

344. K. v. Auwers: Das Claisensche Verfahren zur Darstellung von Äthern der Oxymethylen-Verbindungen.

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

(Eingegangen am 10. September 1938.)

Gelegentlich einer spektrochemischen Arbeit erwähnte ich¹⁾, daß die untersuchten Äther von Oxymethylen-Derivaten nach einer mir von Hrn. Claisen zur Verfügung gestellten Vorschrift dargestellt seien, und Hr. Claisen seinerzeit die Methode beschreiben würde. Das ist leider nicht geschehen, und so haben sich im Laufe der Jahre bis in die jüngste Zeit Fachgenossen bei mir nach dem Verfahren erkundigt. Ich gebe daher im folgenden die Anweisung, so wie sie sich aus den von Claisen mir mitgeteilten Beispielen herauschälen läßt.

Man löst die Oxymethylen-Verbindung in Aceton oder techn. Methyläthylketon, fügt die äquimolekulare Menge Pottasche und etwas mehr als 1 Mol. Alkylhaloid hinzu und kocht das Gemisch unter Rückfluß, bis die Umsetzung vollendet ist. Dann vervollständigt man die Abscheidung des entstandenen Salzes durch Zugabe von etwas Äther, saugt ab und rektifiziert das Filtrat im Vakuum. Die Pottasche soll gut geglüht und staubfein gepulvert, am besten gesiebt sein. Das techn. Methyläthylketon, das Wasser enthalten kann, ist vorher zu trocknen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt von der Natur des Oxymethylen-Derivates und des angewandten Haloids ab; im allgemeinen verläuft die Reaktion langsam, so daß man zweckmäßig einen Arbeitstag lang kocht.

Nach den Angaben von Claisen und meinen eigenen Erfahrungen nähern sich in der Regel die Ausbeuten der Theorie, doch kommen hin und wieder Ausnahmen vor. So hatte z. B. Claisen bei der Alkylierung des Oxymethylen-acetophenons keinen Erfolg, doch gelang der Versuch später im hiesigen Laboratorium²⁾; über die dabei erzielte Ausbeute liegt keine Notiz vor.

Bemerkenswert ist, daß das Claisensche Verfahren nur bei Oxymethylen-Verbindungen glatt *O*-Äther liefert; bei 1.3-Diketonen und β -Ketonsäureestern führt es, wie die früheren Methoden, zu C-Derivaten. Eine noch nicht geklärte Sonderstellung nehmen anscheinend die Kondensationsprodukte von Oxalestern mit Ketonen ein, deren Alkylierung Schwierigkeiten bereitet. Beispielsweise erhielt Claisen nach der Carbonatmethode, wie er sein Verfahren nannte, beim Aceton-Oxalester schlechte Ergebnisse. Auch nach anderen Methoden erhielt man einen *O*-Methyl-Äther nur in etwa 10% Ausbeute³⁾.

In der letzten Zeit seines Lebens war Claisen mit der Abfassung einer Abhandlung beschäftigt, in der er in umfassender, mit Beispielen belegter Weise darlegen wollte, in welchen Fällen zweckmäßig die Carbonatmethode anzuwenden sei, und in welchen andere den Vorzug verdienen. Auch sollte darin auf die jeweils anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln aufmerksam gemacht werden. Es ist sehr zu bedauern, daß diese Arbeit nicht zum Abschluß gelangt ist. Auch in den von Claisen angeregten Dissertationen ist manches Material versteckt, das nicht in die Zeitschriften übergegangen ist.

¹⁾ A. 415, 211 [1917]. ²⁾ Auwers u. W. Schmidt, B. 58, 536 [1925].

³⁾ Auwers u. Cauer, Journ. prakt. Chem. [2] 126, 174 [1930]; Auwers, B. 66, 957 [1933].