DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **240 371 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 C 43/303**
C 07 D 317/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 279 946 2 (22) 26.08.85 (44) 29.10.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72) Eibisch, Hermann, Dr. rer. nat.; Schönecker, Bruno, Dr. rer. nat.; Wunderwald, Manfred, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Dihalogenacetaldehyd-acetalen

(57) Verfahren zur Herstellung von Dihalogenacetaldehyd-acetalen. Die Erfindung hat das Ziel, Dihalogenacetaldehy-acetale aus den entsprechenden Dihalogenacetaldehyden ökonomisch günstig herzustellen. Die Titelverbindungen können zur Synthese anderer Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenketen-0,0-acetalen eingesetzt werden, die ihrerseits bei Cycloadditionen Verwendung finden. Das Wesen der Erfindung beruht darauf, daß Dihalogenacetaldehyde mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von Schwefligsäureestern dieser Alkohole und Trifluormethansulfonsäure bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

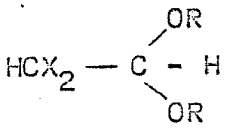
Verfahren zur Herstellung von Dihalogenacetaldehydacetalen der allgemeinen Formel

$HCX_2–CH(OR)_2$, X = Cl, Br R = CH_3, C_2H_5 R + R = $–CH_2–CH_2–$,

dadurch gekennzeichnet, daß man Dichlor- und Dibromacetaldehyd in den betreffenden Alkoholen zusammen mit dem Schwefligsäureester des gleichen Alkohols und einer katalytischen Menge Trifluormethansulfonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Bortrifluoridetherat auf Temperaturen zwischen 60 und 120°C erhitzt, nach Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch mit Ether verdünnt, mit Kaliumkarbonatlösung ausschüttelt und die gebildeten Dihalogenacetaldehyd-acetale nach üblichen Methoden isoliert.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dihalogenacetaldehyd-acetalen der allgemeinen Formel 1 aus den entsprechenden Dihalogenacetaldehyden.



X = Cl, Br R = CH_3, C_2H_5 R + R = $–CH_2–CH_2–$ (1)

Dihalogenacetaldehyd-acetale sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von Herbizid-Antidots oder bei der Darstellung von Halogen-keten-0,0-acetalen, die bei Cycloadditionen beispielsweise bei der Synthese herzaktiver Steroide eine wichtige Rolle spielen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Dihalogenacetaldehyd-dimethyl und -diethyl-acetal sind im Gegensatz zur Synthese der Acetaldehyd-acetale durch Acetalisierung mit Alkoholen unter Verwendung der üblichen Acetalisierungskatalysatoren wie Salzsäure, p-Toluolsulfonsäure, Eisen-III-chlorid u. ä. auch in Gegenwart von Acetalisierungshilfsstoffen wie Schwefligsäureester der entsprechenden Alkohole nicht darstellbar, sondern die Reaktion führt nur bis zum Halbacetal. Bei cyclischen Acetalen wie 2-Dichlormethyl-[1,3]-dioxolan ist zwar unter Verwendung polymerer Sulfonsäuren eine direkte Acetalisierung möglich, der Umsatz beträgt aber nur 50% (Ashle et al., Ind. Eng. Chem. **46** [1954], 787). Dihalogenacetaldehyddimethyl- und -diethyl-acetale wurden bisher nur auf Umwegen dargestellt. So wird Dichloracetaldehyd-dimethyl-acetal aus Chloral über Chloral-methyl-halbacetal, dessen Chlorierung mittels Pyridin/Thionylchlorid in abs. Ether zum Methyl-[1,2,2,2,-tetrachlor-ethyl]-ether und sich anschließende Einwirkung von Zink in abs. Methanol synthetisiert. (McElvain, Curry, J. Amer. chem. Soc. **70** [1948], 3784). Eine weitere Darstellungsmethode besteht im Sättigen von Methyl-[2,2-dichlorvinyl]-ether mit HCl und nachfolgendem Erhitzen mit abs. Methanol im Bombenrohr (McElvain, Curry, J. Amer. chem. Soc. **70** [1948], 3784). Als andere Synthesemethode wurde das Erhitzen von 1,2,2,-Trichlor-diethylether mit abs. Methanol vorgeschlagen (Oddo, Mameli, Gazz. chim. ital. **33**, II [1903], 393). Dichloracetaldehyd-diethylacetal wird durch mehrtägiges Einleiten von Chlor in Ethanol und anschließende Überführung des gebildeten 1,2,2,-Trichlor-diethylethers in das Acetal dargestellt (van Dorp, Arens u. Stephensen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70** [1951], 283), (Faass, Hilgert, Chem. Ber. **87** [1954], 1348).
In ähnlicher Weise läßt sich Dibromacetaldehyd-diethylacetal durch Bromierung von Paraldehyd darstellen (Weilbronn et. al., J. chem. Soc. [1949], 1824). Weitere Beispiele sind die Bromierung von Acetal in Pyridin für Dibromacetaldehyddiethylacetal (McEvain, Walters, J. Amer. chem. Soc. **64** [1942], 1964) oder die zu Dibromacetaldehyd-dimethylacetal führende Bromierung von Acetaldehyd-dimethylacetal (McEvain, Curry, J. Amer. chem. Soc. **70** [1948], 3794).
2-Dichlormethyl-[1,3]-dioxolan und 2-Dibrommethyl-[1,3]-dioxolan lassen sich durch Umacetalisierung der entsprechenden Dimethyl- oder Diethylacetale darstellen (Faass, Hilgert, Chem. Ber. **87** [1954], 1343), (McElvain, Curry, J. Amer. chem. Soc. **70** [1948], 3781). 2-Dichlormethyl-[1,3]-dioxolan wird auch durch Reduktion der entsprechenden Trichlorverbindung mit Zinkpulver und Essigsäure erhalten. (Meldrum, Vad, J. Indian chem. Soc. **13** [1936], 118).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Dihalogenacetaldehyd-acetalen ausgehend vom gut zugänglichen Dibrom- oder Dichloracetaldehyd.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das es gestattet, die bisher auf direktem Wege nicht oder in schlechten Ausbeuten zugänglichen Dihalogenacetaldehyd-acetale auf ökonomisch günstige und technisch einfache Weise herzustellen.

Überraschend wurde gefunden, daß sich Dichlor- und Dibromacetaldehyd glatt und in hohen Ausbeuten in ihre Acetale überführen lassen, wenn man die Aldehyde in den betreffenden Alkoholen zusammen mit dem Schwefligsäureester die gleichen Alkohole und einer katalytischen Menge von Trifluormethansulfonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Bortrifluoridetherat in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol auf Temperaturen zwischen 60 bis 120°C erhitzt, bis durch geeignete analytische Methoden z. B. NMR-Spektroskopie das Ende der Reaktion nachgewiesen wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Ether verdünnt, mit Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt und in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1:
113 g Dichloracetaldehyd werden unter Argon mit 3 ml Trifluormethansulfonsäure, 120 g Dimethylsulfit und 60 ml Methanol versetzt und unter Rühren 50 h am Rückfluß gekocht (NMR-Kontrolle). Anschließend wird mit 300 ml Ether verdünnt und die Lösung mit 500 ml 10%iger Kaliumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach nochmaliger Extraktion der wäßrigen Schicht mit 300 ml Ether werden die Etherextrakte mit Wasser gewaschen, mit Kaliumkarbonat getrocknet, der Ether über eine Kolonne entfernt und der Rückstand i. V. destilliert. Man erhält 128 g (91%) Dichlor-acetaldehyddimethyl-acetal vom Fp. 56–58°C (16 Torr).

Beispiel 2:
28,3 g Dichloracetaldehyd, 17,7 g Ethylenglykol und 6,8 g Ethylensulfit werden unter Argonatmosphäre mit 1 ml Trifluorsulfonsäure und 0,5 ml Bortrifluoridetherat versetzt. Anschließend wird unter Rühren 30 h auf 120°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Ether verdünnt, mit 10%iger Kaliumkarbonatlösung und Wasser gewaschen und die Etherlösung mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach Entfernung des Ethers wird der Rückstand i. V. destilliert. Man erhält 28,3 g (72%) 2-Dichlormethyl-[1,3]-dioxolan. Fp. 74°C (13 Torr).