

Über die Herstellung cyclischer Acetale

Von F. ANDREAS und G. RAUE

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung des 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propans und des in der Literatur noch nicht bekannten 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propans mit einigen aliphatischen Aldehyden sowie Benzaldehyd durch normale säurekatalysierte Acetalisierung wurden einige cyclische Acetale (1,3-Dioxane) dargestellt.

Die Aufarbeitungsmethoden zur Reinstdarstellung dieser Verbindungen konnten wesentlich vereinfacht werden. Die Ausbeuten waren dabei in nahezu allen Fällen fast quantitativ. Es konnten neun neue Verbindungen charakterisiert werden.

1. Einleitung

Cyclische Acetale und ihre Polymerisationsprodukte finden in jüngster Zeit auch im technischen Maßstab verstärkt Anwendung, z. B. zur Copolymerisation¹⁻⁵), als Stabilisatoren für polymere Halogenverbindungen⁶) oder als Lösungs- und Extraktionsmittel^{7) 8}).

Das erste cyclische Acetal wurde 1861 von WURTZ aus Äthylenglykol und Acetaldehyd durch langes Erhitzen auf 100 °C dargestellt^{9) 10}). Später gelang es sowohl MEUNIER^{11) 12}) als auch E. FISCHER¹³⁻¹⁸), mehrwertige Alko-

¹) W. KERN, Angew. Chem. **73**, 183 (1961).

²) M. KUČERA u. J. PICHLER, Polymer (London) **5**, 371 (1964).

³) K. WEISSERMEL, E. FISCHER, K. GUTWEILER u. H. D. HERMANN, Kunstst. **54**, 410 (1964).

⁴) V. JAACKS, Makromolek. Chem. (Basel) **84**, 250 (1965).

⁵) Belg. P. 631685, Rec. Brev. Belg. **1963**, 4, 836.

⁶) DBP 1053778 v. 26. 3. 1959 (Chem. Abstr. 6045f).

⁷) Jap. P. 27114/64 [Derwent Jap. Pat. Rep. **3**, 48 (1964), IV, 2].

⁸) D. Weichert, Plaste u. Kautschuk **10**, 579 (1963).

⁹) A. WURTZ, Liebigs Ann. Chem. **120**, 328 (1861).

¹⁰) HARNITZKI u. MENSCHUTKIN, Liebigs Ann. Chem. **136**, 126 (1865).

¹¹) J. MEUNIER, Compt. rend. **106**, 1425, 1732 (1888); **107**, 910 (1888); **108**, 408 (1885).

¹²) J. MEUNIER, Compt. rend. **108**, 148 (1889); **110**, 577 (1890); Ann. Chim. Physique **22**, 412.

¹³) E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **270**, 82 (1892).

¹⁴) E. Fischer u. R. STACHEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 528 (1891).

¹⁵⁻¹⁸) s. S. 171.

hole, insbesondere Hexite, durch Umsetzung mit Acetaldehyd sowie Benzaldehyd und anschließende saure Hydrolyse der gebildeten Acetale rein darzustellen und zu charakterisieren. Sie katalysierten die Acetalisierungsreaktion durch Schwefel- bzw. Salzsäure.

In der Folgezeit wurde diese Methode variiert und weiterentwickelt¹⁹⁻³⁵).

Eine wesentliche Verbesserung der Synthese von Acetalen stellte die Einführung der azeotropen Destillation zur Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers durch SALMI³⁶) dar. Vorzüge dieser Darstellungsweise sind fast quantitative Acetalbildung bei geringem Katalysatorzusatz und leichte Aufarbeitung. Als Schlepptmittel für das Wasser finden vor allem Benzol und Toluol Verwendung³⁷⁻⁴³).

Außer dieser Methode der direkten Acetalisierung von Diolen wurden noch andere Darstellungsverfahren entwickelt, die im wesentlichen in drei Gruppen eingeteilt werden können.

-
- 15) E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 637 (1893).
 - 16) E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **270**, 89 (1892).
 - 17) E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1524 (1894).
 - 18) E. FISCHER u. I. W. FAY, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1975 (1895).
 - 19) M. SCHULZ u. B. TOLLENS, Liebigs Ann. Chem. **289**, 20 (1896).
 - 20) H. HIBBERT u. J. A. TIMM, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1283 (1924).
 - 21) A. SKRABAL u. M. ZLATEWA, Z. physik. Chem. **119**, 305 (1926).
 - 22) R. R. READ, H. LATHROP u. H. L. CHANDLER, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3116 (1927).
 - 23) R. DWORZAK u. T. M. LASCH, Mh. Chem. **51**, 59 (1929).
 - 24) FRANKE u. GIGERL, Mh. Chem. **49**, 8 (1927).
 - 25) C. P. BURT u. F. HOWLAND, J. Amer. chem. Soc. **52**, 217 (1930).
 - 26) M. SENKUS, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2635 (1941).
 - 27) A. SPEIER, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2506—2521 (1895).
 - 28) E. FISCHER u. E. PFÄHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1611 (1920).
 - 29) J. BOESEKEN u. P. H. HERMANS, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3758 (1922).
 - 30) J. BOESEKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2411 (1923).
 - 31) P. H. HERMANS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1104 (1923).
 - 32) P. H. HERMANS, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2411 (1923).
 - 33) J. BOESEKEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 931 (1929).
 - 34) G. SLOOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54** (4), 16, 995 (1935).
 - 35) W. W. JEWLAMPJEW, J. allg. Chem. **7** (69), 2941 (1937) (russ.).
 - 36) E. J. SALMI, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).
 - 37) R. D. HAWORTH u. A. LAPWORTH, J. chem. Soc. (London) **181**, 81 (1922).
 - 38) J. BOESEKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1856 (1928).
 - 39) Engl. P. 506613 v. 29. 6. 1939 (Chem. Zbl. 1940 I, 290).
 - 40) Can. P. 390733 v. 13. 8. 1940 (Chem. Zbl. 1941 I, 2588).
 - 41) Amer. P. 3043851.
 - 42) Amer. P. 3014924.
 - 43) U. JANSSON, Suomen Kemistilehti B **37**, 19 (1964).

So lassen sich Cycloacetale außer durch Wasserabspaltung aus Polyhydroxyverbindungen und Aldehyden direkt durch Addition von Alkylenoxiden und Aldehyden herstellen⁴⁴⁻⁴⁹).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung cyclischer Acetale beruht auf der Einwirkung von Acetylen auf Polyhydroxyverbindungen in Gegenwart von Quecksilbersulfat und konz. Schwefelsäure⁵⁰⁻⁵³).

1, 3-Dioxane lassen sich ebenfalls durch eine als „Dioxierung“⁵⁴) [PRINS-Reaktion⁵⁵⁻⁵⁷] bezeichnete Aufbausynthese aus Olefinen und Formaldehyd herstellen⁵⁸⁻⁶⁶). Das durch Kondensation von Formaldehyd mit Isobutylen entstehende 4, 4-Dimethyldioxan-(1, 3) kann leicht zu Isopren zersetzt werden⁶⁷⁻⁷¹).

⁴⁴) LOCHERT, Ann. Chim. Physique (6) **16**, 56 (1889).

⁴⁵) R. R. READ, H. LATHROP u. H. L. CHANDLER, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3116 (1927).

⁴⁶) M. T. BOGERT u. R. P. ROBLIN jr., J. Amer. chem. Soc. **55**, 3741 (1933).

⁴⁷) TH. BERSIN u. G. WILFANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2167 (1937).

⁴⁸) G. WILFANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 145 (1941).

⁴⁹) A. A. PETROW, J. chim. gem. (russ.) **10**, 981 (1940).

⁵⁰) R. R. VOGT u. J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2071 (1921).

⁵¹) J. S. REICHERT, J. H. BAILEY, u. J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1552 (1923).

⁵²) J. A. NIEUWLAND, R. R. VOGT u. W. L. FROOLEY, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1018 (1930).

⁵³) DRP 802877; 803834 (1948).

⁵⁴) Engl. P. 507571 (1937).

⁵⁵) H. J. PRINS, Chem. Weekblad **14**, 923 (Chem. Zbl. **1918** I, 168).

⁵⁶) H. J. PRINS, Chem. Zbl. **1919** III, 1001.

⁵⁷) H. J. PRINS, Chem. Zbl. **1920** I, 423.

⁵⁸) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (München-Berlin), Bd. 3, S. 13 (1953), 3. Auflage.

⁵⁹) O. KOVACS u. J. KOVAI, Mag. Kem. Folgoirat **70**, 223 (1964).

⁶⁰) R. ZIMMERMANN u. F. REINERS, Naturwiss. **51** (18), 434 (1964).

⁶¹) Franz. P. 1364615 v. 26. 6. 1964.

⁶²) A. M. KULIEW u. A. G. ZUFLUGAROWA, Akad. Nauk, UdSSR, Inst. Neftekim. Sintesa, Sb. rabor. 12. Konf. po wüsoikomolekul. sojedin. **1962**, 237.

⁶³) Y. HAMOMOTO u. A. MITSUTANI, Kogyo Kagaku Zasshi **67** (8), 1222 (1964).

⁶⁴) Franz. P. 1368884 v. 7. 8. 1964.

⁶⁵) Amer. P. 3154563.

⁶⁶) E. E. SMISSMAN, R. A. SCHNETTLER u. PH. S. PORTOGHESE, J. org. Chem. **30** (3), 797 (1965).

⁶⁷) Amer. P. 2325760 (1937).

⁶⁸) DRP 741152 (1938).

⁶⁹) Franz. P. 1262922 v. 29. 9. 1961.

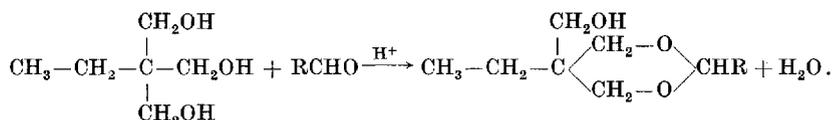
⁷⁰) Franz. P. 1294712 v. 1. 6. 1962 (Chem. Abstr. **62**, P. 9005e).

⁷¹) W. GRAULICH, Kautschuk u. Gummi (Kunstst.) **18**, 491 (1965).

2. Darstellung einiger cyclischer Acetale des 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propans (Trimethylolpropans) ⁷²⁾ und des 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propans (Trimethylolpropanmono-chlorhydrins)

Über die Darstellung und Verwendung cyclischer Acetale des 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propans (1,3-Dioxane) ist bisher wenig bekannt geworden.

Zur Synthese dieser Verbindungen fand die direkte säurekatalysierte Acetalisierungsmethode Verwendung, die in diesem Falle nach folgender Gleichung verläuft:



Dabei wurden äquimolare Mengen 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan und Aldehyd in Gegenwart von 0,01 Mol-% konzentrierter Salzsäure durch im allgemeinen zwei- bis dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß miteinander zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich bei dieser Arbeitsweise, daß das in den meisten Fällen im Reaktionsgemisch verbleibende Wasser die Ausbeuten nicht beeinträchtigte. Parallelversuche mit sofortiger Entfernung des Reaktionswassers durch azeotrope Destillation ergaben die gleichen Ergebnisse. Der Vorteil der letztgenannten Methode ist jedoch das genaue Erkennen der Beendigung der Reaktion. Es zeigte sich ferner, daß auf eine Neutralisation des im Gemisch vorhandenen sauren Katalysators und eine anschließende Trocknung vor der Destillation verzichtet werden kann.

Die als Katalysator eingesetzte Salzsäure ließ sich beim Arbeiten ohne Lösungsmittel zusammen mit dem angefallenen Wasser entweder als wäßrige Schicht abtrennen oder vor der fraktionierten Vakuumdestillation abdampfen. Weder Ausbeute noch Reinheit und Haltbarkeit der nach der Vakuumdestillation stets analysenrein anfallenden Verbindungen wurden dadurch vermindert. Als Aldehydkomponenten wurden Paraformaldehyd, Paraldehyd-, Propion-, n-Butyr-, Isobutyraldehyd, Acrolein und Benzaldehyd verwendet. Die Ausbeuten lagen meistens zwischen 83 und 92%. Lediglich bei Verwendung von Benzaldehyd sank die Ausbeute auf 72%. Die Darstellung des Acroleinacetals verlief anders als bei den übrigen Acetalen. Hier wurde entsprechend den Angaben der Literatur ⁷³⁾ 1,1,1-Tris-hydroxymethylpropan mit geringem Acroleinüberschuß in Toluol mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysator 5 Stunden bei 36 °C gerührt, neutralisiert und anschließend im Vakuum destilliert.

⁷²⁾ J. M. DERFER, K. W. GREENLEE u. C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1863 (1945).

⁷³⁾ Franz. P. 1369380 v. 6. 7. 1964.

Tabelle 1

| Bezeichnung $C_2H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup CH_2-O \\ CH_2-O \\ \diagdown CH_2-OH \end{array} \cdot R$ R = | Äußere Merkmale | Physikalische Konstanten | | | Formel | Analysen (%) |
|---|---|--|------------|----------|-------------------|--|
| | | Kp. (°C/Torr) | n_D^{20} | d_{20} | | |
| H ⁷⁴⁾ | fl., st. lichtbr. Flüssigkeit, fast geruchlos | 124—125/15 | 1,4622 | 1,1006 | $C_7H_{10}O_3$ | ber. C 57,51; H 9,65; O 32,83 gef. C 58,10; H 9,75; O 32,86 |
| CH_3 ⁷⁵⁾ | farbl. Flüssigkeit | 120—123/14 | 1,4550 | 1,0606 | $C_8H_{16}O_3$ | ber. C 59,97; H 10,07 gef. C 59,64; H 10,15 |
| C_2H_5 | farbl., esterartig. Geruch | 135—136/18 | 1,4570 | 1,0403 | $C_9H_{18}O_3$ | ber. C 62,04; H 10,41 gef. C 62,00; H 10,17 |
| n- C_3H_7 | fl., campherart. Geruch; ölige Flüssigkeit | 141—143/16; 153—158/18 | 1,4569 | 1,0200 | $C_{10}H_{20}O_3$ | ber. C 63,80; H 10,71 gef. C 63,72; H 10,66 |
| iso- C_3H_7 ⁷⁶⁾ | fl., fast geruch- los; ölige Flüssigkeit | 138—140/18 | 1,4562 | 1,0256 | $C_{10}H_{20}O_3$ | ber. C 63,80; H 10,72 gef. C 63,56; H 10,52 |
| C_2H_3 ⁷³⁾ | fl. Flüssigkeit | 127—132/3 | 1,4720 | 1,0680 | $C_9H_{16}O_3$ | ber. C 62,77; H 9,38; O 27,85 gef. C 62,68; H 9,77; O 27,78 |
| C_6H_5 ⁷⁷⁾ | fl. Öl; daraus fl. Prismen Ä/PÄ | 204—206/16; 205—207/17; Fp. 67—68° | — | — | $C_{13}H_{18}O_3$ | ber. C 70,24; H 8,16 gef. C 70,12; H 8,24 |

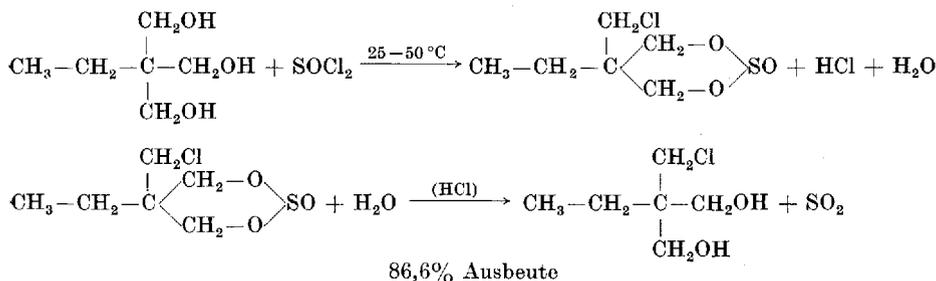
⁷⁴⁾ K. D. LEDWICH, Z. analyt. Chem. **197**, 323 (1963).⁷⁵⁾ J. NENTWIG u. H. SCHNELL, Amer. P. 2946806 (1960).⁷⁶⁾ DBP 1053777 v. 26. 3. 1959.⁷⁷⁾ O. NEUNHOEFFER u. H. NEUNHOEFFER, Chem. Ber. **95**, 102 (1962).

Tabelle 2

| Bezeichnung $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \quad \text{CH}\cdot\text{R} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{R} = \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}$ | Äußere Merkmale | Physikalische Konstanten | | Formel | Analysen (%) |
|---|---|--------------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| | | Kp. (°C/Torr) | n_{20}^D | | |
| H | fb., stark lichtbrechende, leicht bewegl. Flüssigkeit, campherart. Geruch | 93—96/15; 86—87/11; 102—104/22 | 1,4640 n_{20}^{85} 1,4582 | $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ | ber. C 51,06; H 7,96; Cl 21,53 O 19,42 gef. C 51,16; H 8,02; Cl 21,42 O 19,14 |
| CH_3 | campherart. Geruch, leicht bewegliche Flüssigkeit | 99—100/17 | 1,4560 | $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ | ber. C 53,78; H 8,46; Cl 19,87 O 17,91 gef. C 53,42; H 8,56; Cl 19,95 O 18,29 |
| C_2H_5 | fb., stark lichtbrechend, charakter. Geruch | 112—113/17 | 1,4580 | $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClO}_2$ | ber. C 56,10; H 8,89; Cl 18,40 O 16,61 gef. C 56,30; H 8,89; Cl 18,79 O 16,75 |
| n- C_3H_7 | fb., stark lichtbrech., leicht bewegl. Flüssigkeit | 127—128/18 | 1,4585 | $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$ | ber. C 58,10; H 9,26; Cl 17,15 O 15,48 gef. C 58,03; H 9,25; Cl 17,05 O 15,81 |
| iso- C_3H_7 | fb., Flüssigkeit, fast geruchlos | 114—116/16; 117—119/18 | 1,4571 | $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$ | ber. C 58,10; H 9,26; Cl 17,15 O 15,48 gef. C 58,35; H 9,29; Cl 17,13 O 15,81 |
| C_2H_3 | fb., Flüssigkeit, charakter. Geruch | 121—122/20 110—111/14 | 1,4670 | $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ | ber. C 56,80; H 7,90; O 16,79 gef. C 56,59; H 7,97; O 16,98 |
| C_6H_5 | farbloses Öl, geruchlos | 193—194/19 186—186,5/14 | 1,5270 | $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$ | ber. C 64,82; H 7,12; Cl 14,73 O 13,29 gef. C 64,72; H 7,09; Cl 14,94 O 13,00 |

Die cyclischen Acetale (1,3-Dioxane) des 1,1,1-Tris-hydroxymethylpropan fallen alle als stark lichtbrechende, mit steigendem Molekulargewicht zähflüssiger werdende Öle von meist charakteristischem Geruch an. Ihre physikalischen Konstanten enthält Tab. 1.

1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethylpropan ließ sich aus 1,1,1-Tris-hydroxymethylpropan über den Sulfitester gewinnen. Dazu wurde das 1,1,1-Tris-hydroxymethylpropan mit dem doppelten Überschuß an Thionylchlorid umgesetzt. Der zunächst entstandene Sulfitester des 1-Chlormethylpropan wurde durch einstündiges Kochen mit 10proz. Salzsäure verseift und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.



Das erhaltene 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethylpropan wurde zu den analogen Verbindungen umgesetzt wie das 1,1,1-Tris-hydroxymethylpropan (Tab. 2).

Diese Verbindungen stellen ebenfalls farblose Flüssigkeiten von meist campher- oder esterartigem Geruch dar. Sie sind jedoch im Gegensatz zu den 1,3-Dioxanderivaten des 1,1,1-Tris-hydroxymethylpropan auch bei höheren Molekulargewichten leicht beweglich. Ihre Siedepunkte liegen etwa 20 bis 30 °C niedriger, die Brechungsindices und die Dichten dieser Verbindungen sind dagegen größer als die der Hydroxymethyl-Analogen.

Alle dargestellten cyclischen Acetale sind mit den folgenden gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar: Methanol, Äthanol, Aceton, Äther, Dioxan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Essigsäureäthylester, Cyclohexan. Mit Wasser mischen sie sich weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur. Eine Ausnahme bildet nur das 5-Hydroxymethyl-5-äthyl-dioxan-(1,3).

3. Beschreibung der Versuche

3.1. Acetalisierungsreaktion — Allgemeine Vorschrift

a) Äquimolare Mengen 1,1,1-Tris-hydroxymethylpropan bzw. 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethylpropan und Aldehyd wurden unter Zusatz von 0,01 Mol-% konzentrierter Salzsäure 2—3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das angefallene Reaktionswasser wurde

entweder abdestilliert oder abgetrennt, der Rückstand unter Wasserstrahlvakuum über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Das gewünschte cyclische Acetal fiel danach jeweils analysenrein an.

b) Äquimolare Mengen 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan bzw. 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propan und Aldehyd wurden unter Zugabe von 0,01 Mol-% konzentrierter Salzsäure und 150–200 ml Toluol so lange unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (2–3 Stunden), bis das gesamte Reaktionswasser azeotrop abdestilliert und im Wasserabscheider abgetrennt worden war.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Toluol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Die nach a) und b) gewonnenen Verbindungen unterschieden sich nicht in Ausbeute und Analysenreinheit.

3.2. 5-Hydroxymethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Nach 3.1. a) wurden 134,2 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (1 Mol) und 30 g Paraformaldehyd (1 Mol) unter Zusatz von 0,5 ml konz. Salzsäure miteinander umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 2 Stunden. Ausbeute: 122 g = 83,4% der Theorie.

3.3. 2-Methyl-5-hydroxymethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

268,4 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (2 Mol) und 88 g Paraldehyd (2 Mol) wurden nach 3.1. a) zur Reaktion gebracht (Reaktionsdauer 2½ Stunden). Die Ausbeute betrug 268 g = 83,6% d. Th. Nach 3.1. b) wurden bei dem gleichen Ansatz 271 g Ausbeute = 84,6% d. Th. erzielt.

3.4. 2-Äthyl-5-hydroxymethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

671 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (5 Mol) und 290 g Propionaldehyd (5 Mol) wurden nach 3.1. a) 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Wasser wurde abgetrennt, der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es fielen 753 g = 86,3% d. Th. farblose Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch an.

Nach 3.1. b) wurden 134 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (1 Mol) und 58 g Propionaldehyd (1 Mol) unter Zusatz von 0,5 ml konz. Salzsäure in 150 ml Toluol als Lösungsmittel miteinander umgesetzt. Die Ausbeute betrug 146 g = 83,8% d. Th.

3.5. 2-Propyl-5-hydroxymethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Zu 402,5 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (3 Mol) wurden nach 3.1. a) 216,3 g n-Butyraldehyd (3 Mol) und 1 ml konz. Salzsäure gegeben und 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der Vakuumdestillation fielen 479 g der gewünschten Verbindung als farblose, klare, fast geruchlose Flüssigkeit an. Ausbeute: 479 g = 84,8% d. Th.

3.6. 2-Isopropyl-5-hydroxymethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

402,5 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (3 Mol) und 216,3 g Isobutyraldehyd (3 Mol) wurden nach 3.1. a) miteinander umgesetzt. Die Vakuumdestillation ergab 498 g = 88,5% d. Th. einer farblosen, klaren, leicht fruchtartig riechenden Substanz vom Siedepunkt 138–140°C/18 Torr.

3.7. 2-Phenyl-5-hydroxymethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Zu 402,5 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-1,3-dioxan (3 Mol) wurden nach 3.1. a) 318,4 g frisch destillierter Benzaldehyd (3 Mol) und 1 ml konz. Salzsäure gegeben. Anschließend wurde die Mischung $3\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der Vakuumdestillation fielen 478 g = 71,6% d. Th. eines klaren, schwach gelblichen Öls vom Siedepunkt 204–206°C/16 Torr an, das bei Raumtemperatur in farblosen Prismen kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther betrug der Schmelzpunkt 66–67°C.

3.8. 2-Vinyl-5-hydroxymethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Zu 110 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (0,82 Mol) und 1,3 g p-Toluolsulfonsäure in 80 ml Toluol wurden unter starkem Rühren 56 g Acrolein (1 Mol) getropft. Die Temperatur wurde dabei bei 36°C gehalten. Anschließend wurde 5 Stunden bei 36°C gerührt, danach die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Schicht durch Waschen mit 5proz. Natriumbicarbonatlösung und Wasser neutralisiert. Nach der Vakuumdestillation fielen 112 g = 79,4% d. Th. einer farblosen, zähen Flüssigkeit vom Siedepunkt 127–132°C/12 Torr an.

3.9. 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propan

Zu 680 g 1,1,1-Tris-hydroxymethyl-propan (5 Mol) wurden unter starkem Rühren innerhalb von 1–2 Stunden 1190 g Thionylchlorid (10 Mol) getropft. Die Temperatur wurde dabei allmählich von 25 auf 90°C gesteigert. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur belassen und anschließend der entstandene Sulfitester unter Wasserstrahlvakuum destilliert (Siedepunkt 122–126°C/12 Torr). Ausbeuten an Sulfitester: 595–610 g = 60–61,5% d. Th.

Danach wurde der Sulfitester mit der doppelten Gewichtsmenge 10proz. Salzsäure eine Stunde am Rückfluß erhitzt, die Salzsäure im Vakuum abdestilliert und anschließend der Rückstand unter Wasserstrahlvakuum destilliert. Beim Siedepunkt 152–154°C/18 Torr (146–150°C/15 Torr; 158–163°C/23 Torr) fielen 390–405 g = 85,3–86,6% d. Th. einer farblosen Flüssigkeit an, die bei Raumtemperatur sofort erstarrte und aus Äther/Petroläther umkristallisiert weiße glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 64–64,5°C ergab.

$C_6H_{13}ClO_2$ (152,63) ber.: C 47,22; H 8,58; O 20,96; Cl 23,23;
Analyse gef.: C 47,25; H 8,68; O 21,11; Cl 23,37.

3.10. 5-Chlormethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

610,4 g 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propan (4 Mol) und 120 g Paraformaldehyd (4 Mol) wurden nach 3.1. a) 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bei der Vakuumdestillation fielen 546 g = 83,2% d. Th. der gewünschten Verbindung als farblose, klare, leichtbewegliche, campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 93–96°C/15 Torr (86–87/11; 96–98/18; 102–104/22; 105–108/28) an.

3.1. 2-Methyl-5-chlormethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

153 g 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propan (1 Mol) wurden nach 3.1. a) mit 44 g Paraldehyd umgesetzt. Die Vakuumdestillation ergab 162 g = 90,7% d. Th. einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit. Kp. = 99–100/17 Torr.

Nach 3.1. b) wurden nach dem gleichen Ansatz bei einer Reaktionszeit von 2 Stunden 40 Minuten 161 g = 90,3% d. Th. der gewünschten Verbindung erhalten.

3.12. 2-Äthyl-5-chlormethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Nach 3.1. a) wurden 152 g 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propan (1 Mol) mit 58 g Propionaldehyd (1 Mol) umgesetzt. Nach der Vakuumdestillation fielen 165 g = 85,7% d. Th. der gewünschten Verbindung als farblose, klare Flüssigkeit vom Siedepunkt 112–113 °C/17 Torr (114–116 °C/21 Torr) an.

Nach 3.1. b) konnten bei einem 1-Molansatz 168 g = 87,5% d. Th. Ausbeute erreicht werden.

3.13. 2-Propyl-5-chlormethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Ein 1-Molansatz nach 3.1. a) ergab 172,5 g = 83,2% d. Th. einer leichtbeweglichen Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Siedepunkt: 127–128 °C/18 Torr (132–134 °C/23 Torr).

3.14. 2-Isopropyl-5-chlormethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Ein 1-Molansatz nach 3.1. a) ergab 176 g = 84,9% d. Th. der gewünschten Verbindung als farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Siedepunkt: 114–116 °C/16 Torr (117–119 °C/18 Torr).

Nach 3.1. b) betrug die Ausbeute 178,5 g = 86,2% d. Th.

3.15. 2-Phenyl-5-chlormethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

305,2 g 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propan (2 Mol) und 212,2 g Benzaldehyd (2 Mol) wurden nach 3.1. a) miteinander zur Reaktion gebracht. Bei der Vakuumdestillation fielen 354 g = 74,4% d. Th. farbloses, geruchloses Öl an.

Siedepunkt: 193–194 °C/19 Torr (190 °C/16 Torr), 186–186,5 °C/14 Torr).

3.16. 2-Vinyl-5-chlormethyl-5-äthyl-1,3-dioxan

Nach 3.8. wurden 125 g 1-Chlormethyl-1,1-bis-hydroxymethyl-propan (0,82 Mol) und 56 g Acrolein (1 Mol) in 80 ml Toluol mit 1,3 g p-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Die Ausbeute betrug nach der Vakuumdestillation 114,5 g = 73,2% d. Th. einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit vom Siedepunkt 115–116 °C/16 Torr (109 °C/14 Torr), die aromatischen Geruch besitzt.

Leuna, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1966.