

HORST BAGANZ, LOTHAR DOMASCHKE und KARL-EUGEN KRÜGER

Über 1.2-Dialkoxy-äthene, XI¹⁾

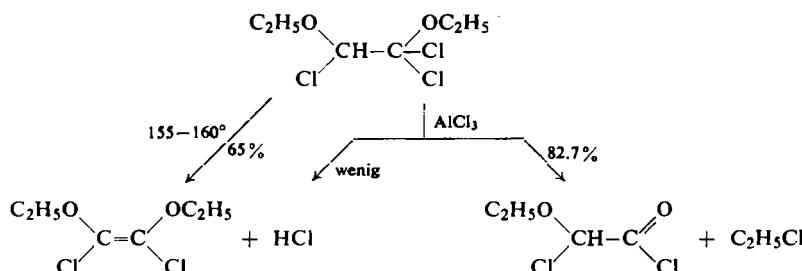
Reaktionen mit 1.1.2-Trichlor-1.2-dialkoxy- (bzw. diaryloxy)-äthanen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 20. Juli 1959)

Die Reindarstellung von 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan sowie dessen Pyrolyse und Alkoholyse werden beschrieben. Durch Anlagerung von Brom an 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen wurde 1.2-Dichlor-1.2-dibrom-1.2-diäthoxy-äthan erhalten. Über die entsprechenden 1.1.2-Trihalogen-Verbindungen können ferner 1-Chlor-2-brom-1.2-di-n-butyloxy-äthen und 1.2-Dibrom-1.2-diphenoxy-äthen dargestellt werden.

Vor einiger Zeit²⁾ beschrieben wir die Bildung von 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan bei der Darstellung von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Für weitere Untersuchungen interessierte nunmehr die Reindarstellung dieser Verbindung, die durch sorgfältige Aufarbeitung des Chloranlagerungsproduktes an 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen in hoher Ausbeute gelang.

Bei diesen Untersuchungen fanden wir, daß sich die Verbindung thermischen Einflüssen gegenüber verschiedenartig verhalten kann. Bei der Pyrolyse ohne jegliche Anwendung von Siedesteinen bildet sich bei 155–160° unter Chlorwasserstoffabspaltung 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen. Dagegen tritt in Gegenwart von AlCl_3 oder einer reichlichen Menge Vakuum-Siedesteine bereits bei 100° eine lebhafte Zersetzung der Verbindung in Chlor-äthoxy-acetylchlorid und Äthylchlorid ein. Hierbei bilden sich 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen und Chlorwasserstoff nur in sehr geringer Menge. Bei Verwendung eines schwächeren Friedel-Crafts-Katalysators, z. B. Jodtrichlorid, wird im Gegensatz dazu bei 120° nur letztere Zersetzungsscheinung in Spuren beobachtet, während der Hauptanteil des Ausgangsproduktes wieder zurückgewonnen wird. Für die Hauptreaktionen ergibt sich folgendes Schema:



¹⁾ X. Mitteil.: H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 91, 2405 [1958].

²⁾ H. BAGANZ und K.-E. KRÜGER, Chem. Ber. 91, 806 [1958].

Ähnliche Beobachtungen machten bereits J. F. ARENS und Mitarbb.³⁾ bei der Pyrolyse von α,α,β -Trichlor-diäthyläther. Bei der Anwendung von $AlCl_3$ erhielten sie in hoher Ausbeute Chlor-acetylchlorid und Äthylchlorid und ohne Katalysator bei Temperaturen über 110° Äthyl-[α,β -dichlor-vinyl]-äther und Chlorwasserstoff neben wenig Chlor-acetylchlorid und Äthylchlorid. Allgemein kann daher gesagt werden, daß die Abspaltung von Alkylchlorid unter Bildung eines Säurechlorides durch starke Friedel-Crafts-Katalysatoren schon bei relativ niedriger Temperatur begünstigt wird, während die rein thermisch bedingte Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Verbindungen

OR nebenstehenden Typus erst bei höherer Temperatur eintritt. Dabei hat
 $\begin{array}{c} \text{---C---C---X} \\ | \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{X} \\ \text{X} \cdots \text{Halogen} \end{array}$ sich gezeigt, daß Siedesteine denselben Effekt wie Friedel-Crafts-Katalysatoren zeigen können, eine Tatsache, die bei der Reindarstellung derartiger Verbindungen zu beachten ist. Die Identität des erhaltenen 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthens mit der bereits beschriebenen Verbindung²⁾ konnte mittels des IR-Spektrums bewiesen werden. In beiden Fällen erhält man mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff 1.2-Dichlor-1.2-dibrom-1.2-diäthoxy-äthan, ein besonders reaktionsfreudiges gemischt halogenierte sog. Orthooxalsäure-dialkylester-tetrahalogenid.

Die vollständige Alkoholyse des 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthans lieferte Diäthoxy-essigsäure-äthylester, ohne daß die Bildung von Pentaäthoxy-äthan beobachtet werden konnte. In bereits bekannter Weise wurde ferner durch Anlagerung von Brom an 1-Chlor-1.2-di-n-butyloxy-äthen⁴⁾ über das 1-Chlor-1.2-dibrom-1.2-di-n-butyloxy-äthan, das gemischt halogenierte 1-Chlor-2-brom-1.2-di-n-butyloxy-äthen erhalten.

Aus 1.2-Dibrom-1.2-diphenoxo-äthan⁵⁾ wurde über das 1-Brom-1.2-diphenoxo-äthen und 1.1.2-Tribrom-1.2-diphenoxo-äthan mit Kaliumhydroxyd 1.2-Dibrom-1.2-diphenoxo-äthen dargestellt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN-CHARLOTTENBURG sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan: An 75 g (0.5 Mol) 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen wurden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz 30 g (87.5% d. Th.) Chlor angelagert. Anschließend wurden durch sorgfältige Destillation über eine Widmer-Kolonne mit aufgesetztem Dephlegmator 19 g nicht umgesetztes 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen (Sdp.₁₂ 51–55°) zurückgewonnen. Neben 1 ccm einer Zwischenfraktion vom Sdp.₁₂ 55–85° wurden 62 g (75.5% d. Th., bez. auf umgesetztes Ausgangsmaterial) rohes 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan vom Sdp.₁₂ 85–91.5°, n_D^{25} 1.4540, erhalten. Durch nochmaliges Fraktionieren konnte daraus die reine Verbindung vom Sdp.₁₂ 91.5°, n_D^{25} 1.4594, isoliert werden.

$C_6H_{11}Cl_3O_2$ (221.5) Ber. C 32.53 H 5.01 Cl 48.02 Gef. C 32.45 H 5.22 Cl 47.86

Alkoholyse: 54 g rohes 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan wurden mit 150 ccm absol. Äthanol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Alkohols konnten 33 g (75% d. Th.) Diäthoxy-essigsäure-äthylester, Sdp.₁₂ 82–83°, n_D^{25} 1.4083 (Lit.⁶⁾: Sdp.₁₄ 84–85°, erhalten werden.

³⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 979 [1957].

⁴⁾ H. BAGANZ und K.-E. KRÜGER, Chem. Ber. **87**, 1632 [1954].

⁵⁾ H. BAGANZ und P. KLINKE, Chem. Ber. **88**, 1647 [1955].

⁶⁾ A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 570 [1936].

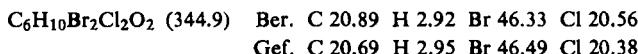
Pyrolyse des 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthans

a) *ohne jeglichen Zusatz:* In einem 100-ccm-Dreihalskolben, der mit Thermometer, Gas-einleitungsrohr und einem Rückflußkühler mit dahinter geschlossener Kondensspirale versehen war, wurden 74 g (0.33 Mol) 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan unter Röhren mit einem Magnetruhrer 8 Stdn. auf 155–160° im Stickstoffstrom erhitzt; dabei trat starke HCl-Entwicklung auf. Äthylchlorid entstand nur in Spuren. Bei der Destillation des Kolben-rückstandes wurden 13 g Ausgangsmaterial, Sdp.₁₂ 90–94°, n_D^{25} 1.4580, zurückerhalten. Als Hauptreaktionsprodukt entstanden 33 g 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen (64.7%, bez. auf um-gesetztes Ausgangsmaterial), Sdp.₁₂ 68.5°, n_D^{25} 1.4490 (Lit.²⁾: Sdp.₁₃ 72° (Drehband), n_D^{25} 1.4499).

b) *in Gegenwart von AlCl₃:* In einer wie unter a) beschriebenen Versuchsanordnung wurden 44.5 g (0.2 Mol) 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan unter Zusatz von einigen Körnchen AlCl₃ auf 90–100° erhitzt. Unter Aufschäumen trat eine heftige Reaktion ein, die innerhalb von 30 Min. beendet war. In der Kondensationsspirale befanden sich 11.5 g Äthylchlorid (89% d. Th.). Durch Destillation konnten aus dem Kolbenrückstand 26 g Chlor-äthoxy-acetyl-chlorid (82.7% d. Th.), Sdp.₁₂ 49–51.5°, n_D^{25} 1.4397 (Lit.⁷⁾: Sdp.₁₂ 49°, n_D^{25} 1.4395), gewonnen werden.

c) *in Gegenwart von Siedesteinen:* In gleicher Weise wurden 33.3 g (0.15 Mol) gereinigtes 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan unter Zusatz einer reichlichen Menge Siedesteine (Vakuum-Siedesteine, Sorte A, Fa. J. P. PÖLLATH K. G., Zeil a. Main/Bayern) 1½ Stdn. auf 100° und letztlich auf 145° im Stickstoffstrom erhitzt. Unter Schwarzfärbung des Pyrolysenproduktes sammelten sich in der Kondensationsspirale 6 g (62.5% d. Th.) Äthylchlorid. Bei der De-stillation des Kolbenrückstandes wurden 10.0 g Chlor-äthoxy-acetylchlorid (42.4% d.Th.), Sdp.₁₂ 47–48°, n_D^{25} 1.4400, erhalten. Dieser Fraktion schlossen sich 4.0 g eines im Bereich von 60–90°/12 Torr siedenden Destillates an. Aus dieser Rohfraktion konnte nur durch Bromanlagerung und Isolierung des 1.2-Dichlor-1.2-dibrom-1.2-diäthoxy-äthans, das 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen charakterisiert werden.

1.2-Dichlor-1.2-dibrom-1.2-diäthoxy-äthan: In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, CaCl₂-Rohr, KPG-Rührer und Tropftrichter versehen war, wurden 9 g (0.05 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Unter Eiskühlung wurde dazu eine Lösung von 8 g (0.05 Mol) Brom in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise zugesetzt, wobei sofortige Entfärbung eintrat. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisierte. Die Kri-stalle wurden auf Ton abgepreßt und durch dreimaliges Umkristallisieren aus Pentan rein erhalten. Ausb. 15 g (88.5% d. Th.), Schmp. 67–68°. Die Verbindung ist nur im Eisschrank längere Zeit haltbar.



1-Chlor-2-brom-1.2-di-n-butyloxy-äthen: An 20 g (0.1 Mol) 1-Chlor-1.2-di-n-butyloxy-äthen⁴⁾ in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Röhren und Eis/Kochsalz-Kühlung 16 g (0.1 Mol) Brom, verdünnt mit Tetrachlorkohlenstoff, angelagert. Dann wurde das Lösungs-mittel i. Vak. entfernt, das zurückbleibende rohe 1-Chlor-1.2-dibrom-1.2-di-n-butyloxy-äthan in 500 ccm Petroläther (80–120°) aufgenommen und mit 20 g gepulv. Kaliumhydroxyd 3 Stdn. lang bei 90° gerührt. Es wurde wie üblich aufgearbeitet, und durch Destillation über eine Einstichkolonne konnten 20 g (70% d. Th.) reines 1-Chlor-2-brom-1.2-di-n-butyloxy-äthen, Sdp.₁₄ 135–138°; Sdp._{0.3} 91.5–92°, n_D^{25} 1.4708, erhalten werden.



⁷⁾ H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 92, 3170 [1959] nachstehend.

1-Brom-1,2-diphenoxy-äthen: 74 g (0.2 Mol) *1,2-Dibrom-1,2-diphenoxy-äthan* wurden in 250 ccm Petroläther (80–120°) gelöst und mit 50 g (0.9 Mol) gepulv. Kaliumhydroxyd 2–3 Stdn. bei 60–70° unter Röhren umgesetzt. Anschließend wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Schicht mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernung des Petroläthers wurden durch Destillation 45 g (77.8% d. Th.) *1-Brom-1,2-diphenoxy-äthen*, Sdp._{0.05} 152–155°, Schmp. 59°, erhalten.

$C_{14}H_{11}BrO_2$ (291.1) Ber. C 57.75 H 3.81 Br 27.45 Gef. C 57.93 H 4.11 Br 27.50

1,2-Dibrom-1,2-diphenoxy-äthen: 29.1 g (0.1 Mol) *1-Brom-1,2-diphenoxy-äthen* wurden in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte gelöst und unter Röhren und Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Lösung von 16 g (0.1 Mol) *Brom* in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Dann wurde der Tetrachlorkohlenstoff i. Vak. entfernt, das zurückbleibende rohe *1,1,2-Tribrom-1,2-diphenoxy-äthan* sogleich in Petroläther (80–120°) gelöst und nach Zugabe von 15 g (0.27 Mol) gepulv. Kaliumhydroxyd 3 Stdn. bei 70–80° gerührt. Vom Niederschlag wurde dekantiert und dieser viermal mit heißem Petroläther ausgezogen. Aus den vereinigten Lösungen schieden sich nach dem Einengen farblose Spieße ab, die aus Petroläther umkristallisiert wurden. Ausb. 25 g (67% d. Th.), Schmp. 144°.

$C_{14}H_{10}Br_2O_2$ (370.1) Ber. C 45.44 H 2.73 Br 43.19 Gef. C 45.65 H 2.95 Br 42.89

HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

Di- α -halogenäther, II¹⁾

Die Chlorierung von 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 20. Juli 1959)

Die Chlorierung von 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan mit elementarem Chlor in Gegenwart von Jod bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und die Chlorierung mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd werden beschrieben.

Die Chlorierung von 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan mit Chlor in Gegenwart von Jod führt je nach der angewandten Temperatur zu verschiedenen Ergebnissen.

Während bei 80° in Tetrachlorkohlenstoff keine Reaktion eintritt, erhält man bei 70–80° ohne Lösungsmittel neben Äthylchlorid Chlor-äthoxy-acetylchlorid in 25-proz. Ausbeute. Wird dagegen die Chlorierung bei 110–120° durchgeführt, so erhöht sich die Ausbeute an Chlor-äthoxy-acetylchlorid auf 65–70%. Daneben entsteht eine geringe Menge 1,1,2-Trichlor-1,2-diäthoxy-äthan.

Die Annahme, daß bei der Chlorierung zunächst als Zwischenprodukt 1,1,2-Trichlor-1,2-diäthoxy-äthan auftritt und aus diesem anschließend sich unter Äthylchlorid-Abspaltung Chlor-äthoxy-acetylchlorid bildet, trifft nicht zu. Da gezeigt werden konnte²⁾,

¹⁾ I. Mitteil. (zugleich X. Mitteil. Über 1,2-Dialkoxy-äthene): H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 91, 2405 [1958]; vgl. auch die zusammenfassende Darstellung: H. BAGANZ, Angew. Chem. 71, 366 [1959].

²⁾ H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und K.-E. KRÜGER, Chem. Ber. 92, 3167 [1959], vorstehend.