

479. Costin D. Nenitzescu und Valeria Przemetzki:
Über die Wanderung von Halogenatomen in Kohlenstoffketten
und -Ringen, II. Mitteil.: Über eine Halogen-Wanderung bei den
Additionsprodukten von α -Halogenäthern an Olefine.

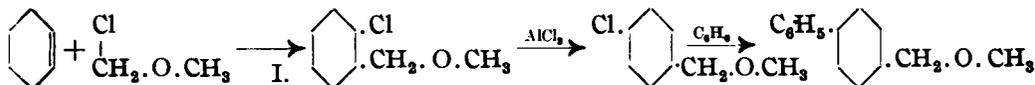
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 3. November 1936.)

In einem unlängst referierten Patent¹⁾ ist die Addition von Chlor-methyläther an Äthylen, Propylen und Amylen in Gegenwart von Wismutchlorid und Zinkchlorid beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns vorgenommen, die auf ähnlichem Wege erhaltenen Anlagerungs-Produkte von α -Chlor-äther an cyclische Olefine für die Synthese höherer Ringverbindungen zu verwenden. Da im letzten Heft der Annalen eine Veröffentlichung von F. Straus und W. Thiel²⁾, welche sich mit derselben Reaktion befaßt, erschienen ist, sehen wir uns gezwungen, über diejenigen unserer Versuche, die von der genannten Arbeit abweichen, kurz zu berichten.

Als Olefin wurde das Cyclohexen benutzt, welches mit Chlor-methyläther in Gegenwart von Zinkchlorid in Schwefelkohlenstoff kondensiert wurde. Durch diese Arbeitsweise wurden die von Straus und Thiel erwähnten Schwierigkeiten umgangen und mit befriedigender Ausbeute ein Additionsprodukt erhalten, das mit dem von Straus und Thiel identisch ist und dem einstweilen die Struktur I zugesprochen wurde.

Verb. I wurde mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensiert. Das Reaktionsprodukt hatte nicht die erwartete Struktur, denn das Phenyl-Radikal war nicht in 2-Stellung, sondern in 4-Stellung zur Methoxy-methyl-Gruppe eingetreten:



Der Beweis für die Struktur des Körpers wurde auf folgendem Wege erbracht: Durch katalytische Dehydrierung über Pt-Kohle bei 310° wurde der Cyclohexanring in einen Benzolring verwandelt. Das erhaltene Diphenyl-Derivat wurde dann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die 4-Phenyl-benzoesäure übergeführt, welche durch Mischschmp. mit einem synthet. Präparat identifiziert wurde.

In einer früheren Arbeit hatte der eine von uns mit Gavatt³⁾ gefunden, daß die durch Anlagerung von Säurechloriden an Olefin-Doppelbindungen in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltenen Additions-Produkte, denen allgemein die Struktur von β -Chlor-ketonen zugeteilt wird, mit Benzol so reagieren, daß der eintretende Phenyl-Rest eine vom Carbonyl möglichst weit entfernte Stellung einnimmt. Ähnlich verhielten sich ungesättigte Säuren, welche wohl zuerst Chlorwasserstoff anlagern und dann mit Benzol eine Friedel-Craftssche Reaktion eingehen. Die hier beschriebene Umsetzung gehört zu demselben Reaktions-Typ. Die Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe ist also nicht maßgebend für die Wanderung von Halogenatomen in der

¹⁾ Amer. Pat. 2024749; C. 1936 I, 4074.

²⁾ A. 525, 151 [1936].

³⁾ A. 519, 260 [1935].

Kohlenstoffkette, sondern die abstoßende Wirkung kommt ganz allgemein dem Sauerstoff zu, gleichgültig wie er gebunden ist, und wahrscheinlich auch anderen elektronegativen Elementen wie z. B. dem Schwefel, dem Stickstoff und den Halogenen selbst. Letztere Hypothese haben wir experimentell nachgeprüft und werden demnächst darüber berichten.

Beschreibung der Versuche.

1-[Methoxy-methyl]-2-chlor-cyclohexan.

Eine Lösung von 30 g Chlor-methyläther und 25.5 g Cyclohexen in Schwefelkohlenstoff wurde mit 4.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Zinkchlorid versetzt und 5 Stdn. bei 0°, dann 3 Stdn. bei Zimmertemperatur intensiv gerührt. Die Lösung wurde nun mit Wasser gewaschen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. abdestilliert. Es wurden ein Vorlauf, Sdp.₁₇ 70—88° (9 g), und eine Hauptfraktion, Sdp.₁₇ 88—91° (14.5 g), aufgefangen. Der Rückstand betrug 5 g. Nach Wiederholung der Destillation hatte der Körper d_4^{20} 1.1552.

0.0952 g Sbst.: 0.2059 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₈H₁₆OCl. Ber. C 59.08, H 9.30. Gef. C 58.99, H 9.47.

1-[Methoxy-methyl]-4-phenyl-cyclohexan.

In eine gut gerührte Suspension von 20 g Aluminiumchlorid (1.5 Mol.) in 100 ccm Benzol wurden bei Zimmertemperatur 16 g [Methoxy-methyl]-chlor-cyclohexan eingetropt und 8 Stdn. bei 60—65° gerührt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Abdestillieren des Benzols wurde eine Fraktion vom Sdp.₁₉ 152—157° erhalten. Sdp.₂ 118—120°. Ausbeute 12 g = 60% d. Th.

0.1198 g Sbst.: 0.3647 g CO₂, 0.1112 g H₂O.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.31, H 9.87. Gef. C 82.85, H 10.38.

Dehydrierung und Oxydation des 1-[Methoxy-methyl]-4-phenyl-cyclohexans.

15 g des Äthers wurden einmal während 10 Stdn. über 17-proz. Pt-Kohle, welche sich in einer auf etwa 310° geheizten Röhre befand, geleitet. Dabei entwickelten sich 5.91 Wasserstoff. Der Hauptteil des erhaltenen Produkts hat den Sdp.₁₆ 137—142°. 5 g dieses Körpers wurden auf dem Wasserbade mit einer 12 g enthaltenden 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung, der 6 g Soda beigemischt waren, bis zur Entfärbung erwärmt. Das Filtrat vom Mangandioxyd wurde angesäuert, worauf sich die *p*-Phenyl-benzoessäure abschied, die aus Alkohol umgelöst wurde. Schmp. 223°. Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat ergab keine Depression.