

Über α -Halogenäther. XVI¹⁾

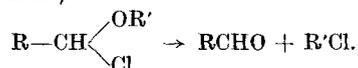
Monochloracetaldehyd bzw. Derivate des Glykolaldehyds und Glyoxals aus α -Halogenäthern

HANS GROSS

Inhaltsübersicht

Durch thermische Zersetzung bzw. Solvolyse einiger einfacher α -Halogenäther bzw. -ester wurden in guten Ausbeuten wasserfreier Monochloracetaldehyd sowie Derivate von Glykolaldehyd und Glyoxal dargestellt.

Die thermische Zersetzung von α -Chloräthern führt zur Spaltung in Aldehyd und Alkylchlorid²⁾



Durch Solvolyse eines α -Chloräthers erhält man ebenfalls denjenigen Aldehyd zurück, von dem sich der Halogenäther ableitet:



Diese Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden sind in den meisten Fällen ohne praktische Bedeutung, da die Halogenäther meist in umgekehrter Reaktion aus den entsprechenden Aldehyden dargestellt werden.

Präparativ interessant werden die Reaktionen aber dann, wenn man dadurch zu sonst schwierig darstellbaren Aldehyden bzw. Aldehydderivaten kommt. In der vorliegenden Arbeit werden für einige solche Fälle Darstellungsverfahren angegeben, die im Labormaßstab bequem durchführbar sind.

1. Monochloracetaldehyd

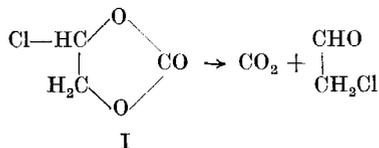
Die thermische Zersetzung von Monochloräthylencarbonat³⁾ (I) entspricht im Prinzip derjenigen der α -Halogenäther. Unter Abspaltung von

¹⁾ XV. Mittel.: Chem. Ber., im Druck.

²⁾ F. STRAUS u. H.-J. WEBER, Liebigs Ann. Chem. 498, 101 (1932).

³⁾ Zur Darstellung von Monochloräthylencarbonat durch Chlorierung von Äthylencarbonat (Ausbeuten bis 75%) s. M. S. NEWMAN u. R. W. ADDOR, J. Amer. chem. Soc. 75, 1263 (1953); die Verbindung ist inzwischen auch im Handel erhältlich.

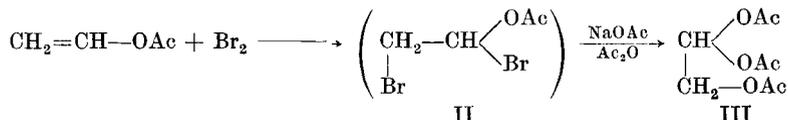
CO₂ entsteht beim Erwärmen in Gegenwart einer katalytischen Menge Triäthylamin in Ausbeuten bis zu 75% Monochloracetaldehyd⁴⁾:



Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es im Labormaßstab präparativ leicht durchführbar ist und unmittelbar zur wasserfreien, monomeren Verbindung führt.

2. Glykolaldehyd

Ein sehr stabiles Derivat des Glykolaldehyds ist das erstmalig von H. O. L. FISCHER und L. FELDMANN⁵⁾ beschriebene Glykolaldehyd-triacetat (III). Durch saure Hydrolyse dieser Verbindung kommt man leicht zu wäßrigen Lösungen von Glykolaldehyd. Für die Darstellung dieser Verbindung wurde folgender einfacher Weg beschriftet:

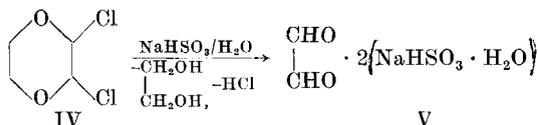


Eine Mischung von Vinylacetat, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde mit Brom umgesetzt. Die Ausbeute bei dieser Einstufenreaktion lag bei 54%.

FISCHER und FELDMANN⁵⁾ erhielten III in 12proz. Ausbeute durch Addition von Brom an Vinylacetat in Essigsäure und Erwärmen des Essigsäuredibromäthylesters (II) mit Natriumacetat.

3. Glyoxal

Die Darstellung des präparativ wichtigen Glyoxalbisulfits (V) gelang durch kurzes Erwärmen von Dichlordioxan⁶⁾ (IV) mit überschüssiger technischer Bisulfitlösung:



⁴⁾ Diese Versuche wurden von F. POLLY im Rahmen seiner Diplomarbeit (Humboldt-Universität Berlin, 1960) durchgeführt.

⁵⁾ H. O. L. FISCHER u. L. FELDMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 862 (1929).

⁶⁾ Zur Darstellung von 2,3-Dichlordioxan durch Chlorierung von Dioxan (Ausbeute bis 94%) s. J. J. KUCERA u. D. C. CARPENTER, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2346 (1935); die Verbindung ist inzwischen auch im Handel erhältlich.

Die Ausbeuten an V lagen bei 90% d. Th. Durch Auflösung des Produktes in Wasser und Fällen der wäßrigen Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde festgestellt, daß der Gehalt an V mindestens 96% betrug.

Die Hydrolyse von 2,3-Dichlordioxan beschrieben erstmalig C. L. BUTLER und L. H. CRETCHER⁷⁾; sie erhielten eine wäßrige Glyoxallösung. Das Glyoxal wiesen sie durch Fällung als Glyoxal-bis-nitrophenylhydrazon nach. Ein präparatives Verfahren zur Darstellung von Glyoxalbisulfit im Labormaßstab beschrieben A. R. RONZIO und T. D. WAUGH⁸⁾. Hier wurde Paraldehyd mit Selendioxyd oxydiert und die sorgfältig von Selen befreite Lösung mit Natriumbisulfitlösung aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug bis 80%.

Experimenteller Teil

Monochloracetaldehyd

19 g Monochloräthylencarbonat (I) wurden mit einem Tropfen Triäthylamin versetzt und in einer Destillationsapparatur langsam auf dem Ölbad bis auf 200° erhitzt. Unter Abspaltung von CO₂ ging das Monochloräthylencarbonat innerhalb 1 Stunde in Chloracetaldehyd über, der sich in der Vorlage als grünlichgelbe klare Flüssigkeit sammelte. Zur Reinigung wurde nochmals über eine kleine Kolonne destilliert. Es wurden 9 g Monochloracetaldehyd erhalten, Sdp. 84–86°, Ausbeute 74% d. Th. Semicarbazon Schmp. 146–148°, Lit.⁹⁾: 148°.

Glykolaldehydtriacetat (III)

In eine Mischung von 14,6 g (0,17 Mol) Vinylacetat, 28 g (0,17 Mol) Natriumacetat und 80 cm³ Essigsäureanhydrid wurden unter Rühren und Kühlung 27,6 g (0,17 Mol) Brom so eingetropft, daß die Temperatur nicht über 10° stieg. Nach Beendigung der Bromzugabe wurde unter Rühren langsam auf dem Ölbad bis zum Sieden erwärmt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat durch fraktionierte Destillation im Vakuum aufgearbeitet. Es wurden 18,7 g Glykolaldehydtriacetat erhalten (54% d. Th.), Sdp.₁₁ 125–130°; Schmp. 52°, Lit.⁵⁾: 52°.

Glyoxalbisulfit (V)

In 80 cm³ technische Natriumbisulfitlösung (etwa 38proz.) wurden bei 40–50° 15,7 g Dichlordioxan eingerührt. Die Reaktionsmischung wurde noch 45 Minuten bei 50° lebhaft gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das ausgeschiedene Salz abfiltriert, gut abgepreßt und mit Alkohol nachgewaschen. Es wurden 24,3 g Glyoxalbisulfit (90% d. Th.) erhalten.

Zur Gehaltbestimmung wurden 210,6 mg Glyoxalbisulfit in Wasser gelöst und mit 150 cm³ einer 0,25proz. Dinitrophenylhydrazinlösung in etwa 10proz. Schwefelsäure 3 Stunden auf 50–60° erwärmt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 297,9 mg Glyoxalbisdinitrophenylhydrazon erhalten, was einem Prozentgehalt von 96% entspricht; Schmp. 339–341°, Lit.¹⁰⁾: 328°.

⁷⁾ C. L. BUTLER u. L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2987 (1932).

⁸⁾ A. R. RONZIO u. T. D. WAUGH, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 438; J. Wiley & Sons, New York 1955.

⁹⁾ E. E. BLAISE, Bull. Soc. chim. France (4) **15**, 671 (1914).

¹⁰⁾ R. L. SHRINER u. R. C. FUSON, The Systematic Identification of Organic Compounds, S. 229; J. Wiley, New York, 1948.

Herrn Prof. Dr. A. RIECHE möchte ich für die Förderung dieser Arbeit herzlichst danken. Für die zuverlässige technische Mitarbeit danke ich Frau URSULA KARSCH.

Berlin-Adlershof, Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1963.