

kristallisieren aus Methanol/Diisopropyläther wurde das *Hydrochlorid von V* in farblosen Blöcken vom Schmp. 282° (Zers.) erhalten, die mit einem authent. Präparat vom gleichen Schmp.²⁶⁾ keine Depression ergaben.

Pseudoscopin (XI): In eine Lösung von 0.54 g (10 mMol) *Kaliumborhydrid*²⁷⁾ in 10 ccm Wasser wurden 1.17 g (5 mMol) *VIII* portionsweise eingetragen. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit festem Kaliumcarbonat gesättigt und erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Trocknen und Abdampfen des Chloroforms verbleibende halb feste Rückstand ergab nach dem Digerieren mit Äther 271 mg *XI* vom Schmp. 104–108°. Das zur Trockne gebrachte äther. Filtrat lieferte mit wäßr. Pikrinsäure noch 276 mg Pikrat von *XI* vom Schmp. 238–241°, womit die Gesamtausbeute 50% d. Th. betrug. *XI* kristallisiert aus Chloroform/Petroläther (Sdp. 40°) in langen durchsichtigen Nadeln, die an der Luft sofort verwittrern; Schmp. 122–123°²⁸⁾. Im IR-Spektrum eine Reihe gleicher oder ähnlicher Banden wie *III*, z. B. Oxiranbanden bei 11.50, 11.78 und 11.85 μ (*III*: 11.53, 11.79 und 11.98 μ).

$C_8H_{13}NO_2$ (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03 Gef. C 62.20 H 8.32 N 9.20

Pikrat: Aus Wasser lange gelbe Nadeln vom Schmp. 240–241° (Sintern ab 230°)²⁸⁾.

$C_8H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (384.3) Ber. C 43.75 H 4.20 N 14.58
Gef. C 43.78 H 4.55 N 14.79

²⁶⁾ Nach K. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1007 [1918], Schmp. 282–284° (Zers.).

²⁷⁾ Hersteller Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

²⁸⁾ Schmp. nach M. und M. POLONOVSKI¹⁸⁾: Base 125–126°, Pikrat 234°.

HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

Über 1.2-Dialkoxy-äthene, X¹⁾

Eine neue Synthese von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 28. Juli 1958)

Es wird ein einfaches, allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen aus polymerem Glyoxal, Alkohol und Thionylchlorid beschrieben.

1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane entstehen durch Umsetzung von Glyoxal-tetraalkylacetalen mit PCl_5 ^{2,3)} in recht guter Ausbeute; die Darstellung der Glyoxal-tetraalkylacetale mit niedrigeren Alkylresten verläuft aber über mehrere Stufen in schlechter Ausbeute. Die an sich praktisch quantitativ verlaufende Anlagerung von

¹⁾ IX. Mittel: H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und G. SCHNEIDER, Chem. Ber. **91**, 1751 [1958].

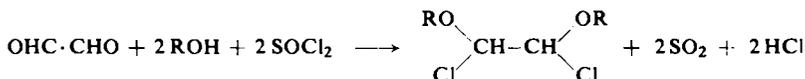
²⁾ H. BAGANZ und K. E. KRÜGER, Chem. Ber. **87**, 1622 [1954]; vgl. auch H. BAGANZ, Angew. Chem. **66**, 307 [1954].

³⁾ H. FIESELMANN und F. HÖRNDLER, Chem. Ber. **87**, 911 [1954].

Chlor bzw. Brom an 1.2-Dialkoxy-äthene⁴⁾ verbietet sich infolge der schweren Zugänglichkeit der 1.2-Dialkoxy-äthene. Eine direkte Chlorierung von 1.2-Dialkoxy-äthänen haben bereits R. K. SUMMERBELL und B. A. NELSON⁵⁾ versucht. Sie erhielten aber im Falle des 1.2-Dichlor-1.2-dimethoxy-äthans nur eine Ausbeute von 7.5%.

Auf der Suche nach einem geeigneten Verfahren zur direkten Darstellung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthänen setzten wir zunächst Sulfurylchlorid mit 1.2-Dialkoxy-äthänen um. Die Chlorierung des 1.2-Diäthoxy-äthans zu 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan gelang uns aber nur mit ca. 13-proz. Ausbeute. Daneben entstanden größere Mengen höhersiedender uneinheitlicher Produkte.

Angeregt durch ein Patent der CASSELLA FARBWERKE⁶⁾, nach dem α -Halogenäther durch Umsetzung von 2 Moll. Aldehyd, 2 Moll. Alkohol und 1 Mol. Thionylchlorid in einer Reaktionsstufe erhalten werden können, haben wir versucht, das Verfahren auch auf die Darstellung von Bis- α -halogenäthern zu übertragen. Beim Glyoxal wurde aber unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur eine 35-proz. Ausbeute an 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthänen erhalten. Wir fanden jedoch schließlich, daß nach Änderung der Reaktionsbedingungen sich nach der Gleichung:



die 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane ebenfalls in *einer* Reaktionsstufe in sehr guter Ausbeute und für weitere Umsetzungen genügender Reinheit darstellen lassen. Man kann so in einfacher Weise aus einer Lösung von polymerem Glyoxal, das man leicht durch Entwässern einer 40-proz. techn. Glyoxal-Lösung erhalten kann, in der berechneten Menge des betreffenden Alkohols unter Zusatz von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Thionylchlorid bei geeigneter Temperaturführung die Bis- α -halogenäther gewinnen.

Neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff entstehen in wechselnden geringen Mengen die entsprechenden Glyoxal-tetraalkylacetale und Dialkylsulfite.

Auf Grund ihrer leichten Zugänglichkeit eignen sich nunmehr die 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane ihrerseits gut zur Darstellung von Glyoxal-tetraalkylacetalen der niederen Alkohole wie im Falle des Glyoxal-tetraäthylacetals gezeigt werden konnte.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chlorierung von 1.2-Diäthoxy-äthan mit Sulfurylchlorid: 59 g (0.5 Mol) Glykoldiäthyl-äther wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 270 g (2 Mol) Sulfurylchlorid unter Rühren tropfenweise versetzt. Dabei trat Erwärmung auf 120° und Schwarzfärbung ein. Es wurde dann noch 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten und fraktioniert. Dabei konnten neben Sulfurylchlorid, Sdp. 69.5°, 18 g Glykoldiäthyläther¹⁾ (30.5 % des Einsatzes), Sdp. 118–121°, zurückgewonnen werden.²⁾ [Neben höhersiedenden uneinheitlichen Produkten wurden 12 g (12.7 % d. Th., bezogen auf das insgesamt eingesetzte Material) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-

⁴⁾ H. BAGANZ, W. HOHMANN und J. PFLUG, Chem. Ber. 86, 615 [1953]; S. M. McELVAIN und C. H. STAMMER, J. Amer. chem. Soc. 75, 2154 [1953].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 5444 [1955].

⁶⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 880285; C. 1954, 3330.

äthan, Sdp.₁₁ 78–81°, n_D^{25} 1.4420 (Lit.²): 1.4499), erhalten. Bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure wurde daraus auf Zusatz von 2.4-Dinitrophenylhydrazin Glyoxal-bis-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 315° (aus Nitrobenzol), erhalten.

1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan: In einem 6-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und Thermometer wurden 240 g (etwa 4 Mol) *polymeres Glyoxal* in 370 g (etwa 8 Mol) *Äthanol* unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 600 ccm Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Insgesamt 1000 g (600 ccm, etwa 8 Mol) *Thionylchlorid* wurden zunächst tropfenweise so zugegeben, daß die Innentemperatur durch Kühlung mit einem Eisbad +10° nicht überstieg. Nach Zusatz von etwa 160–200 ccm Thionylchlorid begann sich das Gemisch von selbst abzukühlen, und das Eisbad wurde durch ein Wasserbad ersetzt, mit dessen Hilfe die Reaktionstemperatur bei der weiteren Zugabe von Thionylchlorid auf etwa 30° gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde unter Rühren weitere 2 Stdn. auf 30° erwärmt. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde i. Vak. über eine Raschig-Kolonne abdestilliert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Entfernung der Kolonne wurde der Kolbenrückstand i. Vak. übergetrieben und das so erhaltene Destillat über eine Raschig-Kolonne fraktioniert. Neben wenig Vor- und Nachlauf wurden 558 g (74.8 % d. Th.) *1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan*, Sdp.₁₂ 79–82°, erhalten. Die Verbindung kristallisierte beim Aufbewahren im Eisschrank.

Aus dem Vorlauf und dem i. Vak. abdestillierten Tetrachlorkohlenstoff ließen sich 15 g *Diäthylsulfid*, Sdp. 158°, n_D^{25} 1.4119, n_D^{15} 1.4186 (Lit.⁷): Sdp. 158°, n_D^{15} 1.4198), isolieren.

1.2-Dichlor-1.2-di-n-butoxy-äthan konnte auf gleiche Weise aus 240 g (etwa 4 Mol) *Glyoxal* und 590 g (etwa 8 Mol) *n-Butanol* in 600 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 600 ccm *Thionylchlorid* gewonnen werden; Ausb. 568 g (68 % d. Th.). Sdp.₁₂ 125–135° (Lit.²): 130–132°. Daneben wurden 50 g *Glyoxal-tetra-n-butylacetal*, Sdp.₁₀ 160–170° (Lit.⁸): Sdp.₁₀ 162°, und 20 g *Di-n-butylsulfid*, Sdp.₁₂ 105–108°, n_D^{25} 1.435 (Lit.⁹): Sdp.₁₅ 108–111°, n_D^{15} 1.435), erhalten.

Glyoxal-tetraäthylacetal: Die Lösung von 20 g (0.87 Mol) Natrium in 500 ccm *Äthanol* wurde unter Rühren mit 80 g (0.43 Mol) *1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan* versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols über eine Raschig-Kolonne wurde der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, ausgeäthert, die Äther. Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausb. 49 g *Glyoxal-tetraäthylacetal* (56 % d. Th.), Sdp.₁₃ 84 bis 87°, $n_D^{21.5}$ 1.4058 (Lit.¹⁰): Sdp.₁₂ 83–84°, $n_D^{21.5}$ 1.4056).

⁷) L. CARIUS, J. prakt. Chem. [2] 2, 285 [1870].

⁸) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 7/1, S. 420 (Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954).

⁹) L. BERT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 1827 [1924].

¹⁰) H. FISCHER und C. TAUBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 853 [1926].