

Über cyclische Polyäther, 1. Mitt.:

Zur Herstellung von Monoalkyl-1,4-dioxanen

Von

A. Jovtscheff, H. Reinheckel, L. Stoilov und K. Haage

Aus dem Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia 13, und dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. August 1967)

Ausgehend von α -Olefinen und Äthylenglykol gelangt man in 2 Schritten zu den entsprechenden Monoalkyl-1,4-dioxanen. In der ersten Stufe werden durch Reaktion der Ausgangsstoffe mit N-Bromsuccinimid Brom-hydroxyäthoxy-alkane gewonnen, die in der zweiten Stufe durch Natrium in absol. Xylol zu Alkyl-1,4-dioxanen cyclisiert werden.

1-olefins and ethylene glycol react with N-bromo succinimide to give bromohydroxy-ethoxyalkanes, which on treatment with sodium in anhydr. xylene cyclize to alkyl-1,4-dioxanes.

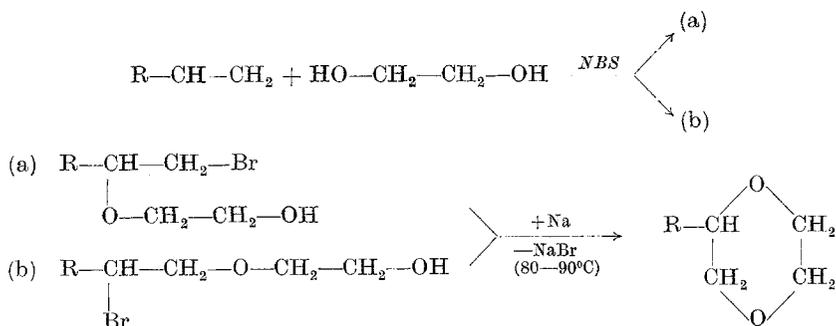
Die gekoppelte Anlagerung von Bromkation aus N-Bromsuccinimid (NBS) und Hydroxyalkoxy-anion aus Diolen an endständige Olefine gestattet Brom-hydroxyalkoxy-alkane zu gewinnen¹.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir, wie man aus diesen Verbindungen durch eine Cyclisierung mittels Natrium Monoalkyl-1,4-dioxane darstellen kann.

Bei der ersten Stufe dieser Reaktionsfolge nehmen wir an¹, daß in Analogie zu Brom-methoxy- oder Brom-acetoxy-alkanen ein Gemisch von 1-Brom-2-(2'-hydroxyäthoxy)- und 2-Brom-1-(2'-hydroxyäthoxy)-alkan vorliegt; bei der Cyclisierung dieses Gemisches durch Einwirkung

¹ A. Jovtscheff, H. Reinheckel, K. Haage und R. Pomakowa, Mh. Chem. 97, 1620 (1966).

metallischen Natriums und anschließende NaBr-Abspaltung entfällt die Stellungsisomerie, so daß einheitliche Monoalkyl-1,4-dioxane resultieren. Aus den verwendeten Olefinen, Hexen-(1), Octen-(1), Decen-(1) und Dodecen-(1), werden somit *n*-Butyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Octyl- und *n*-Decyl-1,4-dioxan gebildet.



Wir führten die Brom-hydroxyalkoxylierung der endständigen Olefine nach Variante C unserer früheren Arbeit¹ oder mit überschüssigem *NBS* bei 50° C durch. Die Ausbeuten an Rohprodukt liegen zwischen 89 und 95% d. Th., die der fraktionierten Produkte zwischen 47 und 63% d. Th.

Als konkurrierende und unerwünschte Nebenreaktionen können HBr-Eliminierung zu einer Doppelbindung (durch Basen) oder Austausch des Broms gegen die Hydroxylgruppe (durch nucleophile Substitution) eintreten. Wir benutzten deshalb als Cyclisierungsmittel Natrium in absol. Xylol und erhitzen das Reaktionsgemisch im Laufe von 2 bis 3 Stdn. auf 80—90° C. Die Ausbeute an fraktioniertem Alkyldioxan lag bei 45—50% d. Th. Die Alkyldioxane wurden durch Brechungsindex, Schmp., Elementaranalyse und IR-Spektrum (Abb. 1) identifiziert. Im Spektrum sind keine Banden, die auf eine Hydroxylgruppe oder eine Doppelbindung hinweisen, erkennbar; die hergestellten Dioxane sind demnach von Nebenprodukten frei.

Die Brom-hydroxyalkoxylierung von α -Olefinen durch *NBS* und Äthylenglykol zu den entsprechenden Brom-hydroxyäthoxy-alkanen und deren Cyclisierung durch Natrium in absol. Xylol sind also die beiden Stufen einer brauchbaren Methode zur Herstellung von Monoalkyl-1,4-dioxanen.

Versuche zur Anwendung dieser Methode auf die Herstellung von Polyäthern unter Verwendung anderer Ausgangsverbindungen sind im Gange.

Wir danken Frau Dipl.-Ing. *E. Chooparova* und Herrn Dr. *F. Falk* für die unter ihrer Leitung angefertigten Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Für die Ansätze wurden folgende Substanzen verwendet: N-Bromsuccinimid, aus Wasser umkristallisiert; Hexen-(1), mindestens 95% endständig (IR-spektroskop.); $n_D^{20} = 1,3890$ $(1,3881)^2$, Octen-(1), 97% endständig (IR-spektroskop.); $n_D^{20} = 1,4090$ $(1,4091)^3$, Decen-(1), mindestens 95%ig (gaschromatogr.); $n_D^{20} = 1,4221$ $(1,4213)^2$, Dodecen-(1), 96% endständig (IR-spektroskop.); $n_D^{20} = 1,4300$ $(1,4301)^2$, Äthylenglykol; $n_D^{20} = 1,4310$ $(1,43178)^4$.

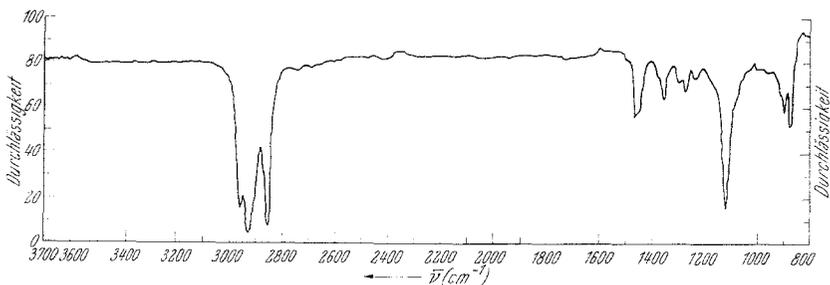


Abb. 1. IR-Spektrum von *n*-Decyl-1,4-dioxan; 0,5% in CCl_4
(IR-Spektrograph UR-10, VEB Carl Zeiss, Jena)

Beispiel für die Herstellung von Brom-hydroxyäthoxy-alkanen

Ein Gemisch von 23,4 g (0,13 Mol) *NBS*, 11,2 g (0,10 Mol) Octen-(1) und 72 g (1,2 Mol) Äthylenglykol wird bei 50° C 1 Stde. gerührt. Im Überschuß vorhandenes *NBS* wird durch Schütteln mit einer Lösung von 6 g *KJ* und 10 ml Essigsäure in 1 l Wasser und Entfernen des freigesetzten Jods durch Thiosulfatlösung zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert.

Ausb.: Rohprodukt 24,0 g (95% d. Th.) mit $n_D^{20} = 1,4681$; fraktioniertes Produkt 15,2 g (60% d. Th.) 1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-octan mit $n_D^{20} = 1,4715$. Weitere Produkte sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel für die Herstellung von Monoalkyl-1,4-dioxan

In 200 ml absol. Xylol werden 11,5 g (0,5 gAt) Na unter kräftigem Rühren bei etwa 110° C gepulvert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 23,3 g (0,1 Mol) Brom-hydroxyäthoxyoctan in 100 ml absol. Xylol im Laufe von 2 Stdn. unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann auf etwa 80° C erhitzt, 3 Stdn. gerührt und mit 50 ml Methanol versetzt. Die Xylol-Schicht wird mit gesätt. NaCl -Lösung (1 l) gewaschen, das Xylol abdestilliert.

² J. P. Wibaut und H. Geldorf, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 126 (1946).

³ R. T. Lagemann, D. R. McMillan und M. Woolsey, J. Chem. Physics **16**, 247 (1948).

⁴ I. Heilbron und H. M. Bunbury, Dict. Org. Compounds (russ.) Moskau 1949, S. 31.

Die NaCl-Lösung wird mit der Methanolschicht vereint und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Phase wird gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und zum Produkt aus der Xylol-Schicht gegeben. Fraktionierung des Reaktionsproduktes ergibt 8,6 g (50% d. Th.) *n*-Hexyl-1,4-dioxan mit $n_{\text{D}}^{20} = 1,4405$ und Sdp.₅ 89—92°.

Weitere Produkte sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 1. Brom-hydroxyäthoxy-alkane

	Brom-hydroxyäthoxy-			
	-hexan	-octan	-decan	-dodecan
Ausb., % d. Th. (Lit.)	62	60 (61—62) ¹	63 (54—68) ¹	47 (44) ¹
Sdp. [°C/Torr] (Lit.)	138/12	132—135/4 (129—130/3,5) ¹	145—148/4 (141—143/3) ¹	166—168/3 (165—168/3) ¹
Brechungsindex				
n_{D}^{20} (Lit.)	1,4728	1,4715 (1,4712) ¹	1,4720 (1,4719) ¹	1,4722 (1,4721) ¹

Tabelle 2. Alkyl-1,4-dioxane

	<i>n</i> -Butyl-	<i>n</i> -Hexyl-	<i>n</i> -Octyl-	<i>n</i> -Decyl-
Ausb., % d. Th.	35	50	45 (27) ⁵ , (22) ⁶	46
Schmp. [°C]	—	—	36—38* (37—38) ⁵ , (38) ⁶	42—43**
Sdp. [°C/Torr]	90—93/10	89—92/5 (105/16) ⁷	98—101/4	116—118/3
n_{D}^{20}	1,4418	1,4405 (1,4402) ⁷	—	—
Bruttoformel	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ***	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ***	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ***	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ ***

* Aus Petroläther (1 g/2 ml).

** Aus Äthanol (1 g/2 ml).

*** Die Analyse (C, H) ergab Werte, welche mit den ber. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

⁵ D. Elad und R. D. Jaussefeyen, J. Org. Chem. **29**, 2031 (1964).

⁶ T. J. Wallace, R. J. Gritter und H. G. Walsh, Nature **198**, 284 (1963).

⁷ H. Norman und B. Castro, C. r. hebdom. Sé. Acad. Sci. **259** [4], 830 (1964).