

**98. Horst Baganz, Wolfgang Hohmann und Joachim Pflug:
Über 1.2-Dialkoxy-äthene, III. Mitteil.: Notiz über die Anlagerung von
Chlor an 1.2-Dialkoxy-äthene*)**

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

(Eingegangen am 9. Februar 1953)

Durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Diäthoxy-äthen und 1.2-Dipropoxy-äthen konnten 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan und 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan dargestellt werden.

Die Charakterisierung des 1.2-Diäthoxy-äthens¹⁾, das durch Alkohol-Abspaltung aus Äthoxyacetal mittels Phthalsäureanhydrids erhalten worden war, erfolgte durch Anlagerung von Brom und Umsetzung der Dibrom-Verbindung mit Natriumäthylat unter Bildung von Glyoxal-tetraäthylacetal. Auf eine Isolierung der Dibrom-Verbindung war bewußt verzichtet worden, da Vorversuche gezeigt hatten, daß sich die Verbindung bei der Destillation zersetzte.

Auch bei der Destillation in hohem Vakuum ging das Produkt unter ständiger Abspaltung von Bromwasserstoff schließlich in ein Harz über. Das zweifellos interessante, bei der Abspaltung von Bromwasserstoff entstehende 1-Brom-1.2-diäthoxy-äthen, konnte nicht isoliert werden. Ganz analog verliefen entsprechende Versuche von McElvain²⁾. Auch R. C. Schreyber³⁾ konnte die Anlagerung von Chlor an 1.2-Dimethoxy-äthen in der Kälte durch Überführung des entstandenen Dichlorids mit Methanol in Glyoxal-tetramethylacetal nachweisen. Eine Isolierung der Halogen-Verbindung gelang ihm wegen Abspaltung von Chlorwasserstoff nicht.

Da wir in diesen Chloriden ähnlich reaktionsfreudige Halogenatome erwarten konnten, wie sie im 2.3-Dichlor-dioxan vorliegen, schien uns ihre Reindarstellung und Charakterisierung von Bedeutung.

Durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Diäthoxy-äthen und 1.2-Dipropoxy-äthen unter Ausschluß von Feuchtigkeit und bei tiefer Temperatur konnten die Chloradditionsprodukte der beiden oben genannten Verbindungen dargestellt und durch Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt werden.

Das 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan kristallisierte während der Destillation im Kühler aus, während die Propyl-Verbindung auch bei -10° nicht erstarrte. Nach den Beobachtungen von R. C. Schreyber³⁾ scheint auch die Methyl-Verbindung in der Nähe des Nullpunktes zu kristallisieren.

Sobald die laufenden Untersuchungen eine systematische Ordnung gestatten, werden wir über Umsetzungen der neu erschlossenen Verbindungsklasse berichten.

Beschreibung der Versuche

1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan: 93 g 1.2-Dipropoxy-äthen wurden in einen scharf getrockneten Rundkolben, der mit Einleitungs- und Chlorcalcium-Rohr versehen war, gegeben und zwischen -15° und 0° ein trockener Chlor-Strom (2 Blasen/Sek.)

*) II. Mitteil.: Chem. Ber. 86, 395 [1953].

¹⁾ H. Baganz u. Mitarbb., Chem. Ber. 86, 148 [1953]; s. a. Naturwissenschaften 40, 19 [1953]. ²⁾ S. M. McElvain u. Ch. H. Stammer, J. Amer. chem. Soc. 73, 915 [1951].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 2962 [1951].

eingeleitet. Nach 7 Stdn. wurde kein Chlor mehr aufgenommen. Die Gewichtszunahme betrug 45 g (ber. 45.8 g). Anschließend wurde zur Entfernung etwa vorhandenen freien Chlors 1 Stde. ein trockener Luftstrom durch das goldgelbe Reaktionsprodukt gesaugt, das dabei seine Farbe nicht änderte. Danach wurde im Wasserstrahl-Vak. destilliert. Unter Vermeidung einer Siedecapillare wurde mit Patentsiedesteinen gearbeitet. Die Heizung erfolgte durch eine Infrarot-Lampe. Als Destillieraufsatz wurde eine eingeschlifene Widmer-Spirale von 20 cm Länge verwendet. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei Sdp.₁₇ 96–104° über. Bei nochmaliger Rektifizierung wurden 120 g (87% d.Th.) 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan erhalten; Sdp.₁₇ 97°, n_D²⁰ 1.4448, d₄²⁰ 1.0825, Mol.-Refr.: Ber. 52.16, gef. 52.88.

C₈H₁₆O₂Cl₂ (215.2) Ber. C 44.64 H 7.49 Cl 32.96 Gef. C 44.74 H 7.59 Cl 33.05

1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan ist ein wasserklares Öl von würzigem Geruch. Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in kalten Alkoholen, Dioxan, Äthyläther, Isopropyläther und Petroläther. Es kann an der Luft ohne Veränderung aufbewahrt werden; erst nach mehreren Tagen tritt oberflächlich Verseifung unter Chlorwasserstoff-Abspaltung ein. Beim Schütteln mit wäbr. Silbernitrat-Lösung oder mit methanol. Kalilauge tritt sofort Ausscheidung von Silberchlorid bzw. Kaliumchlorid ein.

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan: 17.7 g 1.2-Diäthoxy-äthen wurden wie oben angegeben mit Chlor behandelt; bei zu starker Kühlung schieden sich Kristalle ab. Nach 3stdg. Einleiten betrug die Gewichtszunahme 10.4 g (97% d.Th.). Das ebenfalls gelbgefärbte Produkt wurde wie oben aufgearbeitet und in 79.5-proz. Ausbeute erhalten. Schmp. 33.5–34.5°, Sdp.₂₆ 93.5–94°, n_D²⁰ 1.4400, d₄²⁰ 1.1275; Mol.-Ref.: Ber. 42.93, gef. 43.72.

C₈H₁₂O₂Cl₂ (187.2) Ber. C 38.52 H 6.47 Cl 37.9 Gef. C 38.54 H 6.52 Cl 37.01

Das 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan ist ein wasserklares Öl, das bei Zimmertemperatur erstarrt; sein Geruch ist angenehm obstartig. Beim Stehen an der Luft spaltet es nach einigen Tagen etwas Chlorwasserstoff ab.

99. Wilhelm Treibs, Gottfried Franke, Gert Leichsenring und Hans Röder: Über durch anorganische Persäuren katalysierte Oxydationen, V. Mitteil.*): Die Wasserstoffperoxyd-Oxydation von Cycloolefinen und Hydroaromaten

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 9. Februar 1953)

Die durch Peroxy-Verbindungen des Chroms, Molybdäns, Wolframs und besonders des Vanadins katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation von Cycloolefinen und Hydroaromaten führt zu Ketonen. Aus einigen hydroaromatischen Ketonen wurden durch Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen mono- und disubstituierte Hydroaromate und aus diesen durch Dehydrierung die entsprechenden Aromate dargestellt.

In der II. Mitteilung¹⁾ waren oxydative Spaltungen gesättigter Cycloketone mittels Wasserstoffperoxyds mit Peroxy-vanadinsäure als Katalysator im homogenen Medium und in einem zusammenfassenden Vortrag*) einige Oxydationen cyclischer Verbindungen durch das gleiche Oxydationsmittel beschrieben worden. Diese präparativ einfache Methode hat sich zur Darstellung

*) IV. Mitteil.: W. Treibs, Angew. Chem. 52, 698 [1939].

¹⁾ W. Treibs, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1194 [1939].