

LUDWIG BINDÁ CZ und ANTON BALOG

Über α -Halogenäther, III¹⁾

Die Reaktion von Chlordimethyläther mit Acetylen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Cluj (Klausenburg), Rumänien

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Chlordimethyläther liefert, mit Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt, als Hauptprodukte Methyl-[3-chlor-allyl]-äther (I) und 1.3-Dichlorpropen-(1) (II). Das mit den Reaktionsbedingungen wechselnde Bildungsverhältnis dieser Produkte wird systematisch untersucht. Erhöhte Temperatur, längere Reaktionszeit und Gegenwart von Chlorwasserstoff begünstigen die Bildung von II, das seine Entstehung wahrscheinlich einer nachträglichen Einwirkung von Aluminiumchlorid auf primär gebildetes I verdankt.

α -Halogenäther sind Verbindungen von hoher Reaktionsfähigkeit, die in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $SnCl_4$ usw., leicht an C=C-Bindungen addiert werden können. Diese Reaktion, erstmals in zwei Patenten beschrieben²⁾, haben F. STRAUS und W. THIEL³⁾ sowie A. N. PUDOVIK und Mitarbb.⁴⁾ eingehend studiert; sie verläuft allgemein nach dem Schema



So finden sich derartige Additionen an Olefine^{1-3,5,6)}, Cycloolefine^{3,7)}, konjugierte Diene^{3,4,8,9)}, Vinylacetylene¹⁰⁾ und an Keten¹¹⁾ beschrieben.

Wir haben früher¹²⁾ über die Umsetzung von Chlormethyl-alkyläthern mit Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid berichtet, die in Analogie zu obigem Schema

¹⁾ II. Mitteil.: A. BALOG und L. BINDÁ CZ, *Studia Universitatum Victor Babes et Bolyai* III, 165 [1958].

²⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Engl. Pat. 423 520 [1935]; C. 1935 II, 920; N. D. SCOTT (E. I. du Pont de Nemours & Co.), Amer. Pat. 2024 749 [1935]; C. 1936 I, 4074.

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 525, 151 [1936].

⁴⁾ A. N. PUDOVIK und B. A. ARBUZOV, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 1946, 427; C. A. 42, 6311 [1948]; A. N. PUDOVIK, ebenda 1948, 529; C. A. 43, 2158 [1949]; *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 22, 773 [1952]; C. A. 47, 3222 [1953]; A. N. PUDOVIK, V. I. NIKITINA und S. KH. AĖGISTOVA, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 19, 241 [1949]; C. A. 44, 5797 [1950]; ebenda 19, 279 [1949]; C. A. 43, 6568 [1949].

⁵⁾ B. F. PISHNAMAZZADE, *Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk Azerbaïdzhan S.S.R.* 13, 49 [1954]; C. A. 49, 9481 [1955].

⁶⁾ P. KURTZ und H. DISSELNKÖTTER, *D.A.S.* 1 023 759; C. 1959, 4624.

⁷⁾ C. D. NENITZESCU und V. PRZEMETZKI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69, 2706 [1936].

⁸⁾ W. A. EMERSON, G. F. DEEBEL und R. I. LONGLEY, *J. org. Chemistry* 14, 696 [1949].

⁹⁾ L. H. AMUNDSEN und W. F. BRILL, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 1834 [1951].

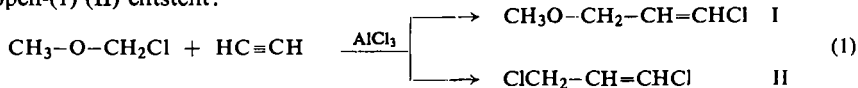
¹⁰⁾ H. B. DYKSTRA, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1747 [1936].

¹¹⁾ A. T. BLOMQUIST, W. R. HOLLEY und O. J. SWEETING, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2356 [1947].

¹²⁾ A. BALOG und L. BINDÁ CZ, *Studii si Cercetări de Chimie [Cluj]* VIII, 339 [1957].

von STRAUS und THIEL für die Äthylenbindung allgemein Verbindungen des Typs $R-O-CH_2-CH=CHX$ liefert.

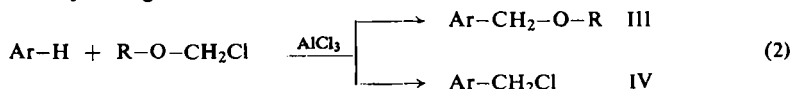
Jedoch haben wir schon darauf hingewiesen¹²⁾, daß im Falle des Chlordimethyläthers mit Acetylen ein Gemisch von Methyl-[3-chlor-allyl]-äther (I) und 1.3-Dichlorpropen-(1) (II) entsteht:



Da die Siedepunkte von I und II sich nur wenig unterscheiden und da außerdem bei beiden Verbindungen mit dem Auftreten von *cis*- und *trans*-Isomeren zu rechnen ist, hielten wir den Versuch einer destillativen Trennung nicht für aussichtsreich. Vielmehr setzten wir das Reaktionsprodukt mit Natriumphenolat bzw. mit Natriummethylat um. Ersteres überführte II in [3-Chlor-allyl]-phenyl-äther, der leicht von dem unverändert gebliebenen I abtrennbar war; mit Natriummethylat erhielten wir aus dem I und II enthaltenden Reaktionsgemisch die reine Komponente I.

Das Ergebnis der Umsetzung gemäß Gl. (1) verdient um so mehr Beachtung, als bei Additionen der α -Halogenäther an Olefine nichts Ähnliches beobachtet wurde, obwohl auch hier in der Mehrzahl der Fälle Chlordimethyläther verwendet worden war.

Auffällig sind jedoch ähnliche Beobachtungen verschiedener Autoren¹³⁻¹⁶⁾, die bei der Umsetzung von α -Halogenäthern mit Aromaten in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren neben der erwarteten Alkoxy-methylierung zu III in überwiegendem Maß Chlormethylierung zu IV feststellten:



Die in der Literatur bezüglich dieser Umsetzung aufgefundenen Beiträge scheinen etwas widerspruchsvoll.

So hat M. A. VERLEY¹³⁾ bei der Reaktion von Chlormethyl-äthyl-äther mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ als Hauptprodukt mit fast theoretischer Ausbeute Diphenylmethan isoliert, daneben aber auch Benzylchlorid und Äthyl-benzyl-äther in kleinen Mengen nachgewiesen. Nach seiner Auffassung entsteht der letztere in der ersten Reaktionsphase und wird sodann durch HCl zu Benzylchlorid gespalten.

R. C. HUSTON und T. E. FRIEDEMANN¹⁴⁾ isolierten bei der gleichen Reaktion Anthracen und Diphenylmethan, nicht aber Äthyl-benzyl-äther. Die Autoren nehmen an, daß der Chlormethyl-äthyl-äther unter den Bedingungen der Reaktion Formaldehyd abspaltet, der mit Benzol Diphenylmethan und Anthracen liefert.

M. SOMMELET¹⁵⁾ setzte Methyl-, Äthyl- und Propyl-chlormethyl-äther in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ mit Benzol um und erhielt die entsprechenden Alkyl-benzyl-äther in 30-proz. Ausbeute neben wenig Benzylchlorid.

C. T. MASON und L. A. GIST¹⁶⁾ konnten bei der Prüfung der vorstehenden Reaktion die Ausbeute an den Benzyläthern auf 37% erhöhen und wiesen darauf hin, daß die oben erwähnten scheinbaren Widersprüche durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen zu erklären sind.

¹³⁾ M. A. VERLEY, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 914 [1897].

¹⁴⁾ R. C. HUSTON und T. E. FRIEDEMANN, J. Amer. chem. Soc. 38, 2527 [1916].

¹⁵⁾ M. SOMMELET, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 157, 1443 [1913].

¹⁶⁾ C. T. MASON und L. A. GIST, J. Amer. chem. Soc. 73, 4644 [1951].

Vergleicht man die Reaktion von Chlordimethyläther mit Acetylen (Gl. 1) und diejenige der α -Halogenäther mit Aromaten (Gl. 2), so erkennt man eine gewisse Analogie, die nicht nur formaler Natur ist. Betrachtet man nämlich die I wie auch II charakterisierende 3-Chlor-allylgruppe und die in III sowie IV enthaltene Benzylgruppe, so leuchtet ein, daß diese beiden Strukturelemente die Reaktionsfähigkeit an sie gebundener Substituenten in ähnlicher Weise bestimmen.

Somit ist anzunehmen, daß die bei der Umsetzung von Chlordimethyläther mit Acetylen auftretenden Befunde in gewissem Maß auch für die Umsetzung gemäß Gl. (2) mit Aromaten gültig sind. Diese Erwartung veranlaßte uns, das Verhalten von Chlordimethyläther gegenüber Acetylen eingehend zu studieren.

Anfangs erzielten auch wir scheinbar widerspruchsvolle Ergebnisse. Systematische Untersuchungen klärten jedoch, daß die Richtung der Reaktion durch mehrere Parameter empfindlich beeinflusst wird.

Bei unseren Versuchen bedienten wir uns der folgenden Methode: Die Mischung des Katalysators und des Lösungsmittels wurde mit Acetylen gesättigt, dann wurde im geschlossenen System unter Kühlung und Rühren der Chlordimethyläther tropfenweise zugesetzt. Den Verbrauch an Acetylen bestimmten wir volumetrisch.

Die unter Variation der Bedingungen erzielten Ergebnisse enthalten die Tabellen I und 2 (s. Versuchsteil).

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE BEI DER UMSETZUNG GEMÄSS GL. (1)

Einfluß des Katalysators

Entgegen unserer ursprünglichen Auffassung bestimmt die Qualität des Aluminiumchlorids die Richtung der Reaktion nicht. Ein eigenes, teilweise hydrolysiertes Präparat sowie analytisch reines AlCl_3 einer amerikanischen Firma und solches mit relativ hohem Eisengehalt der Firma CHINOIN (Budapest) ergaben annähernd gleiche Resultate (Tab. 1, Versuche 1–3).

Einfluß des Lösungsmittels

In Schwefelkohlenstofflösung ist der Anteil an II im Reaktionsprodukt größer, die Gesamtausbeute an I + II kleiner als in Chloroformlösung (Tab. 1, Versuche 1–5).

Einfluß der Temperatur

Die Reaktion ist stark exotherm; deshalb hängt die Temperatur der Reaktionsmischung weitgehend von der Zugabegeschwindigkeit des Chlordimethyläthers ab und ist ziemlich schwer zu beherrschen.

Der Verlauf der Reaktion wird durch die Temperaturführung erheblich bestimmt. Unterhalb von 0° wurde mit relativ guter Ausbeute überwiegend I gebildet (Tab. 1, Versuche 1–5). Mit steigender Reaktionstemperatur erhöhte sich bei sinkender Gesamtausbeute der Anteil von II (Tab. 1, Versuche 5, 7, 8, 9, 10 sowie 3 und 6); gleichzeitig entstanden mehr höhersiedende Produkte und die Harzbildung trat in den Vordergrund.

Führten wir die Reaktion bei $35-40^\circ$ durch (Tab. 1, Versuch 10), so wurde neben relativ viel Harz nur eine geringe Menge I + II gebildet, wobei II im Gemisch überwog. Aus den höheren Fraktionen isolierten wir eine Verbindung $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}$, die nach dem Acetylenver-

brauch (nur 62% d. Th.) der Umsetzung von 2 Moll. Chlordimethyläther mit 1 Mol. Acetylen entstammen muß. Wir halten ihre Entstehung durch Addition von Chlordimethyläther an schon gebildetes II für wahrscheinlich und möchten der Verbindung daher die Konstitution V zuschreiben, in vollem Einklang mit der hierfür berechneten Molrefraktion 41.53 (gef. 41.47).



Die Ausbeute an V erhöhte sich, wenn wir den Katalysator portionsweise und bei ständigem Rühren unter Kühlung mit Leitungswasser zusetzten (Tab. 1, Versuch 12). Der Acetylenverbrauch betrug dann 36% d. Th., in dem als ganz zurücktretendes Nebenprodukt anfallenden Gemisch I + II fand sich letzteres zu 81%.

Einfluß der Reaktionszeit

Auch die Reaktionszeit bestimmt den Verlauf der Umsetzung wesentlich. Mit ihrer Verlängerung stieg der Anteil an II wie auch an höhersiedenden Produkten und an Harz, während die Ausbeute an I + II zurückging (Tab. 1, Versuche 13, 9, 11).

Einfluß freien Chlorwasserstoffs

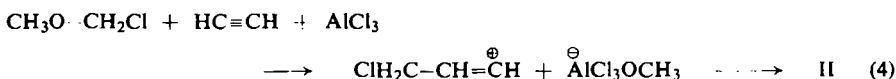
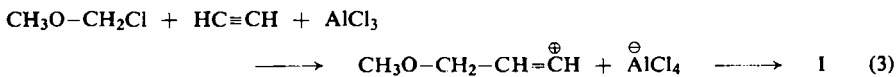
Mischten wir dem durch den Reaktionsraum geführten Acetylen ein Drittel seines Volumens Chlorwasserstoff zu, so stieg der Anteil an II im Reaktionsprodukt I + II auf 39.8% (Tab. 1, Versuch 14); er wuchs noch viel mehr (auf 84%) bei Steigerung der Chlorwasserstoff-Beimischung, jedoch ging auch hier eine Ausbeuteverminderung und verstärkte Harzbildung parallel (Tab. 1, Versuche 14, 15 und 7, 8).

Unsere geschilderten Befunde bezüglich der reaktionsbestimmenden Faktoren stehen im Einklang mit den Erfahrungen an aromatischen Systemen, auf die wir uns oben bezogen haben: M. SOMMELET¹⁵⁾ erzielte bei niedrigen Temperaturen (unterhalb von 0°) relativ gute Ätherausbeuten; C. T. MASON und L. A. GIST¹⁶⁾ kamen bei -40 bis -30° auf 37% Butylbenzyläther; M. A. VERLEY¹³⁾ konnte dagegen oberhalb von 0° nur eine geringe Menge Äther isolieren, und R. C. HUSTON und T. E. FRIEDEMANN¹⁴⁾, die bei 43° arbeiteten, erhielten überhaupt keinen Äther.

DISKUSSION DES REAKTIONSMCHANISMUS

Zur Deutung des Reaktionsablaufs gemäß Gl. (1) möchten wir zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen.

1. Da die α -Halogenäther an ein und demselben Kohlenstoffatom zwei funktionelle Gruppen tragen, wäre zunächst eine Lösung sowohl der Kohlenstoff-Halogen- wie auch der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung denkbar. Unter der Annahme einer koordinativen Bindung jeder der beiden funktionellen Gruppen an Aluminiumchlorid könnten somit die zwei konkurrierenden Vorgänge (3) und (4) ablaufen:



2. Das 1.3-Dichlor-propen-(1) (II) kann seine Entstehung jedoch auch der nachträglichen Einwirkung von Aluminiumchlorid auf primär gebildetes I verdanken.

Zur Klärung dieser Frage ließen wir Aluminiumchlorid unter den bei der Additionsreaktion angewandten Bedingungen auf reines I einwirken. Wir erhielten dabei ein Gemisch I + II, dessen Mischungsverhältnis weitgehend dem bei der Addition unter analogen Bedingungen erzielten entsprach (vgl. Tab. 2, Versuche 1, 2 mit Tab. 1, Versuche 7, 8). Auch hier polymerisierte sich ein Teil von I zu Harz. Die Gesamtmenge an unumgesetztem I + gebildetem II unterschied sich nicht wesentlich von der Gesamtausbeute I + II der Addition.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Umsetzung von Chlordimethyläther mit Acetylen

Methode 1

In einen Dreihalskolben, versehen mit quecksilbergedichtetem Rührer, kalibriertem Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr sowie einem mit Thermometer und Calciumchloridrohr ausgestatteten Rückflußkühler, füllte man die Mischung von Lösungsmittel und *Aluminiumchlorid* ein und verdrängte die Luft aus dem System mit Acetylen. Man hielt das Gemisch nun in einem geeigneten Bad auf der gewünschten Temperatur, sättigte mit Acetylen und schloß den zum Rückflußkühler führenden Hahn. Unter Rühren setzte man sodann bei 5–10 Torr *Acetylen*-Überdruck den *Chlordimethyläther* in 0.5-ccm-Portionen zu. Das zugeführte Acetylen passierte zur Trocknung Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd, sein Verbrauch wurde mit einer Gasburette gemessen.

Die Temperaturführung der stark exothermen Reaktion läßt sich ziemlich schwer beherrschen, als Mittel hierzu dienten Zugabegeschwindigkeit des Chlordimethyläthers sowie das oben erwähnte Bad geeigneter Temperatur.

Nach beendeter Reaktion goß man auf Eis und destillierte das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf. Aus dem Destillat trennte man die organische Phase ab, schüttelte die wäßrige mit wenig Lösungsmittel aus und fraktionierte die vereinigten und getrockneten organischen Lösungen zunächst bei Normaldruck, sodann i. Vak. Im entspr. Siedebereich sammelte man die Fraktion von *Methyl-[3-chlor-allyl]-äther* (I) + *1.3-Dichlor-propen-(1)* (II). Halogenanalyse bzw. Messung des Brechungsindex gestattete die Ermittlung der prozentualen Zusammensetzung des Gemisches, wie in Tab. 1, Versuche 1–11 und 13 angegeben.

Methode 2

Beim Versuch 12 der Tab. 1 benutzten wir die gleiche Apparatur, schalteten jedoch an Stelle des Tropftrichters eine zur Dosierung des Aluminiumchlorids geeignete Vorrichtung ein.

Zur Umsetzung gab man 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 26.8 g *Chlordimethyläther* in den Kolben, vertrieb die Luft mit *Acetylen* und schloß das System ab. Durch Zusetzen von wenig Aluminiumchlorid brachte man die Reaktion in Gang und wiederholte diese Prozedur, jeweils wenn der Acetylenverbrauch nachließ, noch 4–5 mal, bis insgesamt 33.3 g *Aluminiumchlorid* zugegeben waren. Die oben beschriebene Aufarbeitung lieferte neben einer geringen Menge I + II, worin das letztere überwog, beim Sdp. $\sim 195^\circ$ ein einheitliches Produkt, das nach mehrmaliger Vakuumdestillation reines *Methoxytrichlorbutan* der wahrscheinlichen Konstitution V ergab. Sdp.₁₅ 77–77.5°, n_D^{20} 1.4689, d_4^{20} 1.286.

$C_5H_9Cl_3O$ (191.5) Ber. Cl 55.55 OCH₃ 16.20 MR_D 41.53
Gef. Cl 55.66 OCH₃ 16.49, 16.16 MR_D 41.47

Tab. 1. Ergebnisse der Umsetzung von Chlordimethyläther mit Acetylen bei Gegenwart von $AlCl_3$

Versuch Nr.	Chlor-dimethyl-äther (Mol)	$AlCl_3$ Mol	Herkunft	Lösungsmittel ccm	Verbrauchtes Acetylen (Mol)	Reaktions-temperatur °C	Reakt.-Zeit (Min.)	Ausb. % d.Th.	Reaktionsprodukte			Anteil an V an II** in % d.Th.	
									Gemisch I + II n_D^{20}	Sdp. °C	Cl-Gehalt in %		
1	1/4	1/4	Eigenes Präparat	75 $CHCl_3$		-15 bis +8 (-3)	85	60	107-109,4	1,4348	1,0436	34,70	4,6
2	1/8	1/8	G.C.D., New York*	35 $CHCl_3$	0,97·1/8	-16 bis -2 (-12)	90	43,6	105,5-111,5	1,4349			4,7
3	1/8	1/8	CHNOUR	35 $CHCl_3$	0,96·1/8	-15 bis -6 (-12)	100	45	107-110	1,4343			3,2
4	1/8	1/8	G.C.D.	35 CS_2	0,91·1/8	-16 bis -1 (-12)	90	36	107,5-109,5	1,4368			9,5
5	1/8	1/8	G.C.D.	35 CS_2	0,97·1/8	-14 bis -2 (-8)	57	32	107,5-111	1,4374			10,8
6	1/8	1/8	G.C.D.	35 $CHCl_3$	0,96·1/8	-8,5 bis +19 (+5)	95	40	106,7-111	1,4351			5,7
7	1/10	1/10	G.C.D.	24 CS_2	0,94·1/10	+20 bis +24	68	29	107-111	1,4400			17,3
8	1/8	1/8	G.C.D.	30 CS_2	0,92·1/8	+20 bis +25	68	30	109-111	1,4429			40,98
9	1/8	1/8	G.C.D.	30 CS_2	0,92·1/8	+27 bis +34 (+30)	70	21	109-111	1,4479			44,65
10	1/8	1/8	G.C.D.	30 CS_2	0,62·1/8	+34 bis +40 (+37)	68	2	105-111	1,4580			52,54
11	0,9/4	1/4	G.C.D.	60 CS_2	0,97·1/4	+24 bis +34 (+31)	256	5	108-110	1,4582			58,01
12	1/3	0,75/3	G.C.D.	100 CS_2	0,36·1/3	+25 bis +40 (+29)	600	1	106	1,4678			18,6
13	1/8	1/8	G.C.D.	30 CS_2	0,92·1/8	+25 bis +34 (+29)	40	32	109-111	1,4404			39,8
14	1/8	1/8	G.C.D.	35 CS_2		-15 bis -2 (-7)	57	28,5	107-111	1,4491			84,0
15	1/8	1/8	G.C.D.	35 CS_2		-15 bis -3 (-7)	57	10,5	107-111	1,4670			
			$CH_3O-CH_2-CH_2-CHCl_3^{17)}$				<i>cis</i>		107-108	1,43127	1,03227	33,29	
			$ClCH_2-CH=CHCl^{18,19)}$				<i>trans</i>		103,5-104,5	1,465225	1,21825	63,92	

Tab. 2. Ergebnisse der Umsetzung von Methyl-[3-chlor-allyl]-äther (I) mit Aluminiumchlorid

Versuch Nr.	I (Mol)	$AlCl_3$ Mol	Herkunft	CS_2 ccm	Reaktions-temperatur °C	Reakt.-Zeit (Min.)	Ausb. % d.Th.	Reaktionsprodukt (Gemisch I + II)			Anteil an II**)	
								n_D^{20}	Sdp. °C	Cl-Gehalt in %		
1	1/10	1/10	G.C.D.*) New York	24	+20 bis +24	69	28,3	107-111	1,4405	1,0703	38,64	17,88
2	1/10	1/10	G.C.D. New York	24	+20 bis +25	69	27,5	107-111	1,4422		40,48	23,47

*) bedeutet General Chem. Division New York

**) prozentualer Anteil an II im Gemisch I + II

17) A. KIRRMANN, PACAUD und H. DOSQUE, Bull. Soc. chim. France [5] 1, 860 [1934].

18) L. F. HATCH, A. E. ALEXANDER und J. R. RANDOLPH, J. org. Chemistry 15, 654 [1950].

19) FRIEDEL und SILVA, Jahresberichte 1872, 323.

B. Umsetzung von Chlordimethyläther mit Acetylen und Chlorwasserstoff

Unter Verwendung der bei A, Methode 1, beschriebenen Apparatur legte man im Kolben 16.6 g Aluminiumchlorid und 35 ccm Schwefelkohlenstoff vor. Unter Kühlung mit einem Kältegemisch und Durchleiten von Chlorwasserstoff/Acetylen 1:3 (Tab. 1, Versuch 14) bzw. 1:1 (Tab. 1, Versuch 15) ließ man innerhalb von 20 Min. 10.08 g Chlordimethyläther zutropfen und hielt den Gasstrom noch 37 Min. aufrecht. Die Aufarbeitung folgte der beschriebenen Methode.

C. Umsetzung von Methyl-[3-chlor-allyl]-äther (I) mit Aluminiumchlorid

Als Apparatur diente die unter A, Methode 1, beschriebene, jedoch ohne Gaseinleitungsrohr. Im Kolben legte man 13.3 g (0.1 Mol) Aluminiumchlorid und 24 ccm Schwefelkohlenstoff vor und hielt die Temperatur dieser Mischung zwischen 20 und 25°. Unter ständigem Rühren ließ man innerhalb von 47 Min. 10.7 g (0.1 Mol) I zutropfen und setzte das Rühren bei der gleichen Temperatur noch 22 Min. fort. Die übliche Aufarbeitung lieferte die Ergebnisse der Tab. 2.

LUDWIG BINDÁ CZ und ANTON BALOG

Über α -Halogenäther, IV¹⁾

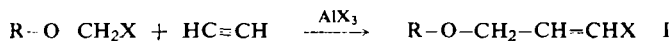
Die Reaktion der Brommethyl-alkyl-äther mit Acetylen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Cluj (Klausenburg), Rumänien

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Acetylen addiert in Gegenwart von Aluminiumbromid leicht Brommethyl-alkyl-äther zu Alkyl-[3-brom-allyl]-äthern. Brommethyl-äthyl-äther und Aluminiumchlorid bzw. Chlormethyl-äthyl-äther und Aluminiumbromid ergeben, mit Acetylen umgesetzt, jeweils ein Gemisch von Äthyl-[3-brom-allyl]- und Äthyl-[3-chlor-allyl]-äther, was mit der Annahme eines ionischen Reaktionsablaufs vereinbar ist.

In einer früheren Arbeit²⁾ konnten wir zeigen, daß sich Chlormethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach folgendem Schema leicht mit Acetylen umsetzen:



Nun dehnten wir diese Untersuchungen auch auf Brommethyläther/Aluminiumbromid aus und erhielten in analoger Reaktion Alkyl-[3-brom-allyl]-äther (I, X = Br). Zwei Vertreter dieser Verbindungsklasse (R = CH₃ und C₂H₅) wurden schon auf anderem Wege hergestellt³⁾. Wir setzten Methyl-, Äthyl- und n-Propyl-brommethyläther in Schwefelkohlenstofflösung mit Acetylen um.

¹⁾ III. Mitteil.: L. BINDÁ CZ und A. BALOG, Chem. Ber. **93**, 1716 [1960], vorstehend.

²⁾ A. BALOG und L. BINDÁ CZ, Studii și Cercetări de Chimie [Cluj] VIII, 339 [1957].

³⁾ R. LESPIEAU, Ann. Chimie et Physique [7] **11**, 247 [1897].