

108. Horst Böhme und Alexander Dörries: Über die Chlorierung einiger Äther

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 24. November 1955)

Die Umsetzung einiger Äther mit äquimolaren Mengen Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd wird untersucht. Zusammensetzung und Struktur der durch fraktionierte Destillation abgetrennten Monochlorierungsprodukte wird geklärt.

Die Umsetzung von Thioäthern mit äquimolaren Mengen Chlor oder chlorabgebenden Stoffen bei tiefen Temperaturen und in indifferenten Lösungsmitteln führt über die in vielen Fällen als Zwischenprodukte isolierbaren, kristallisierten „Sulfid-dihalogenide“ unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zu α -chlorierten Thioäthern¹⁾. In allen untersuchten Fällen erfolgt die Substitution am wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom²⁾; aus Methyl-äthylsulfid wird z. B. α -Chloräthyl-methylsulfid erhalten, aus Methyl-benzylsulfid α -Chlorbenzyl-methylsulfid. In der gleichen Weise lassen sich auch weitere Halogenatome einführen, und man erhält zwei- oder dreifach am selben, α -ständigen Kohlenstoffatom halogenierte Thioäther³⁾.

Bei den Äthern scheint die Chlorierung hingegen undurchsichtiger zu verlaufen⁴⁾. In erster Phase wird auch hier ein α -ständiges Wasserstoffatom durch Halogen substituiert, doch gelingt die Isolierung des Reaktionsproduktes ohne Schwierigkeit nur dann, wenn nicht sekundär Halogenwasserstoff abgespalten werden kann wie bei Dimethyläther, wo schon frühzeitig die verschiedenen Chlorierungsprodukte beschrieben worden sind. Bei den höheren Homologen liegen die Verhältnisse hingegen komplizierter. Beim Diäthyläther gelang es z. B. erst in neuester Zeit G. E. Hall und F. M. Ubertini⁵⁾, die Chlorierung durch Arbeiten bei tiefer Temperatur und gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht so zu leiten, daß α -Chloräthyl-äther und α, α' -Dichloräthyl-äther zu isolieren waren. Schon bei -5° geht die Substitution weiter, und man erhält höher chlorierte Produkte. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Chlorierung cyclischer Äther wie Dioxan⁶⁾ oder Tetrahydrofuran⁷⁾. Die sehr durchsichtigen Ergebnisse bei der Chlorierung der Thioäther veranlaßten uns, unter den gleichen Reaktionsbedingungen (tiefe Temperatur und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel) die Einwirkung von Chlor auf einige unsymmetrische Äther zu untersuchen.

¹⁾ H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949].

²⁾ H. Böhme u. H. J. Gran, Liebigs Ann. Chem. 577, 60 [1952].

³⁾ H. Böhme u. H. J. Gran, Liebigs Ann. Chem. 581, 133 [1953].

⁴⁾ Vergl. die Zusammenfassung über α -chlorierte Äther von L. Summers, (Chem. Reviews 55, 301 [1955]. ⁵⁾ J. org. Chemistry 15, 715 [1950].

⁶⁾ J. Böeseken, F. Tellegen u. R. C. Henriquez, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 909 [1931], sowie R. K. Summerbell u. L. N. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 57, 2364 [1935].

⁷⁾ W. Reppe u. H. Kröper, Dtsch. Reichs-Pat. 703956; C. 1941 I, 3290; H. Meerwein u. H. Göbel, Dissertat. H. Göbel, Marburg 1951.

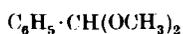
Vereinigt man äquimolare Mengen von Chlor und Methyl-benzyl-äther in Tetrachlorkohlenstoff bei -20° , so ist keine Umsetzung wahrzunehmen, auch wenn man das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen läßt. Erst die Bestrahlung mit einer 500-Watt-Glühlampe oder mit Sonnenlicht läßt die durch lebhaft entwickelte Chlorwasserstoff zu erkennende Reaktion eintreten. Bei der Aufarbeitung erhält man in einer Ausbeute von etwa 55 % d. Th. ein, wie aus Siedepunkt und Elementaranalyse zu schließen ist, monochloriertes Produkt. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß die Substitution zu einem Teil in der Methylengruppe und zum anderen in der Methylgruppe erfolgt ist, so daß ein Gemisch von den bereits auf anderem Wege dargestellten Verbindungen α -Chlorbenzyl-methyl-äther⁸⁾ (I) und Chlormethyl-benzyl-äther (II) erhalten wurde, dessen Zusammensetzung sich auf verschiedenen Wegen ermitteln ließ. Bei der Hydrolyse zerfällt I in äquimolare Mengen Benzaldehyd, Methanol und Chlorwasserstoff, II in Benzylalkohol, Formaldehyd und Chlorwasserstoff. Die gebildeten Aldehyde ließen sich qualitativ durch die Rotviolett-färbung mit Fuchsin-schwefliger Säure nachweisen; da diese auch nach Zusatz von rauchender Salzsäure bestehen blieb, war die Anwesenheit von Formaldehyd nachgewiesen. Benzaldehyd wurde andererseits aus dem Hydrolysegemisch ausgeäthert und als *p*-Nitrophenylhydrazon identifiziert.

Von den Hydrolysenprodukten ließen sich acidimetrisch die Hydroxoniumionen und argentometrisch die Halogenionen ohne Schwierigkeit bestimmen, ebenso Formaldehyd photometrisch mit Chromotropsäure⁹⁾. Unter der Voraussetzung, daß das Chlorierungsprodukt nur aus den beiden Stoffen I und II besteht, kann man aus den ermittelten Werten seine Zusammensetzung berechnen; die bei verschiedenen Ansätzen gewonnenen Produkte enthalten danach 73–77 % I und 23–27 % II.

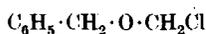
Die erhaltenen Werte wurden noch auf zwei anderen Wegen sichergestellt. Das Chlorierungsprodukt wurde mit Natriummethylat umgesetzt, wobei aus I Benzaldehyd-dimethyl-acetal (III) und aus II Formaldehyd-methyl-benzyl-acetal (IV) entstehen mußte. Bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure liefert III Benzaldehyd und Methanol, IV hingegen äquimolare Mengen Benzylalkohol, Formaldehyd und Methanol. Das aus dem Chlorierungsprodukt erhaltene Gemisch von III und IV ergab richtige Elementaranalysen und lieferte bei saurer Hydrolyse neben Benzaldehyd eine Menge Formaldehyd, die auf analoge prozentuale Zusammensetzung hindeutete wie beim Chlorierungsprodukt selbst.



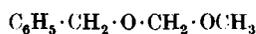
I



III



II



IV

Schließlich gelang die Ermittlung der Zusammensetzung des Monochlorierungsproduktes von Methyl-benzyl-äther auch auf einem dritten, von dem

⁸⁾ F. Straus u. H. Heinze, Liebigs Ann. Chem. **493**, 191 [1932], durch Umsetzung von Benzaldehyd-dimethyl-acetal mit Acetylchlorid.

⁹⁾ Vergl. E. Bremanis, Z. analyt. Chem. **130**, 44 [1949]. Für die quantitative Bestimmung von Benzaldehyd in Gegenwart von Formaldehyd wurde keine brauchbare Methode gefunden.

obengenannten unabhängigen Wege. Nach den in der voranstehenden Abhandlung¹⁰⁾ mitgeteilten Befunden verläuft die Alkohololyse von Chlormethylbenzyl-äther (II) in einem 10-gew.-proz. Methanol-Dioxan-Gemisch nach der I. Ordnung mit bequem meßbarer Geschwindigkeit. Bei α -Chlorbenzyl-methyl-äther (I), der durch ein sehr viel reaktionsfähigeres Halogenatom ausgezeichnet ist, titriert man unter den gleichen Reaktionsbedingungen hingegen sofort den Endwert. Untersucht man nun in gleich zusammengesetzter Methanol-Dioxan-Lösung die Alkohololyse des bei der Chlorierung von Methylbenzyl-äther erhaltenen Gemisches und zeichnet die gefundenen Werte auf einfach logarithmisches Papier, so gibt der Schnittpunkt der erhaltenen Geraden mit der Ordinate die Zusammensetzung des Chlorierungsproduktes an. Auf diese Weise werden, wie die Abbildung zeigt, bei verschiedenen Ansätzen, für welche die Formaldehyd-Bestimmung Gehalte an II von 22, 23, 24 und 27% gab, in schöner Übereinstimmung Gehalte von 23, 22, 24 und 28% an II gefunden.

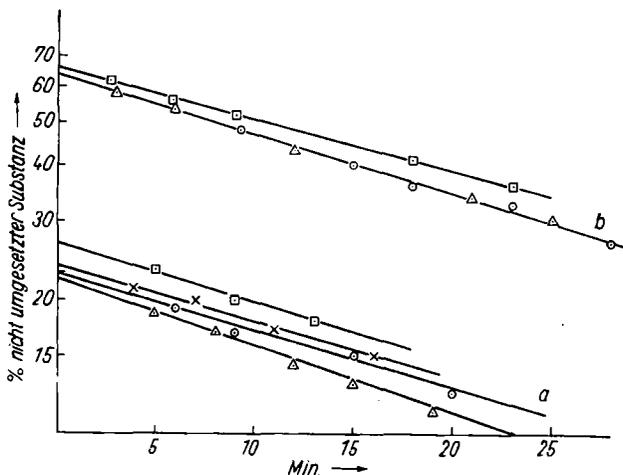


Abbildung 1. Solvolysen der bei verschiedenen Ansätzen erhaltenen Chlorierungsprodukte von
 a) Methylbenzyl-äther (0.1 mol. Lösung in 10-gew.-proz. Methanol-Dioxan, $t = 25^\circ$)
 b) Chlormethyl-methyl-äther (0.1 mol. Lösung in 35-gew.-proz. Wasser-Dioxan, $t = 25^\circ$)

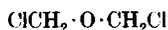
Anschließend wurde die Einführung weiterer Chloratome in bereits chlorierte Äther untersucht. Wurden gleiche Mole Chlormethyl-methyl-äther und Chlor bei -20° in Tetrachlorkohlenstoff vereinigt, so war eine Abspaltung von Chlorwasserstoff erst wahrzunehmen, wenn das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmt und mit einer 500-Watt-Glühlampe bestrahlt wurde. Große Schwierigkeiten machte aber die Trennung von Reaktionsprodukt und Tetrachlorkohlenstoff; auch alle Versuche, ein anderes indifferentes Lösungsmittel für den gleichen Zweck zu finden, brachten keinen Erfolg. Da bei der Chlorierung von Thioäthern in den meisten Fällen statt Chlor auch chlorabgebende Stoffe wie Sulfuryl- oder Thionylchlorid verwendet werden können⁹⁾,

¹⁰⁾ H. Böhme u. A. Dörries, Chem. Ber. 89, 719 [1956], voranstehend.

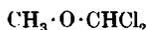
führten wir auch hier derartige Versuche durch. Es war aber auch bei mehrstündigem Erhitzen von Chlormethyl-methyl-äther mit Sulfurylchlorid am Rückflußkühler keine Umsetzung zu beobachten; setzten wir jedoch dem Ansatz eine geringe Menge Benzoylperoxyd als Katalysator zu, so kam die Reaktion unter Entbindung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd in Gang. Eine Untersuchung des in einer Ausbeute von 51 % d. Th. erhaltenen Reaktionsproduktes, dessen Analysendaten auf ein dichloriertes Produkt stimmen, lehrte, daß auch hier einerseits Substitution in der Methylengruppe und andererseits in der Methylgruppe eingetreten war, daß somit ein Gemisch von symmetrischem und asymmetrischem Dichlor-dimethyl-äther (V bzw. VI) vorlag¹¹⁾.

Die Zusammensetzung des isolierten Dichlorproduktes wurde in ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, ermittelt. Bei der Hydrolyse zerfällt V in je zwei Molekeln Formaldehyd und Chlorwasserstoff, VI in zwei Molekeln Chlorwasserstoff und je eine Molekel Ameisensäure und Methanol. Die alkalimetrisch gegen Phenolphthalein ermittelte Menge der Hydroxoniumionen ist deshalb höher als die nach Volhard bestimmte Menge der Chlorionen. Aus dieser Differenz und dem Ergebnis der photometrischen Formaldehyd-Bestimmung mit Chromotropsäure⁹⁾ läßt sich die Zusammensetzung des Chlorierungsproduktes leicht berechnen, das bei verschiedenen Ansätzen 63–65 % V und 35–37 % VI enthielt.

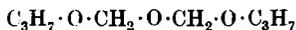
Durch Umsetzung mit Natrium-*n*-propylat wurde das Chlorierungsprodukt in ein Gemisch von Bis-propyl-oxymethyl-äther (VII) und Methyl-dipropyl-orthoformiat (VIII) übergeführt, dessen Zusammensetzung durch Hydrolyse in saurer Lösung ermittelt wurde, indem einerseits der aus VII entstandene Formaldehyd photometrisch und andererseits die aus VIII entstandene Ameisensäure acidimetrisch bestimmt wurde.



V



VI



VII

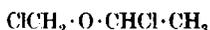


VIII

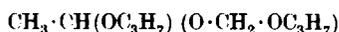
Schließlich wurde die Zusammensetzung des Dichlorderivates auch durch Bestimmung der Solvolysesgeschwindigkeit ermittelt. Die Hydrolyse von symmetrischem Dichlor-dimethyl-äther (V) verlief in einem 35-gew.-proz. Wasser-Dioxan-Gemisch bequem meßbar nach der I. Ordnung. Das asymmetrische Isomere (VI) zerfällt hingegen unter den gleichen Bedingungen wieder unmeßbar schnell. Die in der Abbildung wiedergegebene graphische Ermittlung der Zusammensetzung für drei verschiedene Ansätze ergab Gehalte an symmetrischer Verbindung (V) von 64 bzw. 65 %, für welche in schöner Übereinstimmung die Formaldehyd-Bestimmung andererseits 63 bzw. 65 % gegeben hatte.

¹¹⁾ Beim Behandeln von Chlormethyl-methyl-äther und Chlor haben A. de Sonay, Ber. dtsch. chem. Ges. 27 R, 337 [1894], sowie F. M. Littscheid, Liebigs Ann. Chem. 380, 114 [1904], lediglich *symm.* Dichlormethyläther isoliert.

Beim Erhitzen von Chlormethyl-äthyl-äther mit Sulfurylchlorid in Gegenwart geringer Mengen Benzoylperoxyd wurde hingegen als einziges Reaktionsprodukt mit 53-proz. Ausbeute Chlormethyl- α -chloräthyl-äther (IX) erhalten, den F. M. Litterscheid¹²⁾ neben höher chlorierten Produkten beim Einleiten von Chlor in Chlormethyl-äthyl-äther bei Zimmertemperatur und im diffusen Tageslicht gewann. Bei der Hydrolyse zerfällt die Substanz in zwei Molekeln Chlorwasserstoff und je eine Molekel Formaldehyd und Acetaldehyd. Bestätigt wurde dieser Befund durch Umsetzung mit Natrium-*n*-propylat und Untersuchung des gebildeten Acetaldehyd-propyl-propyloxymethyl-acetals (X), das bei saurer Hydrolyse die berechnete Menge Formaldehyd lieferte.

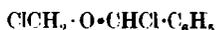


IX

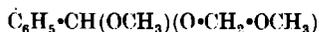


X

Bei der Umsetzung von gleichmolaren Mengen Chlor und symmetrischem Dichlor-dimethyl-äther (V) bei Zimmertemperatur in Tetrachlorkohlenstoff und unter Belichtung mit einer 500-Watt-Glühlampe wurden 53 % d. Th. Chlormethyl-dichlormethyl-äther isoliert, den A. de Sonay¹³⁾ bereits dargestellt hat, und der bei der Hydrolyse unter Bildung von drei Molekeln Chlorwasserstoff und je einer Molekel Formaldehyd und Ameisensäure zerfiel, die sich nebeneinander in der oben geschilderten Weise bestimmen ließen. Aus Chlormethyl-benzyl-äther wurde in analoger Weise Chlormethyl- α -chlorbenzyl-äther (XI) in einer Ausbeute von 51 % d. Th. erhalten, der bei der Hydrolyse neben zwei Molekeln Chlorwasserstoff je eine Molekel Benzaldehyd und Formaldehyd lieferte. Durch Umsetzung mit Natriummethylat wurde aus XI Benzaldehyd-methyl-methoxymethyl-acetal (XII) erhalten, eine Verbindung, die bei saurer Hydrolyse die berechnete Menge Formaldehyd lieferte und auf anderem Wege bereits früher von F. Straus und H. Heinze¹⁴⁾ dargestellt worden ist.



XI



XII

Die untersuchten Beispiele lehren, daß kaum Analogien zwischen der Einwirkung von Chlor auf Äther und auf Thioäther bestehen. Bei den Thioäthern dürfte die weitgehend einsinnig verlaufende Reaktion nach allen Befunden am besten durch einen Ionenmechanismus zu erklären sein, in ähnlicher Weise, wie dies bei tertiären Aminen der Fall ist¹⁵⁾. Bei den Äthern, wo meist mehrere Produkte nebeneinander entstehen, dürften hingegen radikalische Mechanismen im Vordergrund stehen; dafür spricht auch, daß hier die Umsetzung in den meisten Fällen durch Lichteinstrahlung oder durch Zugabe von Benzoylperoxyd in Gang gebracht werden muß.

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. **330**, 118 [1904].

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **27** R, 337 [1894].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **498**, 191 [1932].

¹⁵⁾ H. Böhme u. W. Krause, Chem. Ber. **84**, 170 [1951].

Beschreibung der Versuche

Chlorierung von Methyl-benzyl-äther

24.4 g Methyl-benzyl-äther in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Bestrahlen mit einer 500-Watt-Lampe mit einer Lösung von 14.0 g Chlor in 160 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach vollendeter Zugabe war eine lebhafte Gasentwicklung wahrzunehmen; durch Außenkühlung wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über Zimmertemperatur stieg. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und anschließend fraktioniert. Sdp.₁₃ 94–95°, Ausb. 17.1 g (55% d. Th.).

(C_8H_9OCl) (156.6) Ber. C 61.36 H 5.79 Gef. C 62.35 H 5.88

Ermittlung der Hydrolysenprodukte: 0.2384 g Sbst. wurden mit 25 ccm Wasser unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Der Äther wurde 3 mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen mit 0.1 n KOH gegen Phenolphthalein sowie anschließend argentometrisch nach Volhard titriert. Ber. 15.2 ccm 0.1 n KOH bzw. $AgNO_3$; Gef. 15.3 ccm 0.1 n KOH bzw. 14.2 ccm 0.1 n $AgNO_3$.

3.0 g Sbst. wurden mit 50 ccm Wasser erhitzt und ausgeäthert. Der Äther wurde mit 40-proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung geschüttelt, die abgetrennten Kristalle in wenig Wasser wieder gelöst, Natriumcarbonat-Lösung zugesetzt und erneut ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde der Äther verdunstet und der Rückstand mit *p*-Nitrophenylhydrazin-Lösung versetzt. Orangerote Kristalle, Schmp. 191–192° (aus Äthanol), im Misch-Schmp. mit Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon¹⁶⁾ keine Depression.

0.1425 g Sbst. wurden mit 30 ccm Wasser erhitzt und ausgeäthert. Die Ätherphase wurde 3 mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen im 1000-ccm-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. In 1 ccm dieser Lösung wurde Formaldehyd photometrisch mit Chromotropsäure⁹⁾ bestimmt. Gef. 7.0 mg Formaldehyd, entspr. 26% Chlormethyl-benzyl-äther im Chlorierungsprodukt.

Umsetzung mit Natriummethylat: In 100 ccm wasserfreiem Methanol wurden 2.3 g Natrium gelöst und unter Rühren und Eiskühlung 16.0 g des Chlorierungsproduktes zugepf. Anschließend wurde noch 30 Min. auf 60° erwärmt, nach dem Erkalten mit 60 ccm absol. Äther versetzt und das ausgeschiedene Natriumchlorid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp.₁₁ 75–76°, Ausb. 10.8 g (69% d. Th.).

$(C_9H_{12}O_2)$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.31 H 7.98

0.1264 g Sbst. wurden mit 30 ccm 0.1 n HCl 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und der Äther 3 mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßr. Phasen wurden zu 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm davon Formaldehyd bestimmt.

Gef. 5.3 mg, entspr. 21% Formaldehyd-methyl-benzyl-acetal.

In derselben Weise, wie oben beschrieben, wurde der bei saurer Hydrolyse der Substanz abgespaltene Benzaldehyd als *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 191–192° identifiziert.

Chlorierung von Chlormethyl-methyl-äther

Im Gemisch von 17.5 g Chlormethyl-methyl-äther und 27 g frisch destilliertem Sulfurylchlorid wurde eine Spatelspitze Benzoylperoxyd gelöst und unter Rückfluß sowie Feuchtigkeitsausschluß vorsichtig auf dem Wasserbad erhitzt, bis Reaktion eintrat. Die Mischung wurde solange im Sieden gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen war, wobei gegen Ende der Reaktion die Temperatur allmählich bis zum Sieden des Wasserbades gesteigert wurde. Anschließend wurde sorgfältig über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₇₅₅ 94–96°, Ausb. 11.6 g (51% d. Th.).

$(C_2H_4OCl_2)$ (115.0) Ber. C 20.90 H 3.51 Gef. C 21.43 H 3.48

¹⁶⁾ H. Biltz u. F. Sieden, Liebigs Ann. Chem. **324**, 321 [1902].

Ermittlung der Hydrolysenprodukte: 0.1318 g Sbst. mit 30 ccm Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Gef. 25.7 ccm 0.1 *n* KOH, 21.4 ccm 0.1 *n* AgNO₃; ber. 22.9 ccm 0.1 *n* KOH bzw. 0.1 *n* AgNO₃. Aus dem Mehrverbrauch von 4.3 ccm 0.1 *n* Lauge errechnet sich eine Menge von 19.8 mg Ameisensäure bzw. 37% Dichlormethyl-methyl-äther.

0.0369 g Sbst. mit 30 ccm Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten zu 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm davon Formaldehyd bestimmt. Gef. 12.3 mg, entspr. 64% *symm.* Dichlordimethyl-äther.

Umsetzung mit Natrium-*n*-propylat: In 250 ccm wasserfreiem *n*-Propanol wurden 11.5 g Natrium gelöst und unter Rühren sowie Eiskühlung 28.8 g Chlorierungsprodukt zuge tropft. Anschließend wurde noch 30 Min. auf 60° erwärmt, sodann mit 25 ccm absol. Äther verdünnt, Natriumchlorid abfiltriert, i. Vak. eingedunstet und fraktioniert. Sdp.₁₁ 61–62°, Ausb. 24.5 g (61% d. Th.).

C₆H₁₈O₃ (162.2) Ber. C 59.24 H 11.19 Gef. C 59.58 H 11.36

1.0823 g Sbst. mit 25 ccm 0.1 *n* HCl unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit 0.1 *n* KOH gegen Phenolphthalein titriert. Anschließend wurden Chlorionen nach Volhard bestimmt. Aus dem Mehrverbrauch von 17.0 ccm 0.1 *n* Lauge errechnen sich 26% Methyl-dipropyl-orthoformiat.

0.4504 g Sbst. wurden mit 30 ccm 0.1 *n* HCl unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten auf 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm der 1:10 verdünnten Lösung Formaldehyd bestimmt. Gef. 0.127 g, entspr. 76% Bis-propyl-oxymethyl-äther.

Chlormethyl-dichlormethyl-äther

Zu 29.0 g *symm.* Dichlor-dimethyl-äther in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Bestrahen mit einer 500-Watt-Glühlampe 18.0 g Chlor in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Die allmählich einsetzende und stärker werdende Gasentwicklung war nach etwa 1 Stde. beendet. Während der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch durch Kühlen auf Zimmertemperatur gehalten. Über eine Vigreux-Kolonne wurde abdestilliert und anschließend fraktioniert. Sdp.₇₅₀ 129–130°, Ausb. 19.1 g (51% d. Th.).

C₂H₃OCl₃ (149.4) Ber. C 16.08 H 2.02 Gef. C 16.13 H 2.01

Ermittlung der Hydrolysenprodukte: 0.1537 g Sbst. mit 30 ccm Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Gef. 38.6 ccm 0.1 *n* KOH (Phenolphthalein), 29.8 ccm 0.1 *n* AgNO₃ (Volhard); ber. 41.1 ccm 0.1 *n* KOH bzw. 30.9 ccm 0.1 *n* AgNO₃.

0.5968 g Sbst. mit 50 ccm Wasser unter Rückfluß erhitzt, die erkaltete Lösung zu 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm der 1:10 verd. Lösung Formaldehyd bestimmt. Gef. 125 mg Formaldehyd, ber. 120 mg.

Chlormethyl- α -chloräthyl-äther

20.0 g Chlormethyl-äthyl-äther und 27.0 g frisch destilliertes Sulfurylchlorid wurden nach Zusatz einer Spatelspitze Benzoylperoxyd am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsschluß auf dem Wasserbad erhitzt, bis Gasentwicklung eintrat. Durch weiteres Erhitzen wurde die Reaktion in Gang gehalten und schließlich das Wasserbad zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₇₅₂ 107–108°, Ausb. 13.7 g (53% d. Th.).

C₃H₆OCl₂ (129.0) Ber. C 27.93 H 4.69 Gef. C 28.84 H 5.04

Ermittlung der Hydrolysenprodukte: 0.1501 g Sbst. mit 30 ccm Wasser 15 Min. geschüttelt. Gef. 23.5 ccm 0.1 *n* KOH (Phenolphthalein), 22.0 ccm 0.1 *n* AgNO₃; ber. 23.3 ccm 0.1 *n* KOH bzw. 0.1 *n* AgNO₃.

0.5756 g Sbst. mit 30 ccm Wasser 15 Min. geschüttelt, zu 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm der 1:10 verd. Lösung Formaldehyd bestimmt. Gef. 129 mg, ber. 134 mg.

Umsetzung mit Natrium-*n*-propylat: Zur Lösung von 4.6 g Natrium in 125 ccm wasserfreiem *n*-Propanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 12.9 g Chlormethyl- α -chloräthyl-äther getropft, wobei sich unter Wärmeentwicklung Natrium-

chlorid abschied. Anschließend wurde noch 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten 50 ccm absol. Äther zugesetzt, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₁ 66–67°, Ausb. 11.0 g (63% d. Th.).

$C_9H_{20}O_3$ (176.3) Ber. C 61.33 H 11.44 Gef. C 61.43 H 11.30

0.5807 g Sbst. mit 30 ccm 0.1*n*HCl unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm der 1:10 verd. Lösung Formaldehyd bestimmt. Gef. 98 mg, ber. 99 mg.

Chlormethyl- α -chlorbenzyl-äther

Zu 31.3 g Chlormethylbenzyl-äther in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Bestrahlen mit einer 500-Watt-Glühlampe 14.0 g Chlor in 170 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft. Während der lebhaften Gasentwicklung wurde durch Außenkühlung auf Zimmertemperatur gehalten. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₁ 107–108°, Ausb. 19.3 g (51% d. Th.).

$C_8H_9OCl_2$ (191.1) Ber. C 50.29 H 4.22 Gef. C 52.79 H 4.43

Ermittlung der Hydrolysenprodukte: 0.2062 g Sbst. mit 30 ccm Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Der Äther wurde 3mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen und die wäßr. Phasen vereinigt. Gef. 21.3 ccm 0.1*n*KOH (Phenolphthalein), 19.7 ccm 0.1*n*AgNO₃; ber. 21.6 ccm 0.1*n*KOH bzw. 0.1*n*AgNO₃.

0.4722 g Sbst. mit 50 ccm Wasser entspr. behandelt und die wäßrigen Phasen zu 1000 ccm aufgefüllt. In 1 ccm der 1:10 verd. Lösung gef. 75 mg Formaldehyd, ber. 74 mg.

3.0 g Sbst. wurden mit 50 ccm Wasser erhitzt, ausgeäthert und in der beschriebenen Weise Benzaldehyd als *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 191 bis 192° nachgewiesen.

Umsetzung mit Natriummethylat: Zur Lösung von 4.2 g Natrium in 100 ccm wasserfreiem Methanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 17.2 g Chlormethyl- α -chlorbenzyl-äther getropft. Es wurde anschließend 30 Min. auf 60° erwärmt, nach dem Erkalten 50 ccm absol. Äther zugefügt, filtriert, i. Vak. eingedunstet und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₁ 106°, Ausb. 9.9 g (61% d. Th.).

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.75 Gef. C 66.97 H 7.84

0.1639 g Sbst. mit 30 ccm 0.1*n*HCl erhitzt, nach dem Erkalten ausgeäthert und der Äther 3mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen zu 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm der 1:2 verd. Lösung Formaldehyd bestimmt. Gef. 27 mg, ber. 27 mg.

109. Fritz Arndt*): Notiz zur Theorie des aromatischen Zustands

(Eingegangen am 25. November 1955)

In der soeben erschienenen Abhandlung mit G. Traverso¹⁾ über die reversible Umlagerung von cyclischen Disulfiden vom Typus I in Dimercaptane wurde darauf hingewiesen, daß die Versuche von Traverso eine Siebenringformel für die Dimercaptane nicht widerlegen. Eine solche Formel, nämlich II, war 1930 von C. Martius und dem Verfasser bei der Bearbeitung der Umlagerung von I in Betracht gezogen, aber verworfen worden²⁾, weil der Siebenring von II als Thialoges des Cyclooctatetraens kein aromatisches Verhalten zulassen dürfte, z. B. durch Oxydation am Ringschwefel leicht angreifbar

*) Anschrift: Hamburg 20, Kellinghusenstr. 12.

¹⁾ F. Arndt u. G. Traverso, Chem. Ber. 89, 124 [1956].

²⁾ Dissertat. C. Martius, S. 16, Breslau 1932.