

# Die Chemie der Di- $\alpha$ -halogenäther

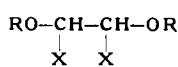
Von Priv.-Doz. Dr. H. BAGANZ

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Es werden Methoden zur Darstellung der 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthane beschrieben. Diese Verbindungen wurden mit Aminen, Cyaniden und Pyridin zur Reaktion gebracht; sie sind befähigt, Ringschlußreaktionen einzugehen. Die 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthane sowie die daraus durch Dehalogenierung und Halogenierung entstandenen Reaktionsprodukte wurden der Pyrolyse, Hydrolyse und Alkoholyse unterworfen. Die Umsetzung von 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthanen mit Natriumalkoholat ergibt Ortho-oxalsäure-hexa-alkylester.

## I. Einleitung

$\alpha$ -Halogenäther vom Typ  $\begin{array}{c} \text{RCH-OR} \\ | \\ \text{Hal} \end{array}$  wurden zuerst von A. Geuther<sup>1)</sup> 1883 dargestellt. Obwohl man die Bedeutung dieser Verbindungsklasse schon bald erkannte, wurden die  $\alpha$ -Halogenäther erst 1932 von Strauß<sup>2)</sup> erneut eingehender untersucht. Ihre Reaktionsfähigkeit beruht auf der stark erhöhten Beweglichkeit des Halogen-Atoms, die durch induktive Effekte der benachbarten Alkoxy-Gruppe hervorgerufen wird. In der Zwischenzeit sind über diese Verbindungsklasse sehr viele Arbeiten erschienen, die von Summers<sup>3)</sup> 1955 zusammenfassend abgehandelt wurden. Dagegen war bis vor kurzem über die Di- $\alpha$ -halogenäther vom Typ der 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxyäthane



noch nichts bekannt.

## II. Darstellung

Der erste Versuch zur Darstellung eines 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthans wurde 1951 von Schreyer<sup>4)</sup> unternommen. Durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Dimethoxyäthen erhielt er 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan, ver-

lang schließlich durch Hydrolyse des Reaktionsproduktes zu Glyoxal. Auch wir konnten<sup>5)</sup> das bei der Anlagerung von Brom an 1.2-Diäthoxy-äthen entstehende 1.2-Dibrom-1.2-diäthoxy-äthan nur durch Umsatz mit Natriumäthylat zu Glyoxal-tetraäthyl-acetal identifizieren. Durch Bromierung von 1.2-Diäthoxy-äthen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  vermochte schließlich McElvain<sup>7)</sup> 1.2-Dibrom-1.2-diäthoxy-äthan, eine schon bei Raumtemperatur zersetzbliche Verbindung, darzustellen und zu isolieren. Es gelang uns endlich, durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Diäthoxy-äthen und 1.2-Di-propoxy-äthen<sup>8)</sup> die entsprechenden Di- $\alpha$ -halogenäther zu erhalten, die stabile destillierbare Flüssigkeiten darstellen. Inzwischen sind viele Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert und isoliert worden (s. Tab. 1.)

Obwohl die Anlagerung von Chlor und Brom an 1.2-Dialkoxy-äthene mit recht guter Ausbeute verläuft, war die Darstellung der Di- $\alpha$ -chloräther in größerer Menge auf diesem Wege nicht möglich, da die 1.2-Dialkoxy-äthene<sup>5,8,14)</sup> nur sehr schwer zugänglich sind. Zur gleichen Zeit wie H. Fießelmann fanden wir, daß sich die Halogenverbindungen wesentlich einfacher aus Glyoxaltetra-acetalen mit  $\text{PCl}_5$ <sup>9,10)</sup> darstellen lassen. Durch direkte Chlorierung des Glykoldimethyläthers (1.2-Dimethoxy-äthan) erhielt R. K. Summerbell<sup>15)</sup> 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan, allerdings nur in 7,5-proz. Ausbeute. Da aber auch die Glyoxal-tetraalkyl-acetale mit niedrigem Alkyrest nur über viele Stufen und recht umständlich zugänglich sind, waren wir bemüht, das Verfahren zur Darstellung der 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxyäthane weiterhin zu vereinfachen. Es gelang uns schließlich, aus polymerem Glyoxal, das in der berechneten Menge eines Alkohols unter Zusatz von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, mit Thionylchlorid<sup>16)</sup> bei bestimmter Temperaturführung die 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxyäthane in einer Reaktionsstufe in sehr guter Ausbeute darzustellen. Kürzlich beschrieb ein britisches Patent<sup>17)</sup> die Darstellung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen aus in Alkohol gelöstem Glyoxal durch Einwirkung gasförmiger  $\text{HCl}$ .



R	R'	X	K <sub>p</sub> [°C]	F <sub>p</sub> [°C]	n <sub>D</sub>	Lit.
CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	Cl	162-163; 68/14 Torr	72		<sup>9)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	Cl	79-82/12 Torr	33,5-34,5	n <sub>D</sub> <sup>84,1</sup> 1,4400	<sup>9)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	Br		43-48		<sup>7)</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Cl	97/17 Torr		n <sub>D</sub> <sup>28</sup> 1,4448	<sup>8)</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Cl	130-132/12 Torr		n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,4470	<sup>10)</sup>
Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	Cl		65		<sup>11)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	Cl	148/13 Torr		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5203	<sup>12)</sup>
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	Cl		85		<sup>9)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Cl	192/8 Torr	86		<sup>13)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Br		66		<sup>13)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> -	Cl		80		<sup>9)</sup>

Tabelle 1. Eigenschaften von 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthanen

mochte es jedoch nicht zu isolieren, sondern wies das Chlorierungs-Produkt durch Umsetzung mit Methanol und Isolierung des entstandenen 1.1.2.2-Tetramethoxy-äthans (Glyoxal-tetramethyl-acetal) nach. Auch nach Anlagerung von Brom an 1.2-Diäthoxy-äthen<sup>6)</sup> trat beim Versuch, 1.2-Dibrom-1.2-diäthoxy-äthan zu isolieren, Zersetzung unter HBr-Abspaltung ein. Der Nachweis der Verbindung ge-

<sup>1)</sup> A. Geuther, Liebigs Ann. Chem. 218, 380 [1883].

<sup>2)</sup> F. Strauß u. H. J. Weber, Liebigs Ann. Chem. 498, 101 [1932].

<sup>3)</sup> L. Summers, Chem. Reviews 55, 301 [1955].

<sup>4)</sup> R. C. Schreyer, J. Amer. chem. Soc. 73, 2962 [1951].

<sup>5)</sup> S. M. McElvain u. Ch. H. Stammer, J. Amer. chem. Soc. 73, 915 [1951].

<sup>6)</sup> H. Baganz, K. H. Dossow u. W. Hohmann, Chem. Ber. 86, 148 [1953]; vgl. auch Naturwissenschaften 40, 19 [1953].

<sup>7)</sup> S. M. McElvain u. Ch. H. Stammer, J. Amer. chem. Soc. 75, 2154 [1953].

<sup>8)</sup> H. Baganz, W. Hohmann u. J. Pflug, Chem. Ber. 86, 615 [1953].

<sup>9)</sup> H. Fießelmann u. F. Hörndl, Chem. Ber. 87, 911 [1954].

<sup>10)</sup> H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. 87, 1622 [1954]; vgl. diese Ztschr. 66, 307 [1954].

<sup>11)</sup> H. Baganz, Chem. Ber. 87, 1725 [1954].

<sup>12)</sup> H. Baganz u. E. Brinkmann, Chem. Ber. 89, 1560 [1956]; vgl. Naturwissenschaften 41, 427 [1954].

<sup>13)</sup> H. Baganz u. P. Klinke, Chem. Ber. 88, 1647 [1955].

<sup>14)</sup> W. F. Gresham, US-Pat. Nr. 2479068.

<sup>15)</sup> R. K. Summerbell u. B. A. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 77, 5444 [1955].

<sup>16)</sup> H. Baganz u. L. Domaschke, Chem. Ber. 91, 2405 [1958].

<sup>17)</sup> BP. Nr. 785998.

### III. Quaternäre Salze

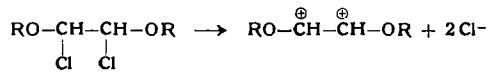
Auf Grund der großen Beweglichkeit der Chloratome lassen sich die 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthane mit Pyridin in glatter Reaktion zu Pyridiniumsalzen<sup>18)</sup> umsetzen. Die dargestellten N,N'-[1.2-Dialkoxy-äthylen]-bis-pyridinium-halogenide sind in Tabelle 2 aufgeführt.

N,N'-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridinium-chlorid,  $F_p = 185^\circ\text{C}$   
 N,N'-[1.2-Dipropoxy-äthylen]-bis-pyridinium-chlorid,  $F_p = 168^\circ\text{C}$   
 N,N'-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridinium-bromid,  $F_p = 193^\circ\text{C}$   
 N,N'-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridinium-jodid,  $F_p = 195^\circ\text{C}$

Tabelle 2<sup>18)</sup>

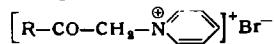
Die Bis-Pyridinium-bromide bzw. -jodide wurden ohne Isolierung der Zwischenstufe aus 1.2-Diäthoxy-äthen und Brom bzw. Jod in Gegenwart von Pyridin erhalten. Sie zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit aus und sind stark hygroskopisch. Auffallend war, daß die Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan mit Pyridin wesentlich langsamer vonstatten ging, als die entsprechende Reaktion mit 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan. Diese unterschiedliche Reaktionsfähigkeit wurde auch bei anderen noch zu besprechenden Umsetzungen festgestellt. Am *Stuart*-Kalottenmodell wird ersichtlich, daß mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes das Chloratom eingehüllt werden kann und daß eine solche sterische Abschirmung bereits bei einer Kettenlänge von 3-C-Atomen praktisch vollständig ist. Außerdem beobachtet man bei Äthern, Alkoholen und Fettsäuren<sup>19)</sup> mit zunehmender Kettenlänge ein Absinken der Dipolmomente. Da die Chloratome ihre Beweglichkeit dem benachbarten Ätherdipol verdanken, muß dessen Schwächung die Ablösung des Chloratoms erschweren.

*Lapworth*<sup>20)</sup> diskutiert für die einfachen  $\alpha$ -Halogenäther eine Ionen-Dissoziation. Im Falle der 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthane wird sich die Ionisation jedoch nicht nach dem Schema



abspielen, denn dann würden zwei benachbarte C-Atome zu Trägern gleicher Ladung werden, was aus energetischen Gründen unwahrscheinlich ist. Vielmehr wird sich bei der Reaktion mit Pyridin zunächst nur eine C-Cl-Bindung aufspalten, worauf sich Pyridin im Sinne einer nucleophilen Substitution anlagert. Erst danach wird sich auch die zweite C-Cl-Bindung aufspalten und entsprechend mit Pyridin reagieren.

Ähnliche Pyridiniumsalze wurden aus Halogen-Verbindungen bei Anwesenheit aktivierender Gruppen in Nachbarstellung zum Halogenatom bereits früher dargestellt. So gelang es *Barnett*<sup>21)</sup>, aus Anthracen-dibromid-(9,10) durch Behandlung mit Pyridin bei Zimmertemperatur N,N'-[9,10-Dihydro-anthrylen-(9,10)]-bis-pyridinium-bromid zu erhalten. *Kröhne*<sup>22)</sup> erhielt aus Halogen-Verbindungen mit einer aktiven Methylen-Gruppe (z. B. Mono-brom-methylketon) durch Umsetzung mit Pyridin in der Wärme Pyridiniumsalze des Typs:



Analog dem salzauren Salz des Pyridins<sup>23)</sup> und dem N,N'-[9,10-Dihydro-anthrylen-(9,10)]-bis-pyridinium-bromid<sup>21)</sup> sind die dargestellten N,N'-[1.2-Dialkoxy-äthylen]-bis-pyridiniumhalogenide befähigt, elementares Brom unter Bildung von Perbromiden aufzunehmen. Das N,N'-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridinium-perbromid kristallisiert aus acetonfreiem Methanol in tief orangefarbenen Nadeln vom  $F_p 160^\circ\text{C}$  und eignet sich vorzüglich für milde Bromierungen.

<sup>18)</sup> *H. Baganz*, Chem. Ber. 87, 1373 [1954].

<sup>19)</sup> *H. Falkenhagen*, Chem. Kalender 55, Bd. 3, 488 [1934].

<sup>20)</sup> *A. Lapworth*, J. chem. Soc. [London] 1930, 440.

<sup>21)</sup> *E. de B. Barnett* u. *J. W. Cook*, J. chem. Soc. [London] 119, 901 [1921].

<sup>22)</sup> *F. Kröhne*, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 921 [1936].

<sup>23)</sup> *S. M. McElvain*, J. Amer. chem. Soc. 57, 865 [1929].

### IV. Ringschlußreaktionen

#### a) mit Alkoholen und Phenolen

Auf Grund ihrer Struktur eignen sich 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane zu Ringschlußreaktionen. Bei der Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan<sup>24)</sup> mit Äthenglykol wurde aber an Stelle des erwarteten 2,3-Dipropoxy-1,4-dioxans ein Gemisch von cis- und trans-Naphthodioxan erhalten. Es erfolgt also unter dem Einfluß der H-Ionen, die durch HCl-Abspaltung entstehen, Umacetalisierung, die bei dem großen Überschuß an Glykol ganz auf der Seite des als ringförmiges Tetraacetal aufzufassenden Naphthodioxans liegt. Eine derartig glatte Umätherung findet z. B. auch bei der thermischen oder durch H-Ionen katalysierten Umsetzung zwischen Vinyläthern und Glykol<sup>25)</sup> statt.

Die Ringschlußreaktion von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen mit o-ständigen phenolischen Hydroxyl-Gruppen verläuft wie erwartet. Brenzcatechin reagiert mit 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan bereits bei Zimmertemperatur unter lebhafter HCl-Entwicklung. Als Reaktionsprodukt konnte Brenzcatechin-[ $\alpha$ . $\beta$ -diäthoxy-äthylen]-äther in guter Ausbeute isoliert werden. Er gleicht dem Brenzcatechin-äthylenäther<sup>26)</sup>, zu dessen Darstellung<sup>27)</sup> jedoch wesentlich stärkere Reaktionsbedingungen angewandt werden müssen.

Es wurde versucht, aus Brenzcatechin-[ $\alpha$ . $\beta$ -diäthoxy-äthylen]-äther durch Abspaltung der exocyclischen Alkyl-Gruppen ein doppeltes cyclisches Halbacetal zu erhalten. Abgesehen von den Zuckern sind nur wenige Halbacetale in der Literatur<sup>28, 29)</sup> beschrieben. Sie sind im allgemeinen unbeständig und können nur mit Hilfe physikalischer Methoden nachgewiesen werden. Nach *Moureau*<sup>30)</sup> ist der Brenzcatechin-äthylenäther gegen siedende Jodwasserstoffsäure beständig. Offenbar wird diese Stabilität des Ringsystems durch Äthoxy-Gruppen geschwächt, denn sowohl mit HJ als auch mit HBr wurden nur undefinierbare Zersetzungprodukte erhalten. Umsetzung des Brenzcatechin-[ $\alpha$ . $\beta$ -diäthoxy-äthylen]-äthers mit Pyridin-hydrochlorid oder Aluminiumchlorid lieferte Brenzcatechin und ein nicht identifiziertes Öl, das trotz übereinstimmenden Siedepunktes kein Brenzcatechin-äthylenäther war, da es sich nicht in Nitrobrenzcatechin-äthylenäther<sup>31)</sup> überführen ließ. Das Pyridin-hydrochlorid bzw. Aluminiumchlorid hatte also die Ringäthergruppen gespalten. Zu ähnlichen Resultaten gelangte *Moureau*<sup>32)</sup>, der durch „Verseifung“ von Brenzcatechin-[ $\alpha$ . $\beta$ -dibrom-äthylen]-äther Glyoxal, Brenzcatechin und HBr erhielt.

Gegenüber metallischem Natrium zeigte sich Brenzcatechin-[ $\alpha$ . $\beta$ -diäthoxy-äthylen]-äther selbst bei 2stündigem Erhitzen auf  $190^\circ\text{C}$  resistent.

#### b) mit Aminen

Anschließend wurde die Ringschlußreaktion mit o-Phenylen-diamin untersucht. Bisher waren mit dieser Base nur Ringschlüsse unter Bildung aromatischer Sechsringe vollzogen worden, beispielsweise durch Kondensation mit  $\alpha$ . $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen oder  $\alpha$ -Chlor-ketonen zu Chinoxalinen nach *Hinsberg*<sup>33, 34)</sup>. Dagegen war es bisher nicht gelungen, o-Phenylen-diamin mit Dihalogen-Verbindungen zu Tetrahydro-chinoxalin-Derivaten umzusetzen.

<sup>24)</sup> *W. Hohmann*, Dissertation, Berlin-Charlottenburg 1953.

<sup>25)</sup> *M. F. Schostakowski*, *N. A. Gerstein* u. *S. S. Wolkowa*, Izvau-redua Acad. USSR, 1952, 671; vgl. Chem. Zbl. 1955, 6260.

<sup>26)</sup> *H. Baganz* u. *J. Pflug*, Chem. Ber. 89, 689 [1956].

<sup>27)</sup> *N. H. Ghosh*, J. chem. Soc. [London] 107, 1591 [1915].

<sup>28)</sup> *B. N. Cronwell* u. *K. Ch. Tsou*, J. Amer. chem. Soc. 71, 993 [1949].

<sup>29)</sup> *B. Helferich* u. *F. A. Fries*, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1246 [1925].

<sup>30)</sup> *Ch. Moureau*, C. R. hebld. Séances Acad. Sci. 126, 1426 [1898].

<sup>31)</sup> *D. Vorländer*, Liebigs Ann. Chem. 280, 205 [1894].

<sup>32)</sup> *Ch. Moureau*, C. R. hebld. Séances Acad. Sci. 128, 560 [1900].

<sup>33)</sup> *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 320 [1888].

<sup>34)</sup> *O. Hinsberg* Liebigs Ann. Chem. 237, 327 [1887].

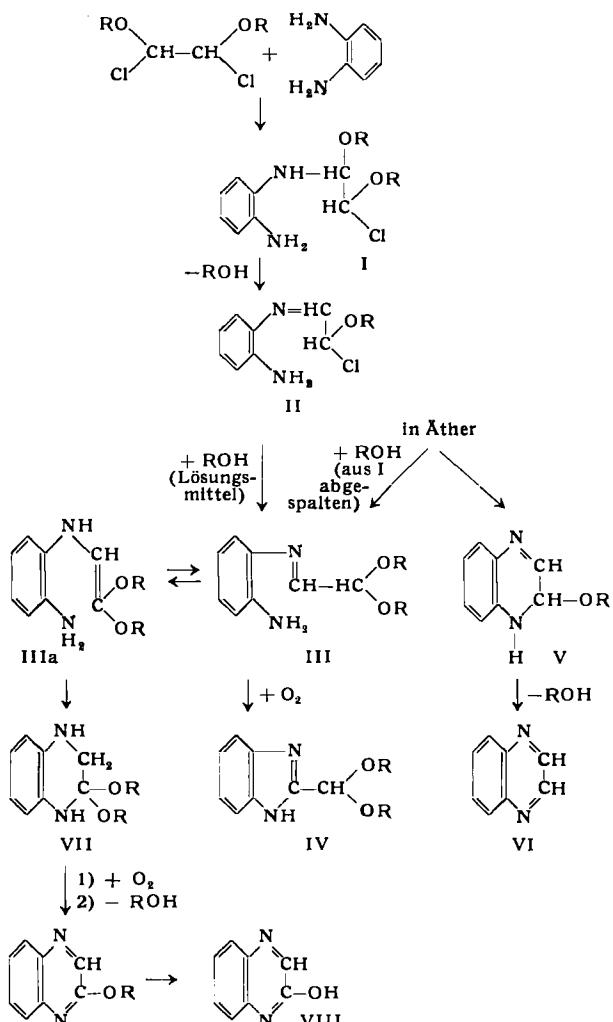
Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse wurde von V. Merz<sup>35)</sup> aus Brenzcafechin und Äthylendiamin-hydrat dargestellt. Bei der Kondensation von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit o-Phenyldiamin<sup>36)</sup> im Mol-Verhältnis 1:2 in absolutem Alkohol wurde eine Verbindung der Summenformel  $C_{12}H_{16}O_2N_2$  ( $F_p = 173^\circ C$ ) erhalten. Sie wies gegenüber dem erwarteten Tetrahydro-chinoxalin-Derivat einen Mindergehalt von zwei Wasserstoff-Atomen auf und hatte im Vergleich zum 2.3-Diäthoxy-chinoxalin<sup>36)</sup> einen unerwartet hohen Schmelzpunkt. Einen Beweis, daß diese Verbindung kein Chinoxalin-System enthielt, gab der Vergleich ihres IR-Spektrums mit dem des 2.3-Diäthoxy-chinoxalins. Auch ließ im UV-Spektrum nichts auf das konjugierte System des Chinoxalins schließen. Andererseits zeigte das IR-Spektrum eine  $C=N$ -Bindung und eine NH-Gruppe an und wies außerdem starke Äther-Schwingungen zwischen  $9 \mu$  und  $10 \mu$  auf, die für die Acetal-Gruppierung charakteristisch sind. Die Bildung einer Acetal-Gruppe kann nur dadurch erklärt werden, daß der im Überschuß vorhandene Alkohol sich an der Reaktion beteiligt. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde geschlossen, daß es sich um 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol handelt. Ein Vergleich der IR- und UV-Spektren mit denen von 2-Methyl-benzimidazol<sup>37)</sup> zeigte gute Übereinstimmung. Es ist bekannt, daß Benzimidazole gegen Oxydation und Reduktion ziemlich beständig sind, durch Benzoylchlorid und NaOH aber unter Bildung von dibenzoylierten Diaminen gespalten werden. Außerdem bilden sie mit Pikrinsäure

Pikrate. Alle diese Eigenschaften besitzt auch das 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol. Ein Unterschied besteht allerdings in der Reaktionsfähigkeit der NH-Gruppen, wahrscheinlich infolge deren Abschirmung durch die Äthergruppen. Die Acetal-Gruppierung im 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol ließ sich durch saure Hydrolyse beweisen. Benzimidazol-aldehyd-(2) wurde so als weißes, wasserunlösliches Pulver erhalten. Dieser Aldehyd wurde bisher nur in kleinster Menge aus  $\alpha$ -Arabobenzimidazol durch Perjodat-Oxydation<sup>38)</sup> erhalten und kurz charakterisiert. Auf der Suche nach einem einfacheren Darstellungsverfahren fanden wir schließlich, daß sich Benzimidazol-aldehyd-(2)<sup>39)</sup> durch Kondensation von o-Phenyldiamin mit Dichlortessigsäure bequem und in guter Ausbeute erhalten läßt. Inzwischen ist in einem Patent<sup>40)</sup> bekannt geworden, daß durch Kondensation von o-Phenyldiamin mit dem Acetal des Glyoxylsäureesters die Darstellung des Benzimidazol-aldehyds-(2) ebenfalls möglich ist.

Daß Äthylalkohol als Lösungsmittel tatsächlich an der Reaktion von o-Phenyldiamin mit 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan teilnimmt, konnte durch Verwendung von  $n$ -Butanol an Stelle des Äthanols bewiesen werden: es entstand 2-[Äthoxy-butoxymethyl]-benzimidazol. Wahrscheinlich ist die Bildung des 2-Dialkoxy-methyl-benzimidazols also wie in nebenstehendem Schema zu beschreiben.

In der ersten Reaktionsphase reagieren o-Phenyldiamin und 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthan unter Bildung des  $\alpha$ -Halogenäthers I. Wie inzwischen aus vielen Reaktionen<sup>41-43)</sup> bekannt wurde, ist jedoch die Gruppierung  $-NH-CH-XR$  ( $X = O$  oder  $S$ ) unbeständig und stabilisiert sich unter Abspaltung von  $HXR$  zu  $-N=CH-$  (II). Gleichzeitig wird sich wahrscheinlich das  $\alpha$ -ständige Chlor-Atom mit überschüssigem Alkohol (Lösungsmittel) zum Acetal III umsetzen. Nach den Untersuchungen von Jerchel<sup>44)</sup> und Stevens<sup>45)</sup>, die ähnliche Schiffssche Basen aus monoalkylierten Diaminen und Aldehyden dargestellt haben, stehen diese im Gleichgewicht mit Dihydrobenzimidazolen (IX). Letztere gehen in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Dehydrierungsmitteln wie Nitrobenzol leicht in Benzimidazole über. Auch wir erhielten in Gegenwart von Luftsauerstoff eine Erhöhung der Ausbeute an 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol (IV). Ähnlich stellten Hinsberg und Mitarb.<sup>37)</sup> 2-Methyl-benzimidazol aus o-Phenyldiamin und Acetaldehyd her. Die aus o-Phenyldiamin und Aldehyden gebildeten hydrierten Benzimidazole (IX) gehen so schnell in Benzimidazole über, daß ihre Isolierung bisher nicht gelang. In den letzten Jahren konnte aber Elderfield<sup>46, 47)</sup> die durch Kondensation von o-Phenyldiamin mit Ketonen entstehenden Dihydro-benzimidazole in reiner Form darstellen. Beim Erhitzen gehen auch diese Verbindungen unter Kohlenwasserstoffabspaltung in Benzimidazole über.

Es war nun interessant festzustellen, welchen Verlauf die Reaktion von o-Phenyldiamin mit 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan in einem inerten Lösungsmittel nimmt. Bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel wurden Chinoxalin (VI) und etwa je die halbe Gewichtsmenge 2-Diäthoxy-



<sup>35)</sup> V. Merz u. C. Res, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1191 [1887].  
<sup>36)</sup> R. Patton u. H. P. Schultz, J. Amer. chem. Soc. 73, 5899 [1951].  
<sup>37)</sup> O. Hinsberg u. Fr. Funcke, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2189 [1894].

<sup>38)</sup> Ch. F. Huebner, R. Lohmar, R. J. Wimler, St. Moore u. D. P. Link, J. biol. Chemistry 159, 151 [1956].  
<sup>39)</sup> H. Baganz, diese Ztschr. 68, 151 [1956].

<sup>40)</sup> DBP. 942327.  
<sup>41)</sup> H. Baganz u. W. Triebisch, Chem. Ber. 89, 895 [1956].  
<sup>42)</sup> H. Baganz u. J. Pflug, Chem. Ber. 90, 386 [1957].  
<sup>43)</sup> H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. 91, 806 [1958].  
<sup>44)</sup> D. Jerchel, H. Fischer u. M. Kracht, Liebigs Ann. Chem. 575, 162 [1952].

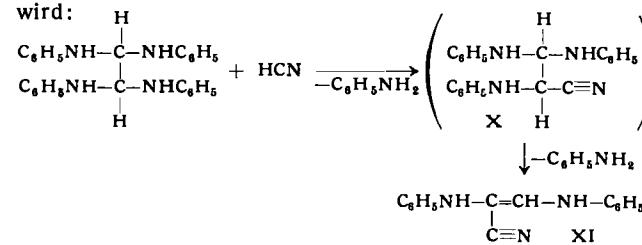
<sup>45)</sup> F. F. Stevens u. J. D. Bower, J. chem. Soc. [London] 1949, 2971.  
<sup>46)</sup> R. C. Elderfield u. J. R. McCarthy, J. Amer. chem. Soc. 73, 975 [1951].  
<sup>47)</sup> R. C. Elderfield u. V. B. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 76, 1883, 1887 [1954].

methyl-benzimidazol (IV) und 2-Hydroxy-chinoxalin(VIII) erhalten. Wenn auch dieses Ergebnis zunächst verblüfft, so läßt sich die Entstehung der Reaktionsprodukte doch nach dem gleichen Mechanismus erklären wie die Reaktion in Alkohol: Die Schiffsche Base II bildet sich ja aus I durch Abspaltung von 1 Mol Alkohol, mit dem II dann zu 2-Diäthoxymethyl-benzimidazol (IV) reagieren kann. Andererseits kann sich II aber auch durch weitere HCl-Abspaltung in die Verbindung V umwandeln, die sich sofort unter Alkoholabspaltung zu Chinoxalin (VI) stabilisiert. Vermutlich wird auch das 2-Hydroxy-chinoxalin (VIII) aus III bzw. seiner tautomeren Form IIIa gebildet. Letztere könnte in das Dihydro-chinoxalin-Derivat VII übergehen, das durch Dehydrierung, Alkohol-Abspaltung und Hydrolyse der verbleibenden Äthoxygruppe 2-Hydroxy-chinoxalin (VIII) ergibt.

## V. Reaktion mit primären Aminen und Cyaniden

1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane reagieren mit Anilin bereits bei 0°C unter Bildung von 1.1.2.2-Tetraanilino-äthan<sup>42</sup>). Die Umsetzung mit Äthylanilin oder Dibutylamin führte dagegen nur zu bisher nicht identifizierbaren braunen Ölen. Mit Phenyl-hydrazin wird wie erwartet das Osazon des Glyoxals als einziges Reaktionsprodukt erhalten. Als Zwischenprodukt bei der Bildung von 1.1.2.2-Tetra-anilino-äthan tritt wahrscheinlich 1.2-Dialkoxy-1.2-dianilino-äthan auf, das sich ähnlich wie das Kondensationsprodukt (I) aus o-Phenyldiamin und 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxyäthan unter Abspaltung von 2 Mol Alkohol stabilisiert. Bei Anwendung von Anilin im Überschuß kann jede der beiden C=N-Doppelbindungen noch ein Mol Anilin anlagern. Ähnlich hat Eibner<sup>43</sup>) durch Behandlung von Acetaldehyd mit Anilin Äthyliden-dianilin erhalten. Das Tetra-anilino-äthan verhält sich wie ein Acetal. Während es gegen Alkalien beständig ist, wird es bereits in essigsaurer Lösung zu Glyoxal und Anilin hydrolysiert. Katalytisch erregter Wasserstoff spaltet 2 Mol. Anilin ab. Das dabei gebildete Dianilino-äthan konnte durch Reaktion mit Formaldehyd oder Acetaldehyd als Tetrahydroimidazol-Derivat<sup>43</sup>) charakterisiert werden.

Die Spaltung von Tetra-anilino-äthan mit HCN ergab 1.2-Dianilino-acrylnitril, dessen Bildung wie folgt erklärt wird:



Im Tetra-anilino-äthan, in dem die Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoff-Atomen polarisiert sind, wird zunächst ein Anilin-Rest durch eine Nitril-Gruppe unter Bildung von X substituiert. Durch Eintritt der CN-Gruppe in das Molekül entsteht die Neigung zur Ausbildung eines konjuguierten Systems, die noch durch die Asymmetrie des Moleküls verstärkt wird: unter Abspaltung eines weiteren Mols

Anilin kommt es zur Ausbildung einer C=C-Doppel-Bindung. Be-

merkenswerterweise besitzt 1.2-Dianilino-acryl-nitril XI keinen basischen Charakter mehr. Wahrscheinlich sinkt die

Protonenaffinität der beiden sekundären NH-Gruppen infolge des +E-Effektes der benachbarten C=C-Doppelbindung ab<sup>50</sup>). Aus diesem Grunde verlief auch der Versuch, die Cl-Atome im 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan durch CN-Gruppen zu ersetzen, erfolglos. Die 1.2-Dicyano-1.2-dialkoxy-äthane waren besonders im Vergleich mit den vor kurzem von Cairns<sup>51</sup>) dargestellten und sehr eingehend beschriebenen Tetra-cyano-äthanen interessant. Während 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit NaCN überhaupt nicht reagierte, konnte mit Kupfer(I)-cyanid<sup>52</sup>) nur 1.2-Diäthoxyacrylnitril isoliert werden. Auch hierbei wird zunächst ein Chloratom durch die Nitril-Gruppe substituiert und anschließend 1 Mol HCl abgespalten. Als treibende Kraft dafür ist wiederum das Konjugationsbestreben der CN-Gruppe anzusehen.

## VI. 1-Halogen-1.2-dialkoxy-äthene

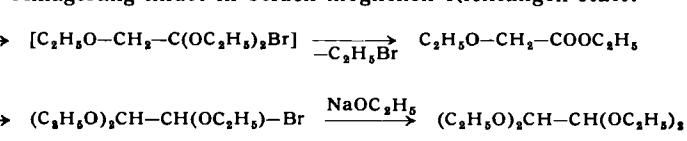
Die Abspaltung von 1 Mol Halogenwasserstoff aus 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthanen gelingt mit guten Ausbeuten mit gepulvertem Ätzkali, das in Paraffinöl (Kp<sub>13</sub> über 125 °C) bzw. Petroläther (Kp 80–110 °C) suspendiert wird. Auch Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol stellt ein brauchbares Mittel zur Halogenwasserstoff-Abspaltung dar, wie McElvain<sup>7</sup>) an 1.2-Dibrom-1.2-diäthoxy-äthan zeigte. Auf gleiche Weise wurde durch HCl-Abspaltung aus 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan 1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthen<sup>12</sup>) erhalten. Die 1-Stellung des Chlor-Atoms in dieser Verbindung wurde durch basische Hydrolyse bewiesen. Als Hydrolyseprodukte wurden neben Chlorwasserstoff nur Äthanol und Phenoxy-essigsäure gefunden. Äthoxy-essigsäure wurde nicht beobachtet. In Tabelle 3 wurden die bisher dargestellten 1-Halogen-1.2-dialkoxy- bzw. -1.2-diaryloxy-äthene zusammengefaßt.



R	R'	X	Kp [°C]	n <sub>D</sub>	Lit.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	Cl	54–59/10–11 Torr	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,4340	<sup>10</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	Br	56–58/7 Torr	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,4609	<sup>7</sup> )
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	Cl	83–86/13 Torr	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> = 1,4355	<sup>53</sup> )
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	Cl	112–114/12 Torr	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,4422	<sup>10</sup> )
Cl—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	Cl—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	Cl	145–148/11 Torr	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,4895	<sup>11</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	Cl	96/4 Torr	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5258	<sup>18</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	Cl	179–181/8 Torr	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5825	<sup>18</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	Br	152–155/0,05 Torr	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,6017	<sup>54</sup> )

Tabelle 3. Eigenschaften von 1-Halogen-1.2-dialkoxy- bzw. -diaryloxyäthenen

Die Abspaltung eines weiteren Mol Halogenwasserstoff aus den 1-Halogen-1.2-dialkoxy-äthenen zur Darstellung symmetrischer Dialkoxy-acetylene ist bisher fehlgeschlagen<sup>7, 10, 24, 54</sup>). Nur aus den analogen Schwefel-Verbindungen läßt sich mit alkoholischer KOH noch ein Mol HCl abspalten, so daß 1.2-Bis-alkylmercapto-äthine<sup>41</sup>) entstehen. In den 1-Halogen-1.2-dialkoxy-äthenen ist das Halogenatom Substitutions-Reaktionen nicht mehr zugänglich. McElvain<sup>7</sup>) stellte aber fest, daß die C=C-Doppelbindung in Gegenwart von H-Ionen Alkohol anlagert. Die Anlagerung findet in beiden möglichen Richtungen statt:



<sup>50</sup>) B. Eistert: Mesomerie und Tautomerie, Ferdinand Enke, Stuttgart 1938, S. 98.

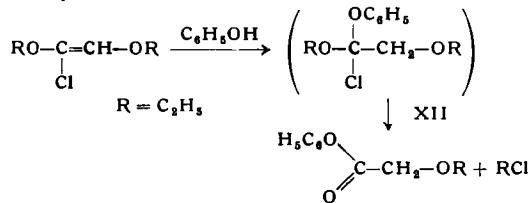
<sup>51</sup>) L. Cairns u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 80, 2775 [1958].

<sup>52</sup>) H. Baganz u. J. Pfleg, Naturwissenschaften 41, 375 [1954].

<sup>53</sup>) H. Baganz u. W. Hohmann, Naturwissenschaften 47, 427 [1954].

<sup>54</sup>) K. E. Krüger, Dissertation, Berlin-Charlottenburg 1958.

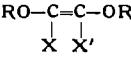
Glyoxal (als 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone charakterisiert) bildete sich nur in 17-proz. Ausbeute, so daß die Reaktion nach a) als Hauptreaktion anzusehen ist. Auch wir fanden bei der Anlagerung von Alkohol an 1-Chlor-1,2-dialkoxy-äthene als Hauptprodukte Alkoxy-essigsäure-alkylester und Alkylchlorid, während 1-Chlor-1,2,2-trialkoxyäthan, das mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in Glyoxal-tetra-alkylacetal übergeht, nur in untergeordnetem Maße gebildet wird<sup>55)</sup>. Im Falle des 1-Chlor-1,2-dibutoxy-äthens gelang die Alkoholyse auch ohne Zusatz von  $\text{HCl}$ , ebenso die Addition von Phenol an 1-Chlor-1,2-diäthoxy-äthen<sup>48)</sup>. Während mit Alkohol und Wasser Addition in beiden möglichen Richtungen beobachtet wird, lagert sich der Phenoxy-Rest ausschließlich an das positiviert C-Atom 1 an:



Die Additionsverbindung XII stabilisiert sich anschließend unter Abspaltung von Alkylchlorid und Bildung von Äthoxy-essigsäure-phenylester. Beim  $\alpha$ -Chlor-vinyläthyläther gelang es J. F. Arens<sup>56)</sup>, Carbonsäuren an die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung anzulagern. Als Reaktionsprodukte konnte er Essigsäureester und Acylchloride isolieren. Dieser Additionsreaktion sind auch die 1-Chlor-1,2-dialkoxy-äthene zugänglich. So erhält man z. B. aus Benzoesäure und 1-Chlor-1,2-diäthoxy-äthen<sup>42)</sup> Äthoxyessigsäure-äthylester und Benzoylchlorid.

### VII. 1,2-Dihalogen-1,2-dialkoxy-äthene und 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxy-äthane

Die 1-Halogen-1,2-dialkoxy-äthene lagern bereits in der Kälte quantitativ Halogen an. Die dabei entstehenden 1,1,2-Trihalogen-1,2-dialkoxy-äthane wurden bisher noch nicht in Substanz isoliert. Man kann aber durch Abspaltung von 1 Mol Halogenwasserstoff leicht zu den 1,2-Dihalogen-1,2-dialkoxy-äthenen gelangen. Die Halogenwasserstoff-Abspaltung kann in gleicher Weise wie bei der Darstellung der 1-Halogen-1,2-dialkoxy-äthene vorgenommen werden. Die so gewonnenen 1,2-Dihalogen-1,2-dialkoxy- bzw. -diaryloxy-äthene sind in Tabelle 4 aufgeführt.



R	X	X'	K <sub>p</sub> [°C]	F <sub>p</sub> [°C]	Brechungs- index	Lit.
$\text{C}_2\text{H}_5-$	Cl	Cl	72/13 Torr		$n_D^{25,5} = 1,4499$	<sup>47)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_5-$	Br	Br	80/7 Torr		$n_D^{25} = 1,4973$	<sup>7)</sup>
$\text{C}_4\text{H}_9-$	Cl	Cl	127/17 Torr		$n_D^{25,2} = 1,4540$	<sup>10)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5-$	Br	Br		144		<sup>54)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5-$	Cl	Br	91,5–92/0,3 Torr		$n_D^{25} = 1,4708$	<sup>54)</sup>

Tabelle 4. Eigenschaften von 1,2-Dihalogen-1,2-dialkoxy- und -diaryloxy-äthenen

Die Pyrolyse des 1,2-Dibrom-1,2-diäthoxy-äthens<sup>7)</sup> ergab Glyoxylsäure-äthylester, die Alkoholyse des 1,2-Dichlor-1,2-äthoxy-äthens<sup>55)</sup> entsprechend Diäthoxy-essigsäure-äthylester, der als Diäthoxy-acetamid charakterisiert wurde.

Durch Chlor-Anlagerung an 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxy-äthene kommt man zu einer neuen Verbindungsklasse, den

<sup>55)</sup> H. Baganz, L. Domaschke u. G. Schneider, Chem. Ber. 91, 1751 [1958].

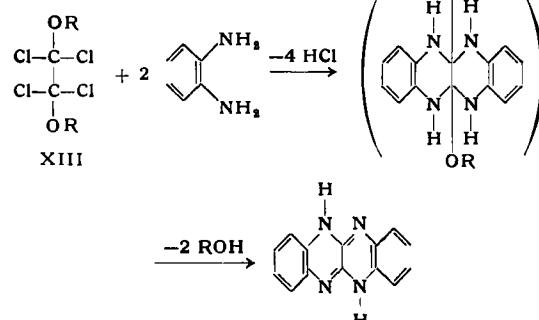
<sup>56)</sup> J. F. Arens, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B 56, 372 [1953].

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxy-äthanen<sup>48)</sup>, die man als Ortho-oxalsäure-ester-tetrachloride bezeichnen kann. Auch Rieche<sup>57)</sup> hat kürzlich durch Chlorierung des Dimethyläthers das Ortho-ameisensäure-ester-dichlorid erhalten. Die bisher dargestellten 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxy-äthane sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

R	X	K <sub>p</sub> [°C]	F <sub>p</sub> [°C]	n <sub>D</sub>	Lit.
$\text{C}_2\text{H}_5-$	Cl	100,5/12 Torr	64,5 °		<sup>48)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_5-$	Br		67–68 °		
$\text{C}_4\text{H}_9-$	Cl	112–113/0,2–0,3 Torr		$n_D^{25} = 1,4696$	<sup>48)</sup>

Tabelle 5. Eigenschaften von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxy-äthanen

Sie sind stabile Verbindungen, die sich im Ölpumpenvakuum durch Destillation reinigen lassen und einen säure-chlorid-ähnlichen Geruch besitzen. Zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit der Chlor-Atome wurde 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dibutoxyäthan mit o-Phenyldiamin zur Reaktion gebracht<sup>49)</sup>:



Das zunächst entstehende 1,4'-Dihydro-[chinoxalin-2,3'-2,3-chinoxalin] stabilisierte sich aus schon genannten Gründen unter Alkoholabspaltung zu Fluoflavin<sup>49)</sup>. Zum gleichen Endprodukt gelangt man ausgehend vom Tetrachlor-1,2-bis-äthylmercaptoäthan, der zu XIII analogen Schwefel-Verbindung<sup>51)</sup>. Während der heftigen Reaktion entweicht Äthylmercaptan. Die Umsetzungen mit o-Phenyldiamin laufen schon zwischen 40 und 70 °C ab. Dagegen ist die Reaktion mit Natriumalkoholaten erst bei 145 °C und 85 at. Wasserstoffdruck vollständig. So wurden folgende, bisher unbekannte Hexa-alkoxyäthane (= Ortho-oxalsäure-hexa-alkylester)<sup>49)</sup> dargestellt:

R	R'	K <sub>p</sub> [°C]	n <sub>D</sub>
$\text{C}_2\text{H}_5-$	$\text{C}_2\text{H}_5-$	63–63,5/0,1 Torr	$n_D^{25} = 1,4094$
$\text{C}_4\text{H}_9-$	$\text{C}_4\text{H}_9-$	167,5–170/0,3 Torr	$n_D^{25} = 1,4333$
$\text{C}_4\text{H}_9-$	$\text{C}_2\text{H}_5-$	130–131/5 Torr	$n_D^{25} = 1,4185$

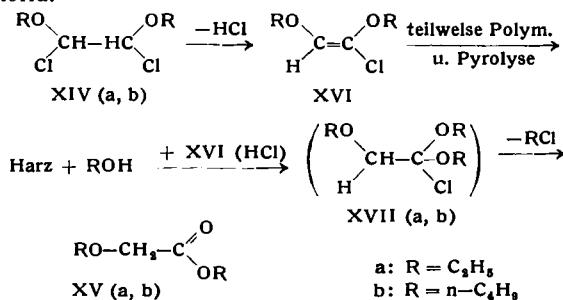
### VIII. Pyrolyse

Die Pyrolyse der  $\alpha$ -Halogenäther vom Typ  $\text{R}-\text{CH}-\text{OR}$  wurde von Strauß<sup>52)</sup> untersucht. Danach zerfällt z. B.  $\alpha$ -Methoxy-benzylchlorid beim Erhitzen auf 120 °C in Benzaldehyd und Methylchlorid. Daneben wurden geringe Mengen  $\text{HCl}$  beobachtet.

Aus 1,2-Dibrom-1,2-diäthoxyäthan, d. h. Verbindungen des Typs  $\text{RO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{OR}$ , entsteht beim Erhitzen auf

<sup>57)</sup> A. Rieche u. H. Groß, Chem. Techn. 10, 515 [1958].

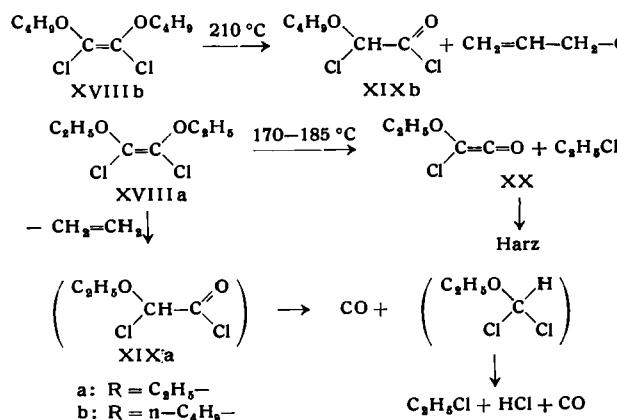
150 °C Äthoxy-essigsäure-äthylester und Äthylbromid neben großen Mengen HBr, was auf die intermediäre Bildung von 1-Brom-1.2-diäthoxy-äthen deutet<sup>57)</sup>. In Übereinstimmung damit erhielten wir<sup>55)</sup> bei der Pyrolyse von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen (XIV) Alkoxy-essigsäure-alkylester (XV) und Alkylchlorid. Chlorwasserstoff-Abspaltung wurde ebenfalls beobachtet. Das Mengenverhältnis XV: Alkylchlorid läßt vermuten, daß ein Teil von XIV unter HCl-Abspaltung in 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthen (XVI) übergeht. Unter den Versuchsbedingungen polymerisiert diese Verbindung teilweise und spaltet Alkohol ab, der sich im salzauren Medium an XVII anlagert. Das unbeständige 1-Chlor-1.1.2-trialkoxy-äthan (XVII) stabilisiert sich unter Abspaltung von Alkylchlorid.



Übereinstimmend mit diesem Pyrolyse-Schema erhält man XVa aus XIVa in 68-proz., XVb aus XIVb in 81-proz. Ausbeute.

Die Pyrolyse der 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthene (XVI) führt zum gleichen Ergebnis. Aus dem Verhältnis XV: Alkylchlorid ergibt sich wiederum, daß ein Teil von XVI polymerisiert, Alkohol abspaltet und über XVII Alkylchlorid und XV liefert. Im Gegensatz zu *McElvain*<sup>7)</sup>, der die Pyrolyse von 1-Brom-1.2-diäthoxy-äthen untersuchte, konnten wir keine Abspaltung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen beobachten. Eine Bestätigung des angenommenen Pyrolyseverlaufes finden wir auch in der schon beschriebenen Alkoholyse der 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthene.

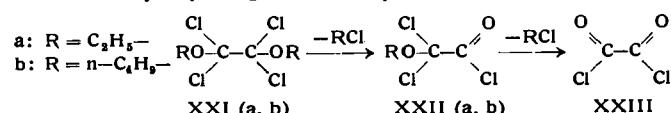
Bei der Pyrolyse der 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthene (XVIII) verhält sich die Äthoxy-Verbindung XVIIIa anders als die n-Butoxy-Verbindung XVIIIb.



Während XVIIIb bei 210 °C unter Abspaltung von Butylen in guter Ausbeute Chlor-n-butoxy-acetylchlorid (XIXb) liefert, wird bei der Pyrolyse von XVIIIb bei 170–185 °C vorwiegend Äthylchlorid und nur in geringem Ausmaß Äthylen abgespalten. Bei der Pyrolyse des 1.2-Dibrom-1.2-diäthoxy-äthens beobachtete *McElvain*<sup>7)</sup> ebenfalls die Bildung von Äthylbromid, Äthylen und Bromäthoxy-acetylchlorid neben viel Harz. Auch er vermutet, daß ungefähr die Hälfte des eingesetzten 1.2-Dibrom-1.2-diäthoxy-äthens entsprechend obigem Reaktionsschema unter Abspaltung von Äthylbromid in Bromäthoxy-keten

(XX) übergeht, das verharzt. Bei der Pyrolyse des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthens konnte allerdings der dem Äthylen entsprechende Anteil an Chlor-äthoxy-acetylchlorid (XIa) nur in Form seiner Zerfallsprodukte Kohlenmonoxyd, Äthylchlorid und HCl nachgewiesen werden. Daß das Chlor-äthoxy-acetylchlorid tatsächlich unter den Versuchsbedingungen unbeständig ist, konnte an der auf anderem Wege dargestellten Verbindung<sup>58)</sup> bewiesen werden. Bereits bei 130–155 °C zerfällt sie vollkommen in Kohlenmonoxyd, Äthylchlorid und HCl.

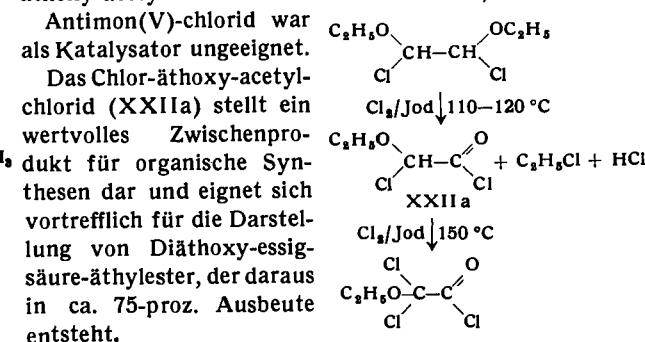
Von den gesättigten Chlor-Derivaten ließen sich die 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane (XXI) bereits durch 1½- bis 2-stündiges Erhitzen auf Siedetemperatur unter Normaldruck vollständig spalten. Es bilden sich in guter Ausbeute die Dichlor-alkoxy-acetylchloride (XXII), die leicht in Derivate der Oxalsäure umwandelbar sind und sich daher als Oxamid, Oxalsäureester oder Oxalsäure-dihydrat charakterisieren lassen. Zum Struktur-Nachweis wurde außerdem XXIb mit Natriumbutylat in n-Butanol in Tri-n-butoxy-essigsäure-n-butylester überführt.



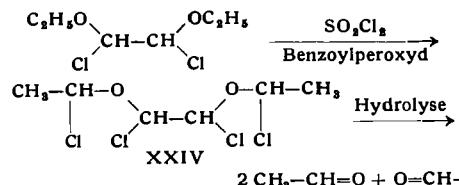
In geringer Menge entsteht, besonders bei der Pyrolyse von XXIb, Oxalylchlorid (XXIII).

## IX. Chlorierung

Die bisherigen Versuche zur direkten Chlorierung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthananen führten nicht zu 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthananen. So wurde im Falle des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans unter Anwendung eines schwachen *Friedel-Crafts*-Katalysators, z. B. Jod, bei 110 bis 120 °C durch Abspaltung von Äthylchlorid Chlor-äthoxy-acetylchlorid erhalten, das bei etwa 150 °C bei genügend hoher Chlorierungs-Geschwindigkeit zum Dichlor-äthoxy-acetylchlorid weiterchloriert wird<sup>58)</sup>:



Andersartig verläuft hingegen die Chlorierung des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd. Hierbei entsteht als Hauptprodukt in ca. 35-proz. Ausbeute 1.2-Dichlor-1.2-di-(α-chlor-äthoxy)-äthan (XXIV), dessen Konstitution durch Hydrolyse zu Glyoxal und Acetaldehyd im Molverhältnis 1:2 bewiesen werden konnte.



Über die Chlorierung im UV-Licht bei tiefen Temperaturen werden wir später berichten.

Eingegangen am 12. Februar 1959 [A 945]

<sup>58)</sup> H. Baganz u. L. Domaschke, unveröffentlicht.