

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 Rühren 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 Rühren 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.

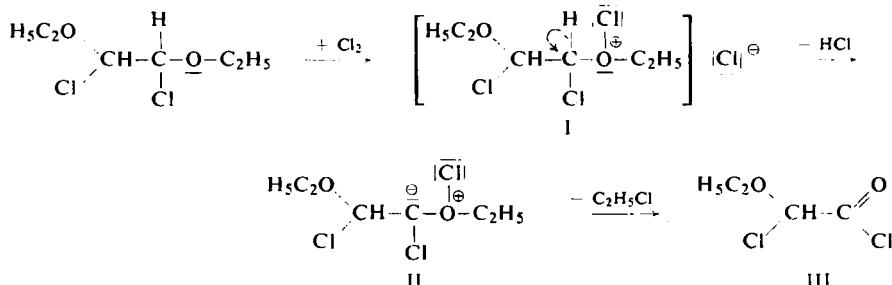
Während bei 80° in Tetrachlorkohlenstoff keine Reaktion eintritt, erhält man bei 70–80° ohne Lösungsmittel neben Äthylchlorid Chlor-äthoxy-acetylchlorid in 25-proz. Ausbeute. Wird dagegen die Chlorierung bei 110–120° durchgeführt, so erhöht sich die Ausbeute an Chlor-äthoxy-acetylchlorid auf 65–70%. 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⁾,

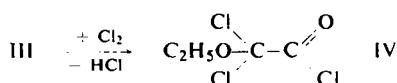
1) I. Mitteil. (zugleich X. Mitteil. Über 1,2-Dialkoxy-äthene): H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 91, 2405 [1958]; vgl. auch die zusammenfassende Darstellung: H. BAGANZ, Angew. Chem. 71, 366 [1959].

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

daß die Trichlorverbindung in Gegenwart von schwachen Friedel-Crafts-Katalysatoren unter diesen Reaktionsbedingungen beständig ist, muß hier ein anderer Reaktionsmechanismus zugrunde liegen. Wir nehmen an, daß in Analogie zu den Untersuchungen von W. STUMPF³⁾ ähnlich wie bei der Chlorierung des Dioxans sich zunächst das Chlor an eines der beiden Äthersauerstoffatome unter Bildung eines Oxoniumsalzes anlagert (I). Dadurch wird am α -ständigen Kohlenstoffatom die Ablösung eines Protons erleichtert, das sich mit dem Chlor-Anion zu Chlorwasserstoff vereinigt. Das Zwitter-Ion (II) kann sich unter Abspaltung von Äthylchlorid zum Chlor-äthoxy-acetylchlorid (III) stabilisieren.



Steigert man die Chlorierungstemperatur auf 150°, so wird bei genügend hoher Chlorierungsgeschwindigkeit das Chlor-äthoxy-acetylchlorid (III) zum Dichlor-äthoxy-acetylchlorid (IV)⁴⁾ weiter chloriert, ohne daß es zum Zerfall von III kommt.



Das Chlor-äthoxy- und das Dichlor-äthoxy-acetylchlorid besitzen ähnlich wie das Chlor- bzw. Dichlor-acetylchlorid nahezu gleiche Siedepunkte, so daß es notwendig war, die beiden Verbindungen, nach der Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch, näher zu charakterisieren.

Chlor-acetylchlorid	Sdp.	103 – 106°,	n_D^{20}	1.4535
Dichlor-acetylchlorid	Sdp.	105 – 106°,	n_D^{20}	1.4638
Chlor-äthoxy-acetylchlorid	Sdp. ₁₂	49°,	n_D^{25}	1.4395
Dichlor-äthoxy-acetylchlorid	Sdp. ₁₂	50°,	n_D^{25}	1.4505

So liefert das Chlor-äthoxy-acetylchlorid bei der Hydrolyse Glyoxalsäure und bei der vollständigen Alkoholyse Glyoxalsäure-äthylester. Die Alkoholyse in Gegenwart von Pyridin ergibt Diäthoxy-essigsäure-äthylester. Mit der berechneten Menge Äthanol in Benzol läßt sich als Zwischenprodukt der Alkoholyse Chlor-äthoxy-essigsäure-äthylester in ca. 72-proz. Ausbeute gewinnen.

Aus Dichlor-äthoxy-acetylchlorid wird bei der Alkoholyse Oxalsäure-diäthylester erhalten. Unsere Untersuchungsergebnisse, die „Chlorolyse“ der Di- α -halogenäther

³⁾ W. STUMPF, Chemie und Anwendung des 1,4-Dioxans, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr.

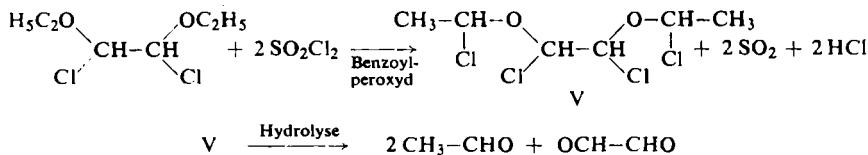
⁴⁾ H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und G. SCHNEIDER, Chem. Ber. 91, 1751 [1958].

in Säurechloride, stehen damit im Einklang mit denen von R. K. SUMMERBELL, der 1947⁵⁾ die Chlorierung von 2.3-Dichlor-1.4-dioxan in Gegenwart von Jod bei hohen Temperaturen unter Bildung von 2.2.3.3-Tetrachlor-1.4-dioxan beschrieb, sich aber 10 Jahre später dahingehend berichtigte, daß das erhaltene Chlorierungsprodukt Dichlor-[β -chlor-äthoxy]-acetylchlorid⁶⁾ ist. Das 2.2.3.3-Tetrachlor-1.4-dioxan stellt er nunmehr in derselben Weise dar, wie wir 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane⁷⁾ erhalten haben, nämlich durch Anlagerung von Chlor an 2.3-Dichlor-1.4-dioxen.

Die Chlorierung des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid führte zu keinem Ergebnis.

Andersartig verläuft hingegen die Chlorierung des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd. Im Einklang mit den Beobachtungen von H. BÖHME und A. DÖRRIES⁸⁾, die die Chlorierung von Chlormethyl-äthyl-äther mit Sulfurylchlorid in Gegenwart geringer Mengen Benzoylperoxyd untersuchten und als einziges Reaktionsprodukt Chlormethyl-[α -chlor-äthyl]-äther erhielten, gelang es unter denselben Bedingungen, ebenfalls in α' -Position zu chlorieren. Die wahrscheinlich über einen Radikalkettenmechanismus verlaufende Reaktion führt überwiegend zu 1.2-Dichlor-1.2-bis-[α -chlor-äthoxy]-äthan (V), dessen Konstitution durch Hydrolyse zu Glyoxal und Acetaldehyd im Mol.-Verhältnis 1:2 bewiesen werden konnte.

Daneben bildet sich bei der Chlorierung in sehr geringer Menge Chlor-äthoxy-acetylchlorid.



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. Ferner gilt unser Dank Herrn Direktor Dr. A. STEINHOFER, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh., für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chlorierung von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan

a) bei 110–120° in Gegenwart von Jod: In 282 g (1.5 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan wurde unter Zusatz von 2 g Jod bei 110–120° ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Nach 9 Stdn. wurde die Chlorierung abgebrochen. In der Kondensationsspirale befanden sich 76 g (78.5% d. Th.) Äthylchlorid. Der Kolbeninhalt wurde nach Entfernung des Jods mit metall. Quecksilber i. Vak. über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Dabei wurden 64 g

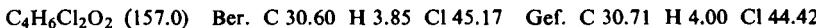
⁵⁾ R. K. SUMMERBELL, R. R. UMHOEFER und G. R. LAPPIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1352 [1947].

⁶⁾ R. K. SUMMERBELL und D. R. BERGER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6504 [1957].

⁷⁾ H. BAGANZ und K.-E. KRÜGER, Chem. Ber. **91**, 806 [1958]; vgl. Angew. Chem. **69**, 178 [1957].

⁸⁾ H. BÖHME und A. DÖRRIES, Chem. Ber. **89**, 723 [1956].

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan, Sdp.₁₂ 78–80°, zurückgewonnen und neben einer Zwischenfraktion vom Sdp.₁₂ 55–80° (27 g) 122 g *Chlor-äthoxy-acetylchlorid* (III), Sdp.₁₂ 49–50°, erhalten. Ausb. 67% d. Th., bez. auf umgesetztes Ausgangsmaterial. Das reine Chlor-äthoxy-acetylchlorid siedet bei 49°/12 Torr, n_D^{25} 1.4395, es ist frei von Dichlor-äthoxy-acetylchlorid.



Dem zurückgewonnenen Ausgangsmaterial schließt sich eine Fraktion von ca. 10 ccm, Sdp.₁₂ 91–93°, n_D^{25} 1.4594, die aus 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan besteht, an.

b) *bei 150° in Gegenwart von Jod*: In 93.5 g (0.5 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan wurde in Gegenwart von 1.5 g Jod 5 Stdn. bei ca. 150° ein trockener Chlorstrom in dem Maße eingeleitet, wie das Chlor aufgenommen wurde. In der Kondensationsspirale befanden sich 42 g *Äthylchlorid*; das ist etwas mehr als die theoret. zu erwartende Menge, bez. auf Dichlor-äthoxy-acetylchlorid.

Der Kolbeninhalt wurde i. Vak. übergetrieben und das restliche Jod mit Quecksilber aus dem Destillat entfernt. Bei einer nochmaligen Vakuumdestillation über eine Widmer-Kolonne wurden 72 g (75.2% d. Th.) *Dichlor-äthoxy-acetylchlorid* (IV), Sdp.₁₂₋₁₃ 51–53°, erhalten. Durch nochmalige Destillation konnte daraus reines IV vom Sdp.₁₂ 51°, n_D^{25} 1.4505 (Lit.⁴⁾: Sdp.₁₂ 51°, n_D^{25} 1.4506), erhalten werden. Ferner wurden 8 g (d. h. 8.5% der eingesetzten Menge) Ausgangsmaterial vom Sdp.₁₂ 80–81° zurück erhalten. Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials beträgt die Ausbeute an Dichlor-äthoxy-acetylchlorid 82.5% d. Th. Noch vorhandene Mengen an Chlor-äthoxy-acetylchlorid lassen sich nur durch sehr verlustreiches mehrmaliges Fraktionieren entfernen.

Das Dichlor-äthoxy-acetylchlorid liefert bei der Hydrolyse Oxalsäure-dihydrat, Schmp. 101–102°, bei der Alkoholyse in Gegenwart von Pyridin Oxalsäure-diäthylester, Sdp. 180 bis 183°, n_D^{25} 1.4080 (Vergleich mit authent. Material n_D^{25} 1.4080). Aus diesem wurde mit 80-proz. Hydrazin-Lösung Oxalsäure-dihydrazid, Schmp. 233–234°, erhalten.

c) *mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd*: In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 5 g Benzoylperoxyd in 300 ccm frisch dest. Sulfurylchlorid gelöst und in der Siedehitze 187 g (1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei sich eine reichliche Menge HCl und SO₂ entwickelte. Das durch den Gasstrom ausgetragene Sulfurylchlorid wurde durch Zugabe von weiteren 150 ccm Sulfurylchlorid in der Siedehitze ersetzt und eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt.

Danach wurde der Kolbeninhalt ohne Berücksichtigung der Siedetemperatur und des Druckes im Ölpumpenvakuum übergetrieben. Im Kolben verblieb eine kleine Menge Harz. Nach einer Vorfraktionierung im Wasserstrahlpumpenvakuum zur Entfernung des restlichen Sulfurylchlorids, wurde das Gesamtdestillat einer Feinfraktionierung unterworfen. Aus 210 g Rohdestillat wurden dabei erhalten: 5 g *Chlor-äthoxy-acetylchlorid* (III), Sdp.₁₂ 48 bis 53°, n_D^{25} 1.4530; Charakterisierung durch Überführung in Glyoxylsäure-2.4-dinitrophenylhydrazone, Schmp. 190° (Zers.), und in das 2.4-Dinitro-phenylhydrazone des Glyoxylsäure-äthylesters, Schmp. 123°. Mit CaCl₂-Lösung wurde nach der Hydrolyse kein Calciumoxalat erhalten. Als Hauptprodukt entstand 1.2-Dichlor-1.2-bis-[α -chlor-äthoxy]-äthan (V), Sdp.₁₂ 106–109°, n_D^{25} 1.4687–1.4698. Ausb. 83.5 g (32.8% d. Th.). Die nochmals gereinigte Substanz siedet bei 107°/12 Torr, n_D^{25} 1.4698.



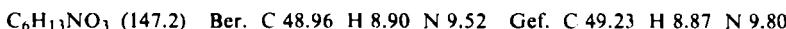
Daneben entstanden im Siedebereich 118–132°/12 Torr 53 g verschiedener höherchlorierter Produkte, auf deren Reindarstellung und Identifizierung verzichtet wurde.

*Alkoholyse von 1,2-Dichlor-1,2-bis-(*o*-chlor-äthoxy)-äthan (V) in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin:* 1.03 g (ca. 0.004 Mol) V wurden mit einer Lösung von 4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 350 ccm alkohol. 5-proz. HCl 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dabei entstand nach wenigen Min. ein Niederschlag von *Glyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon*, von dem durch Druckfiltration in der Wärme abgetrennt wurde. Ausb. 1.39 g (87% d. Th.), Schmp. 312° (aus Nitrobenzol).

Das Filtrat wurde mit 1000 ccm Wasser verdünnt, wobei *Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* ausfiel. Ausb. 1.58 g (88.8% d. Th.), Schmp. 164° (aus Äthanol).

Reaktionen mit Chlor-äthoxy-acetylchlorid (III)

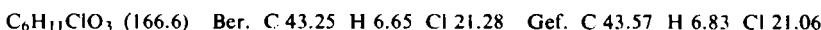
1. *Diäthoxy-essigsäure-äthylester:* 4 g (0.025 Mol) III gab man tropfenweise zu einer Mischung von 10 ccm Äthanol und 10 ccm Pyridin und erwärme anschließend 2 Stdn. auf 80°. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Äther verdünnt und das Pyridin-hydrochlorid mit wenig Wasser ausgewaschen. Die Destillation der mit CaCl_2 getrockneten äther. Lösung lieferte nach Entfernung des Äthers 3.5 g (79.5% d. Th.) *Diäthoxy-essigsäure-äthylester*, Sdp._{760} 193–196°, n_{D}^{25} 1.4067. Dieser wurde mit wäßrigem Ammoniak in *Diäthoxy-acetamid*, Schmp. 78° (subl.), übergeführt.



2. *Hydrolyse:* 2 g III wurden mit 20 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen hydrolysiert. Auf Zusatz einer salzauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der *Glyoxylsäure*, Schmp. 188–190° (Zers.) (Lit.⁹⁾; Schmp. 190° (Zers.), erhalten werden. Ohne jeden Zusatz lieferte III bei der Hydrolyse wasserklares Glyoxylsäurehydrat.

3. *Alkoholyse zum Glyoxylsäureester:* 1 g III wurde mit einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ccm alkohol. 5-proz. HCl 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich die gelben Plättchen des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons des *Glyoxylsäure-äthylesters* ab, Schmp. 121° (aus Äthanol) (Lit.¹⁰⁾; Schmp. 123–124°).

4. *Alkoholyse zum Chlor-äthoxy-essigsäure-äthylester:* 39.5 g (0.25 Mol) III löste man in 150 ccm trockenem Benzol und ließ 11.5 g (0.25 Mol) Äthanol innerhalb 1 Stde. in der Wärme zutropfen. Anschließend wurde 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des Benzols wurden durch Destillation 29 g (72.3% d. Th.) *Chlor-äthoxy-essigsäure-äthylester*, Sdp._{12} 86–87°, n_{D}^{25} 1.4274 (Lit.¹¹⁾; Sdp._{12} 79°, erhalten. Durch Feinfraktionierung lassen sich die Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Diäthoxy-essigsäure-äthylester, dem Endprodukt der Alkoholyse bestehen, abtrennen.



⁹⁾ O. L. BRADY, J. chem. Soc. [London] 1931, 756.

¹⁰⁾ C. W. CRANE, J. chem. Soc. [London] 1946, 827.

¹¹⁾ B. MYLO, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3213 [1911].