

2.) Mit Sulfurylchlorid: Zu 39 g Dimethylsulfoxyd wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit 67 g Sulfurylchlorid zugetropft. Durch Vak.-Destillation konnten aus dem Reaktionsprodukt 6.1 g II (13% d.Th.) abgetrennt werden. In der höher siedenden Fraktion wurden Polyoxymethylen und Dimethylsulfon aufgefunden.

3.) Mit Chlor: In eine Lösung von 27.5 g Dimethylsulfoxyd in 60 cem Kohlenstofftetrachlorid wurde unter Kühlung mit Leitungswasser 14 Stdn. Chlor eingeleitet. Es bildeten sich zwei Schichten und es schied sich ein farbloser Stoff ab, der abgesaugt und als Polyoxymethylen identifiziert wurde. Nach Abbruch der Chlorierung enthielt die Lösung reichlich Phosgen (identifiziert als Diphenylharnstoff). Das gesamte Reaktionsprodukt wurde i. Vak. in 3 Fraktionen mit dem Sdp.₂₀ 34–72° (2.95 g), Sdp.₂₀ 72–78° (3.65 g) und Sdp.₁₈ 78–83° (4.7 g) zerlegt. Die letzte Fraktion erwies sich nach nochmaliger Fraktionierung auf Grund der Analyse und der Hydrolyse zu Trithioformaldehyd als Trichlormethyl-chlormethyl-sulfid. Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Sublimation i. Vak. noch Dimethylsulfon isoliert werden.

26. Horst Baganz, Karl-Heinz Dossow und Wolfgang Hohmann: Über 1.2-Dialkoxy-äthene, I. Mittel.: Darstellung und Charakterisierung von 1.2-Diäthoxy-äthen und 1.2-Dipropoxy-äthen

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

(Eingegangen am 2. August 1952)

Die Darstellung von 1.2-Diäthoxy-äthen durch katalytische Alkohol-Abspaltung aus Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit Hilfe von Silicagel und *sek.* Natriumphosphat und die Darstellung von 1.2-Dipropoxy-äthen aus Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal in Gegenwart von Cerdioxyd werden beschrieben.

Auf Grund der unbefriedigenden Ergebnisse der Untersuchungen über 1.2-Diäthoxy-äthen von H. Scheibler und H. Baganz¹⁾ war der Wunsch entstanden, die Gruppe der 1.2-Dialkoxy-äthene näher zu untersuchen. In der erwähnten Arbeit war eine Flüssigkeit als 1.2-Diäthoxy-äthen angesprochen worden, die sich später als Gemisch von Alkohol und etwa 5% 1.2-Diäthoxy-äthen erwies, das sich mit den üblichen im Laboratorium zur Verfügung stehenden Mitteln nicht trennen ließ.

Die Darstellung der mit den Ketenacetalen isomeren ungesättigten Äther sollte durch katalytische Alkohol-Abspaltung aus den entsprechenden Alkoxyacetaldehyd-dialkylacetalen erreicht werden. Diese waren aus den Bromacetaldehyd-dialkylacetalen zugänglich.

Bromacetaldehyd-diäthylacetal und Bromacetaldehyd-dipropylacetal wurden durch Bromierung von Paraldehyd in Gegenwart eines Überschusses des entsprechenden Alkohols erhalten. Die Ausbeute betrug 72.5% Bromacetaldehyd-diäthylacetal und 65% Bromacetaldehyd-dipropylacetal gegenüber etwa 40% Ausbeute nach den bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren^{2,3)}, bei denen nacheinander bromiert und acetalisiert wurde. Die verbesserte Umsetzung ist darauf zurückzuführen, daß der intermediär gebildete Bromacetaldehyd augenblicklich acetalisiert und somit eine Aldol-Kondensation verhindert wird.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **565**, 157 [1950].

²⁾ P. Freundler u. Ledru, C. R. hebdomadaire Séances Acad. **140**, 794 [1905].

³⁾ M. Rotbart, Ann. Chimie [11] **1**, 439 [1934].

Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal und Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal wurden durch Umsetzung der Bromacetaldehyd-acetale mit Natriumäthylat bzw. Natriumpropylat dargestellt. Bisher sind in der Literatur zwei Verfahren zur Darstellung der Alkoxyacetaldehyd-dialkylacetale bekannt. Freundler und Ledru²⁾ kochten Bromacetaldehyd-diäthylacetal mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung unter einer Wasserstoffatmosphäre. H. Leuchs und W. Geiger⁴⁾ erhitzen dagegen die Komponenten im Autoklaven auf 120–160°. In beiden Fällen wurde jedoch kein halogenfreies Alkoxyacetal isoliert. Da dieses Gemisch durch Destillation nur schwer getrennt werden konnte, für die anschließende katalytische Reaktion aber reine Produkte erforderlich waren, wurde von uns versucht, durch Erhöhung der Temperatur und des Druckes eine quantitative Umsetzung zu erreichen. Bei 130°/120 atü wurden aus Bromacetaldehyd-diäthylacetal 51% Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal, bei 160°/230 atü aus Bromacetaldehyd-dipropylacetal 95% Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal erhalten. Das auf diese Weise neu dargestellte Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₄ 216–218° (korr.), die in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich ist. Seine Charakterisierung erfolgte durch Analyse, Bestimmung der physikalischen Konstanten und durch Verseifung zum Propoxyacetaldehyd, der als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon isoliert wurde.

Die katalytische Alkohol-Abspaltung wurde zunächst in einer Apparatur vorgenommen, die der von W. Flaig⁵⁾ angegebenen analog war.

Zur Darstellung von 1.2-Diäthoxy-äthen wurde dampfförmiges Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal im Stickstoffstrom über scharf getrocknetes Silicagel von Reiskorngröße geleitet.

Da unter vermindertem Druck gearbeitet wurde, brachte man Stickstoff durch ein Überdruckgefäß durch die Siedecapillare in die Apparatur ein. Die Reaktionsdämpfe wurden in zwei auf –70° gekühlten Fallen kondensiert.

Die bei verschiedenen Kontakt-Temperaturen durchgeführten Versuche lieferten Alkohol, Acetaldehyd, Äthoxyacetaldehyd (als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert) und eine Fraktion vom Sdp. 130–140°. Da zwischen den Siedepunkten des 1.1-Diäthoxy-äthans und -äthens bzw. des 1.1.2.2-Tetraäthoxy-äthans und -äthens jeweils eine Differenz von etwa 20° besteht, konnte angenommen werden, daß der Siedepunkt des unbekanntes 1.2-Diäthoxy-äthens ungefähr 20° höher liegt als der des 1.2-Diäthoxy-äthans (Sdp. 118 bis 120°). Auf Grund dieser Überlegungen wurde erwartet, daß die Fraktion 130–140° zur Hauptsache aus 1.2-Diäthoxy-äthen bestand.

Bei diesem Stand der Arbeit wurde ein Patent der Dupont de Nemours-Werke⁶⁾ bekannt, das die Verwendung von alkalisierten Silicagel-Katalysatoren zur Darstellung von 1.2-Dialkoxy-äthenen aus 1.1.2-Trialkoxy-äthanen schützt. Aus diesem Grunde wurden in gleicher Richtung geplante Versuche aufgegeben.

In den nachfolgenden Versuchen wurde *sek.* Natriumphosphat als Kontakt verwendet. Bei 340°/100 Torr Stickstoff wurde nach Destillation eine Fraktion vom Sdp. 130–148° mit 27-proz. Ausbeute erhalten. Durch zweimalige Destillation über eine Drehbandkolonne⁷⁾ konnte daraus 1.2-Diäthoxy-äthen vom Sdp. 133–134° in reiner Form isoliert werden. Die Verbindung ist eine

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2645 [1906].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **568**, 19 usw. [1950]. ⁶⁾ USA-Pat. 2479068 (C. 1950 I, 2283).

⁷⁾ Drehbandkolonne nach Dr. Koch, Max-Planck-Inst. f. Kohleforschung. Leihgerät der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

angenehm riechende farblose Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist. Durch Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel konnte sie in Glykoldiäthyläther übergeführt werden.

Während dieser Arbeiten erschien eine Mitteilung von McElvain⁸⁾ über die Darstellung von 1.2-Diäthoxy-äthen durch katalytische Alkohol-Abspaltung aus Äthoxyacetal in Gegenwart von besonders präpariertem Aluminiumoxyd. Die angegebenen physikalischen Daten stimmen mit den von uns gefundenen gut überein.

Nachdem 1.2-Diäthoxy-äthen einwandfrei charakterisiert war, wurde die Alkohol-Abspaltung aus Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal mittels Phthalsäureanhydrids wiederholt¹⁾.

Bei Anwendung äquimol. Mengen Phthalsäureanhydrid und Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal bei etwa 190° wurde neben wenig Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal wieder eine Fraktion vom Sdp. 78–80° erhalten, die gegen Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung stark ungesättigte Eigenschaften zeigte. Es wurde angenommen, daß in Analogie zur Darstellung der Methoxy-Verbindung⁸⁾, bei der ein azeotropes Gemisch von 1 Teil 1.2-Dimethoxy-äthen und 9 Teilen Methanol erhalten worden war, das beim Siedepunkt des Alkohols siedete, auch in unserem Fall ein solches Gemisch vorlag. Da eine Trennung durch Destillation wenig aussichtsreich erschien, wurde in der Kälte bis zur beendeten Entfärbung bromiert. Der Verbrauch an Brom entsprach 3% 1.2-Diäthoxy-äthen, bezogen auf eingesetztes Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal. Bei Verwendung von 0.5 Mol. Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal und 0.25 Mol. Phthalsäureanhydrid bei 220° wurden dagegen nach Bromierung des Destillates 4.9% 1.2-Diäthoxy-äthen im Gemisch festgestellt.

Zur Charakterisierung sollte das im Gemisch vorhandene 1.2-Diäthoxy-äthen über die Dibrom-Verbindung in 1.1.2.2.-Tetraäthoxy-äthan übergeführt werden. Durch kurzes Kochen der Dibrom-Verbindung mit einer dem zugegebenen Brom entsprechenden Menge Natriumäthylat wurde nach Abtrennen des ausgeschiedenen Natriumbromids, Entfernung des im großen Überschuß vorhandenen Alkohols und anschließende Vakuum-Destillation 1.1.2.2.-Tetraäthoxy-äthan vom Sdp.₁₄ 88–89° erhalten.

Dadurch wurde im Gegensatz zu anderen Autoren^{8,9)} bewiesen, daß bei der Alkohol-Abspaltung aus Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal mittels Phthalsäureanhydrids tatsächlich 1.2-Diäthoxy-äthen entsteht, wenn auch in sehr geringen Mengen.

Da die bisher beschriebenen Verfahren der katalytischen Alkohol-Abspaltung aus Alkoxyacetaldehyd-dialkylacetalen wenig zufriedenstellend waren, wurde versucht, durch Verbesserung der Apparatur und Variierung des Katalysators günstigere Reaktionsbedingungen zu schaffen.

Als besonderer Nachteil hatte es sich herausgestellt, daß bei der bisher angewandten Apparatur während der Reaktion keine Temperaturmessungen erfolgen konnten und wahrscheinlich große Temperaturschwankungen aufgetreten waren.

Da die Kontaktmassen nach beendeter Reaktion meistens tiefschwarz gefärbt waren und sich nicht mehr regenerieren ließen, kann man annehmen, daß bei den auftretenden hohen Temperaturen 1.2-Diäthoxy-äthen durch thermischen Zerfall gebildet worden war. Um zu einer rationellen Darstellung der Dialkoxyäthene zu gelangen, wurde eine Appa-

⁸⁾ S. M. McElvain u. Ch. H. Stammer, J. Amer. chem. Soc. **73**, 915 [1951].

⁹⁾ Vergl. A. Treibs u. A. Reicherdt, Liebigs Ann. Chem. **571**, 237 [1951].

ratur entwickelt, die kontinuierlich und bei Normaldruck arbeitet (s. Beschreibung der Versuche).

Die Umsetzung erfolgte durch Überleiten der bereits auf die Reaktionstemperatur aufgeheizten Alkoxyacetaldehyd-dialkylacetal-Dämpfe über einen Katalysator in einem wesentlich verkürzten Kontaktrohr bei konstanter Temperatur. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das nicht umgesetzte Alkoxyacetaldehyd-dialkylacetal mit Hilfe eines Dephlegmators abgetrennt und einer erneuten Umsetzung zugeführt. Sowohl der Kontakt-ofen als auch der Dephlegmator wurden mit einer Relais-Schaltung auf konstanter Temperatur gehalten.

Die Darstellung von 1,2-Dipropoxy-äthen erfolgte bei 300° (radial im Kontakt gemessen) in Gegenwart von Cerdioxid. Die beschriebene Apparatur lieferte in 8 Stdn. etwa 150 g 1,2-Dipropoxy-äthen, das über eine Drehbandkolonne rektifiziert wurde. Niedrig siedende Spaltprodukte wurden nur in sehr geringer Menge beobachtet.

1,2-Dipropoxy-äthen ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem Sdp.₇₅₅ 167°. Die aus Brechungsindex und Dichte berechnete Molekular-Refraktion zeigt eine Exaltation gegenüber dem aus Bindungs- und Atomrefraktionen berechneten Wert. Ähnliche Verhältnisse findet man bei anderen Stoffen, die eine Ätherfunktion an einer Doppelbindung tragen, z. B. bei Anisol.

Die Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel führte zu Glykoldipropyl-äther, der durch Analyse und physikalische Eigenschaften identifiziert wurde.

Die Autoren danken der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsaufgabe.

Beschreibung der Versuche

Bromacetaldehyd-diäthylacetal: 165 g (1.17 Mol) Paraldehyd wurden in 1250 ccm (21.8 Mol) Äthanol gelöst und unter kräftigem Rühren durch Zutropfen von 560 g (7 Mol) Brom in der Kälte bromiert. Die Bromierung war in etwa 5 Stdn. beendet. Danach hatte sich ein hellgelb gefärbtes Reaktionsgemisch gebildet, das sich nach einigem Stehen in zwei Schichten trennte. Da sich in beiden Schichten Bromacetal befand, wurden sie gemeinsam weiterverarbeitet. Durch langsame Zugabe einer Aufschlammung von 210 g Natriumcarbonat in wenig Wasser wurde die Bromwasserstoffsäure neutralisiert. Die obere Schicht wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Alkohol und andere niedrig siedende Anteile über eine Einstichkolonne abdestilliert und der Rückstand einer Vak.-Destillation unterworfen. Nach zweimaliger Destillation wurden 573 g (72.5%) Bromacetaldehyd-diäthylacetal vom Sdp.₁₂ 60–62° erhalten (Freundler u. Ledru²): Sdp.₂₇₋₂₈ 81–82°.

Bromacetaldehyd-dipropylacetal: In einem dreifachen turbulierten 1-l-Kolben mit KPG-Rührer, aufgesetztem Tropfrohr und Chlorcalciumrohr wurden 132 g (1 Mol) Paraldehyd in 150 ccm (7.4 Mol) *n*-Propanol gelöst und darin 100 g gepulvertes Natriumchlorid suspendiert. Unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Wasser wurden 480 g (6 Mol) Brom langsam hinzugegeben. Nach Verstreichen einer gewissen Induktionszeit konnte die Tropfgeschwindigkeit wesentlich erhöht werden. Die Bromierung war im Sonnenlicht nach 2 Stdn. beendet. Anschließend wurde bei Raumtemperatur noch 3 Stdn. gerührt. Eine Trönnung in zwei Schichten wurde auch hier beobachtet. Die Bromwasserstoffsäure wurde dann durch langsame Zugabe von 160 g wasserfreier Soda unter kräftigem Rühren neutralisiert. Die Neutralisation setzte zunächst langsam ein, da nur die durch Acetalisierung frei gewordene Wassermenge zur Verfügung stand. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde vom Bodenkörper abdekantiert, der Bodenkörper mit wenig Propanol gewaschen; die vereinigten Anteile wurden einer Destillation unterworfen. Alle

niedriger siedenden Anteile wurden bei Normaldruck bis 100° abdestilliert. Anschließend wurde durch Vakuumdestillation eine Fraktion vom Sdp.₁₃ 60–98° erhalten, die durch weiteres Rektifizieren über eine kurze Einstichkolonne 65% Bromacetaldehyd-dipropylacetal vom Sdp.₁₃ 89.5–90.5° ergab (gef. von Rotbart³⁾ Sdp.₁₃ 89.5–90.5°).

Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal: 394.2 g (2 Mol) Bromacetaldehyd-diäthylacetal wurden mit Natriumäthylat, aus 50.8 g (2.2 Mol) Natrium und 800 ccm Alkohol, vermischt und im Autoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 120 atü 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Abkühlung über Nacht unter Druck wurde das Reaktionsgemisch vom ausgeschiedenen Natriumbromid abgetrennt, das Lösungsmittel abgedampft und das Äthoxyacetal i. Vak. über eine kurze Einstichkolonne rektifiziert; Sdp.₁₁ 57–58° (E. Späth¹⁰⁾: Sdp.₁₁ 57–58°). Die Ausbeute betrug 164 g (51%) bromfreies Produkt.

Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal: 60 g (2.6 Mol) Natrium wurden unter Wasserstoff mit 1100 ccm *n*-Propanol umgesetzt und die klare Lösung mit 450 g (2 Mol) Bromacetaldehyd-dipropylacetal versetzt. Nach 6stdg. Erhitzen auf 160° bei 230 atü Wasserstoff und 16stdg. Abkühlen unter Druck wurde das Reaktionsprodukt vom ausgefallenen Natriumbromid und überschüss. Natriumpropylat abfiltriert. Die feuchten Salze wurden in so viel Wasser aufgenommen, daß gerade Lösung eintrat und die auf der Lösung schwimmende Schicht gemeinsam mit dem Filtrat einer Destillation unterworfen. Nach Abdestillieren des Propanols destillierte die Hauptmenge i. Vak. bei Sdp.₁₃ 105°. Sie wurde über eine kurze Raschig-Kolonne rektifiziert und Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal mit 95% Ausbeute erhalten; Sdp.₇₆₄ 216–218° (korr.), d_4^{20} 0.8721, n_D^{25} 1.4203.

$C_{11}H_{24}O_3$ (204.3) Ber. C 64.71 H 11.76 Gef. C 64.60 H 11.85

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *n*-Propoxy-acetaldehyds: Es wurden 1.88 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 150 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser und 3 ccm Salzsäure gelöst. In der Siedehitze wurden 1.76 g Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal hinzugegeben. Nach 5 Min. Kochen schieden sich braune Flocken ab, von denen heiß abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat wurde das *n*-Propoxy-acetaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon als orangegelbe Kristalle erhalten, die aus viel Alkohol umkristallisiert wurden; Schmp. 85.5°.

$C_{11}H_{14}O_5N_4$ (282.2) Ber. N 19.85 Gef. N 19.8

Silicagel-Kontaktmasse: Die Darstellung erfolgte nach Flaig⁵⁾.

sek. Natriumphosphat: Reines krist. sek. Natriumphosphat wurde in einer Eisenschale durch Erhitzen unter Umrühren vom Kristallwasser befreit. Nachdem sich ein konsistenter Brei gebildet hatte, wurde die Masse durch ein Sieb von 9 qmm Maschengröße gegeben und im Exsiccator abgekühlt. Die vollkommene Entwässerung konnte erst in der Kontakt-Apparatur vor Beginn des Versuches unter Stickstoff bei 400° durchgeführt werden.

Cerdioxyd-Kontaktmasse: Das Cerdioxyd wurde in 2–3 mm Korngröße und 99.5-proz. Reinheit von der Auergesellschaft bezogen.

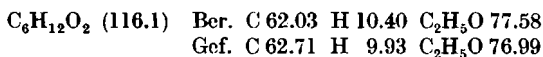
1,2-Diäthoxy-äthen aus Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal: Die zur Darstellung von 1,2-Diäthoxy-äthen benutzte Apparatur⁵⁾ bestand aus einem im elektrischen Ofen liegenden Rohr, das mit granuliertem Katalysator gefüllt und in dessen Längsachse ein Thermoelement eingeführt war, das in Verbindung mit einem Drehspulinstrument zur Temperaturmessung diente. Der Ofen wurde über einen Regelwiderstand aufgeheizt und nach Einstellen einer konstanten Temperatur die entsprechende Stellung am Widerstand markiert. Während des Betriebes war eine Überprüfung der Temperatur im Katalysator nicht möglich.

a) Darstellung durch Alkoholabspaltung mit Hilfe von Silicagel: In den Kolben der wasserfrei gemachten Apparatur nach Flaig wurden 39 g Äthoxyacetal gegeben und die Apparatur unter ein Vakuum von 52 Torr gebracht. Die Acetal-Dämpfe wurden innerhalb von 30 Min. mit Hilfe von Stickstoff über den auf 190° aufgeheizten Kontakt geleitet und die Reaktionsprodukte in 2 Kühlfallen bei –78° kondensiert. Nach

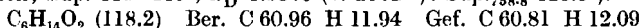
¹⁰⁾ Mh. Chem. 86, 4 [1915].

Abtrennung der niedrigsiedenden Anteile wurden 3 g einer Fraktion vom Sdp. 130–149° neben 17.8 g zurückgewonnenem Äthoxyacetal erhalten. Von einer Aufarbeitung dieser geringen Menge wurde abgesehen.

b) Darstellung durch Alkohol-Abspaltung mit *sek.* Natriumphosphat: Durch Überleiten von 62 g Äthoxyacetal bei 100 Torr mit Hilfe von Stickstoff innerhalb von 90 Min. über den auf 340° erhitzten Kontakt und anschließende Fraktionierung über eine 15 cm lange Widmer-Kolonne wurden 12.8 g Alkohol, 12.0 g Diäthoxyäthen (Rohprodukt 27%) und 29 g unumgesetztes Äthoxyacetal erhalten. Durch Destillation des Rohproduktes über eine Drehbandkolonne wurde 1.2-Diäthoxyäthen vom Sdp. 133–134° erhalten; n_D^{20} 1.4225 (McElvain⁹⁾: Sdp.₇₃₇ 133–134°, n_D^{20} 1.4215).



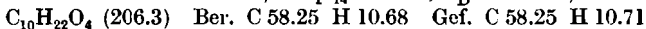
Katalytische Hydrierung von 1.2-Diäthoxy-äthen: Durch katalyt. Hydrierung von 1.057 g 1.2-Diäthoxy-äthen in 50 ccm Alkohol i. Ggw. von 400 mg Raney-Nickel wurde nach Aufnahme von 217 ccm Wasserstoff (ber. 215 ccm) Glykoldiäthyläther erhalten; Sdp. 118–119°, n_D^{20} 1.3860 (Wurtz¹¹⁾: Sdp._{758.8} 123.5°).



Reaktion von Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit Phthalsäureanhydrid: a) In einem 250-ccm-Kolben, der mit einem Dephlegmator versehen war, wurden 81 g (0.5 Mol) Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal und 74 g (0.5 Mol) Phthalsäureanhydrid im Metallbad ungefähr 6 Stdn. auf 190° (Badtemp.) erhitzt. Das erhaltene Destillat wurde grob fraktioniert und alle über 145° siedenden Anteile entfernt. Die bis 145° übergehende Fraktion wurde unter Kühlung bis zur beendeten Entfärbung bromiert. Der Bromverbrauch betrug 0.75 ccm = 2.3 g Brom, was einem Gehalt von 1.7 g (3%) 1.2-Diäthoxy-äthen entspricht.

b) Nach 6stdg. Erhitzen von 81 g (0.5 Mol) Äthoxyacetal und 37 g (0.25 Mol) Phthalsäureanhydrid im Metallbad bei 220° (Badtemp.) und Aufarbeitung wie unter a) angegeben, wurden bei der Bromierung 1.2 ccm = 3.8 g Brom verbraucht, entsprechend einem Gehalt von 2.75 g (4.9%) an 1.2-Diäthoxy-äthen.

Die vereinigten Lösungen der Dibrom-Verbindung wurden mit einer Lösung von Natriumäthylat aus 1.76 g Natrium umgesetzt und das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des abgeschiedenen Natriumbromids wurde der im großen Überschuß vorhandene Alkohol über eine Drehbandkolonne abdestilliert. Durch Vakuum-Destillation des Rückstandes wurde neben wenig Äthoxyacetal, vom Sdp.₁₄ 60°, als Hauptmenge eine Fraktion vom Sdp.₁₄ 80–90° erhalten. Nach nochmaliger Rektifizierung wurde daraus 1.1.2.2-Tetraäthoxy-äthan isoliert; Sdp.₁₄ 88–89°, n_D^{20} 1.4075 (C. Harries und P. Temme¹²⁾: Sdp.₁₄ 88–89°, n_D^{20} 1.40574).



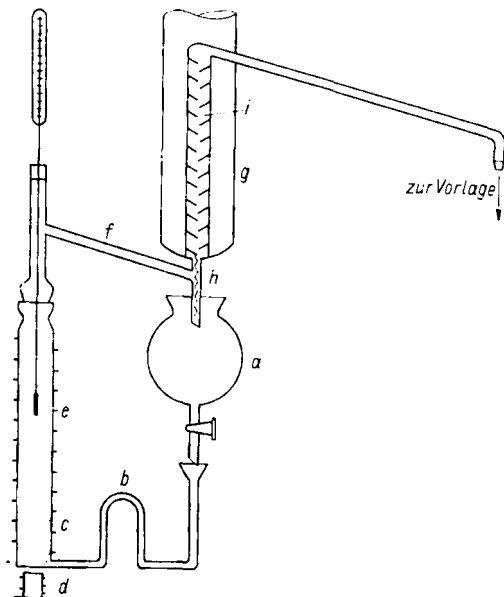
1.2-Dipropoxy-äthen: Die Darstellung des 1.2-Dipropoxy-äthens erfolgte in einer Apparatur, deren schematische Skizze in der Abbild. auf S. 154 wiedergegeben ist.

Zur katalytischen Alkohol-Abspaltung aus Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal trat dieses aus dem Vorratsgefäß a in das U-förmige Druckausgleichsrohr b und wurde von hier in den Verdampfungsraum c gesaugt, der mit Silberwolle ausgestopft war und durch die gleiche elektrische Heizung erwärmt wurde, die auch den Cordioxyd-Kontakt erhitzte. Eine Zusatzheizung d hielt auch bei abgeschalteter Kontaktheizung den Verdampfungsraum warm. Die Acetaldämpfe wurden hier bereits überhitzt und traten so in den Kontaktraum ein. Die Länge der Kontaktfüllung betrug 150 mm, ihr Durchmesser 35 mm. Durch das leicht nach unten geneigte Ableitungsrohr f wurde vermieden, daß die überhitzten Reaktionsdämpfe mit hoher Geschwindigkeit durch den Dephlegmator g getrieben wurden. Ein Bremsstopfen h aus Glaswolle verhinderte Nebelbildung. Die Reaktionsprodukte traten langsam in das weite Lumen der Einstichkolonne i ein, deren

¹¹⁾ Ann. Chimie [3] 55, 431 [1859].

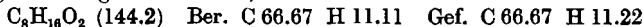
¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 171 [1907].

Manteltemperatur konstant 30° unter dem Kochpunkt des Propoxyacetaldehyd-dipropylacetals gehalten wurde. Die Hauptmenge des Acetals wurde kondensiert und floß in das Vorratsgefäß zurück. Die leichter siedenden Anteile traten am Kolonnenkopf aus und kondensierten sich in einem geräumigen Luftkühler, der mit einem Schlangenkühler u. Vorlage verbunden war. Während des Versuches wurde die radial gemessene Kontakt-Temperatur auf 290–300° gehalten. Die maximale Durchsetzgeschwindigkeit lag bei

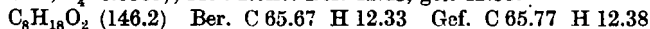


Abbild. Apparatur zur Darstellung von 1,2-Dipropoxy-äthen

100 g Acetal in 100 Minuten. Die Aufarbeitung erfolgte über eine Drehbandkolonne. Es wurde mit einem Rücklaufverhältnis von 1:5 destilliert. Von den eingesetzten 280 g Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal wurden 85 g unverändert zurückgewonnen. Außerdem wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1.) Sdp. 48–95°, 19 g, 2.) Sdp. 96°, 52 g (0.87 Mol Propanol), 3.) Sdp. 166–167.5°, 90 g (0.652 Mol 1,2-Dipropoxy-äthen). Durch erneute Rektifizierung der Fraktion 3 über eine Drehbandkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1:60 wurde 1,2-Dipropoxy-äthen isoliert; farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp.₇₅₅ 167°, n_D^{20} 1.4271, d_4^{20} 0.8657; Mol.-Refr.: Ber. 41.965, gef. 42.805. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Äther, Alkoholen, Chloroform, Dioxan und anderen organischen Lösungsmitteln. Das Dipropoxy-äthen besitzt ein hohes Lösungsvermögen für organische Stoffe, z. B. Lacke und Fette.



Katalytische Hydrierung von 1,2-Dipropoxy-äthen: Durch katalyt. Hydrierung von 10.12 g 1,2-Dipropoxy-äthen in 50 ccm Alkohol i. Ggw. von Raney-Nickel wurde nach Aufnahme von 1586 ccm Wasserstoff (theoret. 1574 ccm) in 100 Min. Glykoldipropyläther erhalten. Sdp.₇₅₀ 159.5°, n_D^{20} 1.4028, d_4^{20} 0.8437 (W. Lippert¹³): Sdp.₇₂₄ 159–160°, d_4^{20} 0.8389; Mol.-Refr.: Ber. 42.43, gef. 42.53.



¹³) Liebigs Ann. Chem. 276, 174 [1893].