

## HORST BAGANZ, KLAUS PRAEFCKE und JOACHIM ROST

1.2-Dialkoxy-äthene, XII<sup>1)</sup>**Synthese von 1.2-Dialkoxy-äthenen aus 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen**

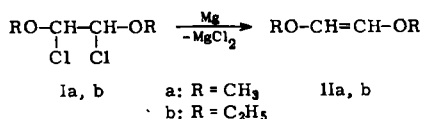
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 22. Februar 1963)

Durch Chloreliminierung aus 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen mit Magnesium wird eine einfache Synthese der 1.2-Dialkoxy-äthene ermöglicht. Während bei der Alkoholabspaltung aus Äthoxyacetal fast ausschließlich das *cis*-Isomere gebildet wird, werden bei der Chloreliminierung etwa zu gleichen Teilen die *cis*- und *trans*-1.2-Dialkoxy-äthene erhalten. Die IR-Spektren beider Isomeren werden diskutiert.

Die Durchführung von Reaktionen mit 1.2-Dialkoxy-äthenen war bislang durch die schwere Zugänglichkeit dieser Verbindungen<sup>2-5)</sup> im präparativen Maßstab sehr erschwert. An dieser Situation haben auch die vor kurzem bekannt gewordenen Verfahren<sup>6,7)</sup> nichts geändert.

H. NORMANT<sup>8)</sup> erhielt aus 1-Chlor-2-alkoxy-propan durch Behandlung mit Magnesium in Tetrahydrofuran Propylen. Angeregt durch diese Arbeiten versuchten wir eine Chloreliminierung aus den leicht zugänglichen 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen<sup>9)</sup>.



Tatsächlich führte die Dehalogenierung von I mit Magnesium in Tetrahydrofuran bei 40° in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden 1.2-Dialkoxy-äthenen. Bei dieser Umsetzung (Methode A), die 1 g-Atom Magnesium pro Mol 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthan verbraucht, werden Isomerengemische erhalten, die sich durch fraktionierte Destillation trennen lassen. Der Gehalt an *cis*- und *trans*-Form im Gemisch ist verschieden von dem des nach dem Crack-Verfahren<sup>4)</sup> (Methode B) erhaltenen Isomerengemisches.

1) XI. Mitteil.: H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und K. E. KRÜGER, Chem. Ber. **92**, 3167 [1959].

2) W. F. GRESHAM, Amer. Pat. 2479068 [1949]; C. A. **44**, 1526 f [1950].

3) S. M. MCELVAIN und C. H. STAMMER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 915 [1951].

4) H. BAGANZ, K. H. DOSSOW und W. HOHMANN, Chem. Ber. **86**, 148 [1953]; vgl. H. BAGANZ und C. VITZ, Chem. Ber. **86**, 395 [1953].

5) H. BAGANZ und E. BRINKMANN, Chem. Ber. **86**, 1318 [1953].

6) M. F. SHOSTAKOWAKII, N. V. KUZNETZOW, N. A. DUBOVIK und K. KH. ZIKHERMAN, C. A. **56**, 308 b [1962].

7) G. WITTIG und W. BÖLL, Chem. Ber. **95**, 2526 [1962].

8) H. NORMANT und C. CRISAN, Bull. Soc. chim. France **1959**, 199.

9) H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. **91**, 2405 [1958]; vgl. H. BAGANZ, Angew. Chem. **71**, 366 [1959].

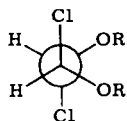
Während bei Methode B fast ausschließlich die *cis*-Form entsteht, bilden sich nach der Methode A *cis*- und *trans*-Form etwa zu gleichen Teilen (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. *cis-trans*-Isomere der 1.2-Dialkoxy-äthene  $\text{RO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$

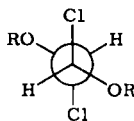
R		Methode A		Methode B		Sdp.		$n_D^{25}$		$\mu$	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	32	68	—	—	97	93	1.4190	1.4070	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	48	52	91.6	8.4	134.7	132.4	1.4223	1.4125	2.57	1.82
$\text{C}_6\text{H}_5^{*)}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	98	2	234.8	230	1.5268	1.5140	2.67	1.97

<sup>\*)</sup> s. Lit. <sup>9)</sup>.

Unter der Voraussetzung, daß keine nachträgliche Isomerisierung der 1.2-Dialkoxy-äthene eintritt und die stereospezifische *trans*-Eliminierung von Chlor mit Magnesium aus Verbindungen mit keinen großen oder stark polarisierten Gruppen als gesichert gilt<sup>10,11)</sup>, sollte es möglich sein, aus den erhaltenen *cis-trans*-Gemischen Rückschlüsse auf die Konstellation von I zu ziehen. Eine *trans*-Abspaltung ist aber nur aus den Konstellationen III und IV diskutierbar.



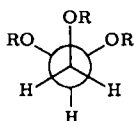
III



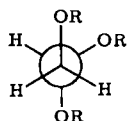
IV

Während bei der Dehalogenierung von Ib offenbar beide *trans*-Formen praktisch gleichermaßen stark im Reaktionsmedium vorlagen, sollte die Chloreliminierung von Ia zum größeren Teil aus der Konstellation IV erfolgen, sofern die Chlorabspaltungsgeschwindigkeiten aus III und IV gleich groß sind.

Betrachtet man die sterischen Verhältnisse des Crack-Verfahrens, so zeigt sich, daß, unter der Voraussetzung einer *trans*-Eliminierung, von den zwei möglichen Konformationen V und VI nur V durch *trans*-Abspaltung von Äthanol zum *cis*-II führt, während VI die *trans*-Form liefern würde.



V



VI

Daß vorwiegend *cis*-II entsteht, zeigt, daß bei den hohen Reaktionstemperaturen von ca. 300° weitgehend die energiereichere Form V vorliegt.

Die Trennung des Isomerengemisches IIb nach Methode B wurde im Gaschromatographen durchgeführt und die Dipolmomente nach dem Debye-Verfahren berechnet.

Als wichtigste Kriterien für die Konstitutionen von *cis*- und *trans*-II dienen ihre IR-Spektren, die übereinstimmend für alle *cis*- und *trans*-Isomeren die Absorptionen der Valenzschwingungen der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen zwischen 1680–1730/cm und eine der Enoläthergruppe ( $\text{C}=\text{CH}-\text{OR}$ ) zuzuordnende Bande bei 1220/cm zeigten.

<sup>10)</sup> H. O. HOUSE und R. S. RO, J. Amer. chem. Soc. **80**, 182 [1958].

<sup>11)</sup> W. M. SCHUBERT, B. S. RABINOVITCH, N. R. LARSON und V. A. SIMS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4590 [1962].

Während die nichtebenen  $-\text{CH}$ -Deformations-Schwingungen beider *trans*-Formen je eine IR-Bande bei 900/cm hervorriefen, trat die entsprechende Absorption von *cis*-IIa bei 733/cm bzw. von *cis*-IIb bei 736/cm auf<sup>12)</sup>. Die im NMR-Spektrum für *cis*- und *trans*-IIb erhaltenen Signale sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. NMR-Daten für *cis*- und *trans*-Diäthoxy-äthen (IIb),  $J = 7 \text{ Hz}$   
 $\tau$ -Werte

		<i>cis</i>		<i>trans</i>
$\text{CH}_3-$	Triplett	8.78 (6)		8.80 (6)
$\text{CH}_2-$	Quadruplett	6.31 (4)		6.45 (4)
H (olef.)	Singlett	4.89 (2)		3.91 (2)

Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die relative Intensität.

Ein Unterschied besteht nur, wie zu erwarten, in den Werten für die olefinischen Protonen.

Bei der Chloreliminierung von Ia und Ib kann ein cyclischer Mechanismus ausgeschlossen werden<sup>10)</sup>. Infolgedessen war mit dem intermediären Auftreten einer Mono-Grignard-Verbindung zu rechnen. Bei der Dehalogenierung von Ib in Gegenwart von Acetophenon trat jedoch entgegen den Ergebnissen beim Mono- $\alpha$ -halogenäther<sup>13)</sup> keine Addition an die Carbonylgruppe ein, IIb entstand in guter Ausbeute. Danach muß die Chlorabspaltung bei den 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen schneller ablaufen als die Anlagerung der eventuell intermediär gebildeten Mono-Grignard-Verbindung des Ib an Acetophenon. Aus dem Acetophenon entstand aber in einer Nebenreaktion Acetophenon-pinakol. Die Carbonylverbindung wurde also reduktiv dimerisiert<sup>14)</sup>.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNischen UNIVERSITÄT BERLIN sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden im Beckman IR 4 und die NMR-Spektren im Varian DP 60 (mit elektronischem Integrator) mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Die Isomeren-trennung wurde destillativ mit der 1 m langen Drehbandkolonne, Fa. Haage, Mülheim/Ruhr, und die gaschromatographische Trennung mit dem Beckman GC-2 durchgeführt.

Die Messung der Dipolmomente erfolgte im Multidekameter DK 06, Meßzelle MFL 1-S Nr. 1747 bei 1.8 MHz der Fa. Wiss.-Techn.-Werkst. Weilheim/Obb.

Die Analysen verdanken wir Frau Dr. U. FAASS.

#### 1.2-Dialkoxy-äthene

##### 1. nach Methode A

a) 1.2-Dimethoxy-äthen (IIa): In einem 1-l-Dreihalskolben, dessen mittlerer Schliff mit einem Anschütz-Aufsatz, einem KPG-Rührer, einem Dimroth-Kühler und einem Calciumchlorid-Rohr versehen war, durch dessen zweiten Schliff ein Thermometer eintauchte, und dessen dritter Schliff ebenfalls mit einem Anschütz-Aufsatz, einem Gaseinleitungsrohr für Stickstoff und zwei Tropftrichtern mit Druckausgleich für 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan (Ia) bzw. absol. Tetrahydrofuran ausgerüstet war, wurden 12.2 g (0.50 g-Atom) *Magnesium* nach

<sup>12)</sup> vgl. H. G. VIEHE, Chem. Ber. 93, 1697 [1960].

<sup>13)</sup> M. SOMMELET, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 393 [1907].

<sup>14)</sup> M. GOMBERG und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 49, 236 [1926].

GRIGNARD mit zunächst nur 50 ccm absol. Tetrahydrofuran aus dem insgesamt 300 ccm absol. Tetrahydrofuran enthaltenden Vorratstropftrichter überschichtet. Zur Aktivierung wurden 0.1 ccm (ca. 219 mg) 1.2-Dibrom-äthan zugetropft.

Aus dem zweiten Tropftrichter, der 80 g (0.50 Mol) *Ia* enthielt, ließ man zunächst bei ungefähr 40° Kolbentemperatur 20 ccm zulaufen. Die stark exotherme Reaktion setzte momentan ein; man kühlte sowohl durch Zugabe der restlichen 250 ccm absol. Tetrahydrofuran als auch mit Hilfe eines Wasserbades. Durch stetiges, langsames Zutropfen des restlichen *Ia* wurde die Reaktion in Gang gehalten. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt bei 40°. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch einige Zeit unter Abkühlung auf Raumtemperatur gerührt; anschließend wurden ca. 200 ccm Äther zugegeben und mit einer frisch bereiteten Lösung aus 150 g Ammoniumchlorid und 600 ccm Wasser zersetzt.

Die abgetrennte ätherische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und danach unter vorsichtiger Erwärmung im Wasserstrahlpumpenvakuum in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage gesaugt. Das so erhaltene wasserklare Destillat wurde über eine 80 theoretische Böden enthaltende, mit Raschigringen gefüllte Vakuummantelkolonne fraktioniert destilliert. 240 ccm Tetrahydrofuran wurden zurückgewonnen. Es wurden 34 g (77% d. Th.) erhalten.

Das Isomerengemisch wurde an der Drehbandkolonne (Rücklaufverhältnis 1 : 60) destillativ aufgetrennt und die Reinheit der *cis*- und *trans*-Isomeren gaschromatographisch überprüft. Es wurde die Kolonne Nr. 70002 bei 100°, Wasserstoffdruck 20 psi, verwendet.

*trans-IIa*: Sdp.<sub>760</sub> 93°,  $n_D^{25}$  1.4070. *cis-IIa*: Sdp.<sub>760</sub> 97°,  $n_D^{25}$  1.4190.

b) 1.2-Diäthoxy-äthen (*IIb*): In gleicher Weise, wie oben beschrieben, wurden 93.6 g (0.50 Mol) *Ib* zur Umsetzung gebracht und nach analoger Aufarbeitung 44.8 g (77% d. Th.) *IIb* als Isomerengemisch vom Sdp. 132.5–134° erhalten.

Die destillative Trennung ergab: *trans-IIb*: Sdp.<sub>760</sub> 132.5°,  $n_D^{25}$  1.4120. *cis-IIb*: Sdp.<sub>760</sub> 134°,  $n_D^{25}$  1.4220.

Bei der Reaktion von 9.73 g (0.40 g-Atom) *Magnesium* mit 37.4 g (0.20 Mol) *Ib* unter sonst gleichen Bedingungen, aber in Gegenwart von 18 g (0.15 Mol) *Acetophenon* in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden nach analoger Aufarbeitung neben 15.3 g (66% d. Th.) *IIb* 11.3 g (62% d. Th.) 2.3-Diphenyl-butandiol-(2.3) (*Acetophenon-pinakol*) als öliges Destillat erhalten, das beim Stehenlassen kristallisierte: Sdp.<sub>0.15</sub> 160°; Schmp. 123.5° (Pentan) (Lit.<sup>15</sup>): Schmp. 123–124°).

$C_{16}H_{18}O_2$  (242.3) Ber. C 79.31 H 7.49 Gef. C 79.16 H 7.58

## 2. nach Methode B

a) 1.2-Diäthoxy-äthen (*IIb*): *IIb* wurde durch katalytische Alkoholabspaltung aus *Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal* am Cerdioxyd-Kontakt, wie bereits früher<sup>4)</sup> beschrieben, hergestellt. Das Isomerengemisch wurde präparativ im Gaschromatographen an einer 208 cm langen Carbowax (2000)-Kolonne bei 70° und 20 psi Wasserstoffdruck getrennt. Es wurden jeweils 1 ccm des Isomerengemisches aufgegeben. Vorgeschaltet war eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Die zum Teil als Aerosol anfallenden Trennungsergebnisse wurden durch Anlegen einer Gleichspannung von ca. 6000 V, erzeugt durch einen Band-Generator, kondensiert.

Die Dipolmomente wurden in Dioxan-Lösung gemessen. Die Berechnung erfolgte nach dem Debye-Verfahren.

*trans-IIb*: Sdp. 132.4°,  $n_D^{25}$  1.4125,  $\mu$  1.82 D.

$C_6H_{12}O_2$  (116.2) Ber. C 62.03 H 10.42 Gef. C 62.11 H 10.49

*cis-IIb*: Sdp. 134.7°,  $n_D^{25}$  1.4223,  $\mu$  2.57 D.

$C_6H_{12}O_2$  (116.2) Ber. C 62.03 H 10.42 Gef. C 61.80 H 10.60

<sup>15)</sup> M. C. DE LEEUW, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 30, 245 [1911].