

DIE SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN EINIGER AZETALE DER CHLORHYDROXYALDEHYDE

ÜBER DIE PRODUKTE DER ANLAGERUNG VON HOCl AN UNGESÄTTIGTE AZETALE

Z. JEDLIŃSKI und J. MAJNUSZ

Institut für Polymere der Technischen Hochschule, Gliwice
Anstalt für makromolekulare Chemie des Ministeriums für Hochschulwesen u. der
polnischen Akademie der Wissenschaften, Gliwice

(Received in Germany 31 July 1968; Received in the UK for publication 13 August 1968)

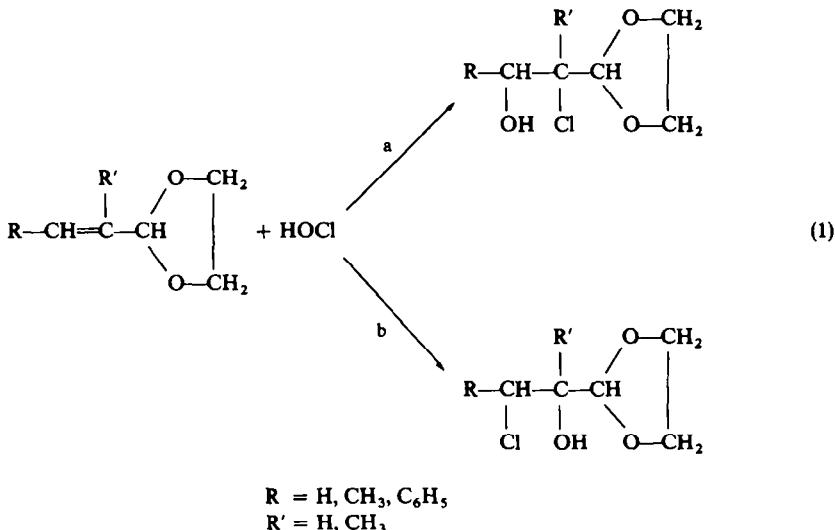
Zusammenfassung—Es werden die Eigenschaften einer Reihe von Chlorhydroxyaldehyd-äthyl und -äthylenazetalen beschrieben. Erörtert wird auch der Mechanismus ihrer Synthese aus geeigneten Azetalen und HOCl.

Abstract—The properties of a number of chlorhydroxy-ethyl and ethylene acetals have been described and the mechanism of their synthesis from the appropriate unsaturated acetals and HOCl has been discussed.

BISHER sind nur wenige Azetale der Chlorhydroxyaldehyde bekannt gewesen. So haben Wohl und Schweitzer¹ aus dem Akroleindiäthylazetal durch Addition von HOCl das 2-Chlor-3-hydroxypropanaldiäthylazetal gewonnen. Ebenso haben Kögl, Veldstra und Van der Laan² infolge der Reaktion von Krotonaldehyddimethylazetal mit HOCl ein 2-Chlor-3-hydroxybutanaldimethylazetal erhalten. Waldmann und Prey³ haben ein zyklisches Azetal beschrieben und zwar das 2-[1-Chlor-2-hydroxyäthyl]-1,3-dioxolan, welches während der Reaktion von 2-Chlor-3-hydroxypropanal und Äthylenglykol in Anwesenheit von 2-Naphthalinsulfosäure als Katalysator, entsteht.

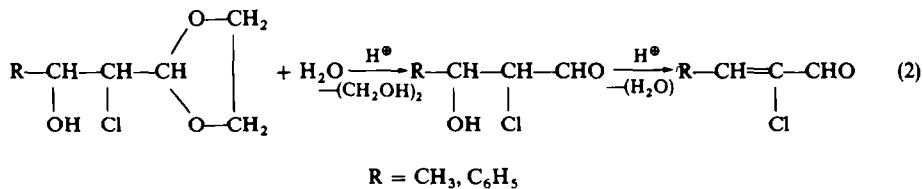
Im Verlauf unserer Untersuchungen der kationischen Polymerisation von Aldehyden und Azetalen hat es sich nötig erwiesen, einige neue Chlorhydroxyaldehyd-äthyl und -äthylenazetale zu erhalten. Als Modellsubstanzen wurden zu den Untersuchungen des Reaktionsmechanismus ungesättigte Äthylenglykolazetale verwendet.

Unter Einwirkung von Hypochlorigsäure auf diese Azetale sind entsprechende in Stellung 2,substituierte 1,3-Dioxolane-Derivate der Chlorhydroxyaldehyden erhalten worden, die aus Methakrolein, Krotonaldehyd oder Zimtaldehyd herstammen. Eine solche Reaktion kann in zweifacher Richtung verlaufen, wie aus der folgenden Reaktionsgleichung zu ersehen ist:



Anhand einer sauren Hydrolyse ist es möglich die Richtung des Reaktionsverlaufes der HOCl-Anlagerung eindeutig zu bestimmen. Die saure Hydrolyse von Azetalen die beim α -Kohlenstoffatom am Dioxolanring ein Wasserstoffatom besitzen ergibt entsprechende ungesättigte α -Chloraldehyde.

Im Anfangsstadium der Hydrolyse bilden sich wahrscheinlich entsprechende 2-Chlor-3-hydroxyaldehyde, die ähnlich wie Aldole, in einem sauren Medium ein Wassermolekül abspalten, wobei ein ungesättigter Aldehyd entsteht:



Der auf diese Weise (z.B.) entstehende 2-Chlorzimtaldehyd wird infolge von Oxidation mit Silberoxyd in 2-Chlorzimtsäure mit quantitativer Ausbeute umgebildet.

Bei Azetalen, in denen am α -Kohlenstoffatom beim Dioxolanring kein Wasserstoffatom vorhanden war, wie z.B. im Falle von 2-[Chlorhydroxyisopropenyl]-1,3-dioxolan, nimmt die Hydrolyse einen anderen Verlauf. Es entsteht dabei kein ungesättigter Aldehyd, sondern ein leicht dimerisierender Chlorhydroxyaldehyd. Es war recht schwierig, und zwar wegen der vorhandenen Dimerisation, sowohl die Richtung der HOCl-Anlagerung, wie auch die Lage des Chloratoms und der Hydroxylgruppe in diesem Aldehyd zu ermitteln.

Deshalb haben wir uns bemüht, die Art der Hydroxylgruppe in einem nicht hydrolysiertem Chlorhydroxyazetal zu bestimmen, die sowohl primär (Schema 1a) wie auch tertiär (Schema 1b) sein konnte. Um den Typus der Hydroxylgruppe ermitteln zu

können, bedienten wir uns der Methode von Sabetay,⁴ bei welcher die Hydroxylgruppe trityliert wird. Nach dieser Methode weisen primäre Alkohole einen Trityliergrad auf, der 80% überschreitet, während tertiäre Alkohole nur zu 1-5% trityliert werden. Im Verlauf der Reaktion von 2-[Chlorhydroxyisopropenyl]-1,3-dioxolan mit Tritylchlorid erreichten wir einen Reaktionsgrad von 6.5%; dies weist darauf hin, dass die in der Seitenkette des genannten Dioxolans stehende Hydroxylgruppe tertiär ist und am α -Kohlenstoffatom dieser Kette liegt. Das heisst also, dass die Anlagerung von HOCl laut Reaktionsschema 1b verläuft. In dieser Überzeugung bestärkten uns auch die Ergebnisse der infraroten und kernmagnetrezonanzspektroskopischen Untersuchungen. Hierbei haben wir auf den Erfahrungen von King und Chapman⁵ gefusst, welche den Typus der Alkohole anhand von NMR-Spektren des in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelösten Alkohols bestimmen. Der Austausch des Hydroxylprotons wird in diesem Lösungsmittel so verlangsamt, dass man eine Spinkopplung mit den benachbarten Alkylprotonen findet.

Das Hydroxylsignal tritt dann als Triplet, Dublett bzw. Singulett in primären, sekundären oder tertiären Alkoholen auf, beträchtlich in Richtung des tiefen Feldes, wodurch es leichter zu identifizieren ist.

Im NMR-Spektrum einer 2-[Chlorhydroxyisopropenyl]-1,3-dioxolan-DMSO Lösung, trat das Signal der Hydroxylprotonen als Singulett auf, wobei es sich infolge der Konzentrations- und Temperatursteigerung in Richtung des tiefen Feldes versetzte.

Gab man einige Tropfen Deuteriumdioxyd hinzu, so erfolgte dank des Austausches des hydroxylen Wasserstoffatoms gegen ein Deuteriumatom eine starke Verminderung des Signals der OH-Gruppe (Abb 1c), wodurch die Lokalisierung dieses Signals erleichtert wurde. Ein Hydroxylgruppensignal in Form eines Singulett (Abb 1a und 1b) bestätigt die Ergebnisse des Tritylierens, was wiederum darauf hinweist, dass die OH-Gruppe eine tertiäre Gruppe ist.

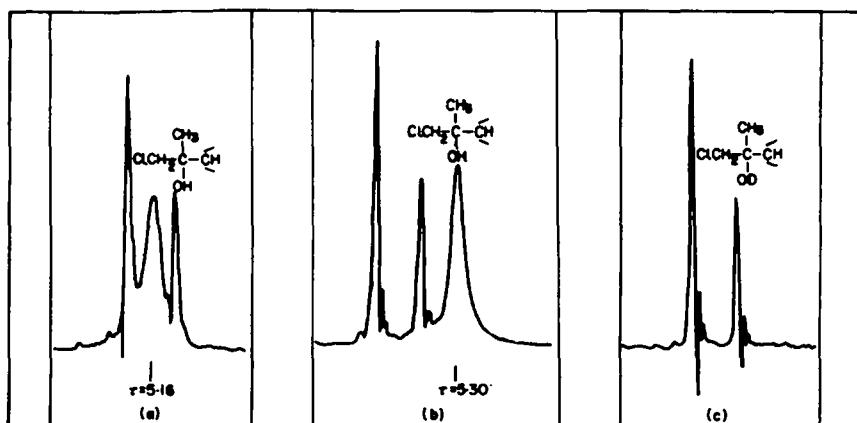


ABB. 1 NMR-Spektren des 2-[2-Chlor-1-hydroxyisopropyl]-1,3-dioxolans.

- (a) 5 Mol% in DMSO mit TMS als interner Standart.
- (b) 60 Mol% in DMSO mit TMS als interner Standart.
- (c) 5 Mol% in DMSO mit D_2O und TMS als interner Standart.

Während der Untersuchungen des IR-Spektrums des erörterten Dioxolans interessierte uns hauptsächlich der Bereich $1000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Wir haben dabei festgestellt, dass im Bereich von $1260\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$, welcher für Deformationsschwingungen der sekundären Hydroxylgruppe bezeichnend ist, überhaupt keine Absorptionsbänder auftreten. Zu gleicher Zeit tritt bei einer Frequenz von 1170 cm^{-1} eine Bande auf die wohl durch Deformationsschwingungen einer tertiären OH-Gruppe hervorgerufen wird, während die bei 1384 cm^{-1} auftretende Bande breit ist und vielleicht infolge einer Aufeinandersetzung der Deformationsbande der tertiären OH-Gruppe und C—H Valenzbande vorkommt.

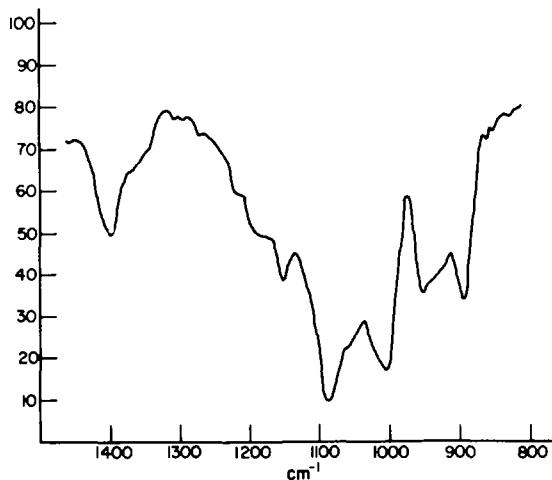
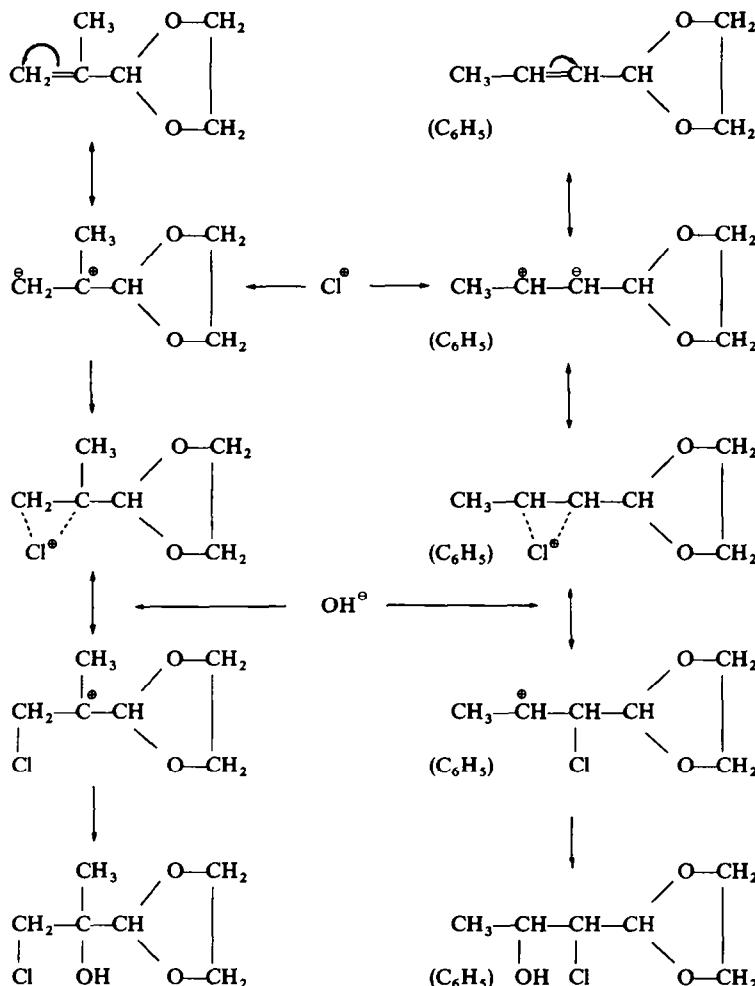


ABB. 2 IR-Spektrum des 2-[2-Chlor-1-hydroxyisopropyl]-1,3-dioxolans.

Die hier angeführte Auslegung des IR-Spektrums bestätigt die schon erörterten Ergebnisse chemischer Untersuchungen, wie auch NMR-Untersuchungen.

Die verschiedene Richtung der Anlagerung von HOCl an eine doppelte Bindung in den erwähnten Azetalen weist darauf hin, dass die bei ungesättigten Kohlenstoffatomen anwesenden Substitute einen wesentlichen induktiven Einfluss ausüben. Das infolge des induktiven Einflusses an der doppelten Bindung liegenden Substituenten, polarisiertes Molekül, wird vom elektrophilwirkenden positiven Chlor-Ion angegriffen. Diesem Angriff ist das Kohlenstoffatom mit der stärksten Elektronendichte unterworfen. Es entsteht ein Übergangssion, welches wahrscheinlich eine Resonanzhybride des Karbenium-Ions und Chloronium-Ions ist. Dieses Übergang-Ion reagiert dann mit der nukleophilen Hydroxylgruppe und bildet ein entsprechendes Chlorhydrin:



Die neuerhaltenen Azetale sind beständige ölartige Substanzen die sich im Vakuum destillieren lassen. Ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

TABELLE 1. EIGENSCHAFTEN DER SYNTHESIERTEN CHLORHYDROXYAZETALE

Substanz	K_p 0/mm Hg	n_D^{20}
2-Chlor-3-hydroxybutanal diethyl acetal (VI)	66–68/0.5	1.4438
3-Chlor-2-hydroxyisobutanal diethyl acetal (VII)	58–60/0.4	1.4392
2-[1-Chlor-2-hydroxypropyl]-1,3-dioxolan (VIII)	80–81/1.0	1.4755
2-[2-Chlor-1-hydroxyisopropyl]-1,3-dioxolan (IX)	111–114/9.0	1.4762
2-[1-Chlor-2-phenyl-2-hydroxyethyl]-1,3-dioxolan (X)	147–150/1.5	1.5530

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden krioskopisch in Benzol durchgeführt. IR-Spektren wurden als Film mit UR-20 von VEB "Carl Zeiss" Jena (NaCl-Prisma) aufgenommen, die 60 mHz NMR-Spektren wurden an einem JNM-C-60H JEOL-Gerät in DMSO mit Tetramethylsilan als internem Standart aufgenommen.

Synthese ungesättigter Azetale. Krotonaldehyddiäthylazetal (I) Sdp = 146–147°; $n_D^{20} = 1.4039$ und Methakroleindiäthylazetal (II) Sdp = 139–140.5°; $n_D^{20} = 1.4034$ wurden aus entsprechenden ungesättigten Aldehyden und Orthoameisensäureäthylester gewonnen.⁶ Zykliche Azetale, Derivate von 1,3-Dioxolan, erhielten wir aus ungesättigten Aldehyden und Äthylenglykol in Anwesenheit von *p*-Toluensulfinsäure und Benzol, welches als azeotropisches Agens wirkt.⁷ Die gewonnenen Azetale besaßen folgende Eigenschaften: 2-[1-Propenyl]-1,3-dioxolan (III), $K_p/40 = 68-70^\circ$; $n_D^{20} = 1.4446$. 2-Isopropenyl-1,3-dioxolan (IV), $K_p/70 = 67-68^\circ$; $n_D^{20} = 1.4370$. 2-[2-Phenyläthenyl]-1,3-dioxolan (V), Schp. = 32°.

Synthese der Chlorhydroxyacetale. In die durch intensives Mischen mittels eines schnell rotierenden Rührwerks gebildete Emulsion, aus gleichen Mengen ungesättigten Azetals und Wassers, wurde tropfenweise eine äquimolare Menge wässriger etwa 10% HOCl-Lösung beigefügt. Die HOCl-Lösung ist aus einer Chlorlösung in CCl₄ und gelben HgO erhalten worden.⁸ Die Reaktionstemperatur betrug –2 bis 0°. Nach dem Eintröpfeln der HOCl, wurde das Mischen noch etwa 15 Minuten fortgesetzt, worauf der eventuelle Überschuss an HOCl unter Zugabe von Na₂SO₃ zerlegt wurde. Nach der Reaktion wurde der Mischung K₂CO₃ zugefügt, bis die Lösung alkalisch war; daraufhin wurde sie mit Äthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde mit MgSO₄-Anhydrid getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen. Im Falle von 2-[2-Phenyläthenyl]-1,3-dioxolan, welches eine feste Substanz bildet, wurde dessen 50% CCl₄-Lösung mit Wasser emulgiert. Das Reaktionsprodukt wurde in diesem Falle mit CCl₄ extrahiert, und nach Abtreibung des CCl₄ der Rückstand destilliert.

2-Chlor-3-hydroxybutanaldiäthylazetal (VI). 71 g (I) und 26.5 g HOCl ergaben 45.8 g (47% d.Th.) öliger Flüssigkeit (VI) mit einem $K_{p,0.5} = 66-68^\circ$; $n_D^{20} = 1.4438$. (Molekulargewicht Ber: 196.7, Gef: 195; C₈H₁₁ClO₃ Ber: C, 48.9; H, 8.7; Cl, 18.0; Gef: C, 48.7; H, 8.3; Cl, 17.9%).

3-Chlor-2-hydroxyisobutanaldiäthylazetal (VII). 43.2 g (II) und 16 g HOCl ergaben 22.4 g (38% d.Th.) öliger Flüssigkeit (VII) mit einem $K_{p,0.4} = 58-60^\circ$; $n_D^{20} = 1.4392$. (Molekulargewicht Ber: 196.7, Gef: 198; C₈H₁₁ClO₃ Ber: C, 48.9; H, 8.7; Cl, 18.0; Gef: C, 49.7; H, 8.8; Cl, 17.1%).

2-[1-Chlor-2-hydroxypropyl]-1,3-dioxolan (VIII). 75.2 g (III) und 35.5 g HOCl ergaben 63.5 g (58% d.Th.) öliger Flüssigkeit (VIII) mit einem $K_{p,1} = 80-81^\circ$; $n_D^{20} = 1.4755$. (Molekulargewicht Ber: 166.7; Gef: 168; C₈H₁₁ClO₃ Ber: C, 43.3; H, 6.7; Cl, 21.3; Gef: C, 43.0; H, 6.2; Cl, 21.8%).

2-[2-Chlor-1-hydroxyisopropyl]-1,3-dioxolan (IX). 75.2 g (IV) und 35.5 g HOCl ergaben 59.1 g (54% d.Th.) öliger Flüssigkeit (IX) mit einem $K_{p,9} = 111-114^\circ$; $n_D^{20} = 1.4762$. (Molekulargewicht Ber: 166.7; Gef: 165; C₈H₁₁ClO₃ Ber: C, 43.3; H, 6.7; Cl, 21.3; Gef: C, 42.9; H, 6.7; Cl, 21.0%).

2-[1-Chlor-2-phenyl-2-hydroxyäthyl]-1,3-dioxolan (X). 43.4 g (V) und 13.0 g HOCl ergaben 23.5 g (42% d.Th.) öliger Flüssigkeit (X) mit einem $K_{p,1.5} = 147-150^\circ$; $n_D^{20} = 1.5530$. (Molekulargewicht Ber: 228.7; Gef: 230; C₁₁H₁₃ClO₃ Ber: C, 57.7; H, 5.7; Cl, 15.5; Gef: C, 57.3; H, 5.6; Cl, 14.9%).

Hydrolyse von 1,3-Dioxolananen, Derivate der 2-Chlor-3-hydroxyaldehyden. Zu 25 g (VIII bzw. X) wurden 50 ml 1N H₂SO₄ beigemengt und dann 8 Std. unter einem Rückflusskühler gekocht. Nach Abkühlung wurde im Scheidetrichter die untere, organische Schicht von der Wasserschicht getrennt. Die Wasserschicht mit 150 ml Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit der organischen Schicht vereinigt, worauf sie mit 50 ml 5% NaHCO₃-Lösung und zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt wurden. Nach einer Trocknung mit MgSO₄ Anhydrid wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

25 g (VIII) ergaben 10.1 g (64.7% d.Th.) 2-Chlorkrotonaldehyd mit einem $K_{p,20} = 53-54^\circ$ (Lit. 9/K_{p,20} = 53–54°); $n_D^{20} = 1.4808$; 25 g (X) ergaben 9.6 g (52.8% d.Th.) 2-Chlorzimtaldehyd (XI) mit einem $K_{p,0.1} = 99-101^\circ$.

Oxydation von 2-Chlorzimtaldehyd. In 100 ml 60% Äthanol wurde 2.8 g (XI) aufgelöst, dazu 7.8 g AgNO₃ in Form einer 20% Lösung hinzugefügt und dann allmählich 2.05 g NaOH (1N Lösung) eingebracht. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zum Filtrat 41 ml 1N H₂SO₄ zugegeben. Die Lösung wurde im Vakuum eingedickt, dann mittels einer Eis-Salz Mischung abgekühlt. Man erhielt 2.8 g (91.2% d.Th.) 2-Chlorzimtsäure, die nach zweimaliger Kristallisation aus n-Heptan in Gestalt von Nadeln mit einem Schp. = 135–136° (Lit. 9 Schp. 137–138°) kristallisierte.

Tritilierung von 2-[2-Chlor-1-hydroxyisopropyl]-1,3-dioxolan. Die Tritilierung wurde im Zeisel-Apparat durchgeführt, wobei 0.18 g (IX) und 0.35 g Triphenylchlormethan in 20 ml Toluol gelöst wurden. Diese Lösung hat man 2 Std. in Siedetemperatur erhalten und mit trockenem Stickstoff durchgeblasen. Das

ausgesonderte HCl wurde in Waschfläschchen in 0,1N NaOH absorbiert. Zu gleicher Zeit wurde ein Blindversuch ohne Dioxolanzusatz durchgeführt. Der Tritiliergrad betrug 6,5%.

LITERATUR

- ¹ A. Wohl und H. Schweitzer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 94 (1907).
- ² E. Kögl und H. Veldstra, *Liebigs Ann.* **552**, 1 (1942).
- ³ E. Waldman und V. Prey, *Monatsh.* **84**, 543 (1953).
- ⁴ S. Sabetay, *C.R.p. Acad. Sci., Paris* **203**, 1164 (1936).
- ⁵ O. L. Chapman und R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1256 (1964).
- ⁶ O. Bayer, *Houben-Weyl* (Herausgegeben von E. Müller) Bd. 7/1 S. 420 Thieme Verlag, Stuttgart (1954).
- ⁷ D. I. Weisblat, B. J. Magerlein, D. R. Myers, A. R. Hanze, E. I. Fairburn und S. T. Rolfson, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5893 (1953).
- ⁸ C. H. Cady, *Inorganic Syntheses* (Herausgegeben von T. Moeller) Bd. 4; S. 156. McGraw-Hill, New York (1957).
- ⁹ *Dictionary of Organic Compounds* Bd. 2; S. 610, 612. Eyre and Spottiswoode, London (1965).