

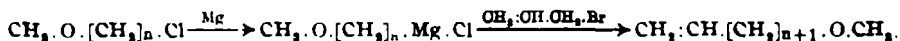
14. Matti Herman Palomaa: Studien über ätherartige Verbindungen, XXVIII. Mittel.*): Zur Synthese ungesättigter Äther.

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

(Eingegangen am 10. Dezember 1943.)

Um den Einfluß des Äthersauerstoffs je nach dessen Stellung in der Atomkette auf die Eigenschaften einer endständigen Kohlenstoffdoppelbindung¹⁾ zu erforschen, haben wir einige ungesättigte Äther vom Typus $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ synthetisiert.

Hierbei wurde von den Chloräthern $\text{CH}_2=\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{Cl}$ ausgegangen²⁾, diese in Magnesiumverbindungen übergeführt³⁾ und die letztgenannten mit Allylbromid umgesetzt und weiter in bekannter Weise aufgearbeitet:



In umgekehrter Weise, nämlich unter Anwendung von Allylmagnesiumbromid und Chlormethyläther, hat Pariselle⁴⁾ den Äther mit $n = 2$, den Methyläther des Buten-(1)-ols-(4), synthetisiert und mit Hilfe des Dibromids und dessen Behandlung mit Zinkstaub isoliert. Das erste Glied der Reihe ($n = 0$), der Methylvinyläther, ist mehrfach, zuletzt wohl von Chalmers⁵⁾ aus Methyl-2-brom-äthyläther durch Einwirkung von festem Natriumhydroxyd dargestellt worden. Der Äther mit $n = 1$, der Methylallyläther, ist leicht zu gewinnen⁶⁾. Den Äther mit $n = 4$, den Methyläther des Hexen-(1)-ols-(6), hat Dionneau⁷⁾ als Nebenprodukt bei der Behandlung des Methoxydibromhexans mit Natrium erhalten. Wir haben diesen Äther und die zwei höheren mit $n = 5$ und 6 nach dem angegebenen neuen Verfahren dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von M. H. Kaloinen.)

Methyläther des Hexen-(1)-ols-(6): Der Methyl-[3-chlor-propyl]-äther wurde in früher angegebener Weise⁸⁾ in die Magnesiumverbindung übergeführt und in die erkaltete Lösung Allylbromid in molarer Menge tropfenweise zugegeben. Die Reaktion schreitet rasch und regelmäßig fort, wenn man vom Allylbromid etwa einen Tropfen je Sek. zugibt. Man zerlegt das Produkt mit Wasser und verd. Schwefelsäure, hebt die äther. Schicht ab, schüttelt den Rückstand ein paarmal mit Äther, wäscht die vereinigten Auszüge mit Wasser, Pottaschelösung, nochmals mit Wasser und trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat. Beim Destillieren mit Dephlegmator⁹⁾ wurde eine farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute über 60% d. Th. erhalten.

*) XXVII. Mittel.: B. 75, 1659 [1942].

¹⁾ Bezüglich der Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung sei hier nur auf die Arbeit von Juvala, Dissertat. Turku 1929, B. 68, 1991 [1930], hingewiesen.

²⁾ Betreffend die Synthese der Methyl- ω -chlor-alkyläther s. B. 64, 1606 [1931]; 71, 574 [1938]. ³⁾ B. 64, 1606 [1931]; 71, 574 [1938]; 72, 317 [1939].

⁴⁾ C. 1912 I, 17; Lespieau (Compt. rend. Acad. Sciences 144, 1161 [1907]) hat von Dichlormethyläther ausgehend eine unreine Verbindung erhalten. Baur (I. G. Farbenindustrie A.-G., C. 1931 II, 1191) benutzte als Ausgangsmaterial Butyraldehyddimethylacetal, das katalytisch zersetzt wurde. ⁵⁾ C. 1922 I, 1759.

⁶⁾ S. z. B. Braun, Anton u. Weißbach, B. 63, 2852 [1930].

⁷⁾ C. 1916 I, 1. ⁸⁾ S. B. 65, 1594 [1932].

Sdp.₇₄₅ 122.7° (Dionneau⁷): 125°. d_4^{20} 0.7921. n_D^{20} 1.40833, n_D^{15} 1.41092, n_D^{10} 1.41670, n_D^0 1.42185. M_x 35.57 (ber. 35.50), M_{11} 35.76 (35.70), M_β 36.21 (36.15), M_γ 36.60 (36.53).

$C_7H_{14}O$. Ber. C 73.61, H 12.37. Gef. C 73.73, H 12.32.

Methyläther des Hepten-(1)-ols-(7): Der Monomethyläther des Tetramethylenglykols⁹) wurde nach dem früheren Verfahren in den Methyl-[4-chlor-butyl]-äther verwandelt und weiter entsprechend der Synthese des vorangehenden Äthers verfahren. Die Bildung der Magnesiumverbindung verlief schon etwas träger, und ebenso die Reaktion mit Allylbromid. Zuerst wurde unter vermindertem Druck destilliert (Sdp.₁₆ 49.6°) und danach unter gewöhnlichem Druck am Dephlegmator: Sdp.₇₅₁ 147.6°. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Ausb. analysenrein 56% d. Theorie. d_4^{20} 0.7993. n_D^{20} 1.41551, n_D^{15} 1.41818, n_D^{10} 1.42382, n_D^0 1.42899. M_x 40.19 (ber. 40.10), M_D 40.41 (40.32), M_β 40.89 (40.82), M_γ 41.33, (41.26).

$C_8H_{16}O$. Ber. C 74.93, H 12.58. Gef. C 74.81, H 12.59.

Methyläther des Octen-(1)-ols-(8): Darstellung vom Methyl-[5-chlor-amyl]-äther ausgehend wie bei dem vorangehenden Äther. Die Reaktionen waren träger und die Reindarstellung schwieriger, weil der Siedepunkt des Chlorids (Sdp.₇₅₈ 168°) demjenigen des Äthers (Sdp.₇₆₃ 170.9°) nahezu gleichkommt. Die Anwendung des Bromids wäre deshalb vorzuziehen. Sdp.₆ 53.6°, Sdp.₇₆₃ 170.9°. d_4^{20} 0.8054. n_D^{20} 1.42072, n_D^{15} 1.42340, n_D^{10} 1.42897. M_x 44.73 (44.69), M_{11} 44.98 (44.94), M_β 45.49 (45.48).

$C_8H_{16}O$. Ber. C 75.98, H 12.76. Gef. C 76.10, H 12.79.

15. Charley Gustafsson: Bestimmung der Bruttodissoziationskonstante einiger Enolbetainiumchloride.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsinki, Finnland.]
(Eingegangen am 26. November 1943.)

Aminosäuren, Betaine und ähnliche Verbindungen mit Zwitter-Ion-Struktur liefern mit Mineralsäuren Oniumsalze, deren Kation ein dissoziierbares Proton enthält. Die Konzentrationsdissoziationskonstante dieser sog. Kationsäuren kann nach N. Bjerrum¹⁾ durch die Formel

$$\frac{[H^+] \times [B]}{[HB^+]} = K \quad (1)$$

definiert werden.

Die Dissoziationskonstante solcher Kationsäuren, deren saure Funktion von einer Carboxylgruppe gebildet wird, liegt in der Größenordnung $10^{-1.5}$ bis $10^{-3.5}$. Die positiv geladene Ammoniumgruppe wirkt also auf die Acidität der Carboxylgruppe erhöhend, was darauf zurückzuführen ist, daß die elektrostatische Anziehung zwischen den Wasserstoff-Ionen und den Zwitter-Ionen kleiner als die Anziehung zwischen Wasserstoff-Ionen und gewöhnlichen, negativ geladenen Anionen ist, was die Dissoziationsarbeit vermindert. Derselbe acidifizierende Effekt ist auch in solchen Fällen zu erwarten, wo die protonen-abbspaltende Gruppe der Kationsäure nicht aus einer Carboxyl-, sondern

⁹) B. 71, 574 [1938].

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 104, 147 [1923].