

HORST BAGANZ und KLAUS PRAEFCKE *)

Über 1.2-Dialkoxy-äthene, XIV¹⁾

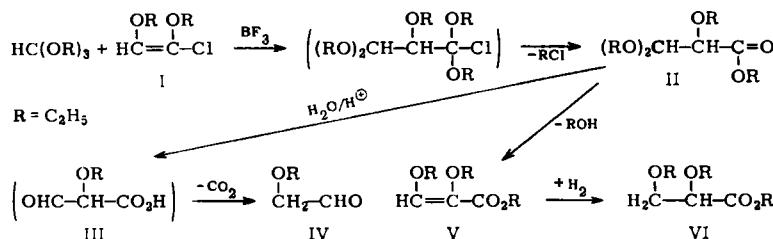
**Addition von Orthoameisensäure-triäthylester
an 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen**

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

(Eingegangen am 22. Februar 1963)

Durch Addition von Orthoameisensäure-triäthylester an 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat wird α,β,β -Triäthoxy-propionsäure-äthylester erhalten, der bei Hydrolyse Äthoxyacetaldehyd und bei Alkoholabspaltung α,β -Diäthoxy-acrylsäure-äthylester ergibt. Dieser Acrylsäure-ester konnte durch Anlagerung von Chlor in α,β -Dichlor- α,β -diäthoxy-propionsäureester übergeführt werden. Aus letzterem wird durch Alkoholyse $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraäthoxy-propionsäure-äthylester erhalten.

Bei der Addition von Orthoameisensäure-triäthylester an 1-Chlor-2-alkoxy-äthen in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid erhielt E. KOBAYSKI²⁾ 2-Chlor-malondialdehyd-tetraalkylacetal. Sowohl S. M. McELVAIN und C. H. STAMMER³⁾ als auch wir⁴⁾ haben festgestellt, daß 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen (I) gerade in umgekehrter Richtung addiert. Durch die Addition von Orthoameisensäure-triäthylester an I in Gegenwart von Bortrifluorid wurde unsere frühere Beobachtung bestätigt. Es wurde in ca. 80-proz. Ausbeute ausschließlich α,β,β -Triäthoxy-propionsäure-äthylester (II) erhalten.



Durch Hydrolyse der Acetal- und Carbäthoxygruppe mit 10-proz. Salzsäure und nachfolgende Decarboxylierung der intermediär gebildeten Formyl-äthoxy-essigsäure (III) entstand Äthoxyacetaldehyd (IV), der durch sein 2.4-Dinitrophenylhydrazon⁵⁾ identifiziert wurde.

*) Auszug aus der Dissertation. Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg 1963.

¹⁾ XIII. Mitteil.: H. BAGANZ und K. PRAEFCKE, Chem. Ber. 96, 2661 [1963], vorstehend.

²⁾ Japan. Pat. 2169 ('56) [1956]; vgl. C. A. 51, 9677 g [1957].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2154 [1953].

⁴⁾ H. BAGANZ und J. PFLUG, Chem. Ber. 90, 386 [1957].

⁵⁾ S. M. McELVAIN und C. H. STAMMER, J. Amer. chem. Soc. 73, 915 [1951].

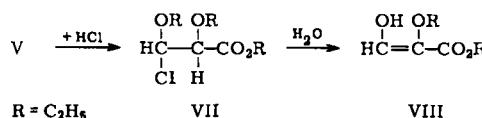
Mit dieser Additionsreaktion, die sowohl die C-3-Kette, als auch die Acetalgruppe in einer Reaktionsstufe liefert, was in anderen Synthesen dieser zumeist α -halogenier-ten acetalisierten Formyl-essigsäureester⁶⁻¹⁰ nicht möglich war, liegt nun ein Verfahren vor, das einfach in der Durchführung ist und von gut zugänglichen Zwischenverbindungen ausgeht.

Durch Erwärmen mit katalytischen Mengen Natriumhydrogensulfat oder wasserfreiem Natriumacetat gelang die Alkoholabspaltung aus II zu 94% α . β -Diäthoxy-acrylsäure-äthylester (V). Dieser farblose, flüssige Ester ist ohne Zusatz von Polymerisationsinhibitoren unzersetzt destillierbar. Er stellt den Bis-äthyläther des von B. EISTERT¹¹) synthetisierten α . β -Dihydroxy-acrylsäure-äthylesters dar. Der isomere β . β -Diäthoxy-acrylsäure-äthylester ist bereits 1907 dargestellt worden¹²). Die Hydrierung des Esters V führt zum α . β -Diäthoxy-propionsäure-äthylester (VI).

Das *cis-trans*-Isomerengemisch (V) zeigt folgende IR-Absorptionen: 1722/cm (α . β -ungesättigter Ester), 1665/cm (Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung), 1212 und 1111/cm (Enoläther- und aliphatische Ätherbande), 890 und 772/cm (*trans*- und *cis*-nichtebene-CH-Deformationsschwingungen).

Aus dem IR-Spektrum geht deutlich hervor, daß der Ester V im Carbonylbereich wie ein unsubstituierter Acrylester (C=O-Valenzschwingung bei 1718–1721/cm)¹³) absorbiert. Der eventuell störende Einfluß der Äthoxygruppen wird durch die symmetrische α . β -Stellung fast völlig kompensiert. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang ein Vergleich mit den IR-Absorptionen des β . β -Diäthoxy-acrylsäure-äthylesters¹⁴) im Bereich 1600–1800/cm. Hier absorbiert die Carbonylgruppe bei 1736/cm (C=C-Doppelbindung bei 1613/cm), d. h. beinahe wie ein aliphatischer Ester.

Durch HCl-Anlagerung an V erhält man in quantitativer Ausbeute β -Chlor- α . β -diäthoxy-propionsäure-äthylester (VII), dessen Hydrolyse zu dem bereits auf anderem Wege¹⁵) dargestellten β -Hydroxy- α . β -äthoxy-acrylsäure-äthylester (VIII) führt.



6) A. WOHL und H. SCHWEIZER, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 96 [1907].

7) W. WISLICENUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3531 [1910].

8) W. OROSHNIK und P. SPOERRI, J. Amer. chem. Soc. 67, 721 [1945].

9) A. BUTENANDT, H. JATZKEWITZ und U. SCHIEDT, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283, 209 [1948].

10) W. J. CROXALL und H. J. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1257 [1949].

11) B. EISTERT; K. KOCH, Diplomarb., Univ. Saarbrücken 1956; vgl. H. v. EULER und B. EISTERT, „Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate“, S. 146, Verlag F. Enke, Stuttgart 1957.

12) H. REITTER und A. WEINDEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3360 [1907].

13) L. H. CROSS und A. C. ROLFE, Trans. Faraday Soc. 47, 354 [1951].

14) R. S. RASMUSSEN und R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1073 [1949].

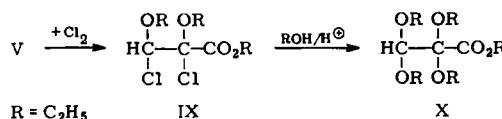
15) T. JOHNSON und E. MCCOLLUM, J. Amer. chem. Soc. 36, 153 [1906]; vgl. J. biol. Chemistry 1, 437 [1906].

Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion mit VIII in Methanol ergab eine blaugrüne Färbung, die wie bei den Trioseredukton-2-alkyläthern^{1,16)} nach Zugabe von Sodiumacetat über Grün in Weinrot überging. In Lösung scheint diese Verbindung danach cheliert zu sein. Das IR-Spektrum, als Film aufgenommen, deutet aber nur auf teilweise Chelatisierung in reinem Zustand hin, erkennbar an der OH-Absorption bei 3480/cm und der durch den α -Äthoxyrest kurzwellig verschobenen Carbonylbande bei 1750/cm.

Im Gegensatz hierzu ist der von B. EISTERT¹⁷⁾ dargestellte und IR-spektroskopisch untersuchte β -Hydroxy- α -benzyloxy-acrylsäure-äthylester in reinem Zustand offenbar quantitativ chelatisiert.

Durch Chlorierung von V wurde α . β -Dichlor- α . β -diäthoxy-propionsäure-äthylester (IX) erhalten, und aus diesem durch Alkoholyse α . α . β -Tetraäthoxy-propionsäure-äthylester (X).

Durch Hydrolyse⁵⁾ wurde aus IX der Mesoxalaldehydsäure-äthylester (als Bis-dinitrophenylhydrazone)¹⁸⁾ gewonnen, dessen IR-Spektrum mit dem des Mesoxalaldehydsäure-äthylester-bis-phenylhydrazons¹⁷⁾ mit Ausnahme der hier zusätzlich vorhandenen Nitrogruppen übereinstimmt.



Die IR-Spektren der Ester IX und X zeigen eine Carbonylabsorption bei 1770/cm und weisen damit auf eine ähnliche Beeinflussung der Carbonylfrequenz durch α -Äthoxy- und α -Chlor-Substituenten hin.

Die kurzwellige Verschiebung der Carbonylfrequenz beider Ester ist ebenso groß wie im Trichloressigsäure-äthylester¹⁹⁾. Daß auch der Diäthoxyessigsäure-äthylester²⁰⁾ im Carbonylbereich bei 1767/cm absorbiert, zeigt erwartungsgemäß, daß die β -ständigen elektronenanziehenden Substituenten in IX und X die Carbonylfrequenz praktisch nicht mehr beeinflussen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN-CHARLOTTENBURG sei an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit bestens gedankt. Ferner gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. B. EISTERT, der uns den Einblick in unveröffentlichte Arbeiten gestattete.

16) B. EISTERT und F. HAUPTER, Chem. Ber. 92, 1921 [1959].

17) B. EISTERT; D. FROMMHOLD, Diplomarb., Univ. Saarbrücken 1961.

18) W. G. CROXALL und M. F. FEGLEY, J. Amer. chem. Soc. 72, 2889 [1950].

19) R. R. HAMPTON und J. E. NEWELL, Analytic. Chem. 21, 914 [1949].

20) H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und K. E. KRÜGER, Chem. Ber. 92, 3167 [1959]; vgl. H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 92, 3170 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 4 gemessen, die Analysen verdanken wir Frau Dr. U. FAASS.

a.β.β-Triäthoxy-propionsäure-äthylester (II): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatzt, KPG-Rührer, Rückflußkühler, Calciumchlorid-Rohr, Thermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich wurden zu 88.9 g (0.600 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 5 ccm *Bortrifluorid-ätherat* (bei -10° gesättigt) bei 40° 90.4 g (0.600 Mol) *I-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen* zugetropft. Unter Äthylchlorid-Entwicklung färbte sich der Kolbeninhalt während der Addition rötlich. Nach anschließendem 2 stdg. Röhren bei 40° wurde einmal mit 25 ccm ca. 5-proz. Natriumhydroxyd-Lösung und dann dreimal mit je 50 ccm Wasser neutral gewaschen. Danach wurde mit 10 g Calciumchlorid getrocknet, der Äther unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand über eine 30 cm lange evakuierte und verspiegelte Vigreux-Kolonne i. Vak. destilliert. Es wurden 85% d. Th. erhalten, Sdp.₁₁ 112.8°, n_D^{25} 1.4151.



a) *Hydrolyse:* Die Hydrolyse von 6.70 g (30.0 mMol) *II* wurde bei 40° mit 60 ccm 10-proz. Salzsäure unter Stickstoff durchgeführt. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. war die CO_2 -Abspaltung beendet. Anschließend wurde der Kolbeninhalt mit 100 ccm Äther extrahiert, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet und destilliert: 1.93 g (76% d. Th.) *Äthoxyacetaldehyd* (IV), Sdp.₇₆₀ 69.5° (Lit.²¹): Sdp.₇₆₀ 70°.

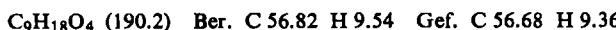
Äthoxyacetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazone: Schmp. 113° (Äthanol) (Lit.²¹): Schmp. 114–115°.

b) *Alkoholabspaltung:* In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Siedekapillare für Stickstoff, Thermometer, einer verspiegelten, evakuierten, ca. 30 cm langen Vigreux-Kolonne mit Normagdestillieraufsatzt und Calciumchlorid-Rohr versehen war, wurden 155 g (0.660 Mol) *II* mit 1.1 g $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zunächst 2 Stdn. unter Normaldruck bis maximal 200° erhitzt. Die Äthanolbildung setzte bei 130° ein. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt i. Vak. destilliert; Ausb. 117 g (94% d. Th.) *a.β-Diäthoxy-acrylsäure-äthylester* (V), Sdp.₁₁ 114.7°, n_D^{25} 1.4513.



Von dem erwarteten Äthanol wurden 29 g (95% d. Th.) isoliert.

a.β-Diäthoxy-propionsäure-äthylester (VI): 15 g (0.080 Mol) *V* wurden mit 0.194 g PtO_2 innerhalb von 30 Stdn. hydriert. Nach Entfernen des Katalysators und fraktionierter Destillation wurden 14.2 g (94% d. Th.) *VI* erhalten, Sdp._{12.5} 94.5°, n_D^{25} 1.4131.



β-Hydroxy-a-äthoxy-acrylsäure-äthylester (VIII): In einem 100-ccm-Dreihalskolben, dem je eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure vor- und nachgeschaltet war, wurde unter Röhren und Eiskühlung bei ca. 5° während 170 Min. in 65.9 g (0.350 Mol) *a.β-Diäthoxy-acrylsäure-äthylester Chlorwasserstoff* eingeleitet. Der Kolbeninhalt wurde dabei blaßgelb. Der gelöste, überschüssige Chlorwasserstoff wurde so lange mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, bis der Kolbeninhalt nach anfänglicher starker Abkühlung wieder Raumtemperatur erreicht hatte. Die Ausbeute des so erhaltenen *β-Chlor-a.β-diäthoxy-propionsäure-äthylesters* (VII) betrug 78.2 g (99% d. Th.), n_D^{25} 1.4300.

²¹ E. H. FARMER, B. D. LAROIA, T. M. SWITZ und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] 1927, 2953.

77.7 g (0.346 Mol) *VII* wurden mit etwa 15 ccm Äther in einen Tropftrichter gespült und unter Rühren so zu 45 ccm Wasser getropft, daß die Kolbeninnentemperatur 40° nicht überstieg. Anschließend rührte man noch 1 Stde. bei Raumtemperatur. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit 100 g wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wurde der Rückstand feinfraktioniert. Es wurden 51.9 g (94% d. Th.) *VIII* erhalten, Sdp.₁₁ 83.5°, n_D^{25} 1.4336 (Lit.¹⁵): Sdp.₃₅ 115 – 118°.

$C_7H_{12}O_4$ (160.2) Ber. C 52.48 H 7.56 Gef. C 52.18 H 7.80

a.β-Dichlor-α.β-diäthoxy-propionsäure-äthylester (IX): 43.9 g (0.233 Mol) *V* wurden in einem 100-ccm-Dreihalskolben mit je einer vor- und nachgeschalteten, konz. Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche unter Rühren und Eiskühlung bei ca. 5 – 10° chloriert. Die grün-gelbe Flüssigkeit wurde im Wasserstrahlvakuum von gelöstem, überschüssigem Chlor befreit. Die Chlorierung verlief quantitativ. Die fraktionierte Destillation ergab 94% *IX*, Sdp._{0.01} 68.7°, n_D^{25} 1.4502.

$C_9H_{16}Cl_2O_4$ (259.1) Ber. C 41.72 H 6.23 Cl 27.37 Gef. C 41.67 H 6.23 Cl 27.10

Hydrolyse von IX: 2.60 g (0.013 Mol) *IX* wurden in einer siedenden Lösung aus 1.98 g (0.010 Mol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 150 ccm Äthanol, 30 ccm Wasser und 3 ccm konz. Salzsäure hydrolysiert. Es wurden 2.32 g (95% d. Th.) *Mesoxalaldehydsäure-äthylester-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon* erhalten, Schmp. 244° (Benzol) (Lit.¹⁶): Schmp. 238°.

a.α.β-Tetraäthoxy-propionsäure-äthylester (X): 20 g (80 mMol) *IX* wurden mit 40 ccm Äthanol und drei Tropfen konz. Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich der Kolbeninhalt tief braun verfärbte. Nach Entfernen des Äthans wurde der Rückstand ohne Kolonne i. Vak. destilliert. Ausb. 18.1 g (84% d. Th.) *X*, Sdp._{0.01} 78°, n_D^{25} 1.4211.

$C_{13}H_{26}O_6$ (278.3) Ber. C 56.09 H 9.42 Gef. C 55.79 H 9.48