

Über cyclische Polyäther, 2. Mitt.:

Vereinfachte Herstellung von Monoalkyl-1,4-dioxanen (Kurze Mitteilung)

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 Fettechemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 21. September 1970)

Monoalkyl-1,4-dioxane lassen sich in einem Eintopfverfahren direkt durch Einwirkung von Kaliumhydroxid auf das Reaktionsprodukt von α -Olefinen, N-Bromsuccinimid und Äthylenglykol herstellen.

Cyclic Polyethers, II: One Step Synthesis of Monoalkyl-1,4-dioxanes (Short Communication)

Mono-alkyl-1,4-dioxanes can be prepared in an one step synthesis by reaction of potassium hydroxide with the reaction product of 1-olefines, N-bromo succinimide, and ethylene glycol.

Aus α -Olefinen und Äthylenglykol kann man in zwei Stufen nach einem früher beschriebenen Verfahren Monoalkyl-1,4-dioxane gewinnen¹. In der ersten Stufe werden durch Reaktion der Ausgangsstoffe mit N-Bromsuccinimid (*NBS*) die dem Olefin entsprechenden Brom-hydroxyäthoxy-alkane als Gemisch zweier Stellungsisomere gewonnen, die in einem zweiten, getrennt durchgeführten Reaktionsschritt durch Natrium in Xylol zu monoalkylsubstituierten 1,4-Dioxanen cyclisiert werden können.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Darstellung von Monoalkyl-1,4-dioxanen auf prinzipiell gleichem Wege; wir vermeiden jedoch die Isolierung der isomeren Brom-hydroxyäthoxy-alkane, indem wir nach dem 1. Reaktionsschritt festes Kaliumhydroxid als Cyclisierungsmittel direkt zum Reaktionsgemisch hinzugeben. Das Äthylenglykol fungiert sowohl als Reaktionspartner als auch als Lösungsmittel, für *NBS* im 1. Schritt, für Kaliumhydroxid im 2. Schritt.

¹ A. Jovtscheff, H. Reinheckel, L. Stoilov und K. Haage, Mh. Chem. **99**, 545 (1968).

Die zunächst notwendige Dreikomponentenreaktion von α -Olefin, *NBS* und Äthylenglykol wird zweckmäßigerweise bei etwa 50° C mit einem geringen Olefinüberschuß durchgeführt; nicht umgesetztes Olefin läßt sich ja nach Abschluß der gesamten Reaktion leicht entfernen, während überschüssiges *NBS* bei Verseifung zu Nebenreaktionen führen würde. Nach Zugabe von festem Kaliumhydroxid wird auf 150° C erhitzt, bis das destillierbare Produkt bromfrei (*Beilsteinprobe*) ist. Tiefere Reaktionstemperaturen verschlechtern die Ausbeute durch unvollständig ablaufende Cyclisierung, höhere durch Nebenreaktionen.

Durch fraktionierte Destillation bzw. Kristallisation erhält man die entsprechenden Monoalkyl-1,4-dioxane in einer Reinausbeute von etwa 40 bis 60%. Die Methode ließ sich erfolgreich bei α -Olefinen C₆ bis C₁₄ anwenden. Gaschromatographische Analysen der Rohprodukte ergaben einen Gehalt an Monoalkyl-1,4-dioxan von 82 bis 88% neben weiteren, nicht identifizierten Substanzen. Struktur und Reinheit der Alkyldioxane wurden durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt, Brechungsindex, IR- und NMR-Spektrum gesichert. Die IR-Spektren der Monoalkyl-1,4-dioxane weisen wie die früher gewonnener Produkte¹ bei 1100 cm⁻¹ eine aufgespaltene charakteristische Ätherbande auf. Die NMR-Spektren beweisen ergänzend die Struktur als monosubstituierte Alkyldioxane: Ein deformiertes Triplett mit einem δ -Wert von 0,88 ppm zeigt die drei Protonen einer einem CH₂ benachbarten Methylgruppe, ein teilweise zum Multiplett ausgeartetes Singulett bei 1,25 ppm die entsprechende Anzahl von Protonen der Methylengruppen des Alkylrestes. Ein Multiplett zwischen $\delta = 3,0$ und 3,8 ppm gibt die 7 Protonen des Dioxanringes an.

Im Vergleich zu der früher von uns beschriebenen zweistufigen Methode zur Herstellung von Monoalkyl-1,4-dioxanen¹ dürfte dieses Eintopfverfahren in den meisten Fällen zweckmäßiger sein, da es mit keinen Ausbeuteverlusten verbunden ist und keine nennenswerten Isomerisierungen auftreten.

Wir danken Herrn Dr. *S. L. Spassov* vom Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften in Sofia und Herrn Dr. *E. Gründemann* vom Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für die Aufnahme und Auswertung von NMR-Spektren. Für die unter ihrer Leitung angefertigten Elementaranalysen bzw. gaschromatographischen Untersuchungen danken wir Frau Dipl.-Ing. *E. Chooparova* und Herrn Dr. *F. Falk*.

Experimenteller Teil

Zu den Umsetzungen wurden folgende Substanzen verwendet: N-Bromsuccinimid, aus Wasser umkristallisiert; 1-Hexen, 95proz., (IR-spektro-

skop.), $n_D^{20} = 1,3890$ (1,3881)³; 1-Octen, 97proz., (IR-spektroskop.), $n_D^{20} = 1,4090$ (1,4091)²; 1-Decen, 95proz., (gaschromatogr.), $n_D^{20} = 1,4221$ (1,4213)³; 1-Dodecen, 96proz., (IR-spektroskop.), $n_D^{20} = 1,4300$ (1,4301)³; 1-Tetradecen, 95proz., (gaschromatogr.), $n_D^{20} = 1,4359$ (1,4367)⁴; Äthylenglykol, $n_D^{20} = 1,4310$ (1,43178)⁵.

Tabelle 1. Monoalkyl-1,4-dioxane

| | n-Butyl- | n-Hexyl- | n-Octyl- | n-Decyl- | n-Dodecyl- |
|---|---|--|--|--|--|
| Rohprodukt, Ausb. (% d. Th.) | 86 | 88 | 91 | 97 | 96 |
| Gehalt an Mono- alkyldioxan (gas- chromat., % relat.) | 82 | 82 | 84 | 88 | — |
| Reinausbeute nach Fraktionieren bzw. Kristall. (% d. Th.) | 41 | 55 | 56 | 58 | 49 |
| Bruttoformel | C ₈ H ₁₆ O ₂ * | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ * | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ * | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ * | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ * |
| Schmp., °C | — | — | 37—38** (36—38) ¹ | 42—43*** (42—43) ¹ | 52 † |
| Sdp., °C/Torr | 90/10 | 82—85/4 | 92—96/3 | 110—115/2 | — |
| n_D^{20} | 1,4415 (1,4418) ¹ | 1,4404 (1,4405) ¹ | — | — | — |

* Die Elementaranalyse (C, H) ergab Werte, die mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmten.

** Aus Pentan (1 g/2 ml) umkrist.

*** Aus Methanol (1 g/2 ml) umkrist.

† Aus 85proz. wäbr. Methanol umkrist.

Herstellung von Monoalkyl-1,4-dioxanen

Unter intensivem Rühren läßt man bei 50° C ein Gemisch von 0,1 Mol (18 g) N-Bromsuccinimid, 0,11 Mol α -Olefin und 1 Mol (62 g) Äthylenglykol 1 Stde. reagieren. Anschließend werden 0,6 Mol (34 g) KOH hinzugegeben, das Reaktionsgut auf etwa 150° C erhitzt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Danach wird das Gemisch in 1 l Wasser aufgenommen und mit 10proz. HCl gegen Kongorot neutralisiert. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther extrahiert, die äther. Phase mit 1 l gesätt. NaCl-Lösung gewaschen

² R. T. Lagemann, D. R. McMillan und M. Woolsey, J. Chem. Physics **16**, 247 (1948).

³ J. P. Wibaut und H. Geldorf, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 126 (1946).

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

⁵ G. H. Jeffery und A. J. Vogel, J. chem. Soc. (London) **1948**, 668.

und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers verbleibt ein Rohprodukt, das gaschromatographisch analysiert [Varian Aerograph, Cu-Säule: $20'' \cdot 3/8''$, DEGS (30%), Chromosorb W, $160\text{---}205^\circ\text{C}$, $40\text{ ml N}_2/\text{Min}$. Trägergas; Detektion: FID $10^{-9}/128$] und anschließend durch Destillation oder Kristallisation gereinigt werden kann.