

## 89. Matti Herman Palomaa und Arne Albert Erikoski: Studien über äther-artige Verbindungen, XX. Mittel.<sup>1)</sup>: Zur Darstellung der Monoäther des Tetramethylglykols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 16. Februar 1938.)

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde über die Synthese der Monoäther höherer diprimärer Glykole berichtet. Dabei dienten die Alkyl-3-chlorpropyl-äther als Ausgangsmaterial, die wiederum aus Trimethylenchlorobromid nach E. Haworth und W. H. Perkin<sup>3)</sup> bereitet worden waren. Bei wiederholter Synthese des Monomethyläthers des Tetramethylglykols haben wir Erfahrungen gemacht, die für das Gelingen der Synthese und für die Erzielung besserer Ausbeuten von Bedeutung sind.

Zuerst sei bemerkt, daß der für die Synthese erforderliche Methyl-3-chlorpropyl-äther nunmehr wohlfeiler aus käuflichem Trimethylglykol<sup>4)</sup> durch Überführung in den Monomethyläther<sup>5)</sup> und dessen Verwandlung in das Chlorid<sup>6)</sup> erhalten werden kann. Das Chlorid vom Sdp. 112—112.5° läßt sich hierdurch leicht und in über 90-proz. Ausbeute gewinnen.

Die Schwierigkeiten, welche bei der Bildung der komplexen Magnesium-Verbindungen aus den Chloräthern  $R.O.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$  beobachtet worden sind, stehen im Einklang mit dem Verhalten der niedrigen Halogenäther überhaupt, denn die 1-Halogenäther liefern mit Magnesium keine metallorganischen Verbindungen<sup>7)</sup>, die 2-Halogenäther reagieren nur langsam und nicht einheitlich<sup>8)</sup>, die 3-Halogenäther ebenfalls schwierig<sup>9a)</sup> oder nur unter besonderen Bedingungen<sup>9b)</sup>, während sich die höheren Halogenäther in normaler Weise umsetzen<sup>9a)</sup>.

Die Reinheit des benutzten Äthyläthers ist auch hier besonders wichtig. Ein käufliches Präparat „Äthyläther, wasserfrei, über Natrium destilliert zur Analyse“ ergab bei mehreren Versuchen schlechte Ausbeuten

<sup>1)</sup> XIX. Mittel.: M. H. Palomaa, B. **71**, 480 [1938].

<sup>2)</sup> M. H. Palomaa u. R. Jansson, B. **64**, 1606 [1931].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **65**, 597 [1894]; R. Dionneau, Ann. Chim. [9] **3**, 228 [1915], u. a. m.

<sup>4)</sup> Das rohe Trimethylglykol der Firma The Ohio chemical & manufacturing Co., Cleveland, O., wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

<sup>5)</sup> A. A. Noyes, Amer. chem. Journ. **19**, 767 [1897] (C. **1898** I, 18). Das von uns benutzte Verfahren war dem von M. H. Palomaa, B. **42**, 3874 [1909], für die Darstellung des Monoalkyl-äthers des Äthylglykols analog.

<sup>6)</sup> M. H. Palomaa u. A. Kenetti, B. **64**, 797 [1931].

<sup>7)</sup> s. F. Runge, „Organo-Metallverbindungen“, I, 13, Stuttgart 1932.

<sup>8)</sup> Ungesättigte Verbindungen u. a. bei der Einwirkung von Natrium, Magnesium, Zink usw.: V. Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1048 [1904]; J. Hamonet, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 515 [1905]; R. C. Tallman, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 126 [1934], daselbst auch Literatur.

<sup>9)</sup> a) Nach J. v. Braun, H. Deutsch u. A. Schmatloch, B. **45**, 1249 [1912], ist der Phenyl-3-jodpropyl-äther „noch ebenso wenig wie das Bromphenetol imstande, sich mit Magnesium zu einer komplexen Verbindung umzusetzen, er bleibt vielmehr fast völlig unverändert“; b) nach J. Hamonet, l. c., S. 527—528, u. R. Dionneau, l. c., mußten die Chloride in die Jodide übergeführt werden.

(etwa 10—15% unscharf siedende Produkte), und erst die Anwendung eines reineren Präparats (E. Merck) führte zur früheren Ausbeute von 36.5% an ziemlich konstant siedendem Produkt.

Um die Reaktion des Magnesiums mit dem Chlorid ohne längere Wartezeit in Gang zu bringen und dadurch besser regulierbar zu machen, wurden dem Äther im Reaktionskolben versuchsweise statt wasserfreien Zinkchlorids einige Tropfen Äthylbromid zugefügt<sup>10)</sup> und der Inhalt gelinde erwärmt. Die Reaktion wurde beim Eintropfen des Chloräthers sofort eingeleitet und ging glatt weiter.

Um die darauf folgende träge Umsetzung der gebildeten komplexen Verbindung mit polymerem Trioxymethylen zu befördern<sup>11)</sup> wurde der überschüssige Äther abdestilliert und durch Benzol ersetzt<sup>12)</sup>, danach das Trioxymethylen zugesetzt und das Gemisch gelinde erwärmt. Die Reaktion fand in kurzer Zeit statt und war leicht zu regeln. Unter diesen Bedingungen konnte die Synthese des Monomethyläthers des Tetramethylenglykols ziemlich rasch und mit verhältnismäßig guter Ausbeute durchgeführt werden.

Das Verfahren sei durch folgendes Beispiel erläutert:

In einem Kolben, der mit mechanischer Rührvorrichtung, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, gibt man 30 g scharf getrocknete Magnesium-Späne<sup>2)</sup> und 200 ccm „Äthyläther, wasserfrei, über Natrium destilliert, Mercks garantiert reine Reagenzien“. Nach Zutropfen von wenig Äthylbromid und Erwärmen fügt man 108 g (1 Mol) Methyl-3-chlorpropyl-äther hinzu. Die Reaktion setzt nach wenigen Tropfen ein und geht beim Eintropfen des Chlorids rasch und regelmäßig weiter. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den überschüssigen Äther ab und gibt 300 ccm Benzol und 35 g im Vakuumexsiccator getrocknetes Trioxymethylen zu. Bei gelindem Erwärmen kommt die Reaktion nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. in Gang und ist in etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. beendet. Die entstandene dicke Masse wird mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein schlammiger Bodensatz bildet. Man läßt absitzen, hebt die Benzolschicht ab und extrahiert den Bodensatz 3-mal mit Benzol. Aus den vereinigten Lösungen werden Äther und Benzol auf dem Wasserbade verjagt und der synthetisierte Äther-alkohol aus dem Rest durch Destillation gewonnen.

Sdp.<sub>7</sub> 63—64°; 171°/745 mm. Ausb. 56 g (54% d. Th.). Bei den verschiedenen Versuchen schwankte die Ausbeute zwischen 50 bis 56 g (frühere Ausbeute<sup>2)</sup> 38 g oder 36.5%).

Das beschriebene Verfahren dürfte ein Weg zur Synthese zahlreicher bisher schwer zugänglicher Körper sein.

<sup>10)</sup> Über den Einfluß der Magnesiumhalogenide bzw. des Äthyljodids siehe F. Runge, l. c., S. 8ff.

<sup>11)</sup> Die Beförderung bzw. das Umgehen der sehr langsamen Umsetzung des Trioxymethylens betr. vergl. F. Runge, l. c., S. 69—70.

<sup>12)</sup> vergl. u. a. Tschelinzeff, B. 37, 4540 [1904]. — Bei Anwendung von Toluol wird die Reaktion leicht zu stürmisch.