

Brom-Alkoxylierung endständiger Olefine durch N-Brom-succinimid und Polyhydroxyverbindungen

Von

A. Jovtscheff, H. Reinheckel, K. Haage und R. Pomakowa

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

(Eingegangen am 25. Juli 1966)

Die gekoppelte Anlagerung von Bromkation (aus N-Brom-succinimid) und Hydroxyalkoxyanion [von Äthylenglykol, Glycerin, Butandiol-(1,4) und Hexandiol-(1,6)] an endständige Olefine [Hexen-(1), Octen-(1), Decen-(1), Dodecen-(1) und Hexadecen-(1)] gestattet, 1-Brom-2-hydroxyalkoxyalkane im Gemisch mit den stellungsisomeren 2-Brom-1-hydroxyalkoxy-alkanen zu gewinnen. Auch cyclische Olefine (Cyclohexen) und Olefine mit aromatischen Substituenten (Styrol und Inden) ergeben die entsprechenden Brom-hydroxyalkoxylierungsprodukte, wobei mit letzteren eine unerwünschte Bromierung des aromatischen Kerns nicht eintritt.

The coupled addition of bromine cation (from N-bromo-succinimide) and hydroxyalkoxy anion (from ethylene glycol, glycerol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol) to terminal olefines (1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, and 1-hexadecene) allows to get 1-bromo-2-hydroxyalkoxy-alkanes as a mixture with the isomeric 2-bromo-1-hydroxyalkoxy-alkanes. Cyclic olefines (cyclohexene) and olefines with aromatic substituents (styrene and indene) also give the corresponding products. With aromatic substituents an undesired bromination of the aromatic nucleus does not occur.

Einer von uns ¹⁻¹² untersuchte die gekoppelte Anlagerung von N-Brom-succinimid (NBS) und Eisessig an die Doppelbindung ungesättigter Fett-

¹ A. Jovtscheff, C. r. Acad. bulg. Sci. **12**, 235 (1959); Chem. Abstr. **54**, 22 351 a (1960).

² A. Jovtscheff, Nahrung **3**, 153 (1959); Chem. Abstr. **54**, 4000 e (1960).

³ A. Jovtscheff, Chem. Ber. **93**, 2048 (1960).

säuren¹⁻⁷ und endständiger Olefine⁸ (Bromacetoxylierung) sowie die Anlagerung von N-Brom-succinimid und Methanol an die Doppelbindung der gleichen Verbindungen⁹⁻¹² (Brommethoxylierung). In beiden Fällen verläuft die Anlagerung quantitativ nach dem heterolytischen Mechanismus einer *trans*-Addition^{3, 5} von Bromkation und Acetat- bzw. Methoxyanion an die Doppelbindung zu den entsprechenden Bromacetoxy- bzw. Brommethoxyderivaten.

Die Geschwindigkeit der Brom-acetoxylierung hängt vom Ungesättigtheitsgrad^{4, 6-8} und der Art der Doppelbindung^{7, 8} so ab, daß sie mit Zunahme der Elektronendichte ansteigt, was auf den elektrophilen Charakter der Anlagerung hinweist. Die Geschwindigkeitskonstante der Brom-acetoxylierung folgt einer Gleichung zweiter Ordnung⁸.

Die Brom-methoxylierung einer Doppelbindung verläuft schneller⁹⁻¹² als die Brom-acetoxylierung¹⁻⁸, so daß für die verschiedenen ungesättigten Verbindungen, wie Monoen- und Polyenfettsäuren mit end- und mittelständigen, isolierten oder konjugierten Doppelbindungen^{9, 10, 12} sowie für mittel- und endständige Olefine¹¹ nur 1stdg. Stehenlassen der Probe bei Raumtemperatur in methanolischer Lösung von *NBS* erforderlich ist.

Auf Grund der Untersuchungen über die Brom-acetoxylierung und Brom-methoxylierung von Fettsäuren wurden Verfahren zur Bestimmung der Jod-^{2, 12} und Gesamtjodzahl^{6, 12} der Fette und Öle durch N-Bromsuccinimid sowie zur papierchromatographischen Trennung kritischer Paare von Fettsäuren^{4, 10} vorgeschlagen.

Franzblau hat aus Cyclohexen, *NBS* und Äthylenglykol 1-Brom-2-(2'-hydroxyäthoxy)-cyclohexan hergestellt¹³.

Püschel und *Kaiser*¹⁴ zeigten, daß wegen der größeren Reaktionsfähigkeit der endständigen Olefine die bisher unbekannten höhermoleku-

⁴ *A. Jovtscheff* und *A. Popoff*, C. r. Acad. bulg. Sci. **13**, 319 (1960); Chem. Abstr. **55**, 10 307 a (1961).

⁵ *A. Jovtscheff*, Chem. Ber. **95**, 2629 (1962).

⁶ *A. Jovtscheff*, *N. Bontscheff* und *D. Jonkow*, Nahrung **7**, 375 (1963); Chem. Abstr. **59**, 15 508 c (1963).

⁷ *A. Jovtscheff*, J. prakt. Chem. [4] **28**, 186 (1965).

⁸ *A. Jovtscheff*, Mitteil. Inst. Org. Chemie, Bulg. Akad. Wiss., 1965, Bd. II, S. 53.

⁹ *A. Jovtscheff*, J. prakt. Chem. [4] **28**, 199 (1965).

¹⁰ *A. Jovtscheff*, *A. Popoff*, *I. Micev* und *S. Spassov*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **65**, 913 (1963); Chem. Abstr. **60**, 9491 b (1964).

¹¹ *A. Jovtscheff*, Mitteil. Inst. Org. Chemie, Bulg. Akad. Wiss. 1965, Bd. II, S. 67.

¹² *A. Jovtscheff*, Mitteil. Inst. Org. Chemie, Bulg. Akad. Wiss. 1965, Bd. II, S. 77.

¹³ *R. S. Franzblau*, Diss. Abstr. **22**, 427 (1961); Chem. Abstr. **55**, 25 739 h (1961).

¹⁴ *F. Püschel* und *C. Kaiser*, Chem. Ber. **97**, 2903 (1964).

Tabelle 1. Reaktionsansätze

Ansatz. Nr.	Vari- ante	Ausgangsverbindungen	Molverhältnis
1	A	NBS : Octen-(1) : Glykol*	0,11 : 0,1 : 1,5
2	A	NBS : Octen-(1) : Glykol	0,13 : 0,1 : 1,5
3	A	NBS : Decen-(1) : Glykol	0,13 : 0,1 : 2,0
4	B	NBS : Decen-(1) : Glykol	0,1 : 0,13 : 1,5
5	C	NBS : Decen-(1) : Glykol	0,1 : 0,13 : 1,0
6	A	NBS : Dodecen-(1) : Glykol	0,13 : 0,1 : 1,5
7	A	NBS : Hexadecen-(1) : Glykol	0,15 : 0,1 : 2,0
8	C	NBS : Styrol : Glykol	0,1 : 0,13 : 1,0
9	C	NBS : Inden : Glykol	0,1 : 0,13 : 1,0
10	B	NBS : Hexen-(1) : Glycerin	0,1 : 0,14 : 1,0
11	B	NBS : Octen-(1) : Glycerin	0,1 : 0,14 : 1,2
12	B	NBS : Decen-(1) : Glycerin	0,1 : 0,14 : 1,5
13	B	NBS : Cyclohexen : Glycerin	0,1 : 0,14 : 1,0
14	B	NBS : Hexen-(1) : Butandiol-(1,4)	0,1 : 0,12 : 1,0
15	B	NBS : Octen-(1) : Butandiol-(1,4)	0,1 : 0,12 : 1,0
16	C	NBS : Octen-(1) : Butandiol-(1,4)	0,1 : 0,12 : 1,0
17	B	NBS : Decen-(1) : Butandiol-(1,4)	0,1 : 0,12 : 1,0
18	B	NBS : Dodecen-(1) : Butandiol-(1,4)	0,1 : 0,12 : 1,0
19	B	NBS : Hexadecen-(1) : Butandiol-(1,4)	0,1 : 0,12 : 1,0
20	B	NBS : Cyclohexen : Butandiol-(1,4)	0,1 : 0,12 : 1,0
21	C	NBS : Hexen-(1) : Hexandiol-(1,6)	0,1 : 0,12 : 1,0
22	C	NBS : Octen-(1) : Hexandiol-(1,6)	0,1 : 0,12 : 1,0
23	C	NBS : Decen-(1) : Hexandiol-(1,6)	0,1 : 0,12 : 1,0
24	C	NBS : Dodecen-(1) : Hexandiol-(1,6)	0,1 : 0,12 : 1,0
25	C	NBS : Hexadecen-(1) : Hexandiol-(1,6)	0,1 : 0,12 : 1,0
26	C	NBS : Cyclohexen : Hexandiol-(1,6)	0,1 : 0,12 : 1,0

* Äthylenglykol

laren Bromhydrine nicht aus den entsprechenden Olefinen [Octen-(1), Undecen-(1), und Dodecen-(1)], NBS und Wasser bei Raumtemperatur, sondern erst bei 60—70° unter kräftigem Rühren im Laufe von 6 bis 7 Stunden aus einem Gemisch der Olefine mit NBS, Wasser und Aceton zugänglich sind.

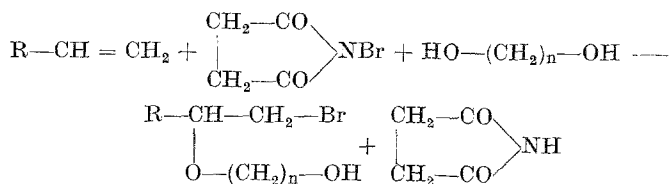
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Ergebnisse der gekoppelten Anlagerung von NBS und Polyhydroxyverbindungen an die Doppelbindung einiger Olefine (Brom-alkoxylierung). Die Reaktion ergibt Bromhydroxyalkoxy-alkane, z. B. mit endständigen Olefinen und α,ω -Dienen nach Gleichung auf Seite 1623.

Wir verwendeten endständige Olefine wie Hexen-(1), Octen-(1), Decen-(1), Dodecen-(1), Hexadecen-(1) und Styrol sowie Inden und Cyclohexen und als Polyhydroxyverbindungen Äthylenglykol, Glycerin, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

der Brom-Hydroxyalkoxylierung

Reaktions- zeit, Stdn.	Ausbeute [% d. Th.]	Reaktionsprodukt
24	61	1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-octan
24	62	1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-octan
24	54	1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-decan
24	56	1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-decan
1 1/2	68	1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-decan
24	44	1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-dodecan
24	44	1-Brom-2(2'-hydroxyäthoxy)-hexadecan
3/4	63	1-Brom-2-phenyl-2(2'-hydroxyäthoxy)-äthan
3/4	48	2-Brom-1(2'-hydroxyäthoxy)-indan
10	45	1-Brom-2(2',3'-dihydroxypropoxy)-hexan
48	55	1-Brom-2(2',3'-dihydroxypropoxy)-octan
55	22	1-Brom-2(2',3'-dihydroxypropoxy)-decan
5	45	1-Brom-2(2',3'-dihydroxypropoxy)-cyclohexan
50	60	1-Brom-2(4'-hydroxybutoxy)-hexan
60	61	1-Brom-2(4'-hydroxybutoxy)-octan
6	63	1-Brom-2(4'-hydroxybutoxy)-octan
50	58	1-Brom-2(4'-hydroxybutoxy)-decan
50	67	1-Brom-2(4'-hydroxybutoxy)-dodecan
12	64	1-Brom-2(4'-hydroxybutoxy)-hexadecan
4	69	1-Brom-2(4'-hydroxybutoxy)-cyclohexan
4	26	1-Brom-2(6'-hydroxyhexoxy)-hexan
6	53	1-Brom-2(6'-hydroxyhexoxy)-octan
5	48	1-Brom-2(6'-hydroxyhexoxy)-decan
5	76	1-Brom-2(6'-hydroxyhexoxy)-dodecan
6	66	1-Brom-2(6'-hydroxyhexoxy)-hexadecan
1	51	1-Brom-2(6'-hydroxyhexoxy)-cyclohexan

Die Brom-alkoxylierung wurde von uns in drei Varianten durchgeführt (Tab. 1). Bei den Varianten *A* und *B* wurde bei Raumtemperatur, bei der Variante *C* unter Erwärmung auf 45–50° gearbeitet. Um nur eine Hydroxy-



gruppe pro Molekül Polyhydroxyverbindung in die Reaktion einzubeziehen, wurden diese Verbindungen in einem ausreichenden Überschuß (10- bis 20fach) angewandt. Da *NBS* nicht in den von uns umgesetzten Polyhydroxyverbindungen löslich ist, wurden die Ansätze unter Schütteln oder Rühren durchgeführt; mit fortschreitender Umsetzung trat zunächst Auflösung des *NBS* und Homogenisierung der Reaktionsmischung auf. In vielen Fällen wurde die Mischung später durch ausfallendes Succinimid wieder trübe.

Unsere Versuchsansätze sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In der Variante *B* (Überschuß an Olefin) wurde die Reaktion beendet, wenn in der Mischung kein *NBS* mehr nachzuweisen war, während in der Variante *A* (Überschuß an *NBS*) jede Umsetzung über 24 Stunden (bei 6stdg. Schütteln) geführt wurde.

Für Glykol sind bei Raumtemp. die Reaktionszeiten der Varianten *A* und *B* gleich (Ansätze Nr. 3 und Nr. 4). Erhöhung der Reaktionstemp. auf 45—50° (Variante *C*) bewirkt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf mindestens das Zehnfache (Ansätze Nr. 4 und Nr. 5; Nr. 15 und Nr. 16).

Die Produkte sind durch Siedepunkt, Brechungsindex, Dichte und Molrefraktion charakterisiert (Tab. 2) und durch Elementaranalyse (Tab. 3, Experimenteller Teil) und IR-Spektren identifiziert. In den IR-Spektren aller Produkte fehlen die für die endständige C=C-Doppelbindung charakteristischen Banden (900, 1000, 1620 und 3080 cm⁻¹), während die Banden für die Hydroxylgruppe (1060 und 3610 cm⁻¹) und Äthergruppe (1100 cm⁻¹) voll ausgeprägt sind.

Tabelle 2. Kenngrößen der Brom-hydroxyalkoxy-alkane aus den Ansätzen der Tab. 1

Ansatz Nr.	Siedepunkt		Brechungsindex n_D^{20}	Dichte D_{20}^{20}	Mol-Refraktion*	
	[°C]	[mm Hg]			ber.	gef.
1	129—130	3,5	1,4712	1,198	59,31	59,00
3	141—143	3	1,4719	1,157	68,55	67,90
6	165—168	3	1,4721	1,131	77,79	76,59
7	176—182	3	1,4742	1,10	95,27	93,51
8	135—137	3	1,5531	1,412	55,72	55,55
9	148—151	3	1,5675	1,422	57,03	57,88
10	120—122	0,1	1,4878	1,296	56,22	56,71
11	142—143	0,08	1,4832	1,229	65,46	65,33
12	144—146	0,06	1,4815	1,133	74,69	78,24
13	132	0,01	1,5140	1,417	54,02	53,79
14	103	0,25	1,4738	1,197	59,31	59,43
15	126—129	0,35	1,4730	1,149	68,55	68,80
17	140,5	0,3	1,4730	1,113	77,78	77,93
18	162	0,3	1,4734	1,085	78,02	78,25
19	193—196	0,45	1,4755	1,048	105,49	105,73
20	104	0,01	1,5012	1,289	57,11	57,43
21	117	0,15	1,4722	1,131	68,55	69,65
22	131	0,08	1,4722	1,107	77,78	78,20
23	165	0,4	1,4722	1,076	87,02	87,81
24	153	0,01	1,4720	1,056	96,26	96,87
25	183—186	0,01	1,4715	1,035	114,73	111,75
26	120—122	0,04	1,4962	1,200	66,35	67,99

* Ber. mit dem theoret. MG.

Bekanntlich bietet die Anlagerung zweier verschiedener Substituenten an eine endständige Doppelbindung die Möglichkeit einer Stellungsisomerie. Einer von uns hat festgestellt, daß im Fall der Brom-acetoxy-

lierung⁸ bzw. Brom-methoxylierung¹¹ endständiger Olefine durch *NBS* und Eisessig bzw. Methanol das Isomere mit Brom in Stellung 1 gegenüber dem mit Brom in Stellung 2 in einem Verhältnis von 4:1 bis 3:1 überwiegt. Analog wird von uns angenommen, daß alle Brom-hydroxyalkoxylierungsprodukte von Olefinen mit endständiger Doppelbindung Gemische von 2 Stellungsisomeren darstellen, in denen die 1-Brom-2-hydroxyalkoxy-alkane überwiegen.

Im Falle der Brom-alkoxylierung mit Glycerin und *NBS* ist anzunehmen, daß das Glycerin bevorzugt mit einer primären Hydroxylgruppe an der Anlagerung teilnimmt.

In Übereinstimmung mit früheren Versuchen zur Brom-acetoxylierung und Brom-methoxylierung an mittelständigen Olefinen konnten wir auch bei der Brom-hydroxyalkoxylierung an einem cyclischen Olefin, dem Cyclohexen, feststellen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend höher ist als bei endständigen Olefinen. Diese Tatsache steht im Zusammenhang mit dem elektrophilen Charakter der Umsetzungen^{4, 6-8}.

Die Brom-hydroxyalkoxylierung von Styrol und Inden bei 45–50° C (Variante C) zeigte, daß selbst bei höherer Temperatur keine störende Bromierung am aromatischen Kern erfolgt.

Auf Grund unserer Untersuchungen ist die gekoppelte Anlagerung von Brom aus *NBS* und Polyhydroxyverbindungen eine einfache Methode zur Gewinnung von 1-Brom-2-hydroxyalkoxy-alkanen im Gemisch mit ihren Stellungsisomeren. Alle Umsetzungen verlaufen zwischen 20 und 50° C mit ausreichender Geschwindigkeit, ohne daß erhebliche Nebenreaktionen eintreten.

Wir danken Herrn Dr. *F. Falk* und Herrn Dr. *G. Kretzschmar*, Berlin-Adlershof, und Frau Dipl.-Ing. *E. Chooparova* und Herrn Dipl.-Ing. *B. Jordanov* für die unter ihrer Leitung angefertigten Mikroanalysen und IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Für die Ansätze wurden folgende Substanzen verwendet:

N-Brom-succinimid, nach¹⁵ hergestellt und aus Wasser umkristallisiert; Reinheit ca. 98% (jodometr.).

Hexen-(1), $n_D^{20} = 1,3890$ (1,3881)¹⁶.

Octen-(1), 97% endständig (IR-spektroskop.), $n_D^{20} = 1,4090$ (1,4091)¹⁷.

Decen-(1), mind. 95% (gaschromatogr.), $n_D^{20} = 1,4221$ (1,4213)¹⁶.

Dodecen-(1), 96% endständig (IR-spektroskop.), $n_D^{20} = 1,4300$ (1,4301)¹⁶.

¹⁵ *K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, Ann. Chem.* **551**, 80 (1942).

¹⁶ *J. P. Wibaut und H. Geldorf, Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **65**, 126 (1946).

¹⁷ *R. T. Lagemann, D. R. McMillan und M. Woolsey, J. chem. Physics* **16**, 247 (1948).

Hexadecen-(1), 95% endständig (IR-spektroskop.) $n_D^{20} = 1,4408$ (1,4413)¹⁸.

Styrol, frisch destilliert, $n_D^{20} = 1,5469$ (1,5462)¹⁹.

Inden, frisch destilliert, $n_D^{20} = 1,5775$ ($n_D^{18,5} = 1,5773$)²⁰.

Cyclohexen, frisch destilliert, $n_D^{20} = 1,4462$ (1,44507)²¹.

Äthylenglykol, $n_D^{20} = 1,4310$ (1,43178)²².

Glycerin, DAB 6.

1,4-Butandiol, Sdp.₁₂ 127° (120°/10)²³.

1,6-Hexandiol, Schmp. 41° (42°)²⁴.

IR-Spektren wurden mit dem UR 10 vom VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Tabelle 3. Elementaranalysen

Ansatz Nr.	Bruttoformel	MG, ber.	% C		% H		% Br.	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	C ₁₀ H ₂₁ BrO ₂	253,2	47,43	47,28	8,35	8,48	31,51	31,95
3	C ₁₂ H ₂₅ BrO ₂	281,2	51,25	51,72	8,95	9,05	28,41	29,07
4	C ₁₂ H ₂₅ BrO ₂	281,2	51,25	50,91	8,95	9,14	28,41	28,81
6	C ₁₄ H ₂₉ BrO ₂	309,3	54,35	54,00	9,45	9,17	25,84	25,52
7	C ₁₈ H ₃₇ BrO ₂	365,3	59,16	58,29	10,20	9,83	21,87	22,59
8	C ₁₀ H ₁₃ BrO ₂	245,1	49,61	49,58	5,34	5,45	32,6	33,54
9	C ₁₁ H ₁₃ BrO ₂	255,3	51,38	51,44	5,10	5,17	31,08	31,10
10	C ₉ H ₁₉ BrO ₃	255,2	42,37	42,47	7,51	8,03	31,32	31,18
11	C ₁₁ H ₂₃ BrO ₃	283,2	46,65	47,23	8,18	7,98	28,22	22,00
12	C ₁₃ H ₂₇ BrO ₃	311,2	50,16	49,65	8,74	9,22	25,68	25,92
13	C ₉ H ₁₇ BrO ₃	253,2	42,69	42,65	6,77	7,11	31,56	31,97
14	C ₁₀ H ₂₁ BrO ₂	253,2	47,43	47,41	8,36	8,06	31,51	31,28
15	C ₁₂ H ₂₅ BrO ₂	281,2	51,25	51,48	8,96	8,92	28,42	28,69
17	C ₁₄ H ₂₉ BrO ₂	309,2	54,37	53,92	9,45	9,39	25,84	25,65
18	C ₁₆ H ₃₃ BrO ₂	337,2	56,96	56,46	9,86	9,34	23,69	23,50
19	C ₂₀ H ₄₁ BrO ₂	393,2	61,04	60,54	10,51	10,87	20,31	20,52
20	C ₁₀ H ₁₉ BrO ₂	251,2	47,81	48,19	7,62	7,86	31,81	31,98
21	C ₁₂ H ₂₅ BrO ₂	281,2	51,25	51,66	8,96	9,27	28,42	28,51
22	C ₁₄ H ₂₉ BrO ₂	309,3	54,35	54,13	9,45	9,28	25,84	25,94
23	C ₁₆ H ₃₃ BrO ₂	337,3	56,96	57,01	9,86	10,10	23,69	23,82
24	C ₁₈ H ₃₇ BrO ₂	365,3	59,16	59,20	10,20	10,20	21,87	22,15
25	C ₂₂ H ₄₅ BrO ₂	421,4	62,69	62,79	10,76	10,55	18,96	18,69
26	C ₁₂ H ₂₃ BrO ₂	279,2	51,62	51,65	8,30	8,48	28,62	28,12

¹⁸ J. P. W. Houtman, J. van Steenis und P. M. Heertjes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 787 (1946).

¹⁹ I. Heilbron und H. M. Bunbury, Dict. Org. Compounds, (russ.) Moskau 1949, S. 643.

²⁰ l. c., S. 335.

²¹ l. c., S. 598.

²² l. c., S. 31.

²³ A. Müller, Mh. Chem. **49**, 28 (1918).

²⁴ J. Hamonet, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 538 (1905).

Beispiele der Gewinnung von Brom-hydroxyalkoxy-alkanen nach den drei Varianten A, B und C

Variante A: Ein Gemisch von 20 g *NBS* (0,11 Mol), 11,2 g Octen-(1) (0,10 Mol) und 90 g Äthylenglykol (1,5 Mol) wird bei Raumtemp. 6 Stdn. kräftig geschüttelt oder gerührt und über Nacht stehengelassen. Im Überschuß vorhandenes *NBS* kann durch Schütteln mit einer Lösung von 6 g KJ und 10 ml Essigsäure in 1 l Wasser und Entfernen des freigesetzten Jods durch Thiosulfatlösung zerstört werden. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Ausb.: 14,2 g (61% d. Th.) 1-Brom-2-(2'-hydroxyäthoxy)-octan.

Variante B: Ein Gemisch von 18 g *NBS* (0,10 Mol), 12 g Hexen-(1) (0,14 Mol) und 80 g Glycerin (1,0 Mol) wird bei Raumtemp. bis zum Ausbleiben einer positiven Reaktion auf *NBS* 10 Stdn. intensiv gerührt. Nach dem Ausäthern, Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird das Reaktionsprodukt fraktioniert. Ausb. an 1-Brom-2(2',3'-dihydroxypropoxy)-hexan bzw. dem Stellungsisomeren: 11,4 g (45% d. Th.).

Variante C: Zu einem Gemisch von 10,0 g Cyclohexen (0,12 Mol) und 120 g 1,6-Hexandiol (1,0 Mol) werden bei 45–50° C 18 g (0,10 Mol) *NBS* gegeben. Innerhalb weniger Min. tritt Auflösung unter Gelbfärbung ein. Nach 1 Stde. bleibt die Probe auf *NBS* negativ und die Reaktionsmischung kann in der oben (Variante B) angegebenen Weise aufgearbeitet werden. Ausb.: 14,4 g (51% d. Th.) an 1-Brom-2(6'-hydroxy-hexoxy)-cyclohexan.

Die Analysenwerte der Reaktionsprodukte der einzelnen Ansätze sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.