

bei 87° schmolz. Bei der ersteren handelt es sich um ein schon mehrfach beschriebenes Isomeres des Glyoxal-bis-äthyl-acetals^{4, 11)}, bei der zweiten Fraktion nach Baker und Shamon¹²⁾ um das eutektische Gemisch der beiden möglichen Isomeren. Beide ließen sich leicht im Wasserstrahlvak. bei einer Badtemperatur von 80–100° sublimieren.

Dimethoxy-äthandiol-diacetat (V oder VI): 15 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal wurden mit 21 g (0.2 Mol) Acetanhydrid 2 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Dabei destillierte durch den mit stehendem Wasser gefüllten Rückflußkühler Essigsäure-methylester vom Sdp. 57° ab. Anschließend wurde aus dem klaren, rotbraunen Rückstand das Acetanhydrid i. Vak. über eine kleine Kolonne abdestilliert. Aus der nachfolgenden Fraktion, die bei 12 Torr zwischen 90–110° überging, konnten beim Abkühlen mit Eis/Kochsalz-Mischung farblose Kristalle erhalten werden. Diese bildeten aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 77°. Sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform. Sodaalkalische Permanganatlösung wird in der Kälte langsam, in der Hitze rasch entfärbt; Ausb. 3.5 g (17% d. Th.).

C₈H₁₄O₆ (206.2) Ber. C 46.60 H 6.84 Acetyl 57.25 Gef. C 46.81 H 6.80 Acetyl 55.6

Diäthoxy-äthandiol-diacetat: 21 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetraäthyl-acetal wurden wie oben mit 21 g (0.2 Mol) Acetanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei destillierte Essigsäure-äthylester durch den aufgesetzten mit stehendem Wasser gefüllten Kühler ab. Beim anschließenden Fraktionieren ging zuerst Acetanhydrid, dann Diäthoxy-äthandiol-diacetat bei 117 bis 119°/12 Torr als farblose Flüssigkeit über, die beim Einstellen in Eis zu einer wachsartigen Masse erstarrte; Ausb. 11 g (17% d. Th.).

C₁₀H₁₈O₆ (234.2) Ber. C 51.24 H 7.75 Gef. C 51.35 H 8.17

142. Hans Fiesselmann und Fritz Hörndler: Über Reaktionen des Glyoxalsulfats, II. Mittel.*): Darstellung und Reaktionen von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 2. April 1954)

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf Acetale des Glyoxals konnte in einfacher Weise eine Reihe von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen hergestellt werden. Durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid entstanden Hydrobenzoinäther, mit Kaliumacetat wurden 1.2-Dialkoxy-glykol-diacetate erhalten, mit Natriumalkoholaten entstanden gemischte Acetale des Glyoxals.

I. Darstellung

1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan wurde erstmals 1951 von R. C. Schreyer¹⁾ durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Dimethoxy-äthen erhalten. Er konnte dieses jedoch nicht in Substanz isolieren und führte es sofort durch Umsetzung mit Methanol in das Glyoxal-tetramethyl-acetal über. H. Baganz, W. Hohmann und J. Pflug²⁾ gelang es, die Anlagerung so zu gestalten, daß sie sowohl das 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan als auch die entsprechende Propoxyverbindung rein darstellen konnten. Allerdings war der Weg, der zu dieser interessanten Körperklasse führte, verhältnismäßig lang.

*) I. Mittel. l. c. ³⁾. Die Untersuchungen von H. Baganz und seine Vortragsankündigung zur Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten-Tagung am 8./9. IV. in Berlin veranlaßt uns, ebenfalls unsere Ergebnisse zu veröffentlichen, da unsere Untersuchungsreihe „Über Reaktionen des Glyoxalsulfats“ schon vor längerer Zeit in Angriff genommen wurde.

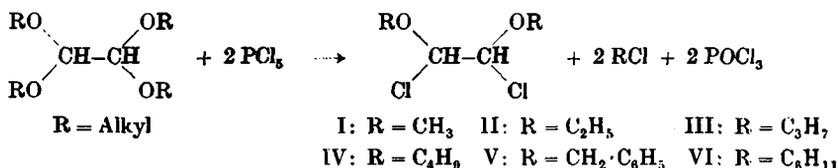
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 2962 [1951].

²⁾ Chem. Ber. **86**, 615 [1953].

Wir haben gefunden, daß man diese Verbindungen äußerst leicht und mit sehr guten Ausbeuten erhält, wenn man auf die Acetale des Glyoxals³⁾ Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid einwirken läßt.

Schon A. Geuther und A. Bachmann⁴⁾ konnten mit Phosphorpentachlorid aus einfachen Acetalen unter Abspaltung von Alkylchlorid die entsprechenden α -Chloräther herstellen. P. Baudart⁵⁾ beschreibt auch die Überführung von Glutardialdehyd-tetraacetalen in die symmetrischen Di- α -chloräther.

Da die Acetale des Glyoxals vom Glyoxalsulfat aus leicht und bequem zugänglich sind, gelang es uns, eine ganze Reihe von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxyäthanen in guter Ausbeute zu gewinnen. Die Acetale wurden zu der doppelt molaren Menge Phosphorpentachlorid tropfenweise zugegeben (bei Verwendung von festen Tetraacetalen wurden diese vorher in Phosphoroxychlorid gelöst); durch Zusatz einer Spur Wasser wurde die Reaktion beschleunigt. Die Umsetzung erfolgte nahezu quantitativ.



Es wurden so Tetramethyl-(I), Tetraäthyl-(II), Tetrapropyl-(III), Tetra-butyl-(IV) und Tetrabenzyl-(V)-acetal des Glyoxals in die entsprechenden Di- α -chloräther übergeführt (vergl. Tafel 1; Beweis der 1.2-Stellung siehe unter II).

Ersetzte man das Phosphorpentachlorid bei der Umsetzung der Acetale durch Thionylchlorid, so kam die Reaktion nur in Gang, wenn das verwendete Thionylchlorid sehr rein war und geringe Mengen von Antimonpentachlorid oder Zinntetrachlorid zugegen waren. Dann setzte die Reaktion unter Schwefeldioxydbildung und Alkylchloridabspaltung rasch ein. Die Ausbeuten an 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxyäthanen waren aber schlechter als mit Phosphorpentachlorid.

Da die 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxyäthane zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, war anzunehmen, daß sich bei der Reaktion Gemische von Racemform und Mesoform bilden würden. Ob dies tatsächlich der Fall ist, konnte noch nicht eindeutig entschieden werden, da es uns bisher nicht gelang, unsere erhaltenen Produkte in zwei isomere Formen zu trennen. Jedoch deutet die unter III beschriebene Umsetzung mit aromatischen Grignard-Verbindungen darauf hin.

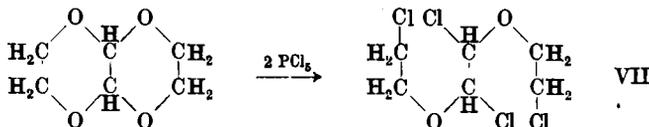
Die Beobachtung von Geuther und Bachmann⁴⁾, daß bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf gemischte Acetale derjenige Alkylrest durch Chlor ersetzt wird, der weniger Kohlenstoff enthält, konnte auch von uns bestätigt werden. So entstand aus dem früher beschriebenen³⁾ Dimethyldicyclohexyl-acetal des Glyoxals unter Abspaltung von Methylchlorid das 1.2-Dichlor-1.2-dicyclohexyloxyäthan (VI).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glyoxal-bis-äthylenacetal, das wir in wenig Phosphoroxychlorid gelöst hatten, erhielten wir nicht

³⁾ Vergl. H. Fiesselmann u. F. Hörndler, Chem. Ber. 87, 906 [1954] (I. Mitteil., voranstehend). ⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 218, 38 [1883].

⁵⁾ P. Baudart, Bull. Soc. chim. France 11, 336 [1944].

das von uns zunächst erwartete 2,3-Dichlor-1,4-dioxan, sondern eine Verbindung mit 4 Chloratomen, die sich als das 1,2-Dichlor-1,2-bis-[β -chlor-äthoxy]-äthan (VII) erwies. Wir konnten hiervon 2 Formen isolieren, eine kristalline vom Schmp. 61° und eine flüssige vom Sdp.₁₀ $149-150^\circ$, von denen die eine die Racemform, die andere die Mesoform darstellen dürfte.



Die niederen Glieder der 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxy-äthane spalten schon in der Kälte nach kurzer Zeit etwas Chlorwasserstoff und Alkylchlorid ab. Sie halten sich aber verschlossen sehr gut über längere Zeit. So wurden innerhalb eines Jahres nur wenige Prozent einer größeren Menge 1,2-Dichlor-1,2-dimethoxy-äthan zersetzt, die sich in einer Flasche mit eingeschliffenem, festgebundenem Glasstopfen befand. Bei der Destillation hinterblieb nur eine geringe Menge von dunkel gefärbtem, zähem polymerem Glyoxal**).

Das niedrigste Homologe der Reihe, das 1,2-Dichlor-1,2-dimethoxy-äthan erstarrt nach dem Destillieren zu harten, oft mehrere Zentimeter langen, Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt hier höher als beim nächsten Glied, dem 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan. Dieselbe Erscheinung ist auch bei den Oxalestern bekannt. Wir fanden nun bei einem Vergleich der Schmelz- bzw. Siedepunkte zwischen diesen und den 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxy-äthanen, daß diese Konstanten weitgehend übereinstimmen. Auch in der Struktur der beiden zeigt sich eine gewisse Ähnlichkeit. Diese Tatsache hat uns beim Auffinden noch unbekannter Vertreter dieser Reihe gute Dienste geleistet, da die ungefähren Siedepunkte leicht vorausgesagt werden konnten (vergl. Tafel 1).

Tafel 1. Schmelz- und Siedepunkte der dargestellten 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxy-äthane, verglichen mit denjenigen der entsprechenden Oxalsäure-dialkylester

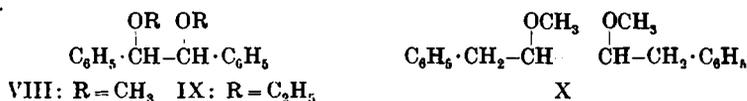
R =	$ \begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{OR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $		$ \begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{OR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	
	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.
-CH ₃	72°	162–163° 68°/14 Torr	54°	163°
-C ₂ H ₅	35.5°	185° 90°/15 Torr	-40.6°	185°
-C ₃ H ₇	—	98–99.5°/10 Torr	—	104–105°/13 Torr
-C ₄ H ₉	—	123–126°/10 Torr	-29°	123–124°/10 Torr
-CH ₂ ·C ₆ H ₅	80°	—	80–81°	235°/14 Torr
-C ₆ H ₁₁ (cyclohexyl)	85°	—	42–45°	190–191°/73 Torr
-CH ₂ ·CH ₂ Cl	61°	u. 149–150°/10 Torr	—	—

** Es sei noch darauf hingewiesen, daß der Umgang mit den 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxy-äthanen nicht ganz ungefährlich ist. Sie können vor allem hartnäckige Entzündungen der Atemwege hervorrufen. Beim 1,2-Dichlor-1,2-dibenzyloxy-äthan wurde festgestellt, daß es Hautentzündungen verursacht, die schlecht abheilen. Vergl. hierzu die toxikologische Wirkung von 2,3-Dichlor-dioxan, F. A. Gunther u. R. L. Metcalf, J. Amer. chem. Soc. 68. 2406 [1946].

II. Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen

R. K. Summerbell und L. N. Bauer⁶⁾ hatten bereits festgestellt, daß 2.3-Dichlor-dioxan mit aromatischen Grignard-Verbindungen unter Ersatz der beiden Chloratome durch Aryl reagiert. Wir untersuchten deshalb die Einwirkung aromatischer Grignard-Verbindungen auf die Dichlor-dialkoxy-äthane und konnten damit gleichzeitig deren Konstitution eindeutig beweisen. Obwohl mit großer Wahrscheinlichkeit vorauszusagen war, daß die Umsetzung von Glyoxal-tetraacetalen mit Phosphorpentachlorid in der von uns angenommenen Weise erfolgen würde, war doch nicht auszuschließen, daß auch dabei die asymmetrischen Verbindungen entstehen könnten. Wir erhielten jedoch in allen Fällen nur die Hydrobenzoinäther. Damit war bewiesen, daß es sich bei unseren Verbindungen um die 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane handelt.

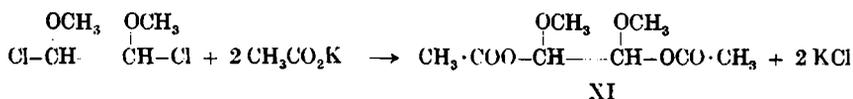
Bei der Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan mit Phenylmagnesiumbromid erhielten wir ein Gemisch der beiden isomeren Hydrobenzoin-dimethyläther (VIII). Sie konnten durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Wir erhielten so den Hydrobenzoin-dimethyläther vom Schmp. 142° und den Iso-hydrobenzoin-dimethyläther vom Schmp. 94°⁷⁾. In derselben Weise wurde auch die entsprechende Äthoxyverbindung mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Hier konnte der Hydrobenzoin-diäthyläther (IX) vom Schmp. 70° isoliert werden. Bei der Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid entstand ein Gemisch der beiden Formen des 1.4-Diphenyl-2.3-dimethoxybutans (X). In der Kälte kristallisierte aus dem Destillat die eine Form vom Schmp. 57° aus, während die andere flüssig war und bei 138–143°/0.15 Torr siedete.



Über Reaktionen mit aliphatischen Grignard-Verbindungen, die beim 2.3-Dichlor-dioxan zu Alkoxy-dioxenen führen, werden wir später berichten.

III. Umsetzungen mit Kaliumacetat

In Analogie zum 2.3-Dichlor-dioxan⁸⁾ und zum Chlor-dimethyläther⁹⁾ setzten wir 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan auch mit Kaliumacetat um. In siedendem Eisessig trat Zersetzung unter Bildung von polymerem Glyoxal ein. Schüttelte man jedoch die beiden Komponenten längere Zeit in Eisessig in der Kälte, so schied sich unter schwacher Erwärmung fein verteiltes Kaliumchlorid ab; aus dem Filtrat konnte das 1.2-Dimethoxy-äthandiol-(1.2)-diacetat (XI) in Form farbloser Prismen vom Schmp. 51° erhalten werden.



⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 2364 [1935].

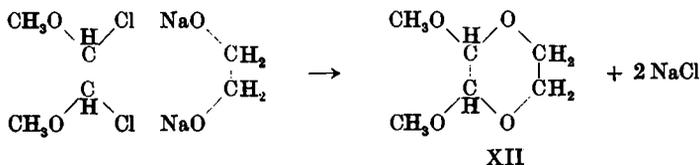
⁷⁾ H. O. L. Fischer u. C. Taube, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 853 [1929]; J. C. Irvine u. J. Weir, J. chem. Soc. [London] 91, 1390 [1907].

⁸⁾ J. Böseken, F. Tellegen u. P. Henriquez, J. Amer. chem. Soc. 55, 1284 [1933].

⁹⁾ E. Wedekind, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1385 [1903].

IV. Versuche zur Darstellung gemischter Acetale

Wir versuchten nun, aus den jetzt leicht zugänglichen 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen durch Umsetzung mit Alkoholen bzw. Natriumalkoholaten auch gemischte Acetale des Glyoxals herzustellen. Einen Vertreter dieser Reihe hatten wir schon bei der Umacetalisierung von Glyoxal-tetramethyl-acetal mit Cyclohexanol erhalten³⁾. 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan lieferte bei der Umsetzung mit Natriummethylat in Methanol glatt das Tetramethyl-acetal vom Sdp.₁₃ 55° und mit Natriumäthylat in Äthanol das Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-diäthyl-acetal vom Sdp.₁₀ 64–66°. Beim Versuch mit Natriumbutylat in *n*-Butanol wurde jedoch festgestellt, daß nicht das gemischte Acetal entstanden war, sondern ausschließlich das Tetra-*n*-butyl-acetal des Glyoxals vom Sdp.₁₁ 160–163°. Offensichtlich war mit überschüssigem Butanol bei der höheren Temperatur gleich Umacetalisierung des zunächst entstandenen gemischten Acetals erfolgt. Mit Natriumglykolat dagegen blieb die Reaktion wieder auf der Stufe des gemischten Acetals, des 2.3-Dimethoxy-dioxans (XII) stehen. Die so erhaltene farblose, ölige Flüssigkeit siedete bei 78–81°/12 Torr.



Diese Verbindung sowie höhere Dialkoxy-dioxane sind bereits von J. G. McNally und J. J. Schmitt¹⁰⁾ beschrieben worden. Sie erhielten sie durch Einwirkung von Alkoholen auf 2.3-Dichlor-dioxan in der Hitze, wobei Chlorwasserstoff abgespalten wurde.

Beim Erhitzen von 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan mit höheren Alkoholen, wie *n*-Butanol, Benzylalkohol oder Glykol wurden ebenfalls die Tetraacetale erhalten. Im Falle des Glykols entstand das Isomerenmischung des Glyoxal-bis-äthylenacetals. Auch hier bilden sich wohl zuerst die gemischten Acetale; der gleichzeitig abgespaltene Chlorwasserstoff begünstigt dann die Umacetalisierung zu den Tetraacetalen.

Sehr glatt entstanden dagegen die gemischten Acetale, wenn wir 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane mit großem Alkylrest mit Natriumalkoholaten mit kleinem Alkylrest umsetzten.

So lieferte 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan mit Natriummethylat in Methanol in guter Ausbeute das symm. Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-dipropyl-acetal, ein farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 85–89.5°. Aus 1.2-Dichlor-1.2-dibutoxy-äthan und Natriummethylat entstand das Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-dibutyl-acetal vom Sdp.₁₀ 113–115°.

Weitere Umsetzungen mit 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen sind zur Zeit in Arbeit, wir werden später darüber berichten.

Herrn Prof. Dr. W. Zerweck von den Cassella Farbwerken Mainkur danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeit.

¹⁰⁾ Eastman Kodak Co. J. G. McNally u. J. J. Schmitt, Amer. Pat. 2069962 (C. 1937 I, 4056).

Beschreibung der Versuche¹¹⁾

I.

1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan(I). a) mit Phosphorpentachlorid: Zu 415 g (2 Mol) Phosphorpentachlorid, die sich in einem 2-l-Dreihalskolben befanden, der mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer versehen war, ließ man unter Kühlung mit fließendem Wasser langsam 150 g (1 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal zutropfen. Nach kurzer Zeit setzte unter Erwärmung die Reaktion ein, wobei Methylchlorid entwich. Nachdem ungefähr $\frac{1}{3}$ der Acetalmenge zugegeben war, verflüssigte sich der Kolbeninhalt, da sich nun genügend Phosphoroxychlorid gebildet hatte. Dann wurde ohne weitere äußere Kühlung solange kräftig gerührt, bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden war, was ungefähr 1 Stde. dauerte. Das gebildete, schwach gelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde anschließend i. Vak. über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert. Dabei ging zunächst bei 38–42°/70 Torr das Phosphoroxychlorid über (erhalten wurden 299 g, theor. 306 g) und dann das 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan bei 68°/14 Torr. Unter Normaldruck siedete es bei 162–164°. Es erstarrte in der Vorlage zu mehrere Zentimeter langen Nadeln. (Evtl. noch mit übergegangenes Phosphoroxychlorid konnte ohne weiteres abgegossen werden, da es in diesem in der Kälte schwer löslich ist; in der Hitze löst es sich dagegen sehr leicht.) Ausb. 148 g (93% d.Th.).

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt es bei 72°. Es läßt sich bereits bei tiefer Temperatur i. Vak. sublimieren und bildet dabei lange Nadeln. Wegen der großen Flüchtigkeit, die sich bereits beim Einwiegen auf der Analysenwaage bemerkbar macht, wurde zunächst auf eine Analyse verzichtet.

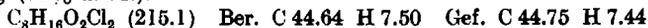
Das 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan ist in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther und unlöslich in Wasser, erleidet jedoch darin bei längerer Einwirkung Hydrolyse. An der Luft kann geringe Abspaltung von Chlorwasserstoff beobachtet werden.

b) mit Thionylchlorid: 137 g (1.15 Mol) reines Thionylchlorid wurden mit 2 cm Antimonpentachlorid versetzt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 75 g (0.5 Mol) Glyoxal-tetramethyl-acetal versetzt. Die unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Methylchlorid vor sich gehende Reaktion war nach 4–5stdg. Kochen beendet. Das Thionylchlorid wurde unter normalem Druck abdestilliert und der Rückstand bei 14 Torr fraktioniert. Dabei ging das 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan bei 66–68° über und erstarrte in der Vorlage; Ausb. 40.5 g (51% d.Th.).

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan(II): Wie oben angegeben, wurden 160 g (0.8 Mol) Phosphorpentachlorid mit 82.5 g (0.4 Mol) Glyoxal-tetraäthyl-acetal umgesetzt. Während der Reaktion, die unter Wärmeentwicklung verlief, entwich Äthylchlorid. Das schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde anschließend i. Vak. sorgfältig fraktioniert. Nachdem das Phosphoroxychlorid entfernt war, ging das 1.2-Dichlor-diäthoxy-äthan als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 89–90° über. Unter Normaldruck siedete es bei 185°. Es erstarrte beim Abkühlen zu langen Nadeln. Aus Petroläther umkristallisiert, schmolzen diese scharf bei 35.5°.



1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-propoxy-äthan(III): Wie oben angegeben, wurden 42 g (0.2 Mol) Phosphorpentachlorid mit 26.3 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetra-*n*-propyl-acetal umgesetzt. Bei der anschließenden Fraktionierung ging zuerst Propylchlorid vom Sdp. 45–46°, dann unter schwach vermindertem Druck Phosphoroxychlorid und schließlich im Wasserstrahlvak. das 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-propoxy-äthan bei 98–99°/10 Torr als wasserklares Öl über. Es erstarrte auch bei längerem Aufbewahren nicht. Ausb. 19.5 g (91% d.Th.).



1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthan(IV): 42 g (0.2 Mol) Phosphorpentachlorid wurden in der oben angegebenen Weise mit 32 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetra-*n*-

¹¹⁾ Schmelzpunkte auf dem Kofler-Heiztisch.

butyl-acetal umgesetzt. Das flüssige Reaktionsgemisch wurde über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert. Unter Normaldruck ging zunächst *n*-Butylchlorid bei 76 bis 78° über, anschließend unter schwach vermindertem Druck das Phosphoroxychlorid und dann bei 124–126°/10 Torr das 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthan als farbloses Öl; Ausb. 22 g (91% d.Th.).

$C_{10}H_{20}O_3Cl_2$ (243.2) Ber. C 49.39 H 8.29 Gef. C 49.12 H 8.16

1.2-Dichlor-1.2-dibenzoxy-äthan (V): Zu 42 g (0.2 Mol) Phosphor-pentachlorid ließ man in einem 500 cm Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer 45.5 g (0.1 Mol) Glyoxal-tetrabenzyl-acetal, gelöst in 50 cm reinem Phosphoroxychlorid, langsam zutropfen und rührte, bis sich der gesamte Kolbeninhalt verflüssigt hatte. Dann wurde das Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert und anschließend das zwischen 59–62°/10 Torr übergehende Benzylchlorid (24 g, theor. 25.3 g). Über Nacht erstarrte der gesamte Kolbeninhalt zu einer braunen Kristallmasse. Ein Teil hiervon wurde auf Ton abgepreßt und mehrmals aus Äther zu farblosen Nadelchen vom Schmp. 80° umkristallisiert. Bei dem Versuch, die Hauptmenge an der Ölpumpe zu destillieren, trat unter heftigem Schäumen Zersetzung ein.

$C_{16}H_{16}O_3Cl_2$ (311.2) Ber. C 61.75 H 5.18 Gef. C 62.15 H 5.24

1.2-Dichlor-1.2-dicyclohexyloxy-äthan (VI): Zu 32.5 g (0.16 Mol) Phosphor-pentachlorid ließ man, wie oben angegeben, 17 g (0.08 Mol) Glyoxal-dimethyldicyclohexyl-acetal zutropfen. Unter heftiger Wärmeentwicklung entwich dabei Methylchlorid. Beim Abkühlen kristallisierte das 1.2-Dichlor-1.2-dihexyloxy-äthan in feinen, farblosen Nadeln aus. Ausb. 17.5 g (79.5% d.Th.). Die Verbindung ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Sie kann aus Phosphoroxychlorid oder Petroläther umkristallisiert werden. An der Luft zersetzt sie sich bereits merklich unter Chlorwasserstoffabspaltung. Beim Erhitzen wird sie rasch dunkel. Auf dem Kofler-Heiztisch schmolzen die ersten Kristalle bei 85°, vereinzelte aber erst bei 109°. Eine genauere Untersuchung steht noch aus.

1.2-Dichlor-1.2-bis- $[\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan (VII): Das Reaktionsprodukt aus 42 g (0.2 Mol) Phosphor-pentachlorid und 14.6 g (0.1 Mol) Glyoxal-bis-äthylen-acetal, gelöst in 50 cm Phosphoroxychlorid, lieferte bei der Fraktionierung 1.2-Dichlor-1.2-bis- $[\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 149–155°; Ausb. 15.5 g (82% d.Th.).

Aus dem Destillat schieden sich beim Abkühlen reichlich derbe, farblose Nadeln ab, die mehrmals aus Petroläther umkristallisiert wurden und bei 61° schmolzen. Sie sind leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol.

$C_8H_{10}O_3Cl_2$ (255.9) Ber. C 28.14 H 3.94 Gef. C 28.29 H 4.06

Es handelt sich hierbei um eines der beiden möglichen Isomeren. Der von den Kristallen abgetrennte, flüssige Anteil siedete bei 149–150°/10 Torr.

II.

Hydrobenzoin-dimethyläther (VIII): Aus 4.9 g (0.2 Mol) Magnesiumspänen und 32 g (0.2 Mol) Brombenzol wurde in der üblichen Weise eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid bereitet. Hierzu ließ man unter gutem Rühren 8 g (0.05 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan, gelöst in 100 cm absol. Äther, zutropfen. Der Äther kam dabei zum Sieden. Anschließend wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, die abgetrennte Ätherschicht mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Aus dem, nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebenen Rückstand, schieden sich allmählich farblose Kristalle ab, die abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen wurden; Ausb. 4 g (33% d.Th.). Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol konnte die Mesoform, der Hydrobenzoin-dimethyläther vom Schmp. 142°, und das Racemat, der Isodihydrobenzoin-dimethyläther vom Schmp. 94°, rein isoliert werden⁷⁾.

$C_{16}H_{18}O_2$ (Hydrobenzoin-dimethyläther, 242.3) Ber. C 79.31 H 7.44 Gef. C 79.14 H 7.52

Hydrobenzoin-diäthyläther (IX): Eine Grignard-Lösung aus 4.9 g (0.2 Mol) Magnesiumspänen und 32 g (0.2 Mol) Brombenzol wurde mit 16.9 g (0.09 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan, gelöst in 50 ccm Äther, wie oben umgesetzt. Das Reaktionsprodukt bildete nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 70°; Ausb. 7.5 g (28% d.Th.). Das zweite Isomere konnte bisher noch nicht isoliert werden. Die Kristalle lösen sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Methanol.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.3) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 79.82 H 8.46

1.4-Diphenyl-2.3-dimethoxy-butan (X): Aus 4.9 g (0.2 Mol) Magnesiumspänen und 25.2 g (0.2 Mol) Benzylchlorid wurde eine Lösung von Benzylmagnesiumchlorid bereitet. Die Titration ergab einen Gehalt von 95%. Dementsprechend wurde eine Lösung von 15.5 g (0.0975 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan in 100 ccm absol. Äther tropfenweise zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen wurde wie üblich aufgearbeitet. Die nach dem Abdampfen des Äthers hinterbliebene gelb gefärbte Flüssigkeit wurde i. Vak. fraktioniert. Dabei gingen zunächst Benzylchlorid und etwas Dibenzyl über und anschließend ein farbloses, zähes Öl vom Sdp._{0.2} 143–150° in einer Ausb. von 4.5 g (16.7% d.Th.). In der Kälte erstarrte ein Teil des Destillats zu Kristallschuppen (1 g, 3.8% d.Th.), die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 57° schmolzen. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Methanol etwas schwerer und in Wasser unlöslich.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.3) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 79.88 H 8.25

Der flüssige Anteil siedete i. Hochvak. bei 138–143°/0.15 Torr und erstarrte erst bei starker Abkühlung in Aceton/Kohlensäure zu einer talgartigen farblosen Masse.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.3) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 80.35 H 8.28

III.

1.2-Dimethoxy-äthandiol-(1.2)-diacetat (XI): 16 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan wurden mit 22 g (0.2 Mol) Kaliumacetat in 50 ccm absol. Eisessig kräftig geschüttelt. Unter geringer Erwärmung fiel fein verteiltes Kaliumchlorid aus. Nach dem Erkalten wurde von diesem abfiltriert und der Eisessig i. Vak. abdestilliert, wobei die Badtemperatur 70° nicht überschreiten durfte, da sonst Verfärbung und Zersetzung eintrat. Der zähe Rückstand wurde mit Eis/Kochsalz gekühlt, wobei sich beim Reiben mit dem Glasstab farblose Kristalle abschieden. Es wurden insgesamt 12 g isoliert (58% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurden farblose, feine Prismen vom Schmp. 51° erhalten. Sie sind gut löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol.

$C_8H_{14}O_6$ (206.2) Ber. C 46.60 H 6.84 Gef. C 46.39 H 6.76

IV.

Glyoxal-tetramethyl-acetal: Eine Lösung von 12 g (0.21 Mol) Natriummethylat in 50 ccm absol. Methanol ließ man zu 15.8 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan, gelöst in 25 ccm absol. Methanol, zutropfen. Dabei kam die Reaktionsmischung zum Sieden. Anschließend wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde in 400 ccm Wasser eingegossen und nach dem Sättigen mit Kochsalz zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf gingen 5.5 g (36.6% d.Th.) Glyoxal-tetramethyl-acetal vom Sdp.₁₃ 55° über.

Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-diäthyl-acetal: Aus 47.4 g (0.3 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan, in 150 ccm absol. Äther gelöst, und 14.5 g (0.63 Mol) Natrium in 200 ccm absol. Äthanol wie oben. Nach mehrfacher Fraktionierung i. Vak. erhielten wir 26.5 g (49.5% d.Th.) des gemischten Acetals vom Sdp.₁₀ 64–66°.

$C_8H_{18}O_4$ (178.4) Ber. C 53.91 H 10.18 Gef. C 53.67 H 10.10

Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal: Zu einer siedenden Lösung von 15.8 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan in 75 ccm *n*-Butanol wurde eine Natrium-

butylat-Lösung gegeben, die aus 3 g (0.13 Mol) Natrium und 125 ccm *n*-Butanol bereitet war. Dabei schied sich Kochsalz aus, das abfiltriert wurde. Bei der Fraktionierung wurden 20 g (63% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 166–167° erhalten, die sich als Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal erwies.

$C_{18}H_{38}O_4$ (318.5) Ber. C 67.88 H 12.03 Gef. C 67.97 H 12.10

2.3-Dimethoxy-1.4-dioxan (XII): 16 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan wurden in 50 ccm trockenem Toluol gelöst und tropfenweise zu einer heißen Lösung von 6 g (0.26 Mol) Natrium in 50 ccm Glykol gegeben. Anschließend wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser eingegossen, mit Äther ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Fraktionierung i.Vak. gingen 5 g (33.8% d.Th.) 2.3-Dimethoxy-1.4-dioxan als farblose Flüssigkeit bei 78–81°/12 Torr über.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 Gef. C 48.51, 48.80 H 8.16, 8.15

Glyoxal-bis-äthylen-acetal: 16 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthan wurden mit 13 g (0.21 Mol) Glykol auf 150° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr abgespalten wurde. Beim Abkühlen kristallisierten feine, farblose Nadeln aus, die, aus Methanol umkristallisiert, unscharf bei 113–129° schmolzen; Ausb. 2.5 g (17.1% d.Th.).

Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol konnten wir das eine Isomere des Glyoxal-bis-äthylen-acetals vom Schmp. 134.5° und daneben das eutektische Gemisch vom Schmp. 87° isolieren.

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 48.72 H 6.83

Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-dipropyl-acetal: Zu einer Natriummethylat-Lösung aus 4 g (0.175 Mol) Natrium und 75 ccm absol. Methanol ließ man in der Siedehitze unter Rühren 18 g (0.085 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan zutropfen. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen wurde das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert und das Methanol i.Vak. abdestilliert. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde vom Natriummethylat abgetrennt, der Äther abgedampft und der Rückstand i.Vak. fraktioniert. Dabei gingen bei 85–89.5°/10 Torr 12.8 g (74.2% d.Th.) gemischtes Acetal über.

$C_{10}H_{22}O_4$ (206.3) Ber. C 58.22 H 10.75 Gef. C 57.85 H 10.08

Glyoxal-1.2-dimethyl-1.2-dibutyl-acetal: Wie oben aus einer Natriummethylatlösung (5 g (0.22 Mol) Natrium und 75 ccm absol. Methanol) 24.3 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dibutoxy-äthan durch 1stdg. Kochen. Bei der Vak.-Destillation gingen 15 g (64% d.Th.) gemischtes Acetal bei 113–115°/10 Torr als farblose Flüssigkeit über.

$C_{12}H_{26}O_4$ (234.3) Ber. C 61.50 H 11.18 Gef. C 61.20 H 11.01

143. Norbert Kreutzkamp: Über die Darstellung von Monolithiumphosphid und seine Umsetzung zu primären aliphatischen Phosphinen

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 5. April 1954)

Phenyllithium läßt sich in ätherischer Lösung mit Phosphorwasserstoff im Überschuß zu Monolithiumphosphid umsetzen. Aliphatische Alkylhalogenide reagieren in indifferenten Lösungsmitteln mit überschüssigem Monolithiumphosphid zu primären Phosphinen; dargestellt wurden Äthyl-, *n*-Propyl-, *i*-Butyl- und Benzylphosphin.

Die Darstellung primärer aliphatischer Phosphine aus Alkylhalogeniden und Monoalkaliphosphiden ist der klassischen Phosphoniumjodid-Methode A. W. Hofmanns wegen der bedeutend höheren Ausbeuten überlegen. Allerdings