

216. Horst Baganz und Ernst Brinckmann: Über 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen

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

(Eingegangen am 3. August 1953)

Die Darstellung des 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthens durch katalytische Alkoholabspaltung aus dem Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal und die Trennung in das *cis*- und *trans*-Isomere werden beschrieben.

Als Übergangsglied der 1,2-Dialkoxy-äthene^{1,2)} zu den später zu beschreibenden 1,2-Diaryloxy-äthenen wurde 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen analog den Dialkoxyäthenen durch katalytische Alkoholabspaltung aus dem Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal dargestellt. Letzteres war aus dem Bromacetaldehyd-diäthylacetal zugänglich.

Die Darstellung des Bromacetaldehyd-diäthylacetals erfolgte in Anlehnung an das von A. E. Favorsky und M. N. Schtschukina angegebene Verfahren zur Herstellung von Bromacetaldehyd-dimethylacetal³⁾ durch Umsetzung von 1,2-Dibromäthoxy-äthan mit alkoholischer Kalilauge. Nach dieser Methode konnte reines Bromacetaldehyd-diäthylacetal in 83-proz. Ausbeute erhalten werden.

Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal wurde durch Umsetzung von Natriumphenolat mit Bromacetaldehyd-diäthylacetal nach dem Verfahren von A. N. Dey⁴⁾ dargestellt. Weder durch Anwendung von Druck noch durch Anwendung eines 20-proz. Phenolat-Überschusses konnte ein bromacetalfreies Produkt erhalten werden, wie es für die katalytische Alkoholabspaltung erforderlich war. Das bei einem H_2 -Druck von 160 atü bei 140° in 80-proz. Ausbeute erhaltene Rohprodukt konnte aber im Gegensatz zu den Alkoxyacetalen durch zweimalige fraktionierte Vakuumdestillation über eine gut isolierte Widmer-Spirale von Phenol- und Bromacetal-Resten befreit werden. Das reine Phenoxyacetal ist im Gegensatz zu M. Rotbarts Angaben⁵⁾ geruchlos. Sein Brechungsindex n_D^{20} beträgt 1.4850 und nicht wie von ihm angegeben 1.4878. Der Geruch und der höhere Brechungsindex beruhen wahrscheinlich auf einer Verunreinigung durch Phenol.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde die Abspaltung von 1 Mol. Alkohol aus dem Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal ebenfalls mit Cerdioxyd unter gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung der 1,2-Dialkoxy-äthene^{1,2)} im kontinuierlichen Betrieb bei 280° vorgenommen, wobei auf Grund der inzwischen gesammelten Erfahrungen die Alkoholabspaltungs-Apparatur in ihrem Aufbau etwas geändert wurde. Die Ausbeute an reinem 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen vom Sdp.₄₀ 141° betrug 22%, bezogen auf eingesetztes Phenoxyacetal und 37%, bezogen auf umgesetztes Phenoxyacetal. Im diskontinuierlichen Betrieb bei Verwendung frisch geglühten, wasserfreien Cerdioxyds wurde dagegen 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen in 50-proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Phenoxyacetal, bzw. in 65-proz. Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Phenoxyacetal, erhalten.

¹⁾ H. Baganz, K. H. Dossow u. W. Hohmann, Chem. Ber. 86, 148 [1953].

²⁾ H. Baganz u. C. Vitz, Chem. Ber. 86, 395 [1953].

³⁾ C. A. 40, 4347 [1946].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1937, 1059.

⁵⁾ Ann. Chim. 1934 I, 478.

Die Alkoholabspaltung mit auf Bimsstein niedergeschlagenem, mit 5% MgO stabilisiertem Eisen(III)-oxyd bei 310–320° im diskontinuierlichen Verfahren zeigte bei der Siedeanalyse qualitativ die gleiche Zusammensetzung der Nebenprodukte wie bei der Abspaltung mit dem CeO₂-Kontakt. Die Ausbeute an 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen betrug hierbei nur 18%, bezogen auf eingesetztes Phenoxyacetal, dagegen 50% auf umgesetztes Phenoxyacetal bezogen.

Das 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen wurde durch Analyse und Bestimmung der physikalischen Konstanten gekennzeichnet. Zur weiteren Charakterisierung wurde es i. Ggw. von Raney-Nickel zum Phenyläthyl-glykoläther hydriert und dessen Siedepunkt, Brechungsindex und Dichte bestimmt. Da die physikalischen Konstanten des Phenyläthyl-glykoläthers⁶⁾ bisher nur unvollständig beschrieben sind, wurde er außerdem aus Natriumäthylat und β -Brom-äthylphenyläther dargestellt und obige Konstanten ebenfalls bestimmt. Die Konstanten des auf verschiedenem Wege hergestellten Phenyläthyl-glykoläthers stimmten sehr gut überein, so daß die katalytische Hydrierung des 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthens als Konstitutionsbeweis angesehen werden kann.

Anschließend an die Darstellung des 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthens wurde versucht, das aus dem Kontaktofen anfallende Isomergemisch durch Destillation in seine *cis*- und *trans*-isomeren Formen zu trennen. Diese Trennung wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation zunächst mit Luft, später im Stickstoffstrom an der Drehbandkolonne vorgenommen.

Bei einer ersten Grobfractionierung mit einem Rücklaufverhältnis von 1:25, zeigte es sich, daß die niedrigsiedende Komponente nur in geringer Menge vorlag und daß die Siedepunkte und Brechungsindices der beiden Isomeren gleichsinnig verliefen. Aus diesen Gründen wurde die normalerweise übliche Aufteilung eines Gemisches in Mittel- und Endfraktionen aufgegeben und durch eine die niedrigsiedende Komponente anreichernde Fraktionierung ersetzt und sämtliche Destillationen nach Brechungsindices ausgeführt.

Die Trennung der Isomeren zeigte, daß, abgesehen von den durch Destillation nicht mehr trennbaren Mittelfractionen, die hochsiedende Form mit über 97% und die niedrigsiedende Form mit etwa 2% bei der katalytischen Alkoholabspaltung aus dem Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal entstanden waren. Es wurde bis zu konstanten Brechungsindices destilliert, die sich auch bei späteren Redestillationen der so gewonnenen Isomeren nicht mehr änderten. Es kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die so getrennten Isomeren als rein anzusprechen sind.

Tafel 1. Physikalische Konstanten der Isomeren des 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthens

Isomere	Sdp. ₇₅₅	d_4^{25}	n_D^{25}	n_D^{20}	μ	R_D gef.	R_D ber.	Ex
niedrig-siedend	230°	1.0027	1.5140	1.5160	1,9,D	49.3	47.6	1.7
hoch-siedend	234.8°	1.0064	1.5268	1.5292	2,6,D	50.14	47.6	2.54

Charakterisiert wurden die beiden Isomeren durch C–H-Bestimmungen. Ferner wurden die Dichte, der Siedepunkt bei Normaldruck und die Dipolmomente sowie die Molrefractionen und Exaltationen bestimmt. In Tafel 1 sind die erhaltenen Werte zusammengefaßt.

⁶⁾ Henry, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **96**, 1234 [1883].

Zur weiteren Stützung des Konfigurationsbeweises wurden die Raman-Spektren der beiden Isomeren in 40-proz. Chloroform-Lösung aufgenommen. Ein Vergleich der Spektren (nach Abzug der für monosubstituierte Benzole und die C—H-Deformationsfrequenz charakteristischen Linien) mit den für die *cis*- bzw. *trans*-Form der Olefine bekannten Werten⁷⁾ zeigte für die hochsiedende Form einen den *cis*- und für die niedrigsiedende Form einen den *trans*-Olefinen ähnlichen Aufbau, jedoch mußte auf eine Auswertung der Spektren verzichtet werden, da z. Zt. Vergleichsmöglichkeiten mit dieser Verbindungsklasse fehlen.

Auf Grund des höheren Dipolmomentes, des durch die Asymmetrie der Ladungsverteilung bedingten höheren Siedepunktes und unter Berücksichtigung des den *cis*-Olefinen ähnlichen Aufbaues ist es sehr wahrscheinlich, daß der hochsiedenden Form die *cis*-, der niedrigsiedenden entsprechend die *trans*-Konfiguration zugesprochen werden muß.

Die geringen Unterschiede der physikalischen Eigenschaften der so getrennten Isomeren, namentlich der nur kleine Unterschied im Dipolmoment und das noch nicht erklärbare hohe Moment der *trans*-Form, sind wahrscheinlich durch ihren molekularen Aufbau bedingt, da durch die freie Drehbarkeit der Substituenten an den O-Atomen außer den reinen *cis*- und *trans*-Formen andere Konstellationen vorliegen können, bei denen die Atomanordnung der *cis*-Form der der *trans*-Form stark ähnelt bzw. umgekehrt.

Beschreibung der Versuche

Bromacetaldehyd-diäthylacetal: 1 Mol Vinyläthyläther (frisch destilliert) wurde in 4 Mol Chloroform gelöst und bei -15° unter kräftigem Rühren zunächst langsam (da sonst HBr-Entwicklung eintritt), später zügig bis zur bleibenden Entfärbung 1 Mol Brom tropfenweise zugefügt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand über eine Widmer-Spirale bei 20 Torr fraktioniert destilliert: 1.2-Dibrom-äthoxy-äthan; Sdp.₂₀ 80° , Ausb. 88,5%, bez. auf Brom.

1 Mol 1.2-Dibrom-äthoxy-äthan, gelöst in 3,5 Mol absol. Alkohol, ließ man in der Eiskälte unter Rühren zu einer Lösung von 1,8 Mol KOH in 8,5 Mol absol. Alkohol zutropfen. Nach Zugabe des 1.2-Dibrom-äthoxy-äthans wurde 5 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und die Bromacetaltschicht abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit der Bromacetaltschicht vereinigt über K_2CO_3 getrocknet. Anschließend wurden der Äther sowie die Alkoholreste langsam über eine Kolonne abdestilliert und das Bromacetal unter vermindertem Druck fraktioniert. Das so erhaltene Bromacetal siedet bei $63^{\circ}/14$ Torr; Ausb. 83% d. Theorie.

Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal: Eine alkoholische Phenolat-Lösung, hergestellt durch Lösen von 2,82 Mol Na in 15 Mol absol. Alkohol und anschließender Zugabe von 2,75 Mol reinem Phenol, wurde zusammen mit 2,75 Mol Bromacetal in einem Autoklaven bei einem Anfangsdruck von 110 atü H_2 auf 140° aufgeheizt. Der Druck stieg dabei auf 160 atü. Während der 4stdg. Reaktionszeit wurde nach $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. ein Druckabfall von 8 atü beobachtet. Nach Abnutzen des ausgefallenen NaBr wurde der Alkohol langsam über eine Kolonne abdestilliert, das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und, wie bereits beim Bromacetal angegeben, aufgearbeitet; Ausb. 80% d. Theorie. Nach anschließender zweimaliger Fraktionierung über eine wirksame Kolonne wurde ein bromacetal- und phenolfreies, geruchloses Phenoxyacetal vom Sdp.₁₆ 138° , Sdp.₇₆₀ 255° , n_D^{20} 1.4850, n_D^{25} 1.4830, d_4^{25} 1.000, Mol-Ref. 60.05 (ber. 58.94) erhalten (nach Rotbart⁵⁾: Sdp.₁₆ 136 – 138° , d_4^{20} 1.0183; n_D^{20} : 1.4878).

$C_{12}H_{16}O_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.60 H 8.66

⁷⁾ W. Otting, Der Ramaneffekt, Springer 1952.

Cerdioxyd-Kontaktmasse: Das CeO_2 wurde in 2–3 mm Korngröße und 99,5% Reinheit von der Auergesellschaft bezogen.

Eisen(III)-oxyd + 5% MgO : 3–5 mm große Bimssteinstücke wurden in einer gesättigten Lösung von 325 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 30.6 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gekocht und der getränkte Bimsstein nach Abtropfen in heißer, überschüssiger 10-proz. Natronlauge 10 Min. gekocht. Nach gründlichem Waschen wurde das Hydroxyd bei 600° zum Oxyd verglüht.

Beide Katalysatoren lassen sich durch Abrauchen und Glühen bei 600° regenerieren.

1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen

a) Abspaltung mit CeO_2 als Kontakt: Die Darstellung erfolgte in einer Apparatur, die der früher beschriebenen¹⁾ im Aufbau ähnelte. Unter dem Kontaktraum war ein durch ein Metallbad beheizbarer Siedestutzen angebracht worden; die den Kontaktraum verlassenden Dämpfe wurden schräg nach oben in den Dephlegmator geleitet. Das frisch geglühte CeO_2 wurde noch heiß in den auf 300° aufgeheizten Kontaktraum gegeben, der im unteren Teil mit einer 4 cm hohen Stahlwollschicht ausgefüllt war. Die Durchsatzgeschwindigkeit war 100 g Phenoxyacetal in 130 Minuten. Da die Trennwirkung des als Raschig-Kolonne ausgebildeten Dephlegmators nicht ausreichte, um das gebildete 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen vom nicht umgesetzten Phenoxyacetal zu trennen, wurde diskontinuierlich gearbeitet. Die radial gemessene Kontakttemperatur betrug im Mittel 285°. Das nach der katalytischen Alkoholabspaltung aus Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal erhaltene Reaktionsgemisch wurde durch Destillation an einer Widmer-Spirale und anschließende Fraktionierung an einer Drehbandkolonne in seine Komponenten zerlegt. Bei einem Einsatz von 420 g Phenoxyacetal wurden aus 396 g Reaktionsprodukt erhalten: 3 g Acetaldehyd und Alkohol, 58 g Alkohol, 35 g Zwischenfraktion unbek. Natur vom Sdp.₁₄ 52–97°, 7 g Phenol, 2 g Phenoxyacetaldehyd, 162 g 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen (50% Ausbeute, bez. auf eingesetztes Phenoxyacetal, und 65% Ausbeute, bez. auf umgesetztes Phenoxyacetal), 100 g unverändertes Phenoxyacetal und 17 g Destillationsrückstände. Das so erhaltene 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen siedet bei Sdp.₄₀ 140 bis 142° bzw. Sdp.₇₆₀ 234°, n_D^{20} 1.5252.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.04 H 7.42

Farblose Flüssigkeit von wenig charakteristischem Geruch, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, CHCl_3 und anderen organ. Lösungsmitteln, verhältnismäßig unempfindlich gegen NaOH , beim Stehenlassen mit wäsr. HCl Polymerisation zu einem viscosen Öl, das nach 4 Monaten in ein gelbbraunes, klebriges Harz übergegangen war.

b) Abspaltung mit Eisen(III)-oxyd, aktiviert mit 5% MgO : In der gleichen Apparatur wurden im diskontinuierlichen Betrieb bei 310–320° unter sonst gleichen Bedingungen aus 182 g Phenoxyacetal 171.5 g Reaktionsprodukte erhalten, die sich durch fraktionierte Destillation in folgende Komponenten trennen ließen: 1 g Acetaldehyd und Alkohol, 6 g Alkohol, 7 g Zwischenfraktionen unbekannter Natur, Sdp.₁₄ 35–78°, 3 g Polymerisat ebenfalls unbekannter Natur, Sdp. 83°, 1 g Phenol, 0.5 g Phenoxyacetaldehyd, 26 g 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen (18.3% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Phenoxyacetal und 50% Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Phenoxyacetal), 115 g unverändertes Phenoxyacetal und 8 g Destillationsrückstände.

Katalytische Hydrierung des 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthens: Durch katalytische Hydrierung von 16.6 g 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen in 50 ccm Methanol i. Ggw. von Raney-Nickel wurde nach Aufnahme von 2.6 l H_2 (107% der Th.) nach 230 Min. Phenyl-äthyl-glykoläther erhalten. Sdp.₇₅₈ 230°, n_D^{20} 1.5005, n_D^{25} 1.4986, d_4^{25} 0.9977, Mol.-Ref. ber. 48.06, gef. 48.87.

Phenyläthyl-glykoläther aus β -Brom-äthyl-phenyläther und Natrium-äthylat: 0.25 Mol β -Brom-äthyl-phenyläther wurden zusammen mit einer Lösung von 0.26 Mol Natrium in 2.5 Mol absol. Alkohol in einem Autoklaven bei einem Anfangsdruck von 75 atü H_2 im Laufe 1 Stde. auf 100° aufgeheizt. Der Druck stieg dabei auf 95 atü, um bei der 4stdg. Reaktionszeit nach 2 Stdn. auf 90 atü zu sinken. Anschließend wurde ausgeschiedenes Natriumbromid abgenutscht, der Alkohol abdestilliert u. der Rückstand

an der Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Phenyläthyl-glykoläther wurde in 45-proz. Ausbeute erhalten. Sdp.₇₅₅ 230.7°, n_D^{20} 1.5005, n_D^{25} 1.4986, d_4^{25} 0.9981; Mol.-Ref. ber. 48.06, gef. 48.85. (Henry⁹): Sdp. 230°, d^{11} 1.018.)

Trennung des Isomerengemisches: 2 Mol 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen wurden an der Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Es wurde bei 40 Torr gearbeitet, da dann die Siedepunkte der hoch- und niedrigsiedenden Fraktionen noch 3° auseinanderliegen und eine allzu hohe Badtemperatur vermieden wird. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1:60 für die Feinfraktionierungen wurde die Destillation mit der höchst-siedenden Fraktion begonnen und die dabei erhaltenen tiefsiedenden Anteile zur nächst-niedrigersiedenden Fraktion gegeben und so fort bis zur tiefsiedenden Fraktion. Bei der ausschließlich nach Brechungsindices vorgenommenen Destillation wurde das Destillat in Fraktionen von 2 ccm aufgefangen (bei kleinen Einsätzen in Fraktionen von 1 ccm) und die erhaltenen Fraktionen in Bereichen von 10 Einheiten, bezogen auf die 4. Stelle der Brechungsindices vereinigt.

Von der niedrigsiedenden Form (*trans*-1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen) wurden 4 ccm erhalten; Sdp.₄₀ 138°, Sdp.₇₅₅ 230°; d_4^{25} 1.0027, n_D^{20} 1.5160, n_D^{25} 1.5140; Mol.-Ref. ber. 47.6, gef. 49.3; Exaltation 1.7, $\mu = 1.9$, D.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.02 H 7.45

Von der hochsiedenden Form (*cis*-1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen) wurden 200 ccm erhalten; Sdp.₄₀ 142°, Sdp.₇₅₅ 234.8°; d_4^{25} 1.0064; n_D^{20} 1.5292, n_D^{25} 1.5268; Mol.-Ref. ber. 47.6, gef. 50.14; Exaltation 2.54, $\mu = 2.6$, D.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.12 H 7.45

Die Messungen des Dipolmomentes wurde nach Everad, Hill und Sutton⁸) in Benzol bei 25° durchgeführt.

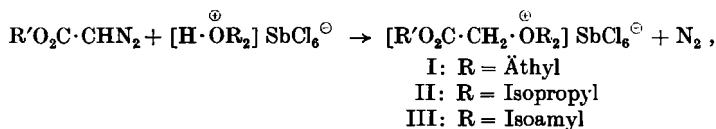
217. Friedrich Klages und Herbert Meuresch*): Über eine neue Darstellungsreaktion für Trialkyloxonium-Salze (II. Mitteil. über Oxonium-Salze**))

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 3. August 1953)

Bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Dialkyloxonium-Salze i. Ggw. von überschüssigem Dialkyläther entstehen in glatter Reaktion Trialkyloxonium-Salze. Es wurden mehrere noch unbekannte Trialkyloxonium-Salze nach diesem neuen Verfahren dargestellt.

In Fortsetzung früherer Arbeiten**) wurde versucht, das dort beschriebene Verfahren zur Darstellung von Trialkyloxonium-Salzen durch Alkylierung von Dialkyloxonium-Salzen mit Hilfe von Diazoparaffinen auch auf den Diazoessigester auszudehnen. Dies erwies sich jedoch als nicht ohne weiteres möglich, denn man erhält z. B. bei dem Versuch, das Diäthylloxonium-hexachloroantimonat des Glykolsäureesters (I) im Sinne folgender Gleichung herzustellen:



⁹) K. B. Everad, R. A. W. Hill u. L. E. Sutton, Trans. 46, 417 [1950].

*) Teil der Dissertat. H. Meuresch München, voraussichtlich 1953.

**) 1. Mitteil.: F. Klages u. H. Meuresch, Chem. Ber. 85, 863 [1952].