

Darstellung von 2,3-Dichlorbuten-(2)-diol-(1,4)

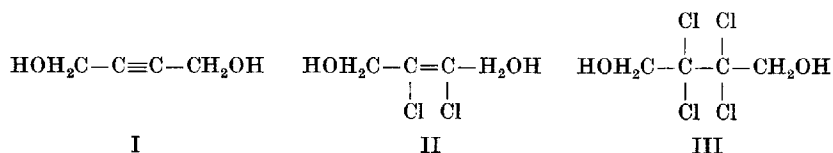
Von H. KLEINERT¹⁾ und H. FÜRST

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

In wäßriger Lösung läßt sich Butin-(2)-diol-(1,4) (I) mit CuCl_2 in Ausbeuten bis zu 90% selektiv zu 2,3-Dichlorbuten-(2)-diol-(1,4) (II) chlorieren. Die Eigenschaften des Diols II werden beschrieben.

Die Chlorierung des Butin-(2)-diols-(1,4) (I) mit elementarem Chlor zu 2,2,3,3-Tetrachlorbutandiol-(1,4) (III) in wäßriger Lösung bzw. in einem organischen Lösungsmittel wird von einer Reihe von Autoren beschrieben²⁻⁵⁾. Eine Chlorierung bis zur Stufe des 2,3-Dichlorbuten-(2)-diols-(1,4) (II) erwähnen A. ECHE und H. GÜNSTER⁵⁾. Nach diesen Autoren ist II analog wie für die Herstellung von III durch Umsetzung von I mit nur äquimolaren Mengen Chlor in chlorwasserstoffhaltigem Methanol bei einer Temperatur von -5°C in lediglich 52proz. Ausbeute erhältlich.



Von uns wurde gefunden, daß sich I in wäßriger Lösung mit CuCl_2 in Ausbeuten um 85–90% selektiv zu II chlorieren läßt unter Bildung von CuCl ⁶⁾. Dabei ist es gleichgültig, ob das CuCl_2 direkt in geringem Überschuß eingesetzt wird oder ob man von einem Gemisch von in geringem Überschuß vorhandenem CuCl mit der wäßrigen Lösung von I ausgeht und das CuCl_2 zu

¹⁾ Aus der Dissertation, Technische Universität Dresden 1966.

²⁾ R. W. WYNN, D.A.S. 1034166 Kl. 12o vom 20. 11. 1956.

³⁾ K. DURY, Angew. Chem. **72**, 864 (1960) bzw. F. REICHENEDER u. K. DURY, Brit. P. 875038 vom 16. 8. 1961.

⁴⁾ H. SPÄNIG u. J. BECK, D.A.S. 1091553 Kl. 12o vom 29. 5. 1959.

⁵⁾ A. ECHE u. H. GÜNSTER, D.A.S. 1152395 Kl. 12o vom 13. 10. 1961.

⁶⁾ H. KLEINERT, D. P. (DDR)-Anmeldung 12o/109241 vom 1. 2. 1965.

Beginn der Umsetzung, am einfachsten durch Einleiten von Cl_2 , erst erzeugt. Es ist aber auch möglich, mit geringeren Mengen an CuCl_2 bzw. CuCl als den stöchiometrischen zu arbeiten, wenn dafür gesorgt wird, daß durch laufendes Aufchlorieren stets ein Vorrat an CuCl_2 vorhanden ist. Zugunsten der Reinheit und Ausbeute an II sollte aber nie mehr Cl_2 in das Reaktionsgefäß eingeleitet werden, als zum Aufchlorieren des zu dem betreffenden Zeitpunkt in der Mischung befindlichen CuCl notwendig ist. Selbst bei einem größeren Überschuß an CuCl_2 führt die Chlorierung nie weiter als bis zu II! Durch Einleiten von gasförmigem Cl_2 in die wäßrige Lösung von II und CuCl_2 konnte jedoch III in 57proz. Ausbeute erhalten werden. Damit wurden die Angaben von H. SPÄNIG und J. BECK⁴⁾ über die Chlorierung von I in wäßriger Lösung mit Cl_2 zu III unter Verwendung von Kupferverbindungen als Katalysator bestätigt.

Es ist bekannt, daß sich Acetylen in ähnlicher Weise mit CuCl_2 zu 1,2-Dichloräthylen umsetzen läßt^{7) 8)}. In den angeführten Literaturstellen finden sich auch Vorschläge für die Kreislaufführung der Kupfersalze.

Das II läßt sich im Wasserstrahlvakuum destillieren und bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol farblose nadelförmige Kristalle vom Schmp. 77–78 °C in Übereinstimmung mit⁵⁾. Die Hydroxylwasserstoffatome von II besitzen merklich sauren Charakter. Schon mit konzentrierten Alkalilauge erhält man aus II weiße Alkalisalze.

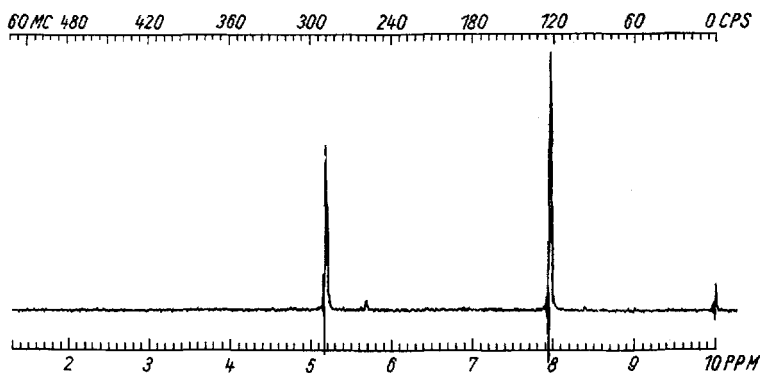
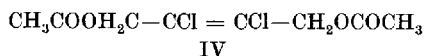


Abb. 1. Magnetisches Protonenresonanzspektrum des 2,3-Dichlorbuten-(2)-diol-(1,4)-diacetylesters

Abb. 1 zeigt das magnetische Protonenresonanzspektrum des 2,3-Dichlorbuten-(2)-diol-(1,4)-diacetylesters (IV),



⁷⁾ Knapsack-Griebheim-Akt.-Ges., E. P. 736375 vom 5. 6. 1953.

⁸⁾ R. M. THOMAS u. J. W. CHURCHILL, F. P. 1082889 vom 11. 6. 1953.

der aus II, Acetanhydrid und etwas konzentrierter HCl analog einem von R. M. EVANS und L. N. OWEN⁹⁾ angegebenen Verfahren in 71proz. Ausbeute erhalten wurde. Die Bande bei 5,2 ppm muß den Protonen der Methylengruppen zugeordnet werden, die Bande bei 7,95 ppm den Protonen der Methylgruppen. Die Bandenlängen verhalten sich nahezu wie 2:3, wie es dem Verhältnis der Anzahl der Protonen der Methylengruppen zu der der Methylgruppen in IV entspricht (als Standard fand Tetramethylsilan Verwendung, Bande bei 10 ppm).

Um II auch noch auf einem anderen Weg zu erhalten, wurde I mit Chlor in Dimethylformamidlösung bei Zimmertemperatur behandelt. Die Ausbeute betrug nur 23%. Das Verfahren wurde in Anlehnung an die Vorschrift von L. D. BERGELSON¹⁰⁾ zur Bromierung von I ausgearbeitet.

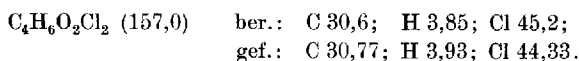
Aus II lassen sich infolge der aktivierten Hydroxylwasserstoffatome mit bifunktionellen Epoxiden in einfacher Weise aushärtbare Epoxidpolyäther herstellen¹¹⁾.

Beschreibung der Versuche

2,3-Dichlorbuten-(2)-diol-(1,4) (II)

a) Aus Butin-(2)-diol-(1,4) (I) und CuCl_2

170 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 64 g Wasser und 86 g 40proz. wäßrige technische Butindiollösung wurden 6 Stunden bei 40°C gerührt und zum Schluß für 1/2 Stunde auf 80°C erhitzt. Nach dem Erkalten der Mischung wurde das ausgeschiedene anorganische Salz abfiltriert und das Filtrat mit Äther extrahiert. Die Ätherschicht lieferte nach dem Abdunsten des Äthers das leicht gelb gefärbte II, aus dem durch Destillation im Wasserstrahlvakuum (Siedep. 148°C/12 mm) und Umkristallisation aus Benzol ein rein weißes Produkt vom Schmp. 77–78°C gewonnen wurde. Ausbeute 54 g (87% d. Th.).



b) Aus I, CuCl und Cl_2

Eine Mischung von 20 g CuCl , 13 g Wasser und 17 g 40proz. technischer Butindiollösung wurde auf 40°C gebracht. Unter Rühren wurden innerhalb von 3 Stunden 7 g Cl_2 eingeleitet. Nach weiteren 3 Stunden Rührens bei 40°C wurde die Temperatur der Mischung noch für 1/2 Stunde auf 80°C gesteigert. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Salz abfiltriert und das Produkt wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 10,7 g (85% d. Th.).

⁹⁾ R. M. EVANS u. L. N. OWEN, J. chem. Soc. (London) **1949**, 239.

¹⁰⁾ L. D. BERGELSON, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wissensch. **1960**, 1066.

¹¹⁾ H. KLEINERT, D. P. (DDR) 50825 Kl. 12 o vom 23. 1. 1965; H. KLEINERT u. H. FÜRST, Plaste und Kautschuk, im Druck.

e) Aus I und Cl_2 in Dimethylformamid

In eine Lösung von 10 g I in 60 ml Dimethylformamid wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren innerhalb von 2 Stunden 8,65 g Cl_2 eingeleitet. Das Dimethylformamid wurde anschließend an der Ölpumpe abdestilliert, der braune Rückstand ausgeäthert und aus der Ätherschicht das II gewonnen. Ausbeute 4,2 g (23% d. Th.).

2,3-Dichlorbuten-(2)-diol-(1,4)-diacetyllester (IV)

Eine Mischung von 12 g II, 45 ml Acetanhydrid und 4,5 ml konzentrierter HCl wurde 2 Stunden auf 95°C gehalten. Mit dem Zugeben von Wasser schied sich eine gelbbraune Flüssigkeit ab. Die nichtwäßrige Schicht wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert und ergab das IV. Siedep. 141°C/11 mm. $n_D^{20^\circ\text{C}}$ 1,4825, Ausbeute 13 g (71% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$ (241,1) ber.: C 39,6; H 4,18; Cl 29,3;
gef.: C 39,96; H 4,61; Cl 29,41.

2,2,3,3-Tetrachlorbutandiol-(1,4) (III)

In eine Mischung von 11,8 g II, 23 ml Wasser und 36 g CuCl_2 wurden bei 50°C unter Rühren 3 Stunden lang 6 g Cl_2 eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurde so viel Wasser zugegeben, wie zum vollständigen Lösen des Kupfersalzes notwendig war. Das zurückbleibende weiße Produkt wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 251,5–253°C (im geschlossenen Rohr). Ausbeute 9,8 g (57% d. Th.). Die Charakterisierung erfolgte durch Bestimmen des Mischschmelzpunktes mit einem nach ²⁾ hergestellten III.

Dresden, Lehrstuhl für Zellenfertigung und Institut für Organisch-technische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1967.