

255. Horst Baganz und Karl Eugen Krüger: Über 1.2-Dialkoxy-äthene, V. Mittel.*): Reaktionen mit 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthan, im Hinblick auf die Darstellung des 1.2-Di-*n*-butoxy-äthins

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

(Eingegangen am 21. August 1954)

Es wurde versucht, analog zu früheren Untersuchungen^{1,2,3)}, 1.2-Dibutoxy-äthir durch katalytische Abspaltung von zwei Moll. Alkohol aus Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal darzustellen. An Stelle des Äthins wurde als Hauptprodukt Butoxy-essigsäure-butylester isoliert. Durch Behandlung von Glyoxal-tetraäthyl-acetal und Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal mit Phosphorpentachlorid wurden 1.2-Dichlor-1.2-di-äthoxy- bzw. 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthan erhalten, die durch Abspaltung von einem Mol. Halogenwasserstoff in 1-Chlor-1.2-di-äthoxy- bzw. 1-Chlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthen übergeführt werden konnten. Durch Chlor-Anlagerung an 1-Chlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthen und nochmalige Halogenwasserstoff-Abspaltung entstand 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthen, dessen Überführung in 1.2-Dibutoxy-äthin durch Abspaltung von Chlor nicht gelang.

Versuche von S. M. McElvain und C. H. Stammer⁴⁾, 1.2-Dialkoxy-äthine durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus 1-Halogen-1.2-dialkoxy-äthenen mit starken Alkalien darzustellen, schlugen fehl. Auf Grund der guten Ergebnisse, die bei der katalytischen Alkohol-Abspaltung aus Alkoxy-acetaldehyd-dialkyl-acetalen^{1,2,3)} erzielt wurden, wurde das Verfahren auf Glyoxal-tetraacetale übertragen, in der Annahme, daß durch Abspaltung von 2 Moll. Alkohol 1.2-Dialkoxy-äthine entstehen würden.

Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal wurde aus festem Glyoxal nach dem von C. Harries und P. Temme⁵⁾ angegebenen Verfahren mit 24-proz. Ausbeute, aus Glyoxalsulfat nach C. B. Purves⁶⁾ mit 70-proz. Ausbeute dargestellt.

Die katalytische Alkoholabspaltung wurde unter den bereits früher^{1,2,3)} angegebenen Bedingungen durchgeführt. Aus dem aus Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal erhaltenen Rohprodukt wurde, neben unverändertem Acetal, Butyraldehyd und *n*-Butanol, Butoxy-essigsäure-butylester isoliert. Bemerkenswert war, daß beim Durchsatz im Kontaktofen große Verluste auftraten und zu Beginn der Destillation des Rohproduktes ein Gas entwickelt wurde, das Bromwasser entfärbte. Die für Butoxy-essigsäure-butylester erhaltenen physikalischen Konstanten stimmten mit den in der Literatur⁷⁾ angegebenen überein.

* IV. Mittel.: H. Baganz, Chem. Ber. 87, 1373 [1954].

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]; s. a. Naturwissenschaften 40, 19 [1953].

³⁾ H. Baganz u. E. Brinckmann, Chem. Ber. 86, 1318 u. 1592 [1953].

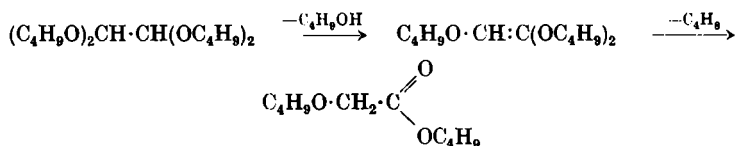
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2155 [1953].

⁵⁾ Chem. Ber. 40, 171 [1907].

⁶⁾ Amer. Pat. 2 194 405, [1940]; C. 1942 I, 538.

⁷⁾ H. R. Henze u. B. G. Rogers. J. Amer. chem. Soc. 61, 433 [1939].

Zur Erklärung der Bildung von Butoxy-essigsäure-butylester können die Beobachtungen herangezogen werden, die bei der Pyrolyse von Orthoestern gemacht wurden. H. Staudinger und G. Rathsam⁸⁾ hatten festgestellt, daß bei der Pyrolyse von Phenyl-orthoessigsäure-äthylester unter Normaldruck Phenylessigsäure-äthylester entsteht. S. M. McElvain und C. L. Stevens⁹⁾, die diese Reaktion eingehender untersuchten, beobachteten, daß die Pyrolyse über das Phenyl-keten-diäthylacetal verläuft, das in der Hitze unter Äthylen-Abspaltung in den Ester übergeht. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man annehmen, daß aus Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal unter Abspaltung von 1 Mol. Butanol Butoxy-keten-dibutylacetal entsteht, das unter den angewandten Bedingungen durch Abspaltung von Butylen in Butoxy-essigsäure-butylester übergeht:



Im Anschluß an diese Untersuchung wurde versucht, 1.2-Dibutoxy-äthin aus 1.2-Dichlor-1.2-dibutoxy-äthan darzustellen. Die 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthene waren von uns zunächst durch Chloranlagerung an 1.2-Dialkoxy-äthene¹⁰⁾ mit sehr guten Ausbeuten erhalten worden. Es gelang uns nun, wie bereits mitgeteilt¹¹⁾, die Verbindungen auf einem wesentlich einfacheren Wege, nämlich durch Umsetzung des entsprechenden Glyoxal-tetra-alkylacetal mit Phosphorpentachlorid, darzustellen. Die Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Verbindungen konnten wir durch den Vergleich einer Reihe von physikal. Konstanten, die wir zu diesem Zweck bestimmt haben, sicherstellen. Inzwischen haben H. Fiesselmann und F. Hörndler¹²⁾ eine Reihe der 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthene unter den gleichen Bedingungen erhalten.

Die Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure gelang aus 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Kaliumhydroxyd, suspendiert in Paraffinöl, und aus 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthan mit Kaliumhydroxyd, suspendiert in Petroläther (Sdp. 80–110°). 1-Chlor-1.2-diäthoxy- und 1-Chlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthen wurden durch Analyse, Bestimmung der physikal. Konstanten und der UR-Spektren charakterisiert.

1-Chlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthen addiert in der Kälte Chlor. Beim Versuch, das Chlorierungsprodukt durch Destillation unter vermindertem Druck zu isolieren, trat Zersetzung ein. Es wurde daher das Rohprodukt mit Kaliumhydroxyd, suspendiert in Petroläther (Sdp. 80–110°), behandelt und durch

⁸⁾ Helv. chim. Acta 5, 645 [1922].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 1917 [1946].

¹⁰⁾ H. Baganz, W. Hohmann u. J. Pflug, Chem. Ber. 86, 615 [1953].

¹¹⁾ Vortrag anlässlich der Nordwestdeutschen Dozententagung in Berlin, 8/9. IV. 1954; H. Baganz, Angew. Chem. 66, 307 [1954]. ¹²⁾ Chem. Ber. 87, 911 [1954].

Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthen erhalten, das durch Analyse und Bestimmung der physikal. Konstanten charakterisiert wurde.

Während 1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthen mit Zink in Methanol nicht reagierte, trat mit Natrium in Äther eine stürmische Reaktion ein. Es gelang aber auch nicht, auf diesem Wege 1.2-Di-*n*-butoxy-äthin zu isolieren. Als Reaktionsprodukte wurden Natrium-butylat und Natrium-acetylenid erhalten. Da bei der Umsetzung Farberscheinungen von Blau nach Schwarz auftraten, liegt die Vermutung nahe, daß die Reaktion über Radikale abläuft. Versuche, Radikale nachzuweisen, mißlingen.

Beschreibung der Versuche

Alkohol-Abspaltung aus Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal: 306 g (0.96 Mol) Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal wurden bei 300–320° über Cerdioxyd geleitet. Es wurden dabei 250 g eines gelbgrüngefärbten Destillates erhalten. Bei dem Durchsatz trat ein Verlust von 56 g Substanz auf. Das Rohprodukt wurde zunächst unter Normaldruck und dann unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Hierbei wurde Gasentwicklung beobachtet (Bromwasser wurde entfärbt). Die Gasmenge war aber so gering, daß kein Brom-Addukt isoliert werden konnte. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

1. Sdp. 60–87° 6.5 g Butyraldehyd (2.4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 122°) und Butanol
2. Sdp. 95–116° u. Sdp.₁₃ 37–50° 42 g Butanol
3. Sdp.₁₃ 70–104° 18.5 g Zwischenfraktion
4. Sdp.₁₃ 104–117.5° 79 g Butoxy-essigsäure-butylester
5. Sdp.₁₃ 120–179° 63 g nicht umgesetztes Glyoxal-tetra-*n*-butyl-acetal

Die Fraktion 4 wurde anschließend nochmals fraktioniert destilliert und Butoxy-essigsäure-butylester vom Sdp._{17.5} 113–115°, n_D^{20} 1.4190 erhalten (Lit.⁸) Sdp.₃₀ 123 bis 123.5°, n_D^{25} 1.4204).

1.2-Dichlor-1.2-di-*n*-butoxy-äthan wurde unabhängig von H. Fiesselmann und F. Hörndler¹² in gleicher Weise dargestellt.

Sdp.₁₂ 130–132°; n_D^{20} 1.4470; d_4^{20} 1.0398; Mol-Ref. ber. 61.40, gef. 62.44.

(C₁₀H₂₀O₂Cl₂ (243.2) Ber. C 49.38 H 8.23 Cl 29.2 Gef. C 49.49 H 8.17 Cl 29.0

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan: Aus 75 g (0.37 Mol) Glyoxal-tetraäthyl-acetal wurden unter den gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, 65 g (90% d.Th.) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan erhalten. Die physikal. Daten stimmen mit denen der durch Chloranlagerung an 1.2-Diäthoxy-äthen erhaltenen Verbindung überein¹¹).

1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen: 73.5 g (0.3 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan wurden in eine Suspension von 116 g (2.07 Mol) gepulvertem Kaliumhydroxyd in 200 ccm Paraffinöl (Sdp.₁₃ über 125°) so eintropfen gelassen, daß die Temperatur bei zeitweiser Kühlung 50° nicht überschritt (30 Min.). Anschließend wurde 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgeschleudert, nochmals in Paraffinöl aufgeschlämmt und erneut abgeschleudert. Aus den Paraffinlösungen wurde unter vermindertem Druck das Reaktionsprodukt abdestilliert und 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen durch fraktionierte Destillation gereinigt; Ausb. 46.5 g (80% d.Th.); Sdp._{10–11} 54–59°; n_D^{25} 1.4340; d_4^{20} 1.0003.

C₆H₁₁O₂Cl (150.6) Ber. Cl 23.6 Gef. Cl 23.6

1-Chlor-1.2-dibutoxy-äthen: In einem dreifach tubulierten Kolben (250 ccm) mit KPG-Rührer, aufgesetztem Tropfrohr und Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Rohr wurden 27 g (0.4 Mol) feingepulvertes Kaliumhydroxyd in 125 ccm Petroläther (Sdp. 80 bis 110°) suspendiert. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann unter kräftigem Rühren 24.3 g (0.1 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-dibutoxy-äthan langsam zutropfen gelassen. Anschließend wurde bei Raumtemperatur noch 2–3 Stdn.

gerührt und danach das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid sowie nicht umgesetztes Kaliumhydroxyd durch Zugabe von Wasser gelöst. Nach Abtrennen der äther. Schicht wurde diese mit Natriumsulfat getrocknet, der Petroläther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Es wurden 13 g (63% d.Th.) Rohprodukt vom Sdp.₁₃ 100–130° erhalten. Durch nochmalige Rektifikation wurde reines 1-Chlor-1,2-dibutoxy-äthen (Sdp.₁₂ 112–114°, n_D^{25} 1.4422, d_4^{25} 0.9663, Mol-Ref. ber. 56.06, gef. 56.57) erhalten.

$C_{10}H_{18}O_2Cl$ (206.5) Ber. C 58.10 H 9.26 Cl 17.15 Gef. C 58.64 H 9.44 Cl 17.16

1,2-Dichlor-1,2-dibutoxy-äthen: In einem gut getrockneten Rundkolben mit Einleitungs- und Calciumchlorid-Rohr wurden 41.3 g (0.2 Mol) 1-Chlor-1,2-dibutoxy-äthen in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0° bis –15° abgekühlt und ein trockener Chlorstrom eingeleitet (2 Blasen/Sek.). Nach 1 Stde. wurde kein Chlor mehr aufgenommen. Die Gewichtszunahme betrug 14.5 g (ber. 14.2 g). Anschließend wurde zur Entfernung von vorhandenem, überschüss. Chlor solange ein trockener Luftstrom durch das gelbe Reaktionsgemisch geleitet, bis dieses wieder farblos geworden war. Auf eine Reindarstellung des 1,1,2-Trichlor-1,2-dibutoxy-äthans mußte verzichtet werden, da bei der Destillation unter vermindertem Druck Zersetzung eintrat.

55.5 g (0.2 Mol) des Rohproduktes wurden zu einer Aufschlammung von 56 g (1 Mol) feingepulvertem Kaliumhydroxyd in 150 ccm Petroläther (Sdp. 80–110°) unter Erwärmen auf 60° und kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min. gegeben. Anschließend wurde 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch wie beim 1-Chlor-1,2-dibutoxy-äthen aufgearbeitet. Es wurden 34 g (70.5%) Rohprodukt vom Sdp.₁₂ 122 bis 135° erhalten, das über eine Drehbandkolonne destilliert wurde; Sdp.₁₇ 127°; n_D^{25} 1.4540; d_4^{25} 1.0615; Mol-Ref. ber. 60.95, gef. 61.49. Das 1,2-Dichlor-1,2-dibutoxy-äthen ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit.

$C_{10}H_{16}O_2Cl_2$ (241.2) Ber. C 49.80 H 7.52 Cl 29.41 Gef. C 50.39 H 7.49 Cl 29.39

Reaktion von 1,2-Dichlor-1,2-dibutoxy-äthen mit Natrium: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Tropfrohr, KPG-Rührer, Calciumchlorid-Rohr und Rückflußkühler wurden zu 100 ccm trockenem Äther 6 g (0.261 Mol) Natrium in dünnen Scheiben gegeben. Anschließend wurden 7 g (0.29 Mol) 1,2-Dichlor-1,2-dibutoxy-äthen unter Rühren tropfenweise hinzugefügt. Nachdem fast $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge zugegeben war, begann die Reaktion unter Wärmeentwicklung einzusetzen, so daß zeitweise Kühlung mit Wasser erforderlich wurde. Als die Reaktion beendet war, wurde anschließend das Gefäß noch 1 Stde. in warmes Wasser (40–50°) gestellt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in zwei Teile geteilt.

Zu dem einen Teil wurde sehr vorsichtig Wasser hinzugegeben, die äther. Schicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend der Äther verdampft. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Bei Sdp.₁₅ 33.5–36° wurde Butanol erhalten, n_D^{25} 1.3999, das mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxyd als Xanthogenat vom Schmp. 219.5° identifiziert wurde.

Von dem zweiten Teil wurde der Äther abdekantiert, der Rückstand mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und aus den vereinigten äther. Lösungen der Äther abdestilliert. Es hinterblieb kein Rückstand.

Der schwarze, ätherunlösliche Rückstand war sehr feuchtigkeitsempfindlich. Er verfärbte sich beim Liegen auf einem Filter an der Luft über Gelb nach Weiß und erhitzte sich dabei so stark, daß das Filter angesengt wurde. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt. Dabei entwickelte sich Acetylen, das als kastanienbraunes Kupfer(I)-acetylenid charakterisiert wurde. Außerdem entstand auch hierbei Butanol.