

HORST BAGANZ und ROLF MÜLLER

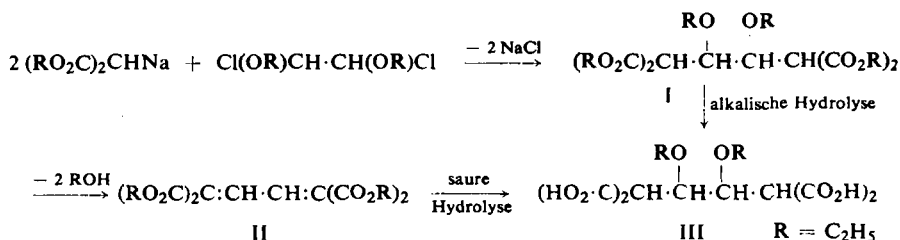
Di- α -halogenäther, IV¹⁾**Reaktionen von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit aktiven Methylenverbindungen**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

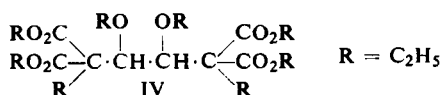
(Eingegangen am 31. Januar 1961)

Reaktionen von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Malonsäure-diäthylester, Äthylmalonsäure-diäthylester und Acetessigsäure-äthylester werden beschrieben.

Durch Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Äther wurden 2.3-Diäthoxy-n-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (I) und Butadien-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (II) erhalten.



Die überwiegende Bildung des Butadienderivates II bei dieser Reaktion beruht auf der erhöhten Beweglichkeit der zu den Estergruppen α -ständigen Wasserstoffatome und der damit im alkalischen Medium leicht erfolgenden Abspaltung von 2 Moll. Alkohol. Werden diese Wasserstoffatome durch einen Alkylrest substituiert, so entsteht, wie die Umsetzung mit Natrium-äthylmalonester zeigt, nur ein Reaktionsprodukt, nämlich 4.5-Diäthoxy-n-octan-tetracarbonsäure-(3.3.6.6)-tetraäthylester (IV).



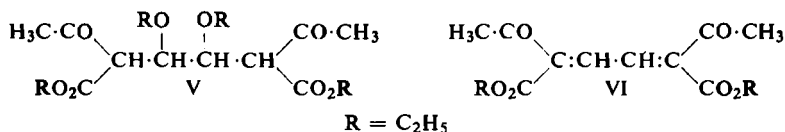
Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge kann I in die Säure III übergeführt werden.

Durch die Arbeit von E. BENARY und R. SCHINKOPF²⁾ ist bekannt, daß sich Alkohol in Gegenwart von Protonen an aliphatische, konjugierte Doppelbindungen anlagert. Entsprechend entsteht bei der sauren Hydrolyse von II, durch Anlagerung des intermediär gebildeten Alkohols, III. In gleicher Weise wurde die Reaktion mit Natrium-acetessigester durchgeführt. Hierbei wurde 2.3-Diäthoxy-1.4-diacetyl-butan-dicarbon-

¹⁾ III. Mittell.: H. BAGANZ und E. BUSSE, Chem. Ber. 93, 978 [1960].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 354 [1923].

säure-(1.4)-diäthylester (V) als Hauptprodukt erhalten. Als Rückstand verblieb ein verhältnismäßig großer Anteil an Harz. Das Butadienderivat VI konnte nicht isoliert werden. Nach Aussage des IR-Spektrums liegt die Verbindung V im Gleichgewicht mit der Enolform vor. Das IR-Spektrum gleicht im CO-Bereich dem des Acetessigesters.



Damit konnte auch die Bildung eines *O*-Substitutionsproduktes, wie sie bei der Umsetzung von Natrium-acetessigestern mit α -Halogenäthern³⁾ beobachtet wird, ausgeschlossen werden.

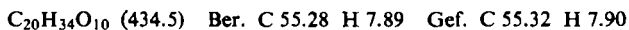
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN-CHARLOTTENBURG sei an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktionen von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan

a) mit Natrium-malonsäure-diäthylester: In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wurden 12.5 g (0.5 Mol) fein gepulvertes Natrium in 500 ccm absol. Äther unter Rühren mit 80 g (0.5 Mol) frisch dest. Malonsäure-diäthylester versetzt. Man kochte noch 2 Stdn. unter Rückfluß, bis alles Natrium aufgelöst war, ließ sodann 47 g (0.25 Mol) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan unter Rühren zutropfen und kochte das Reaktionsgemisch 8 Stdn. unter Rückfluß. Unter Braunfärbung verschwand der Brei von Natrium-malonsäure-diäthylester, während sich NaCl ausschied. Nach beendeter Reaktion wurde mit 300 ccm Wasser gut durchgeschüttelt, die äther. Phase im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßr. Phase 3 mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Auszüge wurden getrocknet und der Äther abdestilliert. Anschließend wurde i. Vak. der nicht umgesetzte Malonester zurückgewonnen (15 g = 18%). Die folgende Destillation an der Ölpumpe ergab 2 Fraktionen: a) Sdp.₁ 155°, n_D^{25} 1.4348; b) Sdp.₁ 190°, n_D^{25} 1.4591.

Frakt. a) wurde nochmals über eine Einstichkolonne (Rücklaufverhältnis 1:15) rektifiziert. Ausb. 23% d. Th. 2.3-Diäthoxy-*n*-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (I). Sdp._{0.15} 110°; n_D^{25} 1.4371; d_4^{25} 1.0101.



Alkalische Hydrolyse: 2.2 g I wurden mit methanol. KOH (hergestellt aus 2.5 g KOH und 50 ccm Methanol) 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach Ende der Verseifung wurde mit HCl deutlich angesäuert. 2.3-Diäthoxy-*n*-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4) (III) fiel in kleinen Nadeln aus. Schmp. 131° (aus Äthylacetat/Äthanol) (Lit.²⁾: Schmp. 132°).

Frakt. b) wurde beim Abkühlen kristallin. Der Butadien-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (II) wurde nochmals destilliert. Sdp._{0.2} 170°; Schmp. 56° (aus Äthanol) (Lit.²⁾: Schmp. 56°). Ausb. 44% d. Th.

³⁾ J. L. SIMONSEN und R. STOREY, J. chem. Soc. [London] **95**, 2106 [1909].

Saure Hydrolyse: 3.42 g II wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen der überschüss. Salzsäure und des Wassers i. Vak. verblieb ein gelblicher Rückstand, der nach längerem Aufbewahren im Eisschrank mit Chloroform kristallisierte: 2,3-Diäthoxy-*n*-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4) (III). Schmp. 132° (aus Äthylacetat/Äthanol).

b) mit Natrium-äthylmalonsäure-diäthylester: 12.5 g (0.5 Mol) gepulvertes Natrium setzte man, wie unter a) angegeben, in 500 ccm absol. Äther mit 94 g (0.5 Mol) Äthylmalonsäure-diäthylester um und ließ anschließend unter Rühren 47 g (0.25 Mol) 1,2-Diäthoxy-1,2-dichlor-äthan zutropfen. Der Brei des Natriumäthylmalonesters verschwand, während sich unter Gelbfärbung NaCl ausschied. Dann wurde noch 8 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht. Nach Abtrennung des NaCl wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 0.4 Torr/130° rasch überdestilliert. Durch Rektifikation über eine Einstichkolonne (Rücklaufverhältnis 1:20) wurden schließlich 49% d. Th. 4,5-Diäthoxy-*n*-octan-tetracarbonsäure-(3.3.6.6)-tetraäthylester (IV) erhalten. Sdp._{0.2} 115°; n_D^{25} 1.4410.

$C_{24}H_{42}O_{10}$ (490.6) Ber. C 58.76 H 8.68 Gef. C 58.96 H 8.97

c) mit Natrium-acetessigsäure-äthylester: 12.5 g (0.5 Mol) gepulvertes Natrium setzte man, wie unter a) angegeben, in 500 ccm absol. Äther mit 70 g (0.5 Mol) frisch dest. Acetessigsäure-äthylester um und ließ dem dicken Brei von Natrium-acetessigeste unter kräftigem Rühren 47 g (0.25 Mol) 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan zutropfen. Das Ganze wurde dann weitere 8 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht, wobei unter Gelbfärbung der dicke Brei des Natrium-acetessigesters verschwand und NaCl ausfiel. Nach Aufarbeitung, wie unter a) angegeben, wurden bei der Vakuumdestillation 52% d. Th. 2,3-Diäthoxy-1,4-diacetyl-*n*-butan-dicarbonsäure-(1,4)-diäthylester (V) erhalten. Sdp._{0.2} 114°; n_D^{25} 1.4491.

$C_{18}H_{30}O_8$ (374.4) Ber. C 57.74 H 8.08 Gef. C 57.85 H 8.24

HORST BAGANZ und ROLAND WILLE

Über *N,N'*-Äthylen-bis-glycin-Derivate

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 3. Februar 1961)

Ausgehend vom Äthylendiamin wird nach einer modifizierten Streckerschen Synthese *N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-nitrobenzolsulfonyl-glycin] (III) dargestellt. Aus III werden das entspr. Bis-diäthylamid (IV) und nach der Phosphorazo-Methode das Bis-[isonicotinoyl-hydrazid] (VI) erhalten.

In einer früheren Arbeit¹⁾ mißlang der Versuch, *N,N'*-Äthylen-bis-[*p*-nitrobenzolsulfonyl-glycin] (III) in reiner Form zu synthetisieren. Nunmehr ist die Darstellung nach einer modifizierten Streckerschen Synthese gelungen. Die Methode ist schon von N. SCHLESINGER²⁾ und später von H. ZAHN³⁾ auf Diamine übertragen worden.

1) H. BAGANZ und H. PEISSKER, Chem. Ber. **90**, 2944 [1957].

2) N. SCHLESINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1135 [1911]; **45**, 1486 [1912]; **47**, 2406 [1914]; **58**, 1877 [1925].

3) H. ZAHN und H. WILHELM, Liebigs Ann. Chem. **579**, 1 [1953].