

# ÜBER DIE SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN EINIGER ISOMEREN CHLORHYDROXYALDEHYDE

Z. JEDLINSKI und J. MAJNUSZ

Institut für Polymere und Kunstarze der Technischen Hochschule, Gliwice und Anstalt für makromolekulare Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Gliwice

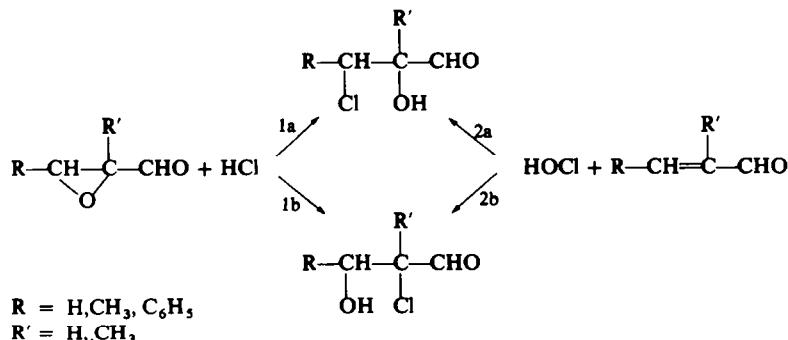
(Received in Germany 1 January 1969; Received in the UK for publication 27 January 1969)

**Zusammenfassung**—Es werden die Synthesen und Eigenschaften einer Reihe von isomeren Chlorhydroxyaldehyden beschrieben, die durch Reaktionen von Epoxyaldehyden mit Chlorwasserstoff bzw. von ungesättigten Aldehyden mit Hypochloritsäure gewonnen wurden. Es werden auch die Mechanismen dieser Synthesen, wie auch der Verlauf der Dimerisation von Chlorhydroxyaldehyden vorgeschlagen.

**Abstract**—The paper describes the synthesis and properties of some isomeric chlorhydroxyaldehydes, obtained as the result of reactions between epoxyaldehydes and hydrogen chloride, or between unsaturated aldehydes and hypochlorous acid. The mechanisms of these syntheses are also suggested, as well as the course of the dimerisation of isomeric chlorhydroxyaldehydes.

## DIE SYNTHESE VON CHLORHYDROXYALDEHYDEN

Die Eigenschaften der Chlorhydroxyaldehyde (CHA) sind bisher nur selten in der Literatur erwähnt worden. Die Synthesen dieser Verbindungen fussen auf zwei bequemen Reaktionen, mit deren Hilfe Chlorhydrine erhalten werden können, und zwar auf der Reaktion von Epoxyaldehyden mit Chlorwasserstoff (Abb. 1—Reaktion 1a und 1b) oder auf der Anlagerung von Hypochloritsäure an ungesättigte Aldehyde (Abb. 1—Reaktion 2a und 2b). In beiden diesen Reaktionen ist es möglich, dass zwei Isomere entstehen, die sich voneinander durch die verschiedene Lage der Hydroxylgruppe und des Chloratoms unterscheiden.



In Anlehnung an die erste dieser beiden Reaktionen (1) haben verschiedene Autoren,<sup>1-3</sup> die vom Glycidaldehyd und dessen  $\alpha$ -bzw.  $\beta$ -Methyl-Derivat ausgegangen sind, entsprechende CHA erhalten, wobei im Falle von Glycidaldehyd<sup>1</sup>

und dessen  $\beta$ -Methyl-Derivat<sup>3</sup> festgestellt werden konnte, dass nur ein Isomer laut Reaktion 1a (Abb. 1) entstanden war, während beim  $\alpha$ -Methylglycidaldehyd beide Isomere erhalten wurden.<sup>2</sup>

Die Synthese von CHA gemäss der zweiten Reaktion (2) ist bisher nur für das 2-Chlor-3-hydroxypropanal beschrieben worden.<sup>4,5</sup> Eine gewisse Modifikation dieser Methode bildet die Synthese von 2-Chlor-3-hydroxyaldehyden, die durch Chlorierung von ungesättigten Aldehyden in verdünnten Wasserlösungen verläuft.<sup>6-8</sup>

Searles und Mitarbeiter<sup>2</sup> haben ebenfalls eine bequeme Herstellungsart von 3-Chlor-2-hydroxy-2-methylpropanal erörtert, und zwar durch Einwirkung von Natriummethylat auf 2,3-Dichlormethakrolein in wasserfreiem Äthyläther, worauf eine saure Hydrolyse des so erhaltenen 3-Chlor-2-methoxy-2-methylpropanals vorgenommen wird.

Vor einiger Zeit haben wir die Reaktion des  $\beta$ -Methylglycidaldehyds mit Chlorwasserstoff beschrieben.<sup>3</sup> Jetzt wollen wir über die Synthesen einer Reihe von CHA berichten, und zwar in Bezug auf deren Reaktionsmechanismus.

Zu diesem Zweck wurden die entsprechenden Epoxyaldehyde aus Methakrolein, Krotonaldehyd und Tyglinaldehyd, und schliesslich aus Zimtaldehyd synthetisiert, welche in trockenem Äthermedium der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff unterworfen worden sind (Abb. 1—Reaktion 1). Auf diesem Wege haben wir mit guter Ausbeute die entsprechenden CHA erhalten, die während ihres Ausscheidens in wasserfreiem Zustand in sehr kurzer Zeit der Dimerisation verfielen. Die durchgeführte IR-Spektralanalyse der erhaltenen Produkte hat erwiesen, dass im Bereich 1710–1730  $\text{cm}^{-1}$  die Bänder der Aldehydgruppe völlig verschwunden sind, wobei gleichzeitig eine recht starke Absorption im für Äthergruppen charakteristischen Bereich zu beobachten war. Dies ist ein Beweis dafür, dass die erhaltenen CHA eine eigentümliche Neigung zur Dimerisation aufweisen, in deren Verlauf zyklische Hemiazetale gebildet werden.

Etwas unterschiedliche Eigenschaften besitzen die CHA, die durch die Reaktion ungesättigter Aldehyde mit HOCl gewonnen werden (Abb. 1—Reaktion 2). Die Synthesen sind nach Schulz und Wagner,<sup>4</sup> sowie nach Waldman und Prey<sup>5</sup> durchgeführt worden, und zwar auf ähnliche Weise wie wir es schon für Chlorhydroxyaldehydazetale beschrieben haben,<sup>17</sup> d.h. durch Einwirkung verdünnter Hypochloritsäure auf Wasseremulsionen ungesättigter Aldehyde. Durch ein kontinuierliches Extrahieren des zurückgebliebenen Reaktionsgemisches mit Äthyläther haben wir mit guter Ausbeute entsprechende CHA erhalten. Diese Produkte sind einer IR-Spektralanalyse unterworfen worden, wobei—ähnlich wie bei den in Reaktion 1 gewonnenen Produkten—nach einiger Zeit festgestellt werden konnte, dass die Bänder der Aldehydgruppe im Bereich 1710–1730  $\text{cm}^{-1}$  verschwunden sind und dass in dem für die Äthergruppen charakteristischen Bereich eine starke Absorption eingetreten ist. Die Dimerisation erfolgte in diesem Falle offensichtlich langsamer (als für die Produkte der Reaktion 1).

In beiden Fällen hat man CHA mit der gleichen Elementarzusammensetzung erhalten, deren Fähigkeit zur Dimerisation und andere Eigenschaften verschieden waren. Um die Struktur dieser zwei Arten der erhaltenen CHA bestimmen zu können, hat man sie folgenden Untersuchungen unterzogen:

(a) einer qualitativen Probe auf die Anwesenheit von  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden;<sup>12</sup>

- (b) einem zweistündigen Erhitzen bei Siedetemperatur mit 0.1 N  $H_2SO_4$ ;
- (c) manche Derivate des Methakroleins, vor allen Dingen aber das Produkt der Reaktion zwischen  $\alpha$ -Methylglycidaldehyd und  $HCl$ , wurden mit Hilfe von  $H_5JO_6$  oxidiert.

Auf diesem Wege ist man zu folgenden Ergebnissen gelangt:

- (a) In den Reaktionsprodukten der Epoxyaldehyde mit Chlorwasserstoff (Abb. 1—Reaktion 1) wurde die Anwesenheit einer  $\alpha$ -Hydroxylgruppe erwiesen, in den Reaktionsprodukten ungesättigter Aldehyde mit Hypochloritsäure (Abb. 1—Reaktion 2) dagegen, konnte die Anwesenheit einer solchen Gruppe nicht festgestellt werden.
- (b) Die CHA, die bei dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom besaßen und mit 0.1 N  $H_2SO_4$  zum Sieden gebracht wurden, ergaben im Falle der aus Reaktion 2 hervorgehenden Produkte ungesättigte  $\alpha$ -Chloraldehyde, während die aus Reaktion 1 stammenden Produkte nach dem Erhitzen mit  $H_2SO_4$  keine ungesättigten Derivate geliefert haben.
- (c) Die Oxidation der aus  $\alpha$ -Methylglycidaldehyd gemäss Reaktion 1 erhaltenen CHA mit Perjodsäure, ergibt Chlorazeton mit einer Ausbeute von 88%; dies zeugt davon, dass das Hauptprodukt dieser Reaktionen 3-Chlor-2-hydroxy-2-methylpropanal war.

Die hier angeführten Versuchsergebnisse lassen darauf schliessen, dass die Reaktion von Epoxyaldehyden mit  $HCl$  nach dem Reaktionsschema 1a verläuft und 3-Chlor-2-hydroxyaldehyde liefert, die Reaktion ungesättigter Aldehyde mit  $HOCl$  dagegen gemäss Reaktionsschema 2a vor sich geht, wobei isomere 2-Chlor-3-hydroxyaldehyde entstehen.

Die Reaktion der Epoxyaldehyde mit Chlorwasserstoff kann also als Angriff eines negativen Chlorions darstellen, wobei ein Übergangsanion entsteht, welches nach der Reaktion mit dem Chlorwasserstoffmolekül ein entsprechenden CHA und ein negatives Chlorion ergibt. Der Angriff des  $Cl^-$ -Ions ist wegen der starken Elektronenanziehung der Aldehydgruppe auf das  $\beta$ -Kohlenstoffatom gerichtet:

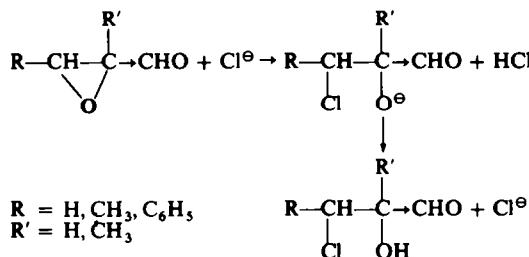


ABB. 2.

In der Reaktion ungesättigter Aldehyde mit Hypochloritsäure erfolgt die Anlagerung an die Doppelbindung durch einen Angriff des positiven Chlor-Ions auf das polarisierte Molekül, wobei ein Übergangs-Ion entsteht, welches wahrscheinlich

eine Resonanzhybride des Karbenium-Ions und Chloronium-Ions ist. Dieses Übergangsion reagiert dann mit einem Hydroxyl-Ion, wobei ein entsprechender CHA gebildet wird. Der Angriff des positiven Chlor-Ions ist auf das Kohlenstoffatom mit der stärksten Elektronendichte gerichtet.

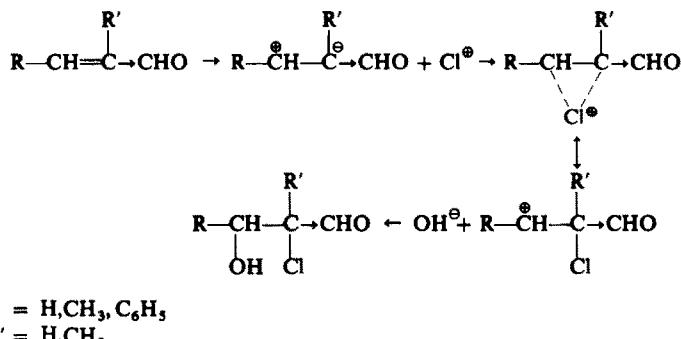


ABB. 3.

Von entscheidendem Einfluss auf den Verlauf und den Reaktionsmechanismus der CHA-Synthesen ist der durch die Einwirkung der Aldehydgruppe hervorgerufene induktive Effekt, sowohl in Epoxyaldehyden als auch in ungesättigten Aldehyden. Der Einfluss der beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom stehenden Substituenten (Abb 1—R und R') ist bedeutend schwächer; davon zeugt die nur geringe Menge von Isomeren, die nach dem Schema 1b bzw. 2a entstehen konnten.

#### DIE EIGENSCHAFTEN VON CHLORHYDROXYALDEHYDEN

Die anhand der eben erörterten Methoden erhaltenen rohen CHA haben allmählich ihre Viskosität vergrössert und gingen in dicke Öle bzw. feste Stoffe über. Zusammen mit der Viskosität änderte sich auch der Brechungsindex. Wir haben hierbei festgestellt, dass im Falle von 3-Chlor-2-hydroxyaldehyden (Abb. 1—Reaktion 1a) diese Veränderungen viel schneller vor sich gingen als im Falle von 2-Chlor-3-hydroxyaldehyden (Abb. 1—Reaktion 2b). Ursache dieser Veränderungen war, wie Messungen der Molekulargewichte bewiesen haben, die Dimerisation der CHA.

Im Falle von 3-Chlor-2-hydroxyaldehyden (aus Reaktion 1a) hat es sich als sehr schwierig erwiesen, diese in monomerischer Gestalt zu erhalten, da sie sich entweder während der Destillation zersetzen oder als ein Monomer-Dimer-Gemisch destillierten. Es war dagegen möglich, die 2-Chlor-3-hydroxyaldehyde (aus Reaktion 2b) zu destillieren, wobei die Dimerisation des 2-Chlor-3-hydroxy-2-methylpropanals, besonders aber des 2-Chlor-3-hydroxy-2,3-dimethylpropanals, genügend langsam verlief, um die Eigenschaften ihrer monomeren Formen bestimmen zu können. In Abb. 4 und 5 werden die Veränderungen des Brechungsexponenten und des Molekulargewichts als Zeitfunktion einiger CHA dargestellt.

Es ist gelungen, die Dimerisationsgeschwindigkeit und auch die Ordnung der Dimerisationsreaktion des 2-Chlor-3-hydroxy-2,3-dimethylpropanals zu ermitteln. Die Molekulargewichte nach der krioskopischen Methode in Benzol wurden in

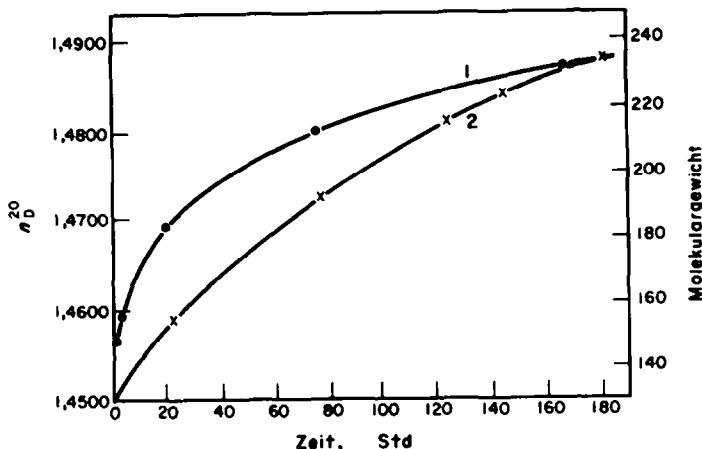


ABB. 4. Veränderungen des Brechungsindexes (Kurve 1) und des Molekulargewichts (Kurve 2) als Zeitfunktion für das destillierte 2-Chlor-3-hydroxy-2-methylpropanal.

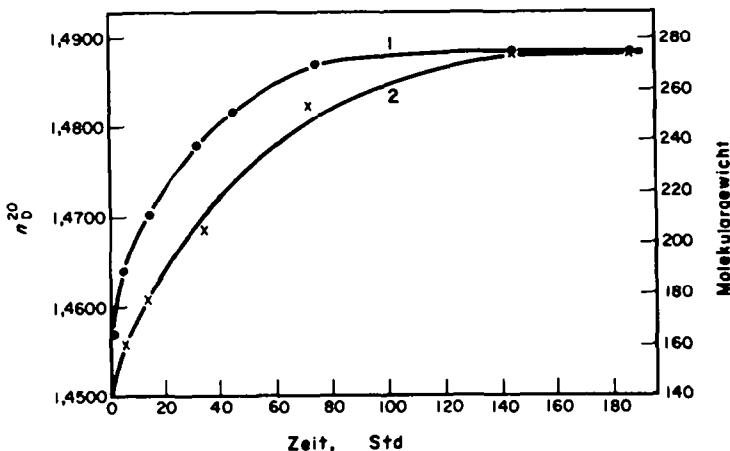


ABB. 5. Veränderungen des Brechungsindexes (Kurve 1) und des Molekulargewichts (Kurve 2) als Zeitfunktion für das frisch destillierte 2-Chlor-3-hydroxy-2,3-dimethylpropanal.

Bruchkonzentrationen umgerechnet, welche zu weiteren kinetischen Berechnungen ausgewertet werden konnten.

Wir haben uns hierbei folgender Korrelationen bedient:

$$Md = 2 Mm$$

$$c + x = 1$$

$$Mz = xMd + cMm$$

$$Mz = 1(1 - c)Mm + cMm$$

$$c = 2 - Mz/Mm$$

Dabei ist:  $Md$  — das Molekulargewicht des Dimers.

$Mm$  — das Molekulargewicht des Monomers.

$Mz$  — das krioskopisch ermittelte Zahlenmittel des Molekulargewichtes.

$c$  — die Bruchkonzentration des Monomers.

$x$  — die Bruchkonzentration des Dimers.

Nach Eintragung der gewonnenen Ergebnisse ins Diagramm (Abb. 6) haben wir eine Gerade erhalten, die darauf hindeutet, dass es sich hier um eine Dimerisationsreaktion zweiter Ordnung handelt. Die für diese Reaktion berechnete Geschwindigkeitskonstante beträgt  $k = 8 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$ .

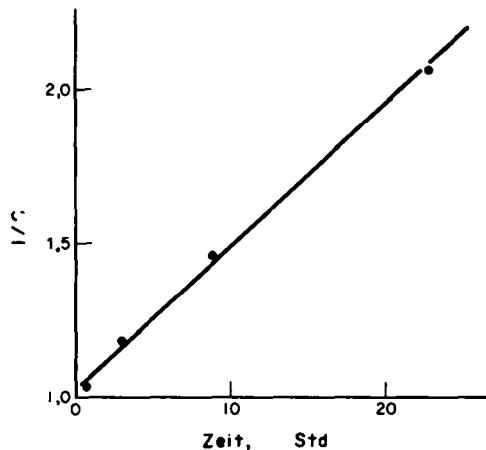


Abb. 6. Abhängigkeit des Kehrwertes der Monomerkonzentration von der Zeit für das frisch destillierte 2-Chlor-3-hydroxy-2,3-dimethylpropanal.

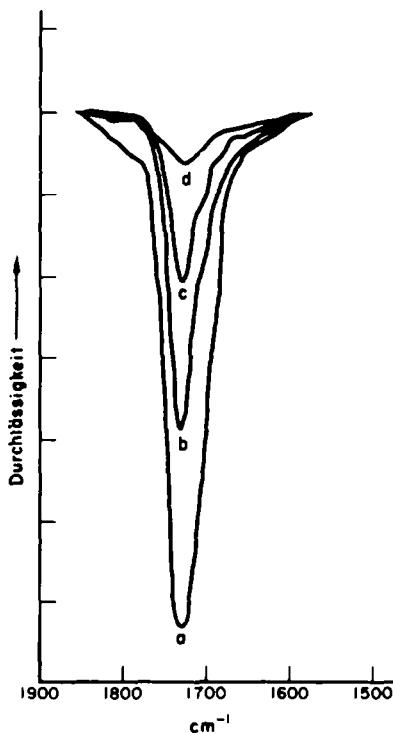


Abb. 7. Verminderung der Intensität der Valenzbande C=O des frisch destillierten 2-Chlor-3-hydroxy-2,3-dimethylpropanals in der Zeit. Absorptionskurven nach: a—20 Min, b—48 Std, c—192 Std, d—480 Std.

Um die Ergebnisse der krioskopischen Untersuchungen zu bestätigen, haben wir quantitative IR-spektroskopische Messungen der Intensität der Valenzbande  $\text{C}=\text{O}$  der Aldehydgruppe, und zwar als Zeitfunktion (für frisch destillierte  $\beta$ -Hydroxychloraldehyde) durchgeführt. Im Falle von 2-Chlor-3-hydroxy-2,3-dimethylpropanal haben wir festgestellt, dass obwohl die krioskopischen Messungen auf eine vollkommene Dimerisation hinweisen, die Reduktion der Intensität der Aldehydgruppenbande nur etwa 50% beträgt (Abb. 7). Es ist daraus zu ersehen, dass die Dimerisation als Resultat einer Reaktion der CHO-Gruppe eines Moleküls mit der Hydroxylgruppe eines anderen Moleküls erklärt werden kann, in deren Verlauf Hemizetale gebildet werden. Eine weitere Verminderung der Intensität der Aldehydgruppenbande hat keine Steigerung des Molekulargewichts zur Folge, und dies beweist, dass die CHO-Gruppe des dimerisierten Moleküls weiter reagiert; doch handelt es sich hier um eine Reaktion innerhalb des Moleküls selbst, in deren Verlauf zyklische Systeme entstehen.

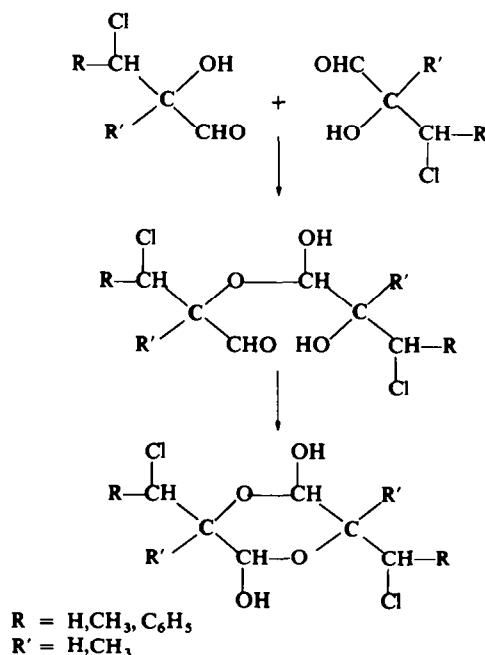


ABB. 8. Für 3-Chlor-2-hydroxyaldehyde.

Der Mechanismus der Dimerisation von CHA war bisher noch nicht beschrieben worden; die Dimerisation von Hydroxylaldehyden (HA) dagegen hat schon in vielen Arbeiten Erwähnung gefunden. Summerbell und Rothen<sup>13</sup> haben für das Dimere von Glykolaldehyd die Struktur von 1,4-Dioxan vorgeschlagen. Späth und Schmid<sup>14</sup> haben bewiesen, dass wir es im Falle von  $\beta$ -Hydroxyaldehyden, mit der Struktur des 1,3-Dioxans zu tun haben. Ihre Behauptungen wurden später auch von Berlin und

Price<sup>15</sup> auf Grund von IR-Untersuchungen, und ebenso von Vogel und Rhum<sup>16</sup> anhand von NMR-Untersuchungen bestätigt.

Für die von uns synthetisierten CHA konnten wir besonders auf Grund von Messungen der Dimerisationskinetik, wie auch von IR-Messungen einen zweistufigen Dimerisationsprozess vorschlagen, d.h. die Entstehung eines linearen Moleküls

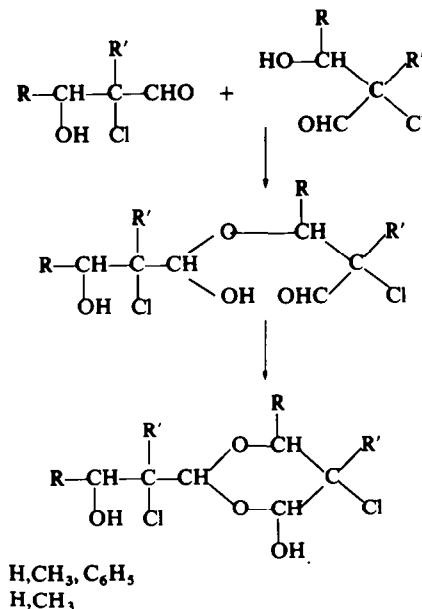


ABB. 9. Für 2-Chlor-3-hydroxyaldehyde.

infolge der Reaktion der Aldehydgruppe eines Moleküls mit der Hydroxylgruppe eines anderen Moleküls, und die darauf folgende Zyklyse, so wie es die angeführten Reaktionsgleichungen darstellen. Abb 8 und Abb 9.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Synthese von Epoxyaldehyden

Epoxyaldehyde wurden nach Payne's Methoden<sup>9-11</sup> aus den entsprechenden ungesättigten Aldehyden durch Einwirkung von 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in leicht alkalischem Medium mit konstantem pH-Wert erhalten. Die erhaltenen Verbindungen hatten in reinem Zustand folgende Eigenschaften:

$\alpha$ -Methylglycidaldehyde (I), Kp/100 = 57°;  $n_D^{20}$  = 1.4135

$\beta$ -Methylglycidaldehyd (II), Sdp. = 124°;  $n_D^{20}$  = 1.4180

$\alpha, \beta$ -Dimethylglycidaldehyd (III), Kp/60 = 59°;  $n_D^{20}$  = 1.4199

$\beta$ -Phenylglycidaldehyd (IV), Kp/0.5 = 84-84.5°;  $n_D^{20}$  = 1.5455

### Reaktionen von Epoxyaldehyden mit Chlorwasserstoff

Es wurden etwa 15% Lösungen der entsprechenden Epoxyaldehyde in über Natrium getrocknetem und destilliertem Äthyläther vorbereitet. Nachdem diese Lösungen auf 0° abgekühlt worden sind, wurde langsam trockener HCl zugeleitet, und zwar bis zu Sättigung der Lösungen. Nach etwa ½ Std. Stehen im Eisbad wurden die Ätherlösungen mit Wasser, mit 5% NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und dann wieder mit Wasser gewaschen, wonach sie mit MgSO<sub>4</sub>-Anhydrid getrocknet wurden. Nach dem Abdestillieren des Äthers

wurde der Rückstand einige Stunden in einer Temperatur unter 40°, bei einem Druck von 10<sup>-2</sup> mmHg getrocknet.

**3-Chlor-2-hydroxy-2-methylpropanal (V).** Nach der Einwirkung von HCl auf 15,0 g I entsteht 18,3 g (86% d. Th) einer dicken ölichen Flüssigkeit (V), mit einem  $n_D^{20}$  = 1,4856. Molekulargewicht (für das Dimer): (Ber. 245,1; Gef. 241)  $C_8H_{14}O_4Cl_2$  (Ber. C, 39,2; H, 5,8; Cl, 29,0; Gef. C, 38,6; H, 6,0; Cl, 28,8%). IR-Spektrum: 748 (C—Cl); 1085, 1106 (zykl. Äther); 3330 cm<sup>-1</sup> (OH).

**3-Chlor-2-hydroxy-2,3-dimethylpropanal (VI).** 15,0 g III mit HCl ergaben 18,0 g (88% d. Th) einer halbfesten durchsichtigen Masse (VI) mit einem  $n_D^{20}$  = 1,4791. Molekulargewicht—(Dimer): (Ber. 273,1; Gef. 273)  $C_{10}H_{18}O_4Cl_2$  (Ber. C, 44,0; H, 6,6; Cl, 26,0; Gef. C, 43,3; H, 6,5; Cl, 26,5%). IR-Spektrum: 682 (C—Cl); 1100, 1165 (zykl. Äther); 3305 cm<sup>-1</sup> (OH).

**3-Chlor-2-hydroxy-3-phenylpropanal (VII).** 15 g IV mit HCl ergaben einen festen Rückstand, welcher in 30 ml Benzol gelöst, dann in 250 ml *n*-Heptan eingetröpfelt, 10,5 g (56% d. Th) einer gelben amorphen Substanz (VII) ergab, mit einem Schp. = 53–54°. Molekulargewicht—(Dimer): Ber. 369,2; Gef. 358  $C_{18}H_{18}O_4Cl_2$  (Ber.: C, 58,5; H, 4,9; Cl 19,2. Gef: C, 57,9; H, 4,8; Cl, 18,3%). IR-Spektrum: 698 (C—Cl); 1072, 1147 (zykl. Äther); 3350 cm<sup>-1</sup> (OH).

Infolge der Reaktion von 15 g (II) mit HCl hat man das von uns schon beschriebene 3-Chlor-2-hydroxy-3-methylpropanal (VIII) erhalten.<sup>3</sup>

#### Reaktionen von ungesättigten Aldehyden mit Hypochloritsäure

Durch Sättigung eines Gemisches von NaOH, Wasser und Eis mit Chlor und nachfolgendem Zusatz von HCl haben wir nach Waldman und Prey<sup>5</sup> etwa 0,8-molare HOCl-Lösungen erhalten.

In eine Mischung aus 0,8 Mol ungesättigten Aldehyds, ca. 100 g Eis und 150 ml Wasser wurde 15 Minuten lang bei allmählich steigender Temperatur von –3° bis 20° etwa 1 Liter (stochiometrisch im Verhältnis zum Aldehyd) frisch hergestellte HOCl-Lösung eingetröpfelt. Das Ganze wurde solange gemischt, bis keine Reaktion auf Jodstärkepapier mehr auftrat, wonach eine 12-stündige kontinuierliche Extraktion mit Äthyläther eingesetzt wurde. Nach dem Trocknen der Extrakte mit MgSO<sub>4</sub>-Anhydrid wurde der Äther abgetrieben, und die Rückstände im Vakuum destilliert.

**2-Chlor-3-hydroxy-2-methylpropanal (IX).** 56,0 g Methakrolein und 42,0 g HOCl ergaben 86,2 g (88% d. Th) rohes Öl. Im Vakuum destilliert hatte es in monomolekularer Form einen Kp/1 = 46–48°;  $n_D^{20}$  = 1,4568. Nach einem Monat nahm dieses Destillat nach seiner Dimerisation die Form einer halbfesten Masse (IX) an, mit einem  $n_D^{20}$  = 1,4921. Molekulargewicht—(Dimer): (Ber. 245,1; Gef. 242)  $C_8H_{14}O_4Cl_2$  (Ber.: C, 39,2; H, 5,8; Cl, 29,0. Gef. C, 38,8; H, 5,7; Cl, 29,2%). IR-Spektrum: 1077, 1100 (zykl. Äther); 3400 cm<sup>-1</sup> (OH).

**2-Chlor-3-hydroxy-2,3-dimethylpropanal (X).** 67,2 g Tyglinaldehyd und 42,0 g HOCl ergaben 104,8 g (96% d. Th) rohes Öl. Im Vakuum destilliert besass es in monomolekularer Form einen Kp/0,5 = 42–44°;  $n_D^{20}$  = 1,4560. Nach einem Monat erhielt man eine halbfeste Masse (X), mit einem  $n_D^{20}$  = 1,4890. Molekulargewicht—(Dimer); (Ber.: 273,1. Gef. 274)  $C_{10}H_{18}O_4Cl_2$  (Ber.: C, 44,0; H, 6,6; Cl, 26,0. Gef. C, 43,5; H, 6,5; Cl, 26,6%). IR-Spektrum: 690 (C—Cl); 1070, 1106 (zykl. Äther); 3380 cm<sup>-1</sup> (OH).

**2-Chlor-3-hydroxy-3-phenylpropanal (XI).** 105,6 g Zimtaldehyd und 49,0 g HOCl ergaben 142,4 g (96,5% d. Th) rohes Öl. Dieses Öl wurde im Vakuum destilliert, 48 Stunden lang stehengelassen und dann 20 g davon in 20 ml Benzol gelöst und in 500 ml *n*-Heptan eingetröpfelt. Man erhielt 14 g einer amorphen, leicht gelblichen Substanz mit einem Schp. = 73–75°. Molekulargewicht—(Dimer): (Ber. 369,2. Gef. 365)  $C_{18}H_{18}O_4Cl_2$  (Ber.: C, 58,5; H, 4,9; Cl, 19,2. Gef.: C, 58,0; H, 4,7; Cl, 19,0%). IR-Spektrum: 693 (C—Cl); 1062, 1122 (zykl. Äther); 3380 cm<sup>-1</sup> (OH).

Infolge der Reaktion von 56,0 g Krotonaldehyd mit 42,0 g HOCl erhielt man 93,5 g (95,5% d. Th) rohes Öl, aus welchem nach einer Vakuumdestillation und monatelangem Stehen das dimerisierte 2-Chlor-3-hydroxy-3-methylpropanal (XII) (Chlorparaldol) gewonnen wurde, mit einem Schp. = 130–131° (aus Benzol). (Lit.<sup>6</sup>) Schp. = 132–133°.

#### Reaktionen von Chlorhydroxyaldehyden mit verdünnter Schwefelsäure

0,025 Mol eines entsprechenden CHA-Dimers wurde mit 50 ml 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 2 Stunden lang unter dem Rückkühler im Siedezustand gehalten. Nachdem diese Lösung abgekühlt war, hat man sie mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, mehrere Male mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen des Extraks mit MgSO<sub>4</sub>-Anhydrid, den Äther abgetrieben.

- (a) 6,2 g (VIII) ergaben 4,2 g eines dunklen Rückstandes mit Karameleruch;
- (b) 9,2 g (VII) ergaben 7 g eines dunklen, teerartigen Rückstandes;

- (c) 6.2 g (XII) ergaben 3.8 g (73% d. Th)  $\alpha$ -Chlorkrotonaldehyd mit einem Sdp. = 147–149°;  $n_D^{20}$  = 1.4780 (Lit.<sup>18</sup>. Sdp. = 146–148°;  $n_D^{23}$  = 1.478), und 0.7 g eines teerartigen Rückstandes;  
 (d) 9.2 g (XI) ergaben 5.65 g (68% d. Th)  $\alpha$ -Chlorzimtaldehyd mit einem Kp/0.1 = 98–100°;  $n_D^{20}$  = 1.6325, welches ähnlich wie in<sup>17</sup> identifiziert wurde, und 1.2 g eines teerartigen Rückstandes.

#### Oxidation von Chlorhydroxyaldehyden

0.025 Mol eines entsprechenden CHA-Dimers wurde in heißem Wasser aufgelöst, 24 Stunden lang stehengelassen und danach laut<sup>2</sup> mit  $H_3JO_6$  oxidiert.

- (a) 6.2 g (V) und 11.3 g  $H_3JO_6$  ergaben 4.1 g (88% d. Th) Chlorazeton mit einem Sdp. = 117–119° (Lit.<sup>2</sup> Sdp. = 117–119°).  
 (b) 6.2 g (IX) und 11.3 g  $H_3JO_6$  ergaben einige Tropfen Destillat mit Chlorazetongeruch.

#### Qualitative Bestimmung der $\alpha$ -Hydroxyaldehyde

0.5 g des untersuchten CHA-Dimers wurde in 10 ml heißen Wassers aufgelöst, 24 Stunden lang stehengelassen und dann nach<sup>12</sup> behandelt.

Die zur Charakteristik der Verbindungen und zu kinetischen Untersuchungen benötigten Molekulargewichte wurden krioskopisch in Benzol bestimmt. IR-Spektren wurden mit UR-20 von VEB Carl-Zeiss Jena (NaCl-Prisma) und SP-200 von Unicam (NaCl-Prisma) nach allgemein angewandten Methoden aufgenommen.

#### LITERATUR

- 1 P. H. William, G. B. Payne, W. J. Sullivan und P. R. van Ess, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4883 (1960).
- 2 S. Searles Jr., R. Liepins und H. M. Kash, *J. Org. Chem.* **26**, 36 (1961).
- 3 Z. Jedliński und J. Majnusz, *Roczniki Chemii* **39**, 415 (1965).
- 4 H. Schulz und H. Wagner, *Angew. Chem.* **62**, 110 (1950).
- 5 E. Waldman und V. Prey, *Monatsh.* **84**, 543 (1953).
- 6 D.R.P. 559329 (1931), *Beilst.*, Bd. 1E3, 3200.
- 7 G. A. Rapp, W. E. Craig und V. Raaen, *Org. Syntheses*, **33**, 15 (1953).
- 8 J. J. P. Staudinger und K. H. W. Tuerck, English Patent 573720 (1948).
- 9 G. B. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4902 (1959).
- 10 G. B. Payne, *J. Org. Chem.* **26**, 250 (1961).
- 11 G. B. Payne, *Ibid.* **25**, 275 (1960).
- 12 A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, S. 1070. Longmans, London (1962).
- 13 R. K. Summerbell und L. K. Rochen, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3241 (1940).
- 14 E. Späth und H. Schmid, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 859 (1941).
- 15 A. S. Perlin und C. Price, *Canad. J. Chem.* **34**, 85 (1956).
- 16 M. Vogel und D. Rhum, *J. Org. Chem.* **31**, 1775 (1966).
- 17 Z. Jedliński und J. Majnusz, *Tetrahedron*, **25**, 699 (1969).
- 18 *Dictionary of Organic Compounds*, Bd. 2, S. 612. Eyre and Spottiswoode Publishers, London (1965).