

HORST BAGANZ und KARL-EUGEN KRÜGER*)

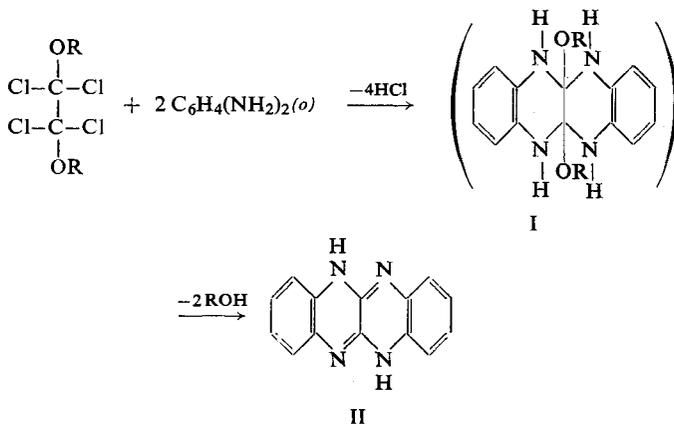
Über 1.2-Dialkoxy-äthene, VIII¹⁾

Darstellung und Reaktionen von 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthanen²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 29. Januar 1958)

Durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthene wurden 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane dargestellt und diese mit *o*-Phenylen-diamin zu Fluoflavin und mit Natriumalkoholaten zu den bisher unbekanntenen einfachen und gemischten Orthooxalsäure-hexaalkylestern umgesetzt.

Durch Anlagerung von Chlor an 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthene³⁾ entstehen in guten Ausbeuten 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane. Das Tetrachlor-1.2-di-äthoxy-äthan und Tetrachlor-1.2-dibutyloxy-äthan sind stabile Verbindungen, die sich im Ölpumpenvakuum durch Destillation reinigen lassen und einen säurechlorid-ähnlichen Geruch besitzen. Ebenso wie bei dem kürzlich von A. RIECHE und H. GROSS⁴⁾ untersuchten Orthoameisensäureester-dichlorid war anzunehmen, daß auch die Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane befähigt sind, mit anderen Verbindungen vielerlei Umsetzungen einzugehen. So erhielten wir aus der Dibutyloxy-Verbindung und *o*-Phenyldiamin Fluoflavin⁵⁾ (1.4'-Dihydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]) (II).



*) Dissertat. Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1958.

¹⁾ VII. Mittel.: H. BAGANZ und J. PFLUG, Chem. Ber. **90**, 386 [1957].

²⁾ Vorläufige Mittel.: H. BAGANZ, K.-E. KRÜGER und G. BEIER, Angew. Chem. **69**, 178 [1957].

³⁾ H. BAGANZ und K.-E. KRÜGER, Chem. Ber. **87**, 1622 [1954].

⁴⁾ Angew. Chem. **69**, 726 [1957].

⁵⁾ O. HINSBERG und J. POLLAK, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 784 [1896]; Liebigs Ann. Chem. **319**, 267 [1901].

Wir wissen aus früheren Umsetzungen⁶⁾, daß die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{>C}-\text{NH}- \\ | \\ \text{OR} \end{array}$ unbeständig ist und in $\text{>C}=\text{N}-$ und ROH zerfällt.

In gleicher Weise erfolgt auch hier Alkoholabsplaltung aus dem Zwischenprodukt I unter Ausbildung von II. Zum gleichen Endprodukt gelangt man, ausgehend von der analogen Schwefelverbindung, dem Tetrachlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthan⁷⁾. Hierbei entweicht in heftiger Reaktion Äthylmercaptan.

Während die Umsetzungen mit *o*-Phenylendiamin schon zwischen 40 und 70° ablaufen, reagieren die Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane mit Natriumalkoholaten erst unter 85 at Wasserstoffdruck bei 145°. Auf diese Weise konnten aus Tetrachlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Natriumäthylat Hexaäthoxy-äthan und aus der entsprechenden Butyloxy-Verbindung mit Natriumbutylat Hexabutylloxy-äthan erhalten werden.

Behandelt man unter den gleichen Bedingungen Tetrachlor-1.2-dibutylloxy-äthan mit Natriumäthylat, so kann aus dem Reaktionsprodukt 1.1.2.2-Tetraäthoxy-1.2-dibutylloxy-äthan, allerdings in nur geringer Ausbeute, isoliert werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

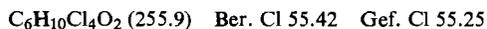
1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen: 75 g (0.5 Mol) *1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen* werden bei -15° bis 0° mit einem Chlor-Strom von 2 Blasen/Sek. chloriert, bis kein Chlor mehr aufgenommen wird. Das im Reaktionsgemisch vorhandene überschüss. Chlor wird durch Absaugen in der Kälte entfernt. Die Gewichtszunahme beträgt 30 g Chlor und entspricht 105 g (95% d. Th.) 1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan als Rohprodukt.

105 g (0.5 Mol) rohes *1.1.2-Trichlor-1.2-diäthoxy-äthan* läßt man bei 60–70° innerhalb 30 Min. unter kräftigem Rühren in eine Suspension von 200 g gepulv. Kaliumhydroxyd in 500 ccm Paraffinöl eintropfen. Die Temperatur darf dabei nicht über 70° steigen. Danach rührt man bei Zimmertemperatur 3 Stdn. kräftig und läßt anschließend das ausgefallene Kaliumhydroxyd/Kaliumchlorid-Gemisch absitzen. Das Paraffinöl wird vorsichtig abgossen und bei 10 Torr und bis 120° das *1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen* aus dem Paraffinöl abdestilliert. Nach Rektifikation des Rohprodukts über eine Drehbandkolonne werden 42 g (48% d. Th.) vom Sdp.₁₃ 72° erhalten; n_D^{25} 1.4499. Durch Auflösen des Niederschlages in Wasser und Aufarbeiten des auf dem Wasser schwimmenden Paraffinöls kann noch zusätzlich eine kleine Menge des Äthens isoliert werden.



1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane: 0.1 Mol *1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthen*, in 50 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden bei -5 bis -10° mit einem Chlor-Strom von 2 Blasen/Sek. bis zur deutlichen Gelbfärbung chloriert. Dann wird zur Entfernung des geringen Chlorüberschusses trockene Luft durch den Kolbeninhalt gesaugt, bis dieser farblos wird, und darauf das Lösungsmittel i. Wasserstrahlpumpenvak. abgezogen. Der Rückstand wird zunächst ohne Rücksicht auf den Sdp. destilliert und das Destillat anschließend mehrmals über eine kleine Einstichkolonne rektifiziert.

1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-diäthoxy-äthan: Sdp.₁₂ 100.5°; Schmp. 64.5°; Ausb. 74% d. Th.



⁶⁾ H. BAGANZ und J. PFLUG, Chem. Ber. **89**, 689 [1956].

⁷⁾ H. BAGANZ und W. TRIEBSCHE, Chem. Ber. **89**, 895 [1956].

1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dibutyloxy-äthan: Sdp._{0,2-0,3} 112–113°; n_D^{25} 1.4696; Ausb. 72.5% d. Th.

$C_{10}H_{18}Cl_4O_2$ (312.1) Ber. C 38.45 H 5.77 Cl 45.40 Gef. C 38.41 H 5.69 Cl 45.45

Die Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane sind in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln gut löslich.

Fluoftavin (II): a) Einer Aufschlammung von 24.7 g (0.23 Mol) *o*-Phenylendiamin in 250 ccm Äthanol läßt man 16 g (0.05 Mol) *1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dibutyloxy-äthan* aus einem Tropftrichter unter Rühren zutropfen und erhitzt die Mischung mehrere Stdn. auf 70°. Die Reaktionsmischung färbt sich tiefgelb, und ein gelber Kristallbrei scheidet sich aus. Aus Eisessig kristallisiert II in feinen gelben Nadeln vom Schmp. oberhalb 360° (Lit.⁵): oberhalb 360°; Ausb. 7 g (58% d. Th.). Im Gegensatz zum farblosen Bis-benzimidazol (Schmp. 259°) ist II nicht flüchtig. In viel heißem Eisessig löst es sich mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz.

$C_{14}H_{10}N_4$ (234.3) Ber. C 71.78 H 4.61 N 23.92 Gef. C 71.97 H 4.54 N 23.99

b) Die Lösung von 20 g (0.18 Mol) *o*-Phenylendiamin und 11.3 g (0.39 Mol) *Tetrachlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthan* in Äthanol wird unter dem Abzug auf einem Wasserbad auf 50° erwärmt. Zwischen 45 und 50° setzt eine heftige Reaktion unter Niederschlagsbildung ein. Gleichzeitig entweicht Äthylmercaptan. Der Niederschlag wird vom Alkohol abfiltriert und ein Teil aus Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung hatte den gleichen Schmp. und besitzt die gleichen Eigenschaften wie die nach a) bereitete.

Hexaalkoxy-äthane (Orthooxalsäure-hexaalkylester): 0.1 Mol *1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthan* wird zu einer Lösung von 0.4 Mol Natrium in ca. 500 ccm Alkohol gegeben und die Mischung im Rührautoklaven bei einem H₂-Druck von 85 at (Anfangsdruck 50 at) 7 Stdn. auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt und der Alkohol über eine gut wirkende Raschig-Kolonnen langsam abdestilliert. Der Rückstand wird 2 mal über eine kleine Kolonne rektifiziert. Im Falle des gemischten Orthoesters muß über eine Drehbandkolonne rektifiziert werden.

Hexaäthoxy-äthan: Sdp._{0,1} 63–63.5°; n_D^{25} 1.4094; Ausb. 76% d. Th.

$C_{14}H_{30}O_6$ (294.4) Ber. C 57.12 H 10.27 Gef. C 57.51 H 10.22

1.1.2.2-Tetraäthoxy-1.2-dibutyloxy-äthan: Sdp._{0,1} 101–103°; Sdp.₅ 130–131°; n_D^{25} 1.4185; Ausb. 57.5% d. Th.

$C_{18}H_{28}O_6$ (350.5) Ber. C 61.68 H 10.93 Gef. C 61.63 H 10.85

Hexabutyloxy-äthan: Sdp._{0,01-0,05} 151–152°; Sdp._{0,3} 167.5–170°; n_D^{25} 1.4333; Ausb. 62% d. Th.

$C_{26}H_{54}O_6$ (462.7) Ber. C 67.48 H 11.76 Gef. C 67.47 H 12.02