

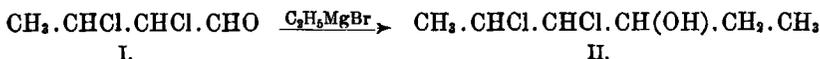
**254. Burckhardt Helferich und Eduard Besler:  
Polymerisationsfragen bei halogenhaltigen Derivaten des Äthylenoxyds und bei halogenhaltigen Aldehyden.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt.]

(Eingegangen am 12. Juni 1924.)

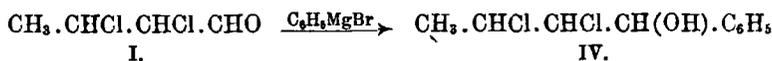
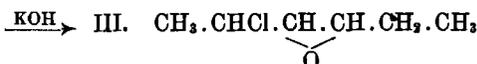
Im Hinblick auf die Polysaccharide ist die Polymerisations- bzw. Assoziationsfähigkeit von Aldehyden und von Substanzen mit einer Sauerstoff-Brücke besonders interessant. An einer Reihe von einfachen Glucosiden ist es Bergmann gelungen, eine starke Neigung zur Assoziation zu entdecken<sup>1)</sup>. Vom Äthylenoxyd ist schon längere Zeit eine polymere, krystallisierte Verbindung bekannt<sup>2)</sup>.

Nun wird die Neigung von Aldehyden, die ja den Äthylenoxyden chemisch nahe stehen, sich zu trimeren Verbindungen zu polymerisieren, durch Eintritt von Halogen erheblich erhöht: So läßt sich der Chlor-acetaldehyd nur kurze Zeit in monomerem Zustande halten. Es wurde nun die Frage aufgeworfen, ob sich die Neigung zur Polymerisation und Assoziation auch bei Äthylenoxyd-Derivaten durch Eintritt von Halogen erhöhen läßt. Da beim Epichlorhydrin von einer Erhöhung der Polymerisationsneigung gegenüber dem Äthylenoxyd nichts bekannt ist, haben wir diese Frage an zwei höheren Homologen des Äthylenoxyds untersucht, deren Synthese auf die folgende Weise durchgeführt wurde:



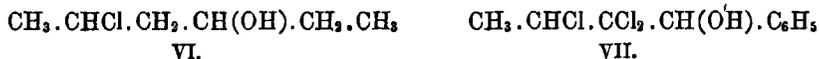
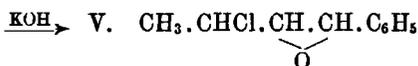
I.

II.



I.

IV.



VI.

VII.

Wir überzeugten uns, daß unter den angewandten Bedingungen das  $\gamma$ -Oxy- $\epsilon$ -chlorhexan (VI) keine Abspaltung von Salzsäure unter Bildung einer Sauerstoff-Brücke gab, daß also die Substanzen III und V wirklich einen Äthylenoxyd-Ring enthalten. Das aus dem Butyrchloral erhaltene  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta, \beta, \gamma$ -trichlorbutan (VII) ließ sich nicht in ein Äthylenoxyd überführen, sondern zerfiel, analog dem Trichlor-methyl-phenyl-carbinol<sup>3)</sup> unter Bildung von Benzaldehyd.

Die beiden Äthylenoxyde zeigen vollkommen normales Verhalten bei der Molekulargewichts-Bestimmung (in Äthylenbromid). Es konnte weder eine Neigung zur Assoziation noch zur Polymerisation beobachtet werden. Dagegen führten die als Ausgangsmaterial benutzten Halogenderivate des Butyraldehyds bei Versuchen, sie mit Acetaldehyd zu kon-

<sup>1)</sup> B. 54, 2150 [1921]; A. 436, 173—183 [1924].

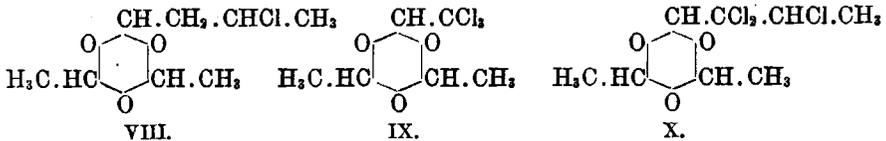
<sup>2)</sup> Roithner, M. 15, 679 [1894].

<sup>3)</sup> Koetz und Diebel, J. pr. [2] 90, 297 [1914].

densieren, zu neuartigen Polymerisationsprodukten, die durch Zusammen-  
tritt von 2 Mol. Acetaldehyd mit je 1 Mol. des halogenierten Aldehyds ent-  
standen sind. Diese Zusammensetzung sowie ihr Verhalten, besonders das  
Fehlen einer Hydroxylgruppe, läßt auf einen Zusammentritt nach Art des  
Paraldehyds schließen.

Solche gemischten Paraldehyde wurden aus Acetaldehyd mit  
 $\beta$ -Chlor-butyraldehyd (VIII),  $\alpha, \beta$ -Dichlor-butyraldehyd,  $\alpha, \alpha, \beta$ -  
Trichlor-butyraldehyd (X) und schließlich auch mit Chloral  
(IX) dargestellt. Bei dieser Gelegenheit wurde auch der monomere  
 $\beta$ -Chlor-butyraldehyd in größerer Menge hergestellt und kurz unter-  
sucht.

Die Substanz der Formel X scheint schon früher einmal hergestellt, aber nicht  
richtig in ihrem Bau erkannt zu sein<sup>4)</sup>. Eine aldolartige Kondensation, wie der  
Verfasser damals annahm, ist bei unserem Produkt bestimmt nicht eingetreten.



### Beschreibung der Versuche.

#### $\gamma$ -Oxy- $\delta, \epsilon$ -dichlor-*n*-hexan (II).

Der als Ausgangsmaterial nötige  $\alpha, \beta$ -Dichlor-butyraldehyd (I)  
wurde durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von  
Crotonaldehyd in 2 Tln. Schwefelkohlenstoff, unter Kühlung mit Eis-  
Kochsalz, hergestellt: Sdp.<sub>13</sub> 48—49<sup>0.5</sup>).

Das Semicarbazon schmilzt bei 96—97<sup>0</sup>, das Oxim wurde nur ölig erhalten,  
mit Phenyl-hydräzin gab er eine sehr heftige Reaktion, die noch nicht näher  
untersucht wurde, mit Natriumbisulfit eine kristallisierte Verbindung.

1 Mol. des Dichlor-butyraldehyds, gelöst in etwa 2 Gew.-Tln.  
absol. Äther, werden unter Eiskühlung zu etwa 1.5 Mol. einer ätherischen  
Lösung von Äthylmagnesiumbromid zugetropft, dann mit Eis und  
verd. Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen,  
über Kaliumcarbonat getrocknet und der Rückstand nach dem Verdampfen  
des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Die Substanz siedet nach  
2-maliger Fraktionierung bei 12 mm von 88<sup>0</sup> bis 93<sup>0</sup>. Ausbeute ca. 80% d. Th.

0.1523, 0.1613 g Sbst.: 0.2291, 0.2455 g CO<sub>2</sub>, 0.0968, 0.0981 g H<sub>2</sub>O. — 0.1810 g Sbst.:  
0.3050 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>OCl<sub>2</sub> (171.01).

Ber. C 42.10, H 7.07, Cl 41.46. Gef. C 41.04, 41.52, H 7.11, 6.81, Cl 41.69.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.2751, 0.3210 g Sbst. in 29.20 g Äthylenbromid: 0.620<sup>0</sup>,  
0.765<sup>0</sup> Depression. — Ber. 171.0. Gef. 179.8, 169.6.

$d_4^{19} = 1.1685$ ,  $n_D^{19} = 1.4709$ . —  $M_D$  (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O). Ber. 41.17. Gef. 40.90.

Die Substanz riecht in starker Verdünnung wie schwerer Südwein, sie ist in  
Wasser sehr schwer löslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln  
mischbar.

#### $\gamma, \delta$ -Oxido- $\epsilon$ -chlor-*n*-hexan (III).

10 g Oxy-dichlor-hexan werden mit 15 ccm 50-proz. Kalilauge  
unter kräftigen Rühren auf 40—50<sup>0</sup> erwärmt. Dabei scheidet sich nach

<sup>4)</sup> Koenigs, B. 25, 798 [1892].

<sup>5)</sup> C. 1921, I 663; Ch. Moureu, Murat und Tampier geben den Sdp. etwas  
höher an.

und nach Chlorkalium aus, das von Zeit zu Zeit durch Wasserzusatz in Lösung gebracht wird. Nach 8-stündigem Rühren wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther aus einem Wasserbad von nicht über 60° verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Neben einer kleinen Menge Ausgangsmaterial wurden, nach 2-maligem Destillieren, 4 g einer Substanz gewonnen, die bei 49—50° (bei 13 mm Druck) destillierte und ziemlich gut stimmende Werte auf das Oxido-chlor-hexan gab:

0,1046, 0,1554 g Sbst.: 0,2027, 0,3002 g CO<sub>2</sub>, 0,0786, 0,1175 g H<sub>2</sub>O. — 0,1976 g Sbst.: 0,2124 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OCl (134,55).

Ber. C 53,51, H 8,24, Cl 26,35. Gef. C 52,87, 52,71, H 8,41, 8,46, Cl 26,59.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0,1227, 0,4688 g Sbst. in 29,01 g Äthylbromid: 0,343°, 1,346° Depression. — Ber. 134,55. Gef. 145, 142.

$d_4^{17} = 1,0083$ ,  $n_D^{17} = 1,4310$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sup><</sup>Cl). Ber. 34,22. Gef. 34,54.

Die Substanz riecht in Verdünnung sehr angenehm (ätherisch-pfefferminzartig). Sie ist leicht beweglich, in Wasser sehr schwer löslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar.

Das α-Phenyl-α-oxy-β,γ-dichlor-butan (IV) wurde aus dem Dichlor-butyraldehyd, wie oben bei dem entsprechenden Hexan, mit Phenylmagnesiumbromid erhalten: Sdp.<sub>14</sub> 162—168°, Ausbeute 66% d. Th.

0,1311 g Sbst.: 0,2634 g CO<sub>2</sub>, 0,0664 g H<sub>2</sub>O. — 0,2246 g Sbst.: 0,2858 g AgCl. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OCl<sub>2</sub> (219,02). Ber. C 54,79, H 5,53, Cl 32,38. Gef. C 54,81, H 5,67, Cl 31,48.

$d_4^{15} = 1,2355$ ,  $n_D^{15} = 1,5500$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sup>·</sup>Cl<sub>2</sub> $\frac{1}{3}$ ). Ber. 56,46. Gef. 56,04.

Die Substanz ist ein zähflüssiger Sirup, der ganz schwachen aromatischen Geruch zeigt, sich in Wasser nicht löst, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar ist und sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt.

Aus ihr ließ sich, auf die gleiche Weise wie beim Oxido-hexan oben beschriebene, das α-Phenyl-α,β-oxido-γ-chlor-butan (V) darstellen. Sdp.<sub>15</sub> 129—131°, Ausbeute 62,5% d. Th.

0,1732, 0,1398 g Sbst.: 0,4228, 0,3417 g CO<sub>2</sub>, 0,0962, 0,0803 g H<sub>2</sub>O. — 0,1992 g Sbst.: 0,1570 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OCl (182,54).

Ber. C 65,77, H 6,07, Cl 19,38. Gef. C 66,59, 66,68, H 6,21, 6,42, Cl 19,50.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0,3537, 0,3124 g Sbst. in 31,36 g Äthylbromid: 0,741°, 0,644° Depression. — Ber. 182,5. Gef. 180, 183.

$d_4^{17} = 1,1352$ ,  $n_D^{17} = 1,5325$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sup>·</sup>Cl $\frac{1}{3}$ ). Ber. 49,09. Gef. 49,17.

Die Substanz ist im Gegensatz zum Carbinol leicht beweglich, von schwach aromatischem Geruch, in Wasser unlöslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar.

#### γ-Oxy-ε-chlor-*n*-hexan (VI).

Unter Kühlung mit Kältemischung wurden in 14 g Crotonaldehyd die berechnete Menge Salzsäure-Gas (7,2 g) eingeleitet. Der so erhaltene β-Chlor-butyraldehyd wurde in Äther gelöst, kurz mit festem Natriumcarbonat zur Entfernung geringer Mengen Salzsäure geschüttelt und  $\frac{1}{2}$  Sde. mit Chlorcalcium getrocknet. Diese Lösung wurde dann sofort zu einem erheblichen Überschuß (2 $\frac{1}{2}$  Mol.) einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid unter dauerndem Schütteln und guter Eiskühlung zugeotropft, die Mischung mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet

und der Rückstand nach Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Von 60° bis 80° destillierten 8.8 g des gesuchten Oxy-chlorhexans, während die höher siedenden Bestandteile nach kurzer Zeit reichliche Mengen kristallisierten trimeren  $\beta$ -Chlor-butyr-aldehyd absetzten.

Die erste Fraktion ergab bei nochmaligem Destillieren eine Substanz vom Sdp.<sub>13</sub> 78—79°.

0.1560 g Sbst.: 0.3034 g CO<sub>2</sub>, 0.1309 g H<sub>2</sub>O. — 0.2038 g Sbst.: 0.2112 g AgCl.  
C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCl (136.56). Ber. C 52.73, H 9.59, Cl 25.97. Gef. C 53.06, H 9.39, Cl 25.64.  
 $d_4^{19} = 1.0012$ ,  $n_D^{19} = 1.4433$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O·Cl). Ber. 36.30. Gef. 36.18.

Die Substanz riecht angenehm (an Chlor-acetal erinnernd), ist in Wasser sehr schwer löslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Nach 8-stdg. Rühren mit 50-proz. Kalilauge bei 40—50° wurde sie unverändert zurückgewonnen.

#### $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ , $\beta$ , $\gamma$ -trichlor-butan (VII).

Zu 1.5 Mol. einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurde eine ätherische Lösung von Butyrchloral unter Eiskühlung zuge tropft und das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet. Die Substanz wurde zunächst als zähes Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 172—173° erhalten, das nach längerem Stehen kristallisierte. Kompakte Kryställchen aus Petroläther. Schmp. 53°.

0.1600 g Sbst.: 0.2760 g CO<sub>2</sub>, 0.0639 g H<sub>2</sub>O. — 0.1828 g Sbst.: 0.3077 g AgCl.  
C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OCl<sub>3</sub> (253.12). Ber. C 47.35, H 4.37, Cl 41.96. Gef. C 47.06, H 4.47, Cl 41.64.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt sie sich. Durch 8-stdg. Rühren mit 50-proz. Kalilauge bei 40—50° trat weitgehende Verharzung ein neben Bildung von reichlichen Mengen Benzaldehyd, der nach dem Geruch und nach Wasserdestillation als Phenyl-hydrason nachgewiesen wurde<sup>6)</sup>.

#### Gemischte Paraldehyde (VIII, IX, X).

Die Darstellung dieser Substanzen haben wir in allen Fällen in der gleichen Weise durchgeführt. In ein Gemisch von 3 Mol. Acetaldehyd und einem Mol. des anderen Aldehyds wurde unter Eiskühlung trockne Salzsäure eingeleitet — z. B. auf 18 g Acetaldehyd 80 Blasen — und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 15—20 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Dann wurde mit Äther aufgenommen, mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert.

Bei allen diesen Substanzen überzeugten wir uns mit Methylmagnesiumjodid in Amyläther (nach der Methode von Tschugaeff-Zerewitinoff) von der Abwesenheit einer Hydroxylgruppe.

Die so dargestellten gemischten Paraldehyde sind Flüssigkeiten von Paraldehyd ähnlichem Geruch, schwer löslich in Wasser und mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

Fuchsin-schweifige Säure färben sie allmählich. Beim Erwärmen mit Säuren werden sie in ihre Bestandteile gespalten. Sie reduzieren alkalihaltige ammoniakalische Silberlösung schwach und langsam bei Zimmertemperatur, Fehlingsche Lösung schwach in der Siedehitze. Beide Reaktionen sind durch eine geringe Spaltung zu erklären. Beim Aufbewahren zersetzen sie sich allmählich, wahrscheinlich auf Grund geringer Mengen Salzsäure, die sich aus ihrem Molekül abspaltet.

<sup>6)</sup> Kötzt und Diebel, J. pr. [2] 90, 297 [1914].

Im Folgenden seien die Analysen und einige Konstanten der hergestellten gemischten Paraldehyde angegeben:

Diacet- $\beta$ -chlorbutyr-paraldehyd (VIII): Sdp.<sub>13</sub> 83—85°, Ausbeute 53 % d. Th.

0.1747 g Sbst. (2-mal destilliert): 0.3173 g CO<sub>2</sub>, 0.1217 g H<sub>2</sub>O. — 0.2378 g Sbst.: 0.1766 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl (194.62). Ber. C 49.34, H 7.77, Cl 18.22. Gef. C 49.55, H 7.79, Cl 18.37.

$d_4^{19} = 1.0937$ ,  $n_D^{19} = 1.4373$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>◀Cl). Ber. 46.74. Gef. 46.65.

Diacet- $\alpha, \beta$ -dichlorbutyr-paraldehyd: Sdp.<sub>14</sub> 110—112°, Ausbeute 52 % d. Th.

0.2076 g Sbst. (2-mal destilliert): 0.3181 g CO<sub>2</sub>, 0.1137 g H<sub>2</sub>O. — 0.2360 g Sbst.: 0.2985 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (229.05). Ber. C 41.93, H 6.16, Cl 30.95. Gef. C 41.80, H 6.13, Cl 31.28.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.2636, 0.3520 g Sbst. in 34.14 g Äthylbromid: 0.398°, 0.512° Depression. — Ber. 229.05. Gef. 229, 238.

$d_4^{17.5} = 1.2227$ ,  $n_D^{17.5} = 1.4604$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>◀Cl<sub>2</sub>). Ber. 51.60. Gef. 51.35.

Diacet- $\alpha, \alpha, \beta$ -trichlorbutyr-paraldehyd (X): Sdp.<sub>13</sub> 118°, Ausbeute 67 % d. Th.

0.1936 g Sbst. (2-mal destilliert): 0.2570 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O. — 0.1878 g Sbst.: 0.3029 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (263.52). Ber. C 36.44, H 4.97, Cl 40.37. Gef. C 36.21, H 4.98, Cl 40.56.

$d_4^{16} = 1.3188$ ,  $n_D^{16} = 1.4739$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>◀Cl<sub>3</sub>). Ber. 56.47. Gef. 56.15.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.2253, 0.3425 g Sbst. in 32.13 g Äthylbromid: 0.317°, 0.464° Depression. — Ber. 263.5. Gef. 261, 271.

Diacet-chloral-paraldehyd (IX): Sdp.<sub>13</sub> 97°, Ausbeute 78 % d. Th.

0.1584 g Sbst. (2-mal destilliert): 0.1759 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O. — 0.1051 g Sbst.: 0.1936 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (235.48). Ber. C 30.59, H 3.85, Cl 45.18. Gef. C 30.30, H 3.92, Cl 45.57.

$d_4^{16} = 1.3915$ ,  $n_D^{16} = 1.4708$ . — M<sub>D</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>◀Cl<sub>3</sub>). Ber. 47.24. Gef. 47.29.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1843, 0.1475 g Sbst. in 27.33 g Äthylbromid: 0.338°, 0.262° Depression. — Ber. 235.48. Gef. 235, 243.

### $\beta$ -Chlor-butyr-aldehyd.

Die monomere Form dieses Aldehyds, der bisher nur in seiner trimeren Form beschrieben ist<sup>7)</sup>, erhielten wir auf die folgende Weise: Zu einer ätherischen Lösung von Crotonaldehyd wurde unter Eiskühlung die berechnete Menge titrierter ätherischer Salzsäure unter Rühren zugeetropft, dann sofort mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>13</sub> 28—33°, Ausbeute 50 % d. Th.

0.0937 g Sbst.: 0.1580 g CO<sub>2</sub>, 0.0551 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCl (106.54). Ber. C 45.10, H 6.62. Gef. C 46.0, H 6.58.

Der Aldehyd riecht stechend, ist in Wasser schwer löslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Er hält sich in monomolekularer Form nur ganz kurze Zeit. Schon die Molekulargewichts-Bestimmung des frisch destillierten Aldehyds ergab einen etwas zu hohen Wert (ber. 106.54, gef. in Äthylbromid 148.5). Schon nach 12-stdg. Aufbewahren hat sich ein erheblicher Teil zu der trimeren Form polymerisiert.

<sup>7)</sup> Kekulé, A. 162, 100 [1872].