

$S_3(CN)_2$: 25-proz. Lösung in S_2Cl_2 bei $+65^\circ$. Anregung mit Hg_c (5461 Å). Photographische Platten: „Ilford HPS“, 37 Ilford-Meter. Belichtungszeit 21 Min. — Das Spektrum ist, vor allem wegen der hohen Eigenabsorption des Lösungsmittels, unvollständig.

672 (4), 2155 (12).

$S_4(CN)_2$: Bedingungen wie bei $S_2(CN)_2$.

150 (7d), 209 (10), 234 (4), 412 (11), 440 (5), 474 (6), 489 (10), 672 (3), 2153 (12).

Höhere Cyansulfane: 90–95-proz. Lösungen in CS_2 bei Zimmertemperatur. Anregung mit Hg_c (5461 Å). Photographische Platten: „Ilford HPS“, 37 Ilford-Meter. Belichtungszeit 3 bis 10 Min.

$S_5(CN)_2$: 136 (5), 165 (1), 183 (4), 221 (6), 239 (1), 252 (1), 325 (2), 411 (10), 467 (6), 483 (12), 671 (2), 2152 (7).

$S_6(CN)_2$: $\left\{ \begin{array}{l} 131 (3), 172 (1), 184 (4), 209 (0), 240 (4), 255 (1), 324 (1d), 416 (7), 457 (2d), \\ 477 (11), 672 (2), 2152 (6). \end{array} \right.$

$S_7(CN)_2$: 114 (2), 133 (2), 195 (1), 208 (1), 258 (1), 323 (1), 414 (8d), 464 (2d), 477 (10 dd), 670 (2), 2152 (6).

$S_8(CN)_2$: 112 (1), 126 (1), 415 (7d), 461 (3d), 478 (9d), 671 (1), 2152 (5).

HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

Über 1.3-Dioxolane, I

Darstellung von 2-Alkoxy-1.3-dioxolanen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 7. Januar 1958)

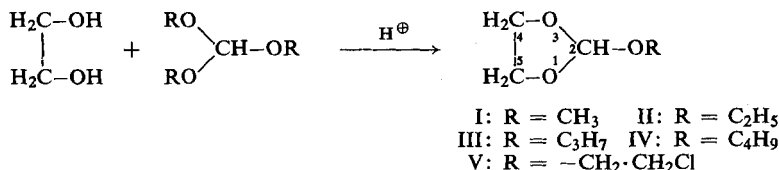
Durch Umsetzung von 1.2-Glykolen mit Orthoameisensäure-trialkylestern in Gegenwart katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure wurde eine Reihe von 2-Alkoxy-1.3-dioxolanen dargestellt, in denen weiterhin durch Umsetzung mit prim. Alkoholen unter denselben Versuchsbedingungen die 2-Alkoxygruppe ausgetauscht werden konnte. 1.3-Glykole führten zur Bildung von 2-Alkoxy-1.3-dioxanen, Brenzcatechin zu 2-Alkoxy-4.5-benzo-1.3-dioxolan.

In Anlehnung an das von E. R. ALEXANDER und H. M. BUSCH¹⁾ angegebene Verfahren zur Darstellung von Orthoameisensäure-trialkylestern höherer einwertiger Alkohole wurden aus dem leicht zugänglichen Orthoameisensäure-trimethylester mit Äthylenglykol in Gegenwart weniger Tropfen konz. Schwefelsäure bei kontinuierlicher Entfernung des freiwerdenden Alkohols 2-Methoxy-1.3-dioxolan (I) und aus dem triäthylester die 2-Äthoxyverbindung (II) erhalten²⁾.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 554 [1952].

²⁾ Ähnlich stellte H. MEERWEIN, Angew. Chem. **67**, 374 [1955], einige 2-Alkoxy-1.3-dioxolane dar, ohne jedoch nähere Angaben über das Verfahren und die Eigenschaften der Verbindungen zu machen.

Durch Umsetzung mit *n*-Propanol bzw. *n*-Butanol gelang es ferner, die 2-Methoxy- bzw. 2-Äthoxygruppe in den Dioxolanen gegen die Propyloxy- bzw. Butyloxygruppe auszutauschen.



Durch Variation der Diol-Komponente erzielten wir eine zusätzliche Substitution in 4-Stellung: Propylenglykol lieferte 2-Äthoxy-4-methyl-1.3-dioxolan, Glycerin- α -chlorhydrin die 4-Chlormethylverbindung. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der letzteren mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol ergab 2-Äthoxy-4-methylen-1.3-dioxolan als polymerisationsfähige Substanz. Auf die gleiche Weise wurde aus 2- $[\beta$ -Chlor-äthoxy]-1.3-dioxolan polymeres 2-Vinyloxy-1.3-dioxolan erhalten. Die Umsetzung von Orthoameisensäure-triäthylester mit Trimethylenglykol führte zu 2-Äthoxy-1.3-dioxan und mit Brenzcatechin zu 2-Äthoxy-4.5-benzo-dioxolan. Die 2-Alkoxy-1.3-dioxolane reagieren mit Carbonylverbindungen wie normale Orthoameisensäureester und bilden die entsprechenden Äthylenacetal- bzw. Äthylenketalverbindungen.

Der von W. G. MCHITARJAN³⁾ für 2-Äthoxy-1.3-dioxolan angegebene Siedepunkt von 120 bis 123° stimmt mit dem von uns ermittelten (145.5°) nicht überein.

Ähnlich wie bei den cyclischen Kohlensäureestern liegt auch in dieser Reihe der Siedepunkt des 4-Methylderivates tiefer als der der unsubstituierten Verbindung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Methoxy-1.3-dioxolan (I): 106.5 g (1 Mol) *Orthoameisensäure-trimethylester* wurden unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure mit 65 g (etwa 1.05 Mol) *Äthylenglykol* versetzt und gut durchgeschüttelt. Unter langsamer Erwärmung auf etwa 100° wurde das freiwerdende Methanol (81 ccm) über eine kurze Einstichkolonne abdestilliert. Der verbleibende Kolbeninhalt wurde anschließend i. Wasserstrahlpumpenvak. überdestilliert und dann unter Verwendung einer Widmer-Kolonne unter Normaldruck fraktioniert. Sdp.₇₆₀ 129.5°; n_D^{25} 1.4070. Ausb. 73 g (70 % d. Th.).

C₄H₈O₃ (104.1) Ber. C 46.15 H 7.75 Gef. C 46.12 H 7.65

2-Äthoxy-1.3-dioxolan (II): Aus 148 g (1 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 65 g (1.05 Mol) *Äthylenglykol* in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, wie oben beschrieben. Sdp.₇₆₀ 145.5° (Drehband); n_D^{25} 1.4100. Ausb. 95 g (80.5 % d. Th.).

C₅H₁₀O₃ (118.1) Ber. C 50.83 H 8.53 Gef. C 50.61 H 8.39

2-Propyloxy-1.3-dioxolan (III): Aus 35 g (0.33 Mol) *2-Methoxy-1.3-dioxolan* und 22 g *n-Propanol* (geringer Überschuß) in Gegenwart von Schwefelsäure. Sdp.₇₆₀ 165°; n_D^{25} 1.4143. Ausb. 34 g (76.5 % d. Th.).

C₆H₁₂O₃ (132.2) Ber. C 54.52 H 9.15 Gef. C 54.28 H 9.24

³⁾ J. allg. Chem. (russ.) 10, 667 [1940]; C. 1940 II, 2302.

2-[n-Butyloxy]-1.3-dioxolan (IV): Aus 59 g (0.5 Mol) *2-Äthoxy-1.3-dioxolan* und 32 g *n-Butanol* (geringer Überschuß) in Gegenwart von Schwefelsäure. Sdp.₇₆₀ 183.5°; n_D^{25} 1.4202. Ausb. 45 g (61.5 % d. Th.).

$C_7H_{14}O_3$ (146.2) Ber. C 57.52 H 9.65 Gef. C 57.73 H 9.70

2-Äthoxy-4-methyl-1.3-dioxolan: Aus 148 g (1 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 80 g (etwa 1.1 Mol) *Propylenglykol* in Gegenwart von Schwefelsäure. Sdp. 141°; n_D^{25} 1.4190. Ausb. 78 g (59 % d. Th.).

$C_6H_{12}O_3$ (132.2) Ber. C 54.52 H 9.15 Gef. C 54.26 H 9.05

2-Äthoxy-4-chlormethyl-1.3-dioxolan: Aus 106 g (0.75 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 87 g (1.05 Mol) *Glycerin- α -chlorhydrin* in Gegenwart von Schwefelsäure. Sdp. 197 bis 198°; n_D^{25} 1.4407. Ausb. 76 g (64 % d. Th.).

$C_6H_{11}ClO_3$ (166.6) Ber. C 43.25 H 6.66 Cl 21.29 Gef. C 43.28 H 6.70 Cl 21.49

2-Äthoxy-4-methylen-1.3-dioxolan: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Tropftrichter wurden 10.5 g (etwa 0.25 Mol) *Kalium* in frisch destilliertem, trockenem *tert.-Butanol* gelöst. Zu dieser Lösung ließ man unter Rühren bei 50° 41.5 g (0.25 Mol) *2-Äthoxy-4-chlormethyl-1.3-dioxolan* zutropfen und erhitze 4 Stdn. zum Sieden. Während dieser Zeit schied sich unter leichter Gelbfärbung des Reaktionsproduktes eine reichliche Menge Kaliumchlorid ab. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat über eine Widmer-Kolonne vom *tert.-Butanol* befreit. Der Destillationsrückstand wurde i. Vak. von einem geringfügigen salzartigen Rückstand abgetrennt und über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Ausb. 22 g (70 % d. Th.).

Bei der Destillation und auch auf Zusatz von etwas Zinkchlorid und gelindem Erwärmen polymerisierte die Substanz zu einem klaren hochviskosen Öl. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde sofort entfärbt. Sdp. 149.5° (Drehband); n_D^{25} 1.4287.

$C_6H_{10}O_3$ (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.51 H 7.84

2-[\beta-Chlor-äthoxy]-1.3-dioxolan (V): Aus 118 g (1 Mol) *2-Äthoxy-1.3-dioxolan* und 80 g *Äthylenchlorhydrin* in Gegenwart von Schwefelsäure. Sdp.₁₁ 92°; n_D^{25} 1.4489. Ausb. 90 g (55 % d. Th.).

$C_5H_9ClO_3$ (152.6) Ber. Cl 23.24 Gef. Cl 23.51

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus V zu polymerem 2-Vinyloxy-1.3-dioxolan: In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr und Tropftrichter wurden 14 g (0.33 Mol) *Kalium* in 300 ccm frisch destilliertem, trockenem *tert.-Butanol* gelöst. Zu dieser Lösung wurden tropfenweise unter Rühren 51 g (0.33 Mol) *2-[\beta-Chlor-äthoxy]-1.3-dioxolan (V)* gegeben. Anschließend wurde 4½ Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei sich bereits nach kurzer Zeit unter Gelbfärbung eine reichliche Menge Kaliumchlorid abschied. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat durch Destillation über eine Widmer-Kolonne vom *tert.-Butanol* befreit. Der Rückstand wurde i. Vak. übergetrieben und anschließend über eine Widmer-Kolonne destilliert. Es wurden 31 g Destillat vom Sdp.₁₂ 40–43°, n_D^{25} 1.4337, erhalten. Bei einem Versuch, dieses rohe *2-Vinyloxy-1.3-dioxolan* durch erneute Destillation weiter zu reinigen, polymerisierte es. Die monomere Verbindung entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff sofort.

2-Äthoxy-1.3-dioxan: Aus 148 g (1 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* und 80 g (1.05 Mol) *Trimethylenglykol* in Gegenwart von Schwefelsäure. Sdp. 156°; n_D^{25} 1.4267. Ausb. 97 g (73 % d. Th.).

$C_6H_{12}O_3$ (132.2) Ber. C 54.52 H 9.15 Gef. C 54.96 H 9.17

4) J. BOESEKEN und F. TELLEGEN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 57, 138 [1938].

2-Äthoxy-4.5-benzo-dioxolan: Die Mischung von 37 g (0.25 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester* mit 27 g (0.25 Mol) *Brenzcatechin* wurde ohne Zusatz von Schwefelsäure in einem 100-ccm-Rundkolben unter Rühren mit einem Magnetrührer im Stickstoffstrom langsam auf 120–135° erhitzt. Innerhalb von 2 Stdn. wurden 32 ccm eines zwischen 70 und 80° siedenden Destillates erhalten, das bei nochmaliger Destillation in 28.5 ccm Äthylalkohol und 4 ccm Ameisensäure-äthylester getrennt werden konnte. Der Kolbeninhalt wurde nunmehr kurz bis auf 170° erwärmt und dann i. Vak. übergetrieben. Nach 2 maliger Destillation über eine Widmer-Kolonne resultierten 32 g (78 % d. Th.) *2-Äthoxy-4.5-benzo-1.3-dioxolan*. Sdp.₁₁ 94°; n_D^{25} 1.5033.

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.75 H 6.29

Diacetyl-bis-äthylenketal: 8.6 g (0.1 Mol) *Diacetyl* und 23.6 g (0.2 Mol) *II* wurden zusammen mit 25 ccm wasserfreiem Äthylalkohol und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und dann am absteigenden Kühler zunächst bei 54–56° 12 g (80 % d. Th.) gebildeter *Ameisensäure-äthylester* und anschließend das als Lösungsmittel dienende Äthanol abdestilliert. Daneben konnte wenig nicht umgesetztes *Diacetyl* zurück-erhalten werden.

Nach Zusatz einer kleinen Spatelspitze Kaliumcarbonat wurde der Kolbenrückstand i. Wasserstrahlpumpenvak. destilliert. Die zwischen 78 und 90°/11 Torr übergehende Fraktion kristallisierte nach kurzem Aufbewahren im Eisschrank nahezu vollkommen. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 90–91° (Lit.⁴); 90°; Ausb. 10.5 g (60.5 % d. Th.).

HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

Über 1.3-Dioxolane, II¹⁾

Umsetzung von 2-Äthoxy-1.3-dioxolan mit Acylhalogeniden und Acetanhydrid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 7. Januar 1958)

Durch Einwirkung von Acylhalogeniden und Acetanhydrid auf 2-Äthoxy-1.3-dioxolan entstehen unter Aufspaltung des Dioxolan-Ringes β -substituierte Ameisensäure-äthylester. Mit Acetylcyanid bleibt diese Reaktion aus. — Auch das von BAKER und SHANON durch Chlorierung von 1.3-Dioxolan erhaltene Produkt ist nicht 2-Chlor-1.3-dioxolan, sondern der isomere Ameisensäure- $[\beta$ -chlor-äthylester].

Die Einwirkung von Acylhalogeniden auf Orthocarbonsäure-trialkylester wurde 1871 erstmalig von A. LADENBURG²⁾ und später von H. W. POST³⁾ untersucht. Dabei

¹⁾ I. Mitteil.: H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 91, 650 [1958], vorstehend.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 728 [1871]. ³⁾ J. org. Chemistry 1, 231 [1936].