

## 219. Horst Baganz: Über 1.2-Dialkoxy-äthene, IV. Mittel.\*): Die Anlagerung von Chlorjod an 1.2-Dialkoxy-äthene

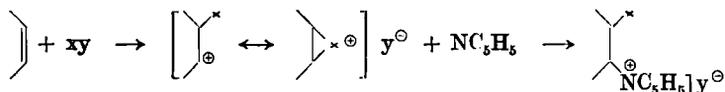
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 15. Juni 1954)

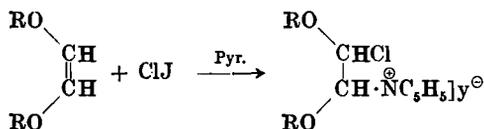
Durch Anlagerung von Chlorjod an 1.2-Dialkoxy-äthene werden 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane und elementares Jod erhalten. In Gegenwart von Pyridin bilden sich äquimolare Mengen  $N,N'$ -[1.2-Dialkoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchloride und -bis-pyridiniumjodide.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, daß sich Chlor glatt an 1.2-Dialkoxy-äthene anlagert. Es wurde nun untersucht, ob Chlorjod in gleicher Weise reagiert und stabile Chlorjod-Addukte liefert. Die Anlagerung von Chlorjod an Doppelbindungen wurde bereits mehrfach beschrieben. So hatte L. Brunel<sup>2)</sup> durch Umsetzung von Cyclohexen mit Chlorjod 2-Chlor-1-jod-cyclohexan erhalten. Wurde 1.2-Diäthoxy-äthen mit Chlorjod behandelt, so wurde unter verschiedensten Reaktionsbedingungen schon nach Zugabe geringer Mengen Chlorjod immer eine starke Jod-Ausscheidung beobachtet.

F. N. Hayes<sup>3)</sup> hatte durch Umsetzung von Chlorjod mit Cyclohexen in Pyridin  $N$ -[2-Chlor-cyclohexyl]-pyridiniumjodid erhalten. Gleichzeitig stellte er fest, daß bei Zugabe von Pyridin zu 2-Chlor-1-jod-cyclohexan kein Pyridiniumsalz entstand. Damit bewies er, daß die Bildung des Pyridiniumsalzes nicht über das Chlorjod-Addukt verlaufen ist. Zur Erklärung der Reaktion zog er, wie bereits früher E. de B. Barnett<sup>4)</sup> auf Grund ähnlicher Beobachtungen am  $N$ -[2-Brom-cyclohexyl]-pyridiniumbromid, folgenden Mechanismus heran:



Eine Übertragung dieser Reaktion auf die 1.2-Dialkoxy-äthene müßte zu entsprechenden Ergebnissen führen:



Man konnte allerdings annehmen, daß das sehr bewegliche  $\alpha$ -Chloratom mit dem im Überschuß vorhandenen Pyridin unter Bildung von  $N,N'$ -[1.2-

\*) III. Mittel.: H. Baganz, W. Hohmann u. J. Pflug, Chem. Ber. **86**, 615 [1953].

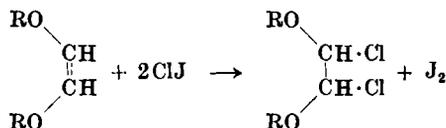
<sup>1)</sup> s. III. Mitteilung\*). <sup>2)</sup> Ann. Chimie [8] **6**, 284 [1905].

<sup>3)</sup> F. N. Hayes, H. K. Suzuki u. D. E. Peterson, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4524 [1950]. <sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] **125**, 1035 [1924].

Dialkoxy-äthylen]-pyridiniumchlorid-pyridiniumjodid reagieren würde. Die mit 1.2-Diäthoxy- und 1.2-Dipropoxy-äthen durchgeführten Versuche ergaben dann tatsächlich auch äquimolare Mengen der entsprechenden Bis-pyridiniumchloride und Bis-pyridiniumjodide. Bemerkenswert war, daß auch nach Zugabe von Chlorjod in Pyridin Jod-Ausscheidung beobachtet wurde. Es trat allerdings nach kurzer Zeit wieder Entfärbung des Reaktionsgemisches ein.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Hayes beim 2-Chlor-1-jod-cyclohexan gelang die Darstellung der Bis-pyridiniumchloride auch durch Umsetzung der 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane mit Pyridin. Jod in Pyridin ergab mit 1.2-Dialkoxy-äthen ein Bis-pyridiniumjodid, das sich mit dem aus Chlorjod in Pyridin erhaltenen als identisch erwies. Aus 1.2-Dibrom-1.2-diäthoxy-äthan (die Verbindung wurde nicht isoliert) und Pyridin konnte unter den gleichen Bedingungen das entsprechende *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumbromid dargestellt werden. Die Bis-pyridiniumhalogenide zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit aus. Die Bis-pyridiniumchloride sind stark hygroskopisch.

Da bei dem Versuch, Chlorjod in Abwesenheit von Pyridin an 1.2-Dialkoxy-äthen anzulagern, Jodausscheidung auftrat, konnte angenommen werden, daß gleichzeitig 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthan entsteht.



Durch nachträgliche Zugabe von Pyridin zu dem Reaktionsgemisch konnte auch *N,N'*-[1.2-Dialkoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorid isoliert werden.

Die Tatsache, daß 1.2-Dichlor-dialkoxy-äthane sich mit Pyridin in glatter Reaktion zu Pyridiniumsalzen umsetzen, beruht auf der großen Beweglichkeit der Chloratome. A. Lapworth<sup>5)</sup> diskutiert bei den einfachen  $\alpha$ -Halogenäthern eine Ionendissoziation. Im Falle der 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthane wird sich die Ionisation jedoch nicht streng nach dem Schema  $\text{RO}\cdot\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}\cdot\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}\cdot\text{OR} \delta + 2\text{Cl}^{2\ominus}$  abspielen. Diese Formulierung würde bedeuten, daß zwei benachbarte C-Atome Träger gleicher Ladung werden, was aus energetischen Gründen unwahrscheinlich ist. Außerdem würde die gleichzeitige Zwischenlagerung zweier Pyridinmoleküle zwischen je ein C-Atom und ein Cl-Atom einen Dreierstoß erfordern, der nur äußerst selten zu beobachten ist. Vielmehr wird sich bei der Reaktion zunächst eine C-Cl-Bindung aufspalten, an die sich im Sinne einer nucleophilen Substitution Pyridin anlagert.

Erst danach wird sich dann die zweite C-Cl-Bindung aufspalten und Pyridin sich in entsprechender Weise anlagern.

Analog dem salzsauren Salz des Pyridins<sup>6)</sup> und dem *N,N'*-[9.10-Dihydroanthrylen-(9.10)]-bis-pyridiniumbromid<sup>7)</sup> sind die dargestellten Bis-pyridiniumhalogenide befähigt, elementares Brom unter Bildung von Perbromiden aufzunehmen. Diese können Bromierungen z.B. von Aceton und Acetaldehyd-diäthylacetal unter mildesten Bedingungen zu bewirken.

<sup>5)</sup> W. Cocker, A. Lapworth u. A. Walton, J. chem. Soc. [London] 1930, 440.

<sup>6)</sup> K. W. Rosenmund u. W. Kuhnemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1262 [1923].

<sup>7)</sup> E. de B. Barnett u. J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 119, 901 [1921].

## Beschreibung der Versuche

## Anlagerung von Chlorjod an 1.2-Dialkoxy-äthene in Gegenwart von Pyridin

1. Eine Lösung von 3.8 g 1.2-Diäthoxy-äthen in Pyridin wurde in der Kälte mit 5.4 g Chlorjod, gelöst in Pyridin, versetzt. Hierbei färbte sich bereits bei Zugabe einer geringen Menge Chlorjod die Lösung dunkelbraun. Vor weiterer Zugabe von Chlorjod wurde gewartet, bis Entfärbung eingetreten war. Nach Beendigung der Reaktion schied sich ein dicker gelber Niederschlag aus. Das Rohprodukt (14.3 g) wurde aus Aceton-Methanol umkristallisiert. Dabei wurden 7.9 g *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumjodid erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Alkohol bei 195° schmolz. Aus Alkohol kristallisierte die Verbindung in gelben Tafeln. Sie ist leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, schwerlöslich in Äthanol und unlöslich in Äther.

$C_{16}H_{22}O_2N_2J_2$  (528.2) Ber. C 36.35 H 4.17 O 6.06 N 5.32 J 48.1  
Gef. C 36.71 H 4.12 O 5.89 N 5.19 J 48.14

Anschließend wurde die Mutterlauge eingedampft und durch Zugabe von Aceton 4.9 g *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorid erhalten, das nach zweimaligem Auflösen in wenig Alkohol und Wiederausfällen mit Äther bei 185° schmolz. Die weiße, feinkristalline Substanz ist stark hygroskopisch; sie ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Aceton. Die Ausbeuten der erhaltenen Pyridiniumsalze waren fast quantitativ.

$C_{16}H_{22}O_2N_2Cl_2$  (345.3) Ber. C 55.65 H 6.42 N 8.12 Cl 20.55  
Gef. C 55.11 H 6.52 N 8.08 Cl 20.65

2. 4.8 g 1.2-Dipropoxy-äthen wurden mit 5.4 g Chlorjod in Pyridin, wie vorstehend angegeben, umgesetzt. Es wurden 17.9 g Rohprodukt erhalten, das zur Trennung des Bis-pyridiniumchlorids vom Bis-pyridiniumjodid mit Alkohol behandelt wurde. Hierbei blieb die in Alkohol schwerlösliche Jodverbindung (9.3 g) zurück. Das Rohprodukt wurde anschließend zweimal aus absol. Alkohol umkristallisiert und *N,N'*-[1.2-Dipropoxy-äthylen]-bis-pyridiniumjodid in hellgelben Kristallen vom Schmp. 192° erhalten.

$C_{18}H_{26}O_2N_2J_2$  (556.2) Ber. C 38.87 H 4.68 O 5.75 N 5.04 J 45.65  
Gef. C 39.17 H 4.9 O 5.91 N 5.2 J 45.28

Zur Isolierung der Chlorverbindung wurde die alkohol. Lösung eingedampft und der Rückstand wiederholt aus Alkohol-Äther umkristallisiert. Die Reindarstellung der stark hygroskopischen Chlorverbindung war äußerst schwierig und nur unter großen Verlusten möglich. Sie gelang schließlich durch wiederholtes Kochen der alkohol. Lösung mit Aktivkohle. *N,N'*-[1.2-Dipropoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorid bildet farblose Kristalle vom Schmp. 168°.

$C_{18}H_{26}O_2N_2Cl_2$  (373.3) Ber. N 7.53 Cl 19.05 Gef. N 7.26 Cl 18.62

## Reaktionen von 1.2-Dihalogen-1.2-dialkoxy-äthanen mit Pyridin

1. *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorid: Zu 21.5 g 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan ließ man unter Eis-Kochsalz-Kühlung innerhalb von 1/2 Stde. 50 ccm reines, trockenes Pyridin zutropfen. Die Kühlung mußte so reguliert werden, daß das 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan nicht erstarrte. Während der Reaktionsdauer von ca. 1 Stde. bildete sich ein dicker Kristallbrei, der in wenig Alkohol aufgenommen und mit Äther wieder ausgefällt wurde. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation wurde *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorid als feinkristalline, hygroskopische Verbindung vom Schmp. 185° erhalten; Ausb. 29.5 g (75% d.Th.). Der Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Umsetzung von Chlorjod und 1.2-Diäthoxy-äthan in Pyridin erhaltenen Pyridiniumchlorid war ohne Erniedrigung.

2. *N,N'*-[1.2-Dipropoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorid: 7.16 g 1.2-Dichlor-1.2-dipropoxy-äthan wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung langsam mit 40 ccm Pyridin versetzt und das Gemisch über Nacht stehengelassen. Der ausgefallene Nieder-

schlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 8.3 g (70% d. Th.). Nach mehrmaligem Aufnehmen in Alkohol, Kochen mit Aktivkohle und Zugabe von Äther zu dem Filtrat wurde *N,N'*-[1.2-Dipropoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorid vom Schmp. 168° erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus 1.2-Dipropoxyäthen und Chlorjod in Pyridin erhaltenen Verbindung war ohne Erniedrigung.

3. *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumbromid: 28.4 g 1.2-Diäthoxy-äthen wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und unter Eis-Kochsalz-Kühlung bromiert. Es wurden 23.5 g Brom (60% d. Th.) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden langsam 50 ccm Pyridin gegeben, worauf der Kolbeninhalt nach kurzer Zeit erstarre. Das Reaktionsprodukt wurde scharf abgesaugt und getrocknet. Die Rohausbeute betrug 55 g (68.8% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumbromid als farblose, körnige, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 193° erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Aceton, löslich in Alkohol.

$C_{16}H_{22}O_2N_2Br_2$  (434.2) Ber. O 7.37 N 6.46 Br 36.8 Gef. O 7.56 N 6.47 Br 36.7

#### Umsetzung von 1.2-Diäthoxy-äthen mit Jod in Pyridin

*N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumjodid: Zu einer Lösung von 1.2-Diäthoxy-äthen in Pyridin oder Alkohol wurde solange eine Lösung von Jod in Pyridin gegeben bis keine Entfärbung mehr eintrat. Als bald entstand ein dichter, gelber, feinkristalliner Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und zweimal aus absol. Alkohol unkristallisiert wurde. *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumjodid schmolz bei 195°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Umsetzung von 1.2-Diäthoxy-äthen mit Chlorjod erhaltenen Bis-pyridiniumjodid zeigte keine Erniedrigung.

#### Anlagerung von Chlorjod an 1.2-Dialkoxy-äthene

a) 5 g 1.2-Diäthoxy-äthen wurden in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid gelöst und tropfenweise unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung mit einer Lösung von 6.98 g Chlorjod in Kohlenstofftetrachlorid versetzt. Es trat zunächst Entfärbung ein. Nach Zugabe von ungefähr 15 Tropfen Chlorjod-Lösung färbte sich aber das farblose Reaktionsgemisch unter Jod-Ausscheidung plötzlich braun. Eine Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war nicht möglich, da einerseits eine Abtrennung des Jods durch Destillation mißlang, andererseits eine Behandlung des Reaktionsgemisches mit Thiosulfat wegen der Hydrolysegefahr nicht in Frage kam.

b) In analoger Weise wurde versucht, die Chlorjod-Anlagerung in Petroläther vorzunehmen. Aber selbst bei Kühlung auf  $-20^{\circ}$  wurde das gleiche Ergebnis, wie unter a) angegeben, erhalten.

c) Wurde 1.2-Diäthoxy-äthen direkt mit Chlorjod bei  $-20^{\circ}$  behandelt, so trat bereits nach Zugabe der ersten Tropfen Chlorjod Zersetzung ein.

2.3 g 1.2-Diäthoxy-äthen wurden mit 6.5 g Chlorjod behandelt; das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit stehengelassen und anschließend Pyridin im Überschuß zugegeben. Über Nacht schied sich eine geringe Menge Kristalle aus, die abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurden. Es konnte so eine schwach bräunliche, sehr hygroskopische Verbindung vom Schmp. 172° erhalten werden, die die Eigenschaften des *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumchlorids aufwies. Wegen der geringen Menge konnte die Verbindung nicht umkristallisiert werden. Beim Versetzen einer wässrigen Probe mit Silbernitrat fiel Silberchlorid aus, das mit Ammoniak vollständig in Lösung ging. Die Verbindung enthielt also kein Jod.

#### Darstellung von *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumperbromid

1. Eine wässrige Lösung von 2.7 g *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumbromid wurde solange mit Bromwasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt und bei  $40^{\circ}$  i. Vak. getrocknet; Ausb.

3.85 g (82.3% d.Th.). Nach zweimaliger Kristallisation aus acetonfreiem Methanol wurde *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumperbromid in tieforange-roten Nadeln vom Schmp. 160° erhalten.

$C_{16}H_{22}O_2N_2Br_8$  (753.8) Ber. N 3.72 Br 63.6 Gef. N 3.74 Br 63.8

2. Eine wässrige Lösung von *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumjodid wurde solange mit Bromwasser versetzt bis kein violetter Niederschlag mehr ausfiel. Nach weiterer Bromzugabe zu dem Filtrat wurde ein orangefarbiger Niederschlag erhalten, der abgetrennt und mit Kohlenstofftetrachlorid jodfrei gewaschen wurde. *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumperbromid schmolz nach Kristallisation aus Methanol bei 160°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem nach 1. dargestellten Produkt war ohne Erniedrigung.

#### Umsetzungen mit dem Perbromid

a) Mit Aceton: *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumperbromid löst sich in Aceton mit orangeroter Farbe; die Lösung entfärbt sich plötzlich nach kurzem Stehenlassen. Gleichzeitig fällt unter Bromwasserstoffentwicklung ein weißer Niederschlag aus, und es tritt der zu Tränen reizende Geruch von Bromaceton auf. Der weiße Niederschlag schmilzt nach Aufnehmen in Alkohol und Wiederausfällen mit Äther bei 193° und gibt, gemischt mit dem aus 1.2-Diäthoxy-äthen, Brom und Pyridin erhaltenen *N,N'*-[1.2-Diäthoxy-äthylen]-bis-pyridiniumbromid, keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Mit Acetal: 21 g des Perbromids wurden mit 22 ccm Acetaldehyd-diäthylacetal auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Bromwasserstoff-Entwicklung trat Entfärbung ein. Anschließend wurden 50 ccm Äther hinzugegeben, vom weißen Rückstand abfiltriert, die Ätherlösung mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurden durch fraktionierte Destillation 4.5 g (61.8%) Bromacetaldehyd-diäthylacetal vom Sdp.<sub>26</sub> 79°,  $n_D^{20}$  1.4400 erhalten (Lit.<sup>8)</sup>: Sdp.<sub>21</sub> 66–67°,  $n_D^{19}$  1.4414).

<sup>8)</sup> M. Robart, Ann. Chimie [11] 1, 506 [1934].

## 220. Kurt Heyns und Gerhard Vogelsang: Über $\gamma$ -Pyrone und $\gamma$ -Pyridone, II. Mitteil.\*): Darstellung und Eigenschaften einiger substituierter $\gamma$ -Pyridone

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 25. März 1954)

$\gamma$ -Pyrone, insbesondere Derivate der Kojisäure und der Komen-säure, wurden mit Ammoniak, Methylamin, bifunktionellen Aminen und Aminosäuren zu den entsprechenden  $\gamma$ -Pyridonen umgesetzt.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf *N*-Methyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) treten zwei Cl-Atome als Ringsubstituenten ein – wahrscheinlich in 4.6-Stellung.

### I. Umsetzungen von $\gamma$ -Pyrone mit Ammoniak und Aminen

Bei der Einwirkung von konz. Ammoniak-Lösung auf  $\gamma$ -Pyrone entstehen die entsprechenden  $\gamma$ -Pyridone<sup>1, 2)</sup>. Aus Derivaten der Kojisäure, dem 5-Methoxy-2-oxymethyl-pyron-(4) (I) und dem 5-Methoxy-2-methoxymethyl-

\*) I. Mitteil.: K. Heyns u. G. Vogelsang, Chem. Ber. 87, 13 [1954].

<sup>1)</sup> L. Haitinger u. A. Lieben, Mh. Chem. 6, 279 [1885].

<sup>2)</sup> H. Ost, J. prakt. Chem. [2] 29, 62 [1884].