

Hans-Dieter Scharf, Wolfgang Pinske, Max-Heinz Feilen und Willy Droste

Darstellung und Eigenschaften von Dichlorvinylencarbonat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

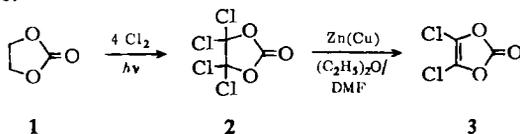
(Eingegangen am 28. Juli 1971)

Dichlorvinylencarbonat (DCVC) (3) ist ein neuartiges Derivat der Glyoxylsäure, deren Derivate durch Solvolyse daraus leicht zugänglich sind. Die Darstellung dieser Verbindung sowie einige ihrer Grundzustandseigenschaften werden beschrieben.

Preparation and Properties of Dichlorovinylene Carbonate

Dichlorovinylene carbonate (DCVC) is a novel derivative of glyoxylic acid. Its derivatives are readily accessible from DCVC by solvolysis. The preparation of the compound as well as some of its ground state properties are described.

Ausgehend von dem leicht zugänglichen Äthylencarbonat (1) gelang uns die Darstellung des Dichlorvinylencarbonats (DCVC) (3), wie wir in einer Kurzmitteilung berichteten¹⁾. Auf der Grundlage der von *Ellingboe* und *Melby*²⁾ gegebenen Vorschrift zur Chlorierung von 1 wurde das Tetrachloräthylencarbonat (2) hergestellt, das anschließend durch Behandlung mit verkupfertem Zinkpulver oder Zinkspänen in Äther unter Zusatz katalytischer Mengen Dimethylformamid in DCVC (3) (85%) übergeführt wurde.



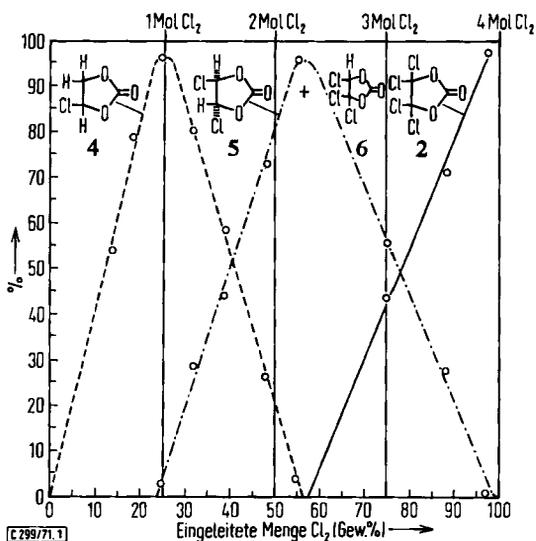
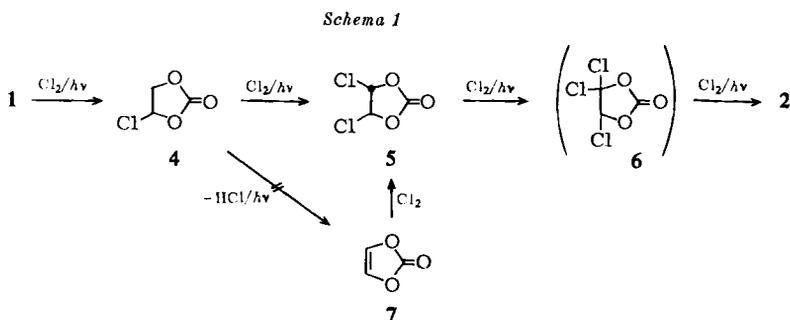
A. Photochemische Chlorierung des Äthylencarbonats

Der Verlauf der Photochlorierung von Äthylencarbonat (1) war bisher noch nicht im einzelnen untersucht:

Der quantitative Verlauf der Reaktion unter den von uns gewählten Bedingungen ist in Abbild. 1 durch die Abhängigkeit der prozentualen Zusammensetzung der intermediär nachweisbaren Verbindungen 1, 2, 4 und 5 von der aufgenommenen Chlormenge dargestellt.

¹⁾ H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 215 (1968).

²⁾ E. J. du Pont de Nemours & Co. (Erf. E. K. Ellingboe und L. R. Melby), *Amer. Pat.* 2816287 (10. 12. 1957), *C. A.* **52**, 12899 g (1958).



Abbild. 1. Verlauf der Photochlorierung von 600 ccm einer 1,67 m Lösung von Äthylencarbonat (1) in Tetrachlorkohlenstoff

Die Reaktion besteht aus einer Kette von Konsektivreaktionen, in der das Mono- bzw. Dichloräthylencarbonat, nach entsprechendem Abbruch der Reaktion, destillativ aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann. Die Reaktion ist durch folgende Besonderheiten charakterisiert:

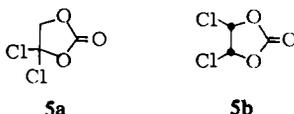
1. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird, wenigstens in den ersten beiden Stufen, durch die Menge der in das Reaktionsgefäß eintretenden Lichtquanten gesteuert. Es handelt sich also um Reaktionen Nullter Ordnung bezüglich Chlor und 1.

2. Das Trichloräthylencarbonat (6) ist gaschromatographisch von dem Dichlorderivat 5 schwer zu trennen. Daß es gebildet wird, wenn auch mit kleiner Stationärkonzentration, ergibt sich aus der Verschiebung des Maximums der Konzentrationskurve von 5 gegenüber der theoretischen Menge von 2 Mol Chlor. Die Weiterchlorierung von 6 zu 2 ist offenbar sehr schnell.

3. Überraschenderweise wird in der Reaktion ein einheitliches Dichloräthylen-carbonat gebildet.

Die stereoselektive Bildung nur eines Isomeren bei radikalischen Chlorierungen der vorliegenden Art ist nicht zu erwarten.

Aufgrund der folgenden experimentellen Befunde nehmen wir an, daß von den drei möglichen Isomeren **5**, **5a**, **5b** das *vic-trans*-Dichloräthylencarbonat (**5**) gebildet wird.



1. Die E_2 -Eliminierung von HCl mit Triäthylamin läuft über einen weiten Temperaturbereich praktisch nicht ab. **5** wird unverändert wiedergewonnen.

2. Die ionische Addition von Chlor an Vinylencarbonat (**7**)³⁾ ergibt ein identisches Produkt, wobei erfahrungsgemäß *trans*-Addition vorausgesetzt werden kann⁴⁾.

Nach *Newmann* und *Addor*³⁾ soll dabei ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Dichloräthylen-carbonat entstehen, ohne daß die Autoren dafür ein eindeutiges Nachweisverfahren angeben.

3. Mit spektroskopischen Methoden läßt sich das *gem.* Dichlorderivat **5a** eindeutig ausschließen, da die in diesem Falle zu erwartende symmetrische und asymmetrische CH_2 - und CCl_2 -Valenzschwingung im IR-Spektrum der Substanz fehlen.

Das Singulett im 1H -NMR-Spektrum der Substanz bei $\tau = 3.60$ ($CDCl_3$) läßt sich ohne Kenntnis der beiden anderen noch unbekanntenen Isomeren allein aufgrund der chemischen Verschiebung nicht zuordnen.

Eine Alternativerklärung für das ausschließliche Auftreten des *trans*-Dichlorderivats **5** wäre die intermediäre Bildung von Vinylencarbonat (**7**) aus **4** durch Abspaltung von HCl unter den angewandten Bedingungen und nachfolgende Anlagerung von Chlor zu **5**; die stationäre Konzentration des nicht aufgefundenen **7** könnte unter der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegen. Wir konnten jedoch feststellen, daß **4** unter den Reaktionsbedingungen (in Abwesenheit von Chlor) kein HCl abspaltet.

Eine weitere Alternative wäre die protonenkatalysierte Epimerisierung von etwa gebildetem **5b** zum *trans*-Produkt **5**. Um diese Möglichkeit auszuschalten, wurde versucht, nach der Methode von *Berg* und *Wallis*⁵⁾ mit Hilfe von Jodbenzoldichlorid, $C_6H_5J^{\oplus}Cl(Cl^{\ominus})$ ⁶⁾, unter Feuchtigkeitsausschluß Chlor *cis*-stereospezifisch an Vinylencarbonat zu addieren. Auch bei diesem Verfahren wurde ein Dichlorderivat erhalten, das gaschromatographisch und spektroskopisch mit dem aus der Chlorierung von Äthylencarbonat erhaltenen **5** identisch war.

Entweder ist die Geschwindigkeit der Epimerisierung des *cis*-Adduktes — wofür es gaschromatographisch keinen Anhaltspunkt gibt — unter den Reaktionsbedingungen sehr schnell, oder die verwendete Methode der *cis*-Addition⁵⁾ versagt im vorliegenden Falle⁷⁾.

Um zu dem bisher unbekanntenen Monochlorvinylencarbonat (**8**) zu gelangen, wurde die Abspaltung von HCl aus **5** mit wasserfreiem $FeCl_3$ versucht. Dabei wurde

³⁾ *M. S. Newmann* und *R. W. Addor*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3789 (1955).

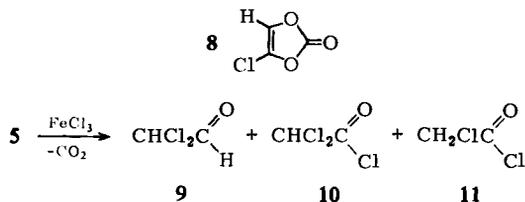
⁴⁾ *I. Roberts* und *G. E. Kimball*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 947 (1937).

⁵⁾ *C. J. Berg* und *E. S. Wallis*, *J. biol. Chemistry* **162**, 683 (1946).

⁶⁾ *C. Willgerodt*, *J. prakt. Chem.* **33**, 155 (1886).

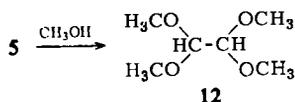
⁷⁾ *J. R. Campbell*, *J. K. N. Jones* und *S. Wolfe*, *Canad. J. chem.* **44**, 2339 (1966).

jedoch ein Gemisch von Dichloracetaldehyd (**9**), Dichloracetylchlorid (**10**) und Chloracetylchlorid (**11**) erhalten. Das gesuchte **8** war nicht nachzuweisen.



Vermutlich entstehen **9** und **10** durch 1.2-Chlorverschiebung aus dem zu erwartenden 2.3-Dichlor-äthylenoxid in Analogie zu den Beobachtungen am (+)-(1*R*, 3*R*)-2-Chlor-norboren-exo-epoxid⁸⁾.

Durch Methanolyse von **5** läßt sich leicht das Glyoxal-bis-dimethylacetal (**12**) präparativ gewinnen:



B. Abspaltung von Chlor aus **2** mit Zink

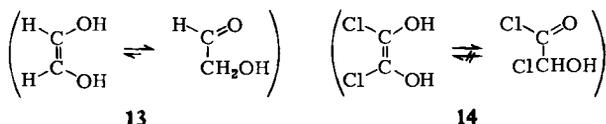
Für das optimale Gelingen der zweiten Stufe ist die Qualität des Zinks von ausschlaggebender Bedeutung. Es empfiehlt sich, Zinkpulver unmittelbar vor der Verwendung nach der Methode von *LeGoff*⁹⁾ zu verkupfern. Frisch gedrehte Zinkspäne (Reinheit >99,9%) sind ohne Vorbehandlung zu verwenden.

Dimethylformamid (DMF) beschleunigt die Reaktion erheblich. Offenbar beruht seine Wirkung auf der Solvataion intermediärer zinkorganischer Verbindungen, denn auch nach der Reaktion befindet sich das Zinkchlorid zusammen mit dem DCVC vollständig in der Äther-Phase. Bei der Verwendung zu großer Mengen DMF und zu langer Reaktionszeiten enthält das gewonnene DCVC neben geringen Mengen Oxalylchlorid bis 10% Monochlorvinylencarbonat (**8**), das sich destillativ sehr schwer von DCVC trennen läßt.

Die Reinigung des DCVC gelingt durch Ausfrieren. Aus angereicherten Mutterlaugen ließ sich das bisher unbekannte **8** in geringen Mengen isolieren und durch sein Massenspektrum charakterisieren. Inzwischen gelang uns die Synthese von **8** auf anderem Wege*).

C. Solvolyse von DCVC (**3**)

Während Vinylencarbonat (**7**) das cyclische Carbonat des Reduktions Glykolaldehyd (**13**) darstellt, ist DCVC formal als das cyclische Carbonat eines Endiols

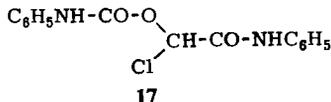
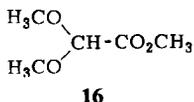
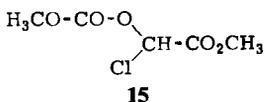


*¹⁾ Dissertation: *W. Pinsky*, 1972.

⁸⁾ *R. N. McDonald* und *R. N. Steppel*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5664 (1970).

⁹⁾ *E. LeGoff*, *J. org. Chemistry* **29**, 2049 (1964).

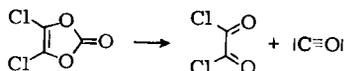
aufzufassen, das aus dem hypothetischen 2-Chlor-2-hydroxy-acetylchlorid (**14**), eines potentiellen Glyoxylsäure-Derivats, gebildet werden könnte. Im Vergleich zu **7** ist also die Oxydationsstufe der C-Atome in **3** jeweils um eine Einheit höher. Bei der Methanolyse von **3** lassen sich tatsächlich Derivate der Glyoxylsäure präparativ gewinnen.



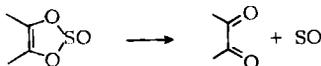
Kurzzeitige Einwirkung von Methanol ergibt den *O*-Methoxycarbonyl-chlorglykolsäure-methylester (**15**), der bei längerer Reaktionsdauer dann in das Dimethylacetal **16** des Glyoxylsäure-methylesters übergeht. Analoges Verhalten zeigt DCVC bei der Aminolyse mit Anilin, wobei sich zu 85% Phenylcarbamoyloxy-chloracetanilid (**17**) bildet.

D. Cheletrope Spaltung von DCVC (**3**)

Bei mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluß wird DCVC langsam zu Kohlenmonoxid und Oxalylchlorid gespalten, das abdestilliert werden kann.



Diese Reaktion erinnert an die Spaltung von Vinylensulfiten in SO und α -Diketone, die von *Fieser* und *Okumura*¹⁰⁾ als Zwischenstufe bei der Oxydation von Benzoin mit SOCl_2 zu Benzol und SO vermutet und von *De Groot* und Mitarbb.^{11,12)} bei einem alicyclischen α -Hydroxy-keton isoliert werden konnten. In letzterem Fall spaltet dieses Produkt erst oberhalb von 200° in SO und das entsprechende Diketon.



Wegen der Beteiligung der Sauerstoffatome im entstehenden „Dien“ ist in den obigen Fällen ein konzertierter Verlauf der Reaktionen nicht aus der Stereoselektivität zu schließen, wie das u. a. bei den klassischen chelotropen Spaltungen der Δ^3 -Cyclopentenone¹³⁾ und Sulfolene¹⁴⁾ nachgewiesen worden ist.

Theoretisch läßt sich zeigen^{*)}, daß der cheletrope Spaltungsprozeß ungesättigter Fünfringcarbonate entlang einer Reaktionskoordinate mit strenger C_{2v} -Symmetrie (linearer Abgang von CO) eine für den Grundzustand symmetrieverbotene Reaktion ist. Sie unterscheidet sich wegen der höheren Symmetrie der Carbonate entlang der RK von den bisher untersuchten Beispielen^{13,14,15,16)}.

*) *H.-D. Scharf* und *J. Fleischhauer*, Publikation in Vorbereitung.

10) *L. F. Fieser* und *Y. Okumura*, *J. org. Chemistry* **27**, 2247 (1962).

11) *Ae. De Groot*, *J. A. Boerma* und *H. Wynberg*, *Chem. Commun.* **1968**, 347.

12) *Ae. De Groot*, *J. A. Boerma*, *J. De Valk* und *H. Wynberg*, *J. org. Chemistry* **33**, 4025 (1968).

13) *J. E. Baldwin*, *Canad. J. Chem.* **44**, 2051 (1966).

14) *J. Saltiel* und *L. Metts*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2232 (1967).

15) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, S. 156, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.

16) *Sidney I. Miller*, *Advances in physical organic Chemistry*, Bd. 6, S. 185 (dort: 23 of), Academic Press, London und New York 1968.

Längere Zeit in Glasgefäßen bei Raumtemperatur aufbewahrtes DCVC enthält zunehmende Mengen Oxalylchlorid. Derartige Präparate verlieren ihre Kristallisationsfähigkeit und ergeben mit NaJ/Aceton Jodausscheidung, was völlig reines DCVC bei Raumtemperatur nicht tut. Es empfiehlt sich deshalb, bei Reaktionen stets frisch destilliertes DCVC zu verwenden.

In Gegenwart von Triphenylphosphin oder Trimethylphosphit erfolgt die Spaltung von DCVC unter CO-Entwicklung bei Raumtemperatur spontan. Dabei werden im Durchschnitt 2.2–2.4 statt der zu erwartenden 3.0 Mol CO, bezogen auf das eingesetzte DCVC, gebildet. Die Hydrolyse des in seiner Struktur noch nicht geklärten Reaktionsproduktes ergibt Triphenylphosphinoxid bzw. Phosphorsäure-trimethylester. Obwohl Oxalylchlorid mit Triphenylphosphin die gleichen Produkte quantitativ liefert¹⁷⁾, erlauben die obigen Befunde noch keine eindeutige Aussage über das intermediäre Auftreten von Oxalylchlorid. Weder Vinylencarbonat noch sein Dimethylderivat¹⁸⁾ geben diese Reaktion, auch nicht bei erhöhter Temperatur; während Monobromvinylencarbonat¹⁹⁾ wieder CO entwickelt, wenn auch in verminderter Ausbeute.

Über diese Spaltungsreaktion, die übrigens von tert. Aminen nicht ausgelöst wird, soll demnächst gesondert berichtet werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den *Farbenfabriken Bayer AG* und den *Chemischen Werken Hüls* danken wir für die freundliche Überlassung von Chlor und Äthylencarbonat.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) (3)

1.1 *Tetrachloräthylencarbonat* (2): In der in Abbild. 2 dargestellten Apparatur werden 352 g (4 Mol) *Äthylencarbonat* (1) in 800 ccm trockenem CCl₄ auf ca. 70° erwärmt. Nach Einschalten der Quecksilber-Hochdrucklampe wird ein trockener Chlor-Strom durch die Lösung geschickt. Die Reaktion ist angesprungen, wenn im Reaktionsgefäß die grüne Farbe des Chlors sofort verschwindet, und die Reaktionsmischung ohne äußere Beheizung unter Rückfluß siedet.

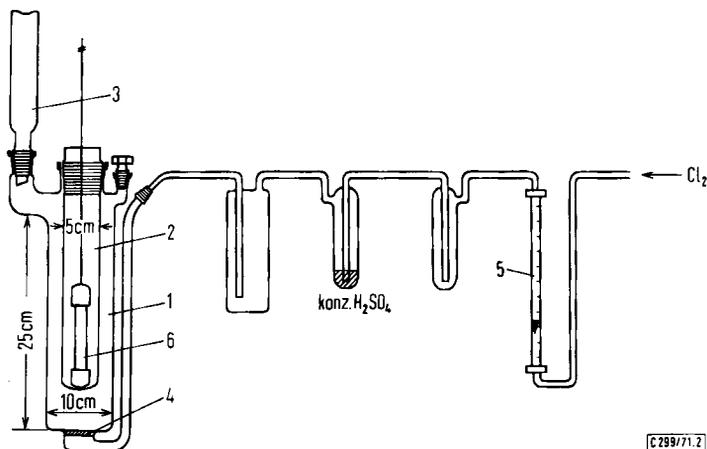
Nach ca. 6 Stdn. wird die Reaktionslösung homogen; für den angegebenen Ansatz beträgt die Reaktionszeit ca. 20 Stdn. Durch Regulierung des Chlor-Stroms ist die Reaktion gut unter Kontrolle zu halten. Im allgemeinen ist die Chlorierung von 1 vollständig, wenn das Chlor im Rückflußkühler zu erkennen ist. Nach Abdestillieren des CCl₄ i. Wasserstrahlvak. wird der Rückstand destilliert. Sdp.₃₅ 78–80°, Sdp.₇₆₀ 155°, n_D^{20} 1.4698, Ausb. 733 g (82%).

Die Reinheit des Produktes kann gaschromatographisch festgestellt werden. Die physikalischen Eigenschaften von 2 stimmen mit den nach l. c.²⁾ angegebenen überein.

¹⁷⁾ K. A. Petrov, N. K. Bliznyk und V. E. Burygin, J. allg. Chem. **29**, 1486 (1959), C. A. **54**, 8606a (1960); A. N. Pudovik und R. N. Platonova, ebenda **29**, 507 (1959), C. A. **54**, 254f (1960).

¹⁸⁾ Dr. M. Fischler, Farbenfabriken Bayer AG, Werk Uerdingen-Krefeld, danken wir für die Überlassung einer Probe der Substanz.

¹⁹⁾ H.-D. Scharf, W.-D. Busse und W. Pinske, Chem. Ber. **103**, 3949 (1970).



Abbild. 2. Apparatur zur Chlorierung von Äthylencarbonat

- 1 Reaktionsgefäß (freies Volumen ca. 950 cm³),
- 2 einfacher Lampentauchschacht (Pyrex-Glas), NS 42,
- 3 Rückflußkühler,
- 4 Fritte,
- 5 Rotameter zur Chlordosierung,
- 6 Quecksilberhochdrucklampe Q 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau)

Gaschromatographische Bedingungen: Säule: 6 ft. SE 30, Silicongummi oder Apiezon L, 6 ft. Säulentemperatur: 120°, Trägergas: H₂.

1.2 *DCVC* (3): In einem 2-*l*-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Rührer (Rührmotor mit Schaltgetriebe), werden 360 g *Tetrachloräthylencarbonat* (2) in 800 ccm trockenem Äther und 2–5 ccm DMF vorgelegt. Man heizt das Ölbad auf ca. 50° und gibt langsam unter kräftigem Rühren portionsweise 280 g verkupfertes *Zinkpulver* oder frisch gedrehte *Zinkspäne* (gegebenenfalls unter Zusatz von geringen Mengen wasserfreiem CuCl) hinzu. Normalerweise springt die Reaktion sofort an, so daß die Heizquelle entfernt werden kann. Die Reaktionswärme reicht aus, um einen kräftigen Rückfluß zu bewirken. Gelegentlich, vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Qualität des Metallpaares, springt die Reaktion nur langsam an, um nach ca. 10 Min. dann heftig zu werden; nach Zugabe der gesamten Zinkmenge wird noch 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

Nach Beendigung der Reaktion soll die Lösung keine größeren Mengen 2 mehr enthalten (Prüfung durch Gaschromatographie). Andernfalls wird die Reaktionslösung nach Zugabe von weiterem aktiviertem Zink noch einige Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird über ein Faltenfilter abfiltriert und das Zink zweimal mit je 500 ccm trockenem Äther gewaschen. Die vereinigten Äther-Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, der Äther wird abdestilliert und das Produkt i. Wasserstrahlvak. aus dem Rückstand herausdestilliert.

3 ist eine zu Tränen reizende Flüssigkeit, die im Kühlschrank kristallin erstarrt. Sdp.₁₀ 39–40°, Sdp.₇₆₀ 147°, Schmp. 19.5°, n_D^{20} 1.4602, Ausb. 210 g (85%).

C₃Cl₂O₃ (154.9) Ber. C 23.25 Cl 45.77

Gef. C 23.3 Cl 45.8 Mol.-Gew. 154 (für Cl *m/e* = 35)⁹⁾

1.3 *Darstellung von aktiviertem Zinkpulver*: Das Zn(Cu)-Paar wurde im wesentlichen nach *LeGoff*⁹⁾ dargestellt. Da das Gelingen sehr wesentlich vom Metallpaar abhängt, wird hier die von uns mehrfach mit Erfolg verwendete Methode angegeben.

250–300 ccm Eisessig werden in einem Rundkolben (1 l) mit Rührer auf 50–60° erwärmt; hierin werden 10 g *Kupferacetat-monohydrat* unter schnellem Rühren gelöst. Dann werden schnell und auf einmal unter kräftigem Rühren 170 g *Zn-Staub* in die heiße Lösung eingetragen. Nach ca. 1 Min. wird die Lösung im Eisbad abgekühlt und anschließend abfiltriert. Das aktivierte *Zink* wird noch einmal mit ca. 250 ccm Eisessig und anschließend mit je ca. 500 ccm trockenem Äther gewaschen. Dann wird durch Soxhlet-Extraktion mit trockenem Äther die Essigsäure vollständig aus dem Metallpaar entfernt. Das aktivierte *Zink* sollte innerhalb weniger Tage verwendet werden, da es offensichtlich an Reaktivität verliert. Außerdem ist das Abnutzen des Metallpaares wegen seiner pyrophoren Eigenschaften unbedingt zu vermeiden. Besonders dann, wenn das *Zink-Kupfer-Paar* noch Essigsäure in Verbindung mit Äther enthält, ist es gegen Sauerstoff sehr empfindlich.

2. *Quantitative Verfolgung der Chlorierung von Äthylencarbonat (1)* (Abbild. 1): In der in Abbild. 2 dargestellten Apparatur wurden 88,06 g (1 Mol) *Äthylencarbonat* in 600 ccm absol. CCl_4 unter den bei 1.1 (S. 559) angegebenen Bedingungen chloriert. Die eingeleitete *Chlor-Menge* wurde mit Hilfe eines geeichten Rotameters (Eichung: 1 Nl/Stde. = 3,22 g Cl_2 bei 20°) und durch zusätzliche Wägung der Chlorbombe verfolgt. Die laufend entnommenen Proben von 1 ccm der Reaktionsmischung wurden vor der gaschromatographischen Untersuchung zur Entfernung störender Spuren Chlorwasserstoffs mit einigen Stäbchen Molekularsieb 3 Å (LAB) der Firma Merck behandelt.

2.1 *Auswertung*: Es wurden stets die gleichen Mengen der verschiedenen Proben einer Versuchsreihe in den Gaschromatographen eingespritzt. Quantitative Auswertung:

Die Peakflächen wurden durch Umzeichnen in geometrisch einfache Flächen ermittelt; die Flächenwerte der einzelnen Chlorierungsprodukte wurden summiert, die Summe auf 100 bezogen und nun der Einzelwert ohne Verwendung von stoffspezifischen Korrekturfaktoren in Gewichtsprozent angegeben; dies ist nach *Kaiser*²⁰⁾ für die Analyse sehr ähnlicher Stoffe bei Verwendung einer Wärmeleitzone und leichten Trägergasen mit einem Fehler von ca. 5% behaftet.

Nach dieser Methode wurden unter den folgenden Bedingungen reproduzierbare Ergebnisse, wie sie in Abbild. 1 als Mittelwerte dargestellt sind, erhalten.

Gaschromatographische Bedingungen: Gerät: F & M 720, Detektor: Wärmeleitfähigkeitszelle, Detektortemperatur: 260°, Säule: 6 ft – 10% Apiezon L ON, 60–80 W, LOW, Säulentemperatur: 135°, Trägergas: $\text{H}_2/3.5$ kp/cm², Papiervorschub: 11 mm/Min., Einspritzblock-Temp.: 230°, eingespritzte Menge: 5 μl .

3. *Bestrahlung von Monochloräthylencarbonat (4)*: 26 g (0,2 Mol) **4** wurden in 100 ccm absol. CCl_4 in der Siedehitze 20 Stdn. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe Q 81 bestrahlt. Eine Abspaltung von HCl unter Ausbildung von Vinylencarbonat (**7**) erfolgte eindeutig nicht, da das eingesetzte **4** bei der Aufarbeitung quantitativ wieder anfiel.

4. *Isolierung von Monochlorvinylencarbonat (8)*: In der bei der Reinigung von DCVC (**3**) durch Ausfrieren überstehenden, d.h. nicht auskristallisierten Lösung ist **8** zusammen mit Oxalylchlorid angereichert. Es konnte hieraus durch mehrfache fraktionierte Destillation in kleinen Mengen isoliert werden. Die hierbei auftretenden Ausbeuteverluste waren so groß, daß die Menge von **8**, die bei der DCVC (**3**)-Darstellung anfällt, nur gaschromatographisch ermittelt werden konnte. Sie schwankt zwischen 5 und 10%. **8** ist eine farblose, leicht flüchtige und zu Tränen reizende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sdp.₇₆₀ 156–157° (nicht korrigiert), Mol.-Gew. 120 (für $\text{Cl m/e} = 35^9$).

²⁰⁾ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. IV, S. 99, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.

5. *Glyoxal-bis-dimethylacetal* (**12**): Die Lösung von 21 g (0.14 Mol) durch Destillation aus dem Chlorierungsgemisch präparativ gewonnenem *1.2-Dichlor-äthylencarbonat* (**5**) in 34 g absol. *Methanol* erwärmt sich zum Sieden. Nach Abklingen der Reaktion fügt man weitere 16 g absol. *Methanol* hinzu, kocht 2 Stdn. unter Rückfluß und versetzt nach dem Abkühlen mit 200 ccm Äther. Nun gibt man portionsweise 15 g NaOH in 100 ccm Wasser hinzu, trennt die äther. Phase ab, äthert die wäßr. Phase mehrmals aus, trocknet die vereinigten Ätherphasen und zieht das Lösungsmittel ab. Durch Fraktionierung des Rückstandes erhält man das Acetal, das mit einem authentischen Produkt identisch ist. Sdp.₁₁ 53–54°, Ausb. 10.4 g (52%).

$C_6H_{14}O_4$ (150.2) Ber. C 47.98 H 9.40 Gef. C 47.9 H 9.37

6. *Dichloracetaldehyd* (**9**) neben *Dichlor- und Chloracetylchlorid* (**10** und **11**): 450 g *1.2-Dichlor-äthylencarbonat* (**5**) und 1.5 g wasserfreies $FeCl_3$ werden unter N_2 auf 150° erwärmt. Neben CO_2 und HCl geht anfangs ein Gemisch von Dichlor- und Chloracetylchlorid im Verhältnis 1 : 2 über. Bei langsamer Steigerung der Temp. auf 200° findet man als Destillat nur noch Dichloracetaldehyd, während die beiden Säurechloride nicht mehr nachweisbar sind. Nach ungefähr 8 Stdn. ist die Reaktion beendet. Der größte Teil des Dichloräthylencarbonats hat sich zu einem braunen polymeren Material umgewandelt. Die beiden Säurechloride wurden gaschromatographisch isoliert und durch ihre IR-Spektren durch Vergleich mit authent. Proben identifiziert, da sie sich nicht destillativ trennen ließen. Dichloracetaldehyd wurde durch Destillation gereinigt und mit einer authent. Probe identifiziert.

Dichlor- und Chloracetylchlorid: Sdp. 105–107°, Ausb. 30.9 g (2.5% Dichlor- und 6.4% Chloracetylchlorid).

Dichloracetaldehyd: Sdp. 90°, Ausb. 68.7 g (21.2%).

7. *O-Methoxycarbonyl-chlorglykolsäure-methylester* (**15**): Zu 85 ccm siedendem absol. *Methanol* werden in $\frac{1}{2}$ Stde. 9.8 g *Dichlorvinylencarbonat* (**3**) getropft. Dann kühlt man sofort auf 0° ab, neutralisiert mit 8 g Natriumhydrogencarbonat, filtriert, wäscht mit Äther und engt das Filtrat i. Wasserstrahlvak. ein. Das verbleibende Öl wird i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 110–112°, Ausb. 6.0 g (52%).

IR (CCl_4): CO 1760/cm.

NMR (CCl_4): τ 3.58; 6.12; 6.15 (Flächenverhältnis 1 : 3 : 3).

$C_5H_7ClO_5$ (182.6) Ber. C 32.85 H 3.83 Cl 19.44 Gef. C 33.13 H 3.88 Cl 19.32

8. *Glyoxylsäure-methylester-dimethylacetal* (*Dimethoxyessigsäure-methylester*, **16**): Zu 85 ccm siedendem, absol. *Methanol* werden in 30 Min. 9.8 g *Dichlorvinylencarbonat* (**3**) getropft. Anschließend kocht man 12 Stdn. unter Rückfluß, neutralisiert die abgekühlte Lösung mit 8 g Natriumhydrogencarbonat, filtriert, wäscht den Rückstand mehrmals mit Äther und destilliert das überschüss. *Methanol* über eine Kolonne bei Normaldruck ab. Das zurückbleibende, farblose Öl wird i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 55–56°, Ausb. 4.5 g (53%).

IR (kapillar): CO 1740/cm.

NMR (CCl_4): τ 5.33; 6.27; 6.63 (Flächenverhältnis 1 : 3 : 6).

$C_5H_{10}O_4$ (134.1) Ber. C 44.77 H 7.52 Gef. C 44.63 H 7.68

9. *o-Phenylcarbamoyloxy-chloracetanilid* (**17**): In eine Lösung von 8.3 g *DCVC* (**3**) in 100 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren 10 g frisch dest. *Anilin* in 100 ccm absol. Äther einfließen; die Lösung trübt sich. Nach kurzer Zeit bildet sich ein farbloser Niederschlag. Man rührt 12 Stdn., gibt weitere 10 g *Anilin* in 100 ccm Äther zu und rührt wiederum 12 Stdn.

bei Raumtemperatur. Anschließend filtriert man, wäscht mit Äther und suspendiert den Feststoff in 200 ccm Wasser. Durch 6stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Anilinhydrochlorid gelöst. Der verbleibende Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Aus Essigester 13.9 g (85%) farblose Kristalle, Zers.-P. 197–198°.

IR (KBr): NH 3390 und 3110, CO 1710; 1680; 1590/cm.

NMR (Aceton- d_6): s τ 3.15; 2 m 2.2–3.0; 2 s 1.15 und 0.85 (Flächenverhältnis 1 : 10 : 1 : 1).

$C_{15}H_{13}ClN_2O_3$ (304.7) Ber. C 59.09 H 4.30 Cl 11.64 N 9.19

Gef. C 59.55 H 4.38 Cl 12.09 N 9.66

10. *Thermischer Zerfall von DCVC (3)*: 9.2 g (59.5 mMol) DCVC, das bei Normaldruck frisch destilliert wurde und gaschromatographisch frei von Oxalylchlorid war, wird in einer kleinen Destillationsapparatur 2 Tage auf 175° erhitzt. Neben Oxalylchlorid, das in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wurde, beobachtet man eine Gasentwicklung. Dieses Gas wird über 20proz. Kalilauge aufgefangen und mit PdCl₂-Lösung als Kohlenmonoxid identifiziert. *Oxalylchlorid*: Ausb. 2.5 g (33%), identifiziert mit einer authent. Probe, *Kohlenmonoxid*: Ausb. 650 cm³ und NB (32%).

11. *Reaktion von DCVC (3) mit Triphenylphosphin*: 8.5 g Triphenylphosphin werden in 30 ccm absol. Benzol auf 80° erwärmt und unter Rühren langsam mit 5.0 g (32.5 mMol) DCVC in 25 ccm absol. Benzol versetzt. Das entstehende Gas wird über 20proz. Kalilauge in einem Vorratsgefäß gesammelt; Ausb.: 1425 ccm unter NB (66.5%). Die Lösung färbt sich während des Zutropfens braun unter Abscheidung eines dunkelbraunen Öls. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Das entstehende Gas läßt sich durch Einleiten in eine 0.05*n* Lösung von PdCl₂ in Wasser als *Kohlenmonoxid* identifizieren. Die braune Reaktionsmischung dampft man anschließend i. Wasserstrahlvak. ein, behandelt den Rückstand mit verdünnter KOH-Lösung, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser neutral und kristallisiert aus Wasser um. Man erhält farblose Kristalle von *Triphenylphosphinoxid*, Schmp. 156°, Ausb. 7.0 g (66%), identifiziert durch Vergleich mit einer authentischen Probe.

12. *Reaktion von Oxalylchlorid mit Triphenylphosphin*: 4.1 g Oxalylchlorid in 25 ccm absol. Benzol werden unter Rühren langsam zu einer auf 80° erwärmten Lösung von 8.5 g Triphenylphosphin in 30 ccm absol. Benzol getropft. Unter lebhafter Gasentwicklung färbt sich die Lösung dunkelbraun. Über 20proz. Kalilauge fängt man 1410 ccm (97.5%) *Kohlenmonoxid* auf. Nach beendeter Reaktion wird i. Vak. eingedampft. Durch Hydrolyse mit verd. KOH-Lösung erhält man *Triphenylphosphinoxid*, das mit authent. Material identifiziert wurde, Ausb. 6.8 g (64%).

[299/71]