

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.

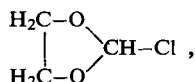
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 728 [1871]. ³⁾ J. org. Chemistry 1, 231 [1936].

entstehen bekanntlich Ameisensäure-alkylester, Essigsäure-alkylester und Alkylhalogenid, z. B.

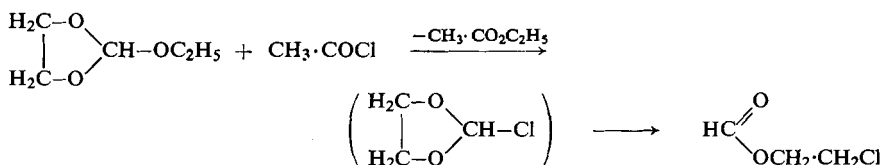


Beiden Autoren gelang es nicht, das als Zwischenprodukt mögliche Dialkoxychloromethan zu fassen.

1933 beschrieben nun W. BAKER und A. SHANON⁴⁾ eine ähnliche, jedoch cyclische Verbindung, das 2-Chlor-1.3-dioxolan,



das sie neben 4-Chlor-1.3-dioxolan bei der Chlorierung von 1.3-Dioxolan erhalten haben wollen. Wenn nun 2-Chlor-1.3-dioxolan beständig wäre, so müßte es sich isomerenfrei aus 2-Äthoxy-1.3-dioxolan¹⁾ und Acetylchlorid synthetisieren lassen. Wir erhielten aus diesen Komponenten neben Essigsäure-äthylester tatsächlich eine Verbindung, die in ihrer analytischen Zusammensetzung dem 2-Chlor-1.3-dioxolan entsprach, in ihrem chemischen Verhalten jedoch keineswegs etwa die Reaktionsfreudigkeit eines α -Halogen-äthers zeigte. Durch Vergleich mit dem isomeren Ameisensäure-[β -chlor-äthylester], insbesondere durch Aufnahme der IR-Spektren, konnten wir nun nachweisen, daß vielmehr dieser vorliegt. Auch die Nacharbeitung der Versuche von BAKER und SHANON lieferte uns diese Verbindung, welche wie die vorhergehend erwähnten die für Ameisensäureester charakteristische Bande bei $1130-1200 \text{ cm}^{-1}$ ($8.9-8.4 \mu$) aufweist.



Entsprechend diesem Schema führte die Einwirkung von Acetylbromid bzw. Acetanhydrid auf das Dioxolan zu Ameisensäure-[β -brom-äthylester] bzw. Ameisensäure-[β -acetoxy-äthylester]. Mit Acetylcyanid erfolgte zwar die Abspaltung von Essigsäure-äthylester. Aus dem äußerst leicht verharzenden Rückstand konnte jedoch keine den obigen Verbindungen entsprechende Substanz isoliert werden.

Den Reaktionsablauf deuten wir so, daß in Analogie zu den Dioxolenium-fluoraten von H. MEERWEIN⁵⁾ vielleicht die Zwischenstufe eines äußerst unbeständigen Dioxoleniumhalogenids durchschritten wird. Dieses dürfte sich dann leicht unter Ringaufspaltung zu den β -substituierten Ameisensäure-äthylestern stabilisieren.

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 1598.

⁵⁾ Angew. Chem. 67, 374 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Einwirkung von Acetylhalogeniden und Acetanhydrid auf 2-Äthoxy-1,3-dioxolan

1. *Einwirkung von Acetylchlorid*: Zu 118 g (1 Mol) 2-Äthoxy-1,3-dioxolan wurden in einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr, Tropftrichter und KPG-Rührer unter Erwärmen auf etwa 30° 80 g (1 Mol) frisch destilliertes *Acetylchlorid* tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die Innentemperatur langsam auf 90° stieg. Danach wurden 96 % d. Th. *Essigsäure-äthylester* über eine kurze Einstichkolonne abdestilliert und der Kolbenrückstand i. Vak. übergetrieben. Durch Fraktionieren über eine Widmer-Kolonne wurden 78 g (72 % d. Th.) *Ameisensäure-[\beta-chlor-äthylester]* erhalten. Sdp. 132.5°, n_D^{25} 1.4246.

$C_3H_5ClO_2$ (108.5) Ber. C 33.20 H 4.64 Cl 32.67 Gef. C 33.17 H 4.71 Cl 32.47

2. *Einwirkung von Acetylbromid*: Aus 118 g (1 Mol) 2-Äthoxy-1,3-dioxolan und 123 g (1 Mol) *Acetylbromid*, wie unter 1. beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß das Acetylbromid in der Kälte zugegeben wurde. Ausb. 135 g (89 % d. Th.) *Ameisensäure-[\beta-brom-äthylester]*. Sdp. 148°, n_D^{25} 1.4609.

$C_3H_5BrO_2$ (153.0) Ber. C 23.55 H 3.29 Br 52.24 Gef. C 23.90 H 3.56 Br 51.97

3. *Einwirkung von Acetanhydrid*: 59 g (0.5 Mol) 2-Äthoxy-1,3-dioxolan und 56 g (0.55 Mol) *Acetanhydrid* wurden 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der gebildete *Essigsäure-äthylester* über eine Widmer-Kolonne langsam abdestilliert und danach der Kolbenrückstand i. Vak. übergetrieben. Das Rohdestillat wurde unter Normaldruck über eine Einstichkolonne fraktioniert. Ausb. 41 g (62 % d. Th.) *Ameisensäure-[\beta-acetoxy-äthylester]*, Sdp. 182°, n_D^{25} 1.4128.

$C_5H_8O_4$ (132.1) Ber. C 45.46 H 6.10 Gef. C 45.30 H 6.07

4. *Einwirkung von Acetylcyanid*: 59 g (0.5 Mol) 2-Äthoxy-1,3-dioxolan und 35 g *Acetylcyanid*⁶⁾ wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von 3 Stdn. langsam auf 85–90° erhitzt. Zunächst destillierten 2.5 ccm *Blausäure* (Sdp. 26–29°) ab. Anschließend wurden 40 ccm *Essigsäure-äthylester* (Sdp. 76–80°) erhalten.

Während der Reaktion verfärbte sich der Kolbeninhalt dunkelbraun. Durch anschließende Destillation bei 12 Torr wurde ein zwischen 40 und 60° siedendes Destillat von den in erheblicher Menge entstandenen Harzen abgetrennt. Trotz mehrmaliger Destillation konnte kein einheitliches Produkt gefaßt werden.

*Ameisensäure-[\beta-chlor-äthylester]*⁷⁾: 115 g (2 Mol) ca. 80-proz. *Ameisensäure* wurden mit 160 g (2 Mol) *Äthylenchlorhydrin* in Gegenwart von 2 g *p-Toluolsulfonsäure* und 500 ccm Benzol als Wasserschepper verestert. Das Reaktionswasser wurde mit Hilfe eines Wasserabscheiders entfernt. Nach beendeter Reaktion wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und anschließend destilliert. Sdp. 129–132°; Ausb. 158 g (73 % d. Th.). Reindestillation über Drehbandkolonne, Sdp. 133.0°, n_D^{25} 1.4249.

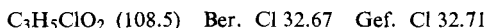
$C_3H_5ClO_2$ (108.5) Ber. C 33.20 H 4.64 Cl 32.67 Gef. C 33.28 H 4.48 Cl 32.51

Chlorierung von 1,3-Dioxolan im UV-Licht: Ein mit Rückflußkühler, Calciumchloridrohr, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehener 500-ccm-Quarz-Dreihalskolben wurde mit 185 g (2.5 Mol) 1,3-Dioxolan beschickt. Bei 85–90° wurde unter der Einstrahlung einer

⁶⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, Teil 3, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

⁷⁾ A. CONTARDI und A. ERCOLI, Congr. int. Quim. pura apl. 9, V, 163 [1934], Mailand; C. 1936 II, 3904.

UV-Lampe ein trockener Chlorstrom derartig eingeleitet, daß die Gasblasen in einer Schraubenwaschflasche gerade noch zählbar waren. Nach einer *Chlor*-Aufnahme von etwa 70 % d. Th. wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgut i. Vak. übergetrieben. Beim Fraktionieren unter Normaldruck konnten 40 g 1.3-Dioxolan zurückgewonnen werden. Ferner wurden 60 g einer bei 130–135° siedenden Substanz, aus der durch Feindestillation *Ameisensäure-[\beta-chlor-äthylester]* isoliert werden konnte, erhalten. Sdp. 131°, n_D^{20} 1.4250.



Die sich anschließenden und in größerer Menge anfallenden höheren Fraktionen wurden verworfen.

HORST BÖHME, EBERHARD MUNDLOS und GÜNTER KEITZER

Über α -halogenierte Amine, IV¹⁾

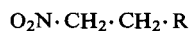
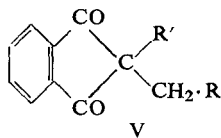
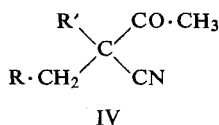
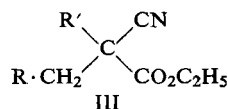
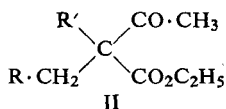
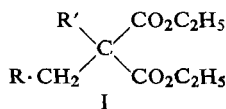
Aminomethylierung CH-acider Verbindungen mit α -halogenierten Aminen

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 7. Januar 1958)

Die Natriumsalze in α -Stellung monosubstituierter β -Dicarbonylverbindungen und anderer CH-acider Verbindungen reagieren mit α -halogenierten Aminen unter Bildung der zu erwartenden Aminomethylverbindungen.

α -Halogenierte Amine, die auf Grund ihres physikalischen und chemischen Verhaltens als resonanzstabilisierte Carbenium-Immonium-Salze zu formulieren sind, reagieren mit Phenyllithium oder mit Phenylmagnesiumbromid unter Aminomethylierung des Aryls und Bildung von Dialkyl-benzyl-aminen²⁾. In ähnlicher Weise lassen sich aus den Natriumsalzen CH-acider Verbindungen wie Monoalkyl- oder -arylmalonestern die Aminomethylmalonsäure-Abkömmlinge I gewinnen. α -Alkyl-



VI

R = (CH₃)₂N–; (C₂H₅)₂N–; C₃H₁₀N–; (C₂H₅)(C₆H₅·CH₂)N–;
R' = CH₃–; C₂H₅–; C₆H₅–

1) III. Mittell.: H. BÖHME, W. LEHNERS und G. KEITZER, Chem. Ber. 91, 340 [1958].

2) H. BÖHME, E. MUNDLOS und O. E. HERBOTH, Chem. Ber. 90, 2003 [1957].