

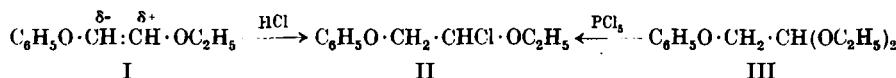
222. Horst Baganz und Ernst Brinckmann¹⁾: Über 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen, II. Mitteil.²⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 14. März 1956)

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen wie auch durch Umsetzung von Phenoxyacetaldehyd-diäthyl-acetal mit Phosphorpentachlorid wurde 1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan erhalten und zu verschiedenen gemischten Acetalen des Phenoxyacetaldehyds umgesetzt. Die Anlagerung von Chlor an das Äthen ergab 1,2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan, aus dem durch Chlorwasserstoffabspaltung 1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthen erhalten wurde.

Um den Einfluß der Äthoxy- bzw. Phenoxygruppe auf die C=C-Doppelbindung zu vergleichen, wurde 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen (I)²⁾ mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt. Die Anlagerung von trockenem Chlorwasserstoff bei 14° lieferte das nicht unzersetzt destillierbare 1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan (II). Durch Verseifung zum Phenoxyacetaldehyd konnte die Stellung des Chloratoms an dem die Alkoxygruppe tragenden C-Atom nachgewiesen werden. Da das isomere Anlagerungsprodukt, das 1-Chlor-2-äthoxy-1-phenoxy-äthan, nicht beobachtet wurde, scheint die Richtung der Chlorwasserstoffanlagerung durch die Ladungsverteilung an der C=C-Doppelbindung bestimmt zu werden, d. h. das die Äthoxygruppe tragende C-Atom besitzt positiven und das die Phenoxygruppe tragende C-Atom negativen Charakter.



Wesentlich einfacher konnte II durch Umsetzung von Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal (III) mit Phosphorpentachlorid unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Äthylchlorid erhalten werden. Ein Angriff des Phosphorpentachlorids an dem die Phenoxygruppe tragenden C-Atom wurde nicht festgestellt³⁾.

Durch Reaktion der auf beiden Wegen gewonnenen Verbindung II mit Natriumbutylat in Butanol wurde in 80-proz. Ausbeute Phenoxyacetaldehyd-äthylbutylacetal, Sdp.₂₀ 163°, und durch Umsetzung mit Natrium-äthylmercaptid in Äther in heterogener Reaktion 1-Äthoxy-2-phenoxy-1-äthylmercapto-äthan, Sdp.₁₄ 165°, in 55-proz. Ausbeute erhalten.

Der Versuch, aus dem α-Chloräther durch Chlorwasserstoffabspaltung mit Kalium-*tert.*-butylat das bisher nur durch sehr mühsame fraktionierte Destil-

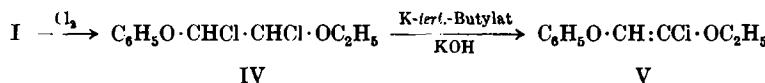
¹⁾ Auszug aus der Dissertation. Berlin 1955.

²⁾ Vergl. I. Mitteil.: H. Baganz u. E. Brinckmann, Chem. Ber. 86, 1318 [1953].

³⁾ Wir glauben, daß das Verfahren zur Darstellung von α-Chloräthern durch Umsetzung von Acetalen mit anorganischen bzw. organischen Säurechloriden (L. Summers, Chem. Reviews 55, 301 [1955]) auf Aryloxy- bzw. Alkoxyacetale ausgedehnt werden kann.

lation des Isomerengemisches rein erhaltene *trans*-1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen²⁾ zu gewinnen, ergab nur 9.5 % der angereicherten *trans*-Form neben 58% Phenoxyacetaldehyd-äthyl-*tert.*-butyl-acetal vom Sdp.₁₄ 142°.

Die Addition von Chlor an I in der Kälte mit oder ohne Lösungsmittel ergab in fast quantitativer Ausbeute 1.2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan⁴⁾ (IV).



Es nimmt in seinen Eigenschaften die erwartete Mittelstellung zwischen dem 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy- und dem 1.2-Dichlor-1.2-diphenoxo-äthan^{5,6)} ein. Dämpfe des Di- α -chloräthers erzeugen bei längerem Einatmen einen außerordentlich hartnäckigen Husten⁷⁾.

Die Einwirkung von Kalium-*tert.*-butylat in Benzol bei 0° wie auch von in Petroläther suspendiertem Kaliumhydroxyd bei 70–80° auf das Dichloräthan-Derivat IV ergab im Gegensatz zu II keine Substitution, sondern führte unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in 75- bzw. 60-proz. Ausbeute⁴⁾ zum 1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthen (V) vom Sdp.₄ 96°. Die 1-Stellung des Chloratoms wurde durch Hydrolyse bewiesen. Während unter den von S. M. McElvain und Ch. H. Stammer⁸⁾ für die Hydrolyse des 1-Brom-1.2-diäthoxy-äthens angegebenen Bedingungen – 1stdg. Kochen unter Rückfluß mit Wasser – kaum Verseifung eintrat, konnte die vollständige Hydrolyse von V durch 1stdg. Behandeln mit verd. Natronlauge in der Bombe bei 150° erreicht werden. Dabei wurden bei einem Verbrauch von 177 % Natronlauge pro Mol. Chloräthen-Derivat 88.3 % ionogenes Chlor, Äthan und Phenoxyessigsäure erhalten, sowie Spuren Phenol, die durch Hydrolyse aus letzterer entstanden sein dürften⁹⁾. Äthoxyessigsäure wurde nicht beobachtet. Als Reaktionsverlauf nehmen wir Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung und anschließende Abspaltung von Salzsäure unter Bildung von Phenoxyessigsäure-äthylester an⁸⁾.

Die katalytische Hydrierung von V in Gegenwart einer äquivalenten Menge Natriumäthylat ergab unter Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff Äthylphenylglykoläther neben 0.92 Mol. ionogenem Chlor. Sie kann jedoch nicht, wie wir früher annahmen⁴⁾, über II verlaufen, da dieses nach den oben beschriebenen Reaktionen bei den angewandten Reaktionsbedingungen unter Substitution Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetat liefert hätte. Vielmehr ist anzunehmen, daß zunächst eine reduktive Abspaltung des Cl unter Bildung von I erfolgt, das dann zum Äthylphenyl-glykoläther weiterhydriert wird.

⁴⁾ H. Baganz u. E. Brinckmann, Naturwissenschaften 41, 427 [1954].

⁵⁾ H. Baganz u. P. Klinke, Chem. Ber. 88, 1649 [1955].

⁶⁾ H. Baganz, W. Hohmann u. J. Pflug, Chem. Ber. 86, 615 [1953].

⁷⁾ H. Fieselmann u. F. Hörndl, Chem. Ber. 87, 911 [1954].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2154 [1953].

⁹⁾ F. Fischer u. W. Gluud, C. 1919 II, 516.

Die IR-Spektren der Verbindungen I und V, die mit einem Perkin Elmer, Mod. 21, in Lösungen 1:60 (im Bereich 1–8 μ in Tetrachlorkohlenstoff, von 8–15 μ in Schwefelkohlenstoff) aufgenommen wurden, weisen die für die C=C-Valenzschwingungen charakteristischen Banden bei 1682 cm⁻¹ und die Banden der C—O—C-Schwingungen bei 1233 bis 1050 cm⁻¹ auf¹⁰⁾.

Beschreibung der Versuche

1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan (II): a) In 33 g (0.2 Mol) gut getrocknetes und auf 0° gekühltes 1-Äthoxy-2-phenoxy-äthen (I) wurde unter Feuchtigkeitsaus- schluß so schnell getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet, daß die Temperatur im Kolben 15° erreichte und während 1.5 Stdn. konstant blieb. Die Aufnahme an Chlorwasserstoff betrug nach Absaugen des Überschusses 95% der Theorie. Bei dem Versuch einer Vakuumdestillation unter Stickstoff wurden unter Schwarzfärbung des Kolben- inhalts nur Destillate vom Sdp.₁ 113° bzw. Sdp.₁₈₋₂₁ 134° mit dem n_D^{25} 1.5155–1.5180 erhalten, deren Chlorgehalt 12% (theoret. 17.67% Cl) nicht überschritt. Von einer Reindarstellung durch Destillation wurde daher Abstand genommen. Das Rohprodukt ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die an der Luft geringfügig raucht.

Zur Verseifung wurden 700 mg des Rohproduktes über Nacht mit 2 ccm Wasser stehen- gelassen, danach mit etwas Natriumacetat versetzt und unter mehrfachem Umschütteln noch 3 Stdn. bei Zimmertemperatur belassen. Aus der wäßrigen Phase wurde nach Zugabe von Semicarbazid-hydrochlorid das Semicarbazon des Phenoxy-acetaldehyds gefällt, Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus Phenoxyacetaldehyd erhaltenen Semi- carbazon 147.5° (CH₃OH) (Lit.¹¹⁾: 145°).

b) Durch Umsetzung von Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal (III) mit Phosphorpentachlorid: Zu 200 g (0.96 Mol) Phosphorpentachlorid wurden unter Kühlung, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß langsam 210 g (1 Mol) III²⁾ gegeben.

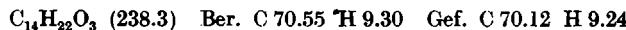
Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 4 Stdn. bei Zimmertemperatur weiter- gerührt. Von dem gebildeten Äthylchlorid wurden durch Destillation bei Normaldruck 10 g isoliert, der Rest wurde i. Vak. bei Zimmertemperatur abgesaugt. Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches bei 15–18 Torr im Bad von 65° wurden 127 g einer bei 25–29° siedenden Flüssigkeit erhalten, die durch Fraktionierung unter Normaldruck neben wenig Phosphortrichlorid 120 g Phosphoroxychlorid vom Sdp. 105–106° ergab, das durch Hydrolyse und Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat identifiziert wurde. Der Destillationsrückstand bestand aus 211 g rohem, durch Phosphoroxychlorid verunreinigtem 1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan (II). Bei dem Versuche, das Phosphoroxychlorid vollständig zu entfernen, wurden bei einem Ansatz von 0.2 Mol zwar 30 g Phosphoroxychlorid (98% d. Th.) erhalten, jedoch zersetzte sich das Reaktions- produkt dabei vollkommen oberhalb einer Badtemperatur von 85°.

Phenoxyacetaldehyd-äthylbutylacetal: An 33 g (0.2 Mol) 1-Äthoxy-2- phenoxy-äthen (I) wurden, wie vorstehend unter a) beschrieben, 5.9 g (0.16 Mol) Chlorwasserstoff (80% d. Th.) angelagert. Der gebildete α -Chloräther wurde in der Eiskälte unter Rühren zu einer Lösung von 7 g Natrium in 125 ccm Butanol (0.3 Mol Natriumbutylat) zugetropft, wobei das gebildete Natriumchlorid schon zum größten Teil ausfiel. Nach längeren Stehenlassen wurde der Ansatz zusammen mit Glaswolle in einen Kolben gegeben und alle flüchtigen Bestandteile bei 10–11 Torr und einer Badtemperatur von 100–290° in eine mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlage abdestilliert. Aus diesem Destillat wurden durch nochmalige Fraktionierung i. Vak. neben nicht umgesetztem Butanol und 8 g Vorlauf vom Sdp.₁₈₋₂₀ 130–163° (zum größten Teil nicht umgesetz-

¹⁰⁾ Hrn. Dr. Specht, Gärungsmittelinst. Berlin, danken wir für die Aufnahmen der IR-Spektren. – Es ist vorgesehen, die Spektren in der vom Institut für Spektro- chemie und Angew. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, herausgegebenen und in Bälde im Verlag Chemie erscheinenden Randlochkartei niederzulegen.

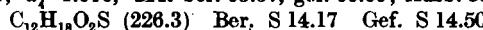
¹¹⁾ M. Rothart, Ann. Chimie 1934 I, 478.

tes I) 30.5 g Phenoxyacetaldehyd-äthylbutylacetal vom Sdp.₂₀ 163° erhalten; Ausb. 80%, bez. auf angelagerten Chlorwasserstoff; n_D^{25} 1.4792, d_4^{25} 0.979, MR ber. 68.83, gef. 69.08.



Die Verbindung ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit einem schwach an Butanol erinnernden Geruch. Sie ist mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser unlöslich und zeigt gegen Laugen und Säuren das Verhalten eines Acetals. Bei der analogen Umsetzung mit dem nach b) hergestellten II betrug die Ausb. nur 61%.

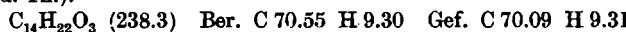
1-Äthoxy-2-phenoxy-1-äthylmercapto-äthan: Zu einer Suspension von 0.26 Mol Natrium-äthylmercaptid in Äther – hergestellt durch Lösen von 6 g Natrium in einer Mischung von 25 g Mercaptan und 100 ccm Äther – wurden unter Rühren und Eis kühlung 32 g (0.145 Mol) mit Phosphoroxychlorid verunreinigtes II gegeben. Zur Beendigung der Reaktion wurde 24 Stdn. bei Zimmertemperatur weitergeführt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie beim Phenoxyacetaldehyd-äthylbutylacetal angegeben. Bei der fraktionierten Vak.-Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. Sdp.₁₄ 55–65°, 5 g (wahrscheinlich Diäthyldisulfid); 2. Sdp.₁₄ 150–164°, 7 g, Vorlauf; und 18 g 1-Äthoxy-2-phenoxy-1-äthylmercapto-äthan vom Sdp.₁₄ 165°, Sdp., 134° (Drehbandkolonne), n_D^{25} 1.5229, d_4^{25} 1.046, MR ber. 85.57, gef. 86.09; Ausb. 55%.



Die Verbindung ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit nur schwach an Thicäther erinnerndem Geruch. Sie ist löslich in allen organischen Lösungsmitteln und unlöslich in Wasser. Während sie gegen Lauge unempfindlich ist, wirken Säuren verseifend.

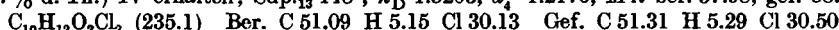
Phenoxyacetaldehyd-äthyl-tert.-butylacetal: In eine Suspension von 116 g Kalium-tert.-butylat (0.61 Mol + 0.6 Mol Kristallalkohol) in 150 ccm Benzol wurden in der Kälte 71 g (0.33 Mol) mit Phosphoroxychlorid verunreinigtes II eingetropft und dann noch 2 Stdn. weitergeführt. Die Natriumchlorid-Abscheidung, die nur gering war, verstärkte sich erst nach 2 stdg. Kochen unter Rückfluß. Die Aufarbeitung geschah, wie beim Phenoxyacetaldehyd-äthylbutylacetal beschrieben. Nach mehrmaliger Fraktionierung über eine Drehbandkolonne konnten folgende Fraktionen erhalten werden:

1. Sdp.₃₄ 137°, I, n_D^{25} 1.5160–1.5210, Ausb. 5 g (9.5% d. Th.),
2. Sdp.₁₄ 120–141°, 6 g Zwischenfraktion und
3. Sdp.₁₁ 134° (Drehbandkolonne), Phenoxyacetaldehyd-äthyl-tert.-butyl-acetal, Sdp.₁₄ 142°, n_D^{25} 1.4786, d_4^{25} 0.980, MR ber. 68.45, gef. 68.92; Ausb. 41 g (58% d. Th.).



Die Verbindung ist eine schwach nach Butanol riechende, wasserhelle Flüssigkeit mit Eigenschaften, die anderen gemischten Acetalen gleichen.

1,2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan (IV): Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden an 42 g (0.256 Mol) trockenes I in 50 ccm Petroläther (Sdp. 50–80°) oder ohne Lösungsmittel unter Eis-Kochsalzkühlung bei –15 bis –5° 17.5 g (96% d. Th.) Chlor angelagert. Nach Absaugen des Petroläthers i. Vak. wurden durch fraktionierte Destillation unter Feuchtigkeitsausschluß über eine von außen geheizte Widmer-Spirale 44.5 g (77% d. Th.) IV erhalten; Sdp.₁₃ 148°, n_D^{25} 1.5203, d_4^{25} 1.2176, MR ber. 57.98, gef. 58.73.

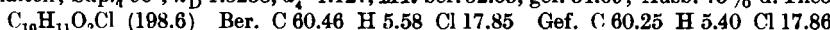


IV ist eine farblose Flüssigkeit von rettichartigem Geruch. Seine Dämpfe rufen einen hartnäckigen Husten hervor. Frisch destilliert raucht die Substanz an der Luft nicht und ist in trockenen, gut verschlossenen Flaschen längere Zeit haltbar. Wird das Rohprodukt nicht sofort umgesetzt, so muß der Di- α -chloräther destilliert werden, da bei Proben, die längere Zeit nach der Chlorierung gestanden haben, beim Destillieren mit heftigem Verpuffen zu rechnen ist. Proben, die länger als 6–10 Stdn. gestanden haben, sind deshalb zu verwerfen.

1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthen (V)

a) Aus 1,2-Dichlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthan (IV) mit Kalium-tert.-butylat in Benzol: In eine Suspension von 153 g Kalium-tert.-butylat (1 Mol

+ 0.5 Mol Kristallalkohol) in 200 ccm Benzol wurden unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß 170 g (0.72 Mol) rohes IV eingetropft. Anschließend wurde weitere 2 Stdn. gerührt und nach 12stdg. Stehenlassen das *tert.*-Butanol und Benzol durch Durchsaugen von trockener Luft entfernt. Aus dem Rückstand wurden bei 4 Torr 120 g rohes V erhalten; Sdp.₄ 96°, n_{D}^{25} 1.5258, d_{4}^{25} 1.127, *MR* ber. 52.65, gef. 54.09; Ausb. 75% d. Theorie.



Das 1-Chlor-1-äthoxy-2-phenoxy-äthen ist eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, die mit organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser unlöslich ist. Braun in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort addiert. Im Wasserstrahlvakuum ist die Substanz nicht unzersetzt destillierbar, da Badtemperaturen über 130--140° vermieden werden müssen.

b) Mit gepulvertem Kaliumhydroxyd in Benzin: Zu 80 g (1.05 Mol) gepulvertem Kaliumhydroxyd, in Petroläther (Sdp. 80--110°) suspendiert, wurden bei 65 bis 70° langsam unter Röhren 78 g (0.3 Mol) IV zugetropft. Nach 1 stdg. Röhren bei 80° wurden Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid abgesaugt und das Filtrat, wie unter a) angegeben, aufgearbeitet; Ausb. 60% d. Theorie.

Verseifung von V: 1 g (0.00504 Mol) V wurde mit 20 ccm ca. 1*n* NaOH (0.0199 Mol) und 20 ccm Wasser 1 Stde. in einer Stahlbombe auf 150° erhitzt. Von der mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllten Reaktionslösung wurden 10 ccm mit n_{20} HCl gegen Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch von 22 ccm entsprach einem Verbrauch von 0.089 Mol = 177% Natronlauge für die Verseifung (bezogen auf die Einwaage). Zur Bestimmung des ionogenen Chlors wurden weitere 10 ccm Verseifungslösung nach Ansäuern mit verd. Salpetersäure potentiometrisch titriert. Es wurden 4.45 ccm 0.1*n* AgNO₃ verbraucht. Dies entspricht 157.8 mg Cl oder 88.3% Cl für die Gesamtmenge. Die restlichen 80% der Lösung wurden stark natronalkalisch gemacht und das Wasser und der Alkohol weitgehend i. Vak. abdestilliert, wobei allerdings ein Teil des Alkohols verloren ging. Im Destillat wurde der Alkohol nach B. Rosman¹²⁾ mit Kaliumpermanganat bestimmt. Es wurden, auf die Gesamtmenge umgerechnet, 112.5 ccm 0.1*n* KMnO₄ verbraucht = 86 mg Äthanol, entspr. 37%.

Die verbliebene Lösung wurde nach dem Einstellen auf *p*_H 9--10 und Einleiten von Kohlendioxid erschöpfend ausgeäthert. In der ätherischen Lösung konnten nach Abtreiben des Äthers ca. 20 mg Phenol als 2.4.6-Tribrom-phenol, Schmp. 95--96°, nachgewiesen werden. Die ausgeätherte Lösung wurde sodann stark salzsauer gemacht, erneut ausgeäthert und ergab dann 390 mg Phenoxyessigsäure (auf die Gesamtmenge berechnet), Schmp. und Misch-Schmp. 98°.

Hydrierung von V: 1.917 g (0.00965 Mol) V nahmen in Äthanol in Gegenwart von 0.01 Mol Natriumäthylat und Raney-Nickel bei 20° 446 ccm Wasserstoff (198% d. Th.) auf. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wurde zusammen mit dem Raney-Nickel abfiltriert und mit Wasser aus dem Niederschlag ausgewaschen. Die potentiometrische Titration ergab 300.7 mg Cl. Nach dem Verdampfen des Alkohols aus dem Filtrat wurde in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit Wasser gewaschen. Die potentiometrische Titration dieses währ. Auszugs ergab weiter 12.06 mg Cl, so daß also insgesamt 313 mg Cl[⊖] = 92% d. Theorie erhalten wurden. Aus der äther. Lösung wurden nach Destillation in einer Kleinapparatur 950 mg Äthylphenyl-glykoläther, Sdp.₇₆₀ 220°, n_{D}^{25} 1.5007, isoliert.

¹²⁾ in: K. H. Bauer, Die organische Analyse, Akademie Verlag Leipzig 1950, S. 74.