ließ bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Dann wurde der ausgefallene gallertartige Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rück-

* Herstellung nach l. c.³⁾; Sdp._{0.5} 50° ; n_D^{25} 1.5292; IR: $-N \equiv N|$ 2220, 2125, CO 1768, 1665, 1610/cm.

** Herstellung nach l. c.³⁾; Schmp. 32° ; IR: $-N \equiv N|$ 2230, 2127, CO 1668, 1610 (Schulter)/cm.

stand in Äther aufgenommen und erneut filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben in reiner Form 20.9 g (73 %) fast geruchloses, öliges und farbloses **9** zurück, das wegen der Gefahr einer Disproportionierung nicht destilliert werden konnte.

IR: OH 3510, 1225, 1055/cm.

$C_{11}H_{24}O_2S_3$ (284.5) Ber. C 46.44 H 8.50 S 33.81 Gef. C 46.91 H 8.44 S 33.75

1.1.3.3-Tetrakis-äthylmercapto-propanol-(2) (**10**): 15 g (50 mMol) **5** wurden in 40 ccm 90-proz. Äthanol wie vorstehend mit 0.33 g *Lithiumborhydrid* reduziert und entsprechend aufgearbeitet. Nach Kugelrohrdestillation des Rückstandes i. Ölpumpenvak. erhielt man 10.1 g **10** (67%) als farbloses, nahezu geruchloses Öl. Sdp._{0.005} 135°; n_D^{25} 1.5520.

IR: OH 3470, 1231, 1057/cm.

$C_{11}H_{24}OS_4$ (300.6) Ber. C 43.96 H 8.05 S 42.76 Gef. C 43.91 H 8.07 S 43.14

Trioseredukton (2-Hydroxy-malondialdehyd) (**11**)

a) *Darstellung aus 9*: Zu 14.2 g (50 mMol) **9** in 100 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure gab man tropfenweise unter Einleiten von Reinstickstoff und Rühren eine Lösung von 12 g (4 ccm; 0.15 Mol) *Brom* in 10 ccm Eisessig, legte kurz Vakuum an und setzte sogleich Lösungen von 16 g *Blei(II)-acetat* in 25 ccm Wasser und von 10 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser zu. Das sofort ausfallende, goldgelbe *Bleireduktonat* wurde abzentrifugiert, je zweimal mit Wasser, Methanol und Aceton aufgeschlämmt, wieder abzentrifugiert und sorgfältig i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Das feingepulverte Bleisalz (11.6 g = 77%) wurde in 100 ccm trockenem Aceton unter kräftigem Rühren suspendiert und unter Reinstickstoff tropfenweise mit 2.1 ccm konz. *Schwefelsäure* versetzt. Man rührte noch eine weitere Stde. nach, zog das Lösungsmittel unter Stickstoff i. Vak. ab und kochte den kristallinen Rückstand mehrmals mit Essigester aus. Der Essigester wurde i. Vak. ebenfalls unter Reinstickstoff bis auf wenige ccm eingengt und das *Trioseredukton* im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und bei 90°/12 Torr zu 2.1 g (48%) reinstem Trioseredukton sublimiert. Aus der Mutterlauge konnten durch Zusatz einer methanol. Lösung von *o-Nitro-anilin* noch weitere 12% **11** in Form seines *o-Nitro-anils* (1.25 g) isoliert werden. Schmp. 144° (Zers.) (Lit.: 140° (Zers.)¹⁵; 143–147°¹⁶); 148°¹⁴). Misch-Schmp. mit nach l. c.⁹) aus Glucose dargestelltem **11** ohne Depression.

b) *Darstellung aus 10*: Wie vorstehend in 53-proz. Ausb. (bestimmt als *o-Nitro-anil*). Schmp. 214° (Zers.) (Lit.: 207–209°¹⁷); 218°¹⁸).

c) *Darstellung aus 14*: 11.8 g (50 mMol) **14** wurden mit 125 ccm *n/2 p-Toluolsulfonsäure* versetzt und unter Reinstickstoff 2 Stdn. bei 50° im Wasserbad gerührt. Nach dem Abkühlen setzte man sogleich die Lösungen von 16 g *Blei(II)-acetat* in 25 ccm Wasser und von 10 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser zu. Das sofort ausfallende hellgelbe *Bleisalz* des Triosereduktons wurde abzentrifugiert, je zweimal mit Wasser, Methanol und Aceton gewaschen und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Das feingepulverte Bleisalz (12.7 g = 84%) wurde in 100 ccm trockenem Aceton unter heftigem Rühren suspendiert und unter Reinstickstoff tropfenweise mit 2.3 ccm konz. *Schwefelsäure* versetzt. Man rührte noch eine Stde. nach, destillierte das Lösungsmittel unter Stickstoff i. Vak. ab, zog den kristallinen Rückstand mehrmals mit siedendem Essigester aus, dampfte den Auszug zur Trockne ein, sublimierte den Rückstand bei 100°/12 Torr und erhielt 2.8 g (64%) reines **11**, das in allen Eigenschaften

¹⁵) G. Hesse, E. Bayer und P. Thieme, Chem. Ber. **99**, 1810 (1966).

¹⁶) H. v. Euler und B. Eistert, Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, S. 53, F. Enke Verlag, Stuttgart 1957.

¹⁷) l. c.¹⁶), S. 58.

¹⁸) I. Kaufmann, Dissertat., Techn. Hochschule Dresden 1945.

sowohl mit dem nach a) und b) als auch mit einem aus Glucose dargestellten Produkt übereinstimmte. Schmp. und Misch-Schmp. 144° (Zers.).

NMR [(CD₃)₂SO]: Enolisches OH $\tau = 0.66$ (Singulett, breit, 2); $-\text{CH}=\tau = 1.93$ (Singulett, 2).

C₃H₄O₃ (88.1) Ber. C 40.92 H 4.58 Gef. C 40.80 H 4.56

Mesoxaldialdehyd-bis-diäthylacetal (**12**): 250 ccm absol. Äthanol wurden auf -50° gekühlt und tropfenweise mit 43.5 g (0.40 Mol) *tert.*-Butylhypochlorit versetzt. Dann ließ man bei der gleichen Temperatur unter Rühren eine Lösung von 65 g (0.40 Mol) **2** in 125 ccm trockenem Äther eintropfen, zog noch in der Kälte den entstandenen Chlorwasserstoff und dann das Lösungsmittel i. Vak. ab, destillierte den Rückstand i. Ölpumpenvak. und erhielt 48.8 g (52%) **12**, eine ketonartig riechende, farblose Flüssigkeit. Sdp._{0.01} 79°; n_D^{25} 1.4178.

IR: CO 1756, Acetal 1178, 1114, 1060/cm.

C₁₁H₂₂O₅ (234.3) Ber. C 56.39 H 9.46 Gef. C 56.33 H 9.48

1-Chlor-3.3-diäthoxy-aceton (**13**): 16.3 g (0.10 Mol) **2** wurden in 200 ccm absol. Äther unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz tropfenweise mit 40 ccm absol. 10-proz. äthanol. Salzsäure versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden der überschüss. Chlorwasserstoff und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei 12 Torr übergetrieben. Der bei 90–105° übergehende Anteil wurde über eine 30 cm lange, evakuierte und verspiegelte Vigreux-Kolonnen mit Dephlegmator (Rücklaufverhältnis 1 : 50) fraktioniert destilliert, wobei 12.9 g (69%) einer farblosen, leicht zersetzlichen, zu Tränen reizenden Flüssigkeit erhalten wurden. Sdp.₁₂ 94–95°; n_D^{25} 1.4317.

IR: CO 1770/cm. NMR (CCl₄): (RO)₂CH— $\tau = 5.40$ (Singulett, 1) (Lit.¹⁹): $\tau = 5.28$ für Acetaldehyd-diäthylacetal).

C₇H₁₃ClO₃ (180.6) Ber. C 46.54 H 7.25 Cl 19.63 Gef. C 46.78 H 7.47 Cl 19.84

Tartrondialdehyd-bis-diäthylacetal (**14**): 23.4 g (0.10 Mol) **12** in 100 ccm 90-proz. Äthanol wurden bei 0 bis 5° unter Rühren zu einer Lösung von 600 mg Lithiumborhydrid in 60 ccm 85-proz. Äthanol getropft. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur stehen, befreite vom ausgefallenen gallertartigen Niederschlag, zog das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand mit Äther auf, filtrierte vom nicht umgesetzten Lithiumborhydrid und verdampfte nach Trocknen über Natriumsulfat den Äther. Der Rückstand wurde im Kugelrohr i. Hochvak. destilliert: 19.0 g (80%) **14** als wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit. Sdp._{0.005} 58–60°; n_D^{25} 1.4228.

IR: OH 3580, 1250, 1060/cm.

C₁₁H₂₄O₅ (236.3) Ber. C 55.91 H 10.24 Gef. C 56.01 H 10.35

¹⁹ Varian NMR Spectra Catalog, Bd. 1, Abbild. Nr. 143, Varian Associates, Palo Alto, California 1962.