

### 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 $\alpha$ -Halogenäther, IV<sup>1)</sup>

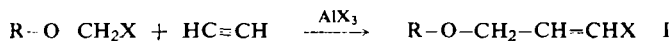
## Die Reaktion der Brommethyl-alkyl-äther mit Acetylen

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 Arbeit<sup>2)</sup> 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 = CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurden schon auf anderem Wege hergestellt<sup>3)</sup>. Wir setzten Methyl-, Äthyl- und n-Propyl-brommethyl-äther in Schwefelkohlenstofflösung mit Acetylen um.

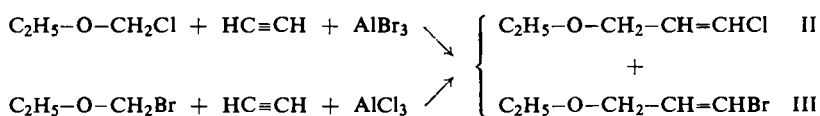
<sup>1)</sup> III. Mitteil.: L. BINDÁ CZ und A. BALOG, Chem. Ber. **93**, 1716 [1960], vorstehend.

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

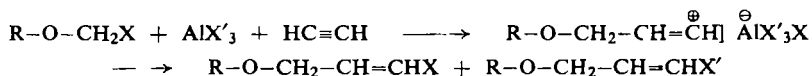
<sup>3)</sup> R. LESPIEAU, Ann. Chimie et Physique [7] **11**, 247 [1897].

In der vorstehenden Untersuchung<sup>1)</sup> fanden wir, daß aus Chlormethyläther und Acetylen kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Methyl-[3-chlor-allyl]-äther und 1.3-Dichlor-propen-(1) entsteht. Auch mit Bromdimethyläther hielten wir einen solchen Verlauf für wahrscheinlich, wenn auch das Dibrompropen nicht im gleichen Umfang gebildet werden dürfte. Wir vermochten es nicht zu isolieren, doch scheint es in der über dem Siedepunkt des Methyl-[3-brom-allyl]-äthers gesammelten Fraktion mit enthalten zu sein. Diese Fraktion enthielt aktives Halogen, ihr Bromgehalt ist höher als berechnet, der Brechungsindex liegt zwischen dem Wert für die beiden Verbindungen, ferner äußert sich der für 1.3-Dibrom-propen-(1) charakteristische Tränenreiz.

Setzten wir Chlormethyl-äthyl-äther bei Gegenwart von Aluminiumbromid bzw. Brommethyl-äthyl-äther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Acetylen um, so entstand bei beiden Reaktionen ein Gemisch der Chlorverbindung II und der Bromverbindung III. Im ersten Falle betrug das Mol.-Verhältnis II:III nach der Halogenanalyse 1:4.8, in gutem Einklang mit dem durch Messung des Brechungsindex ermittelten Wert (1:4.5). Im zweiten Falle war das Produktverhältnis annähernd 2.4:1.



Diese Befunde sind mit der Annahme eines ionischen Reaktionsablaufs vereinbar:



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die benötigten *Chlormethyläther* bereiteten wir aus den entsprechenden Alkoholen, Paraformaldehyd und Bromwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff. *Bromdimethyläther*, Sdp. 85.5 bis 89°; *Brommethyl-äthyl-äther*, Sdp. 104–107°; *Brommethyl-n-propyl-äther*, Sdp. 131–133°; *Chlormethyl-äthyl-äther*, Sdp. 79–81°.

### 1. Umsetzung von Bromdimethyläther mit Acetylen

In einen Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter sowie einem durch Natronasbest abgeschlossenen Rückflußkühler, brachte man 13.5 g (0.05 Mol) frisch dest. *Aluminiumbromid* und 21.5 ccm über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten Schwefelkohlenstoff und setzte unter ständigem Rühren und Kühlen mit einer Kältemischung 6.25 g (0.05 Mol) *Bromdimethyläther* zu. Nun wurde das System evakuiert und nach Schließen des an dem Natronasbeströhrchen angebrachten Hahns über je einen Trockenturm mit Calciumchlorid und Phosphorpenoxyd an die Acetylenquelle, eine 2-l-Gasbürette mit 10-ccm-Graduierung, angeschlossen. Man wiederholte diese Prozedur, löste die Reaktion mit Hilfe des Rührers aus und verfolgte sie an Hand des *Acetylen*-Verbrauchs. Während der rasch und quantitativ verlaufenden Umsetzung hielt man die Temperatur bei 0–6° und den Acetylendruck bei 760 Torr. Aus dem ockergelb gewordenen Reaktionsgemisch schied sich gegen Ende der Umsetzung eine sehr viskose Masse gleicher Farbe aus. Man versetzte das Produkt mit Eis,

destillierte mit Wasserdampf, trennte im Destillat die organische Phase ab und trocknete sie über Calciumchlorid.

Die Produkte von 2 Versuchen wurden vereinigt und nach Befreiung vom Lösungsmittel fraktioniert. 1. Frakt.: Sdp. 131–133°,  $n_D^{20}$  1.4703,  $d_4^{20}$  1.4346, 5.3 g reiner *Methyl-[3-brom-allyl]-äther*. Mit Natriumjodid in Aceton schwache Opaleszenz.

$C_4H_7BrO$  (151.0) Ber. Br 52.92  $MR_D$  29.61 Gef. Br 52.55, 52.29  $MR_D$  29.38

2. Frakt.: Sdp. 133–135°,  $n_D^{20}$  1.4735, 0.7 g. Starker Tränenreiz, mit Natriumjodid in Aceton ausgiebiger Niederschlag. Gef. Br 54.64.

## 2. Umsetzung von Brommethyl-äthyl-äther mit Acetylen

a) *Bei Gegenwart von Aluminiumbromid*: In einen Dreihalskolben, ausgestattet mit Quecksilbergedichtetem Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr, brachte man 40 ccm trockenen Schwefelkohlenstoff und 53.3 g (0.2 Mol) frisch vorbereitetes *Aluminiumbromid*. Im Verlauf von etwa 45 Min. setzte man bei ständiger Kühlung mit einem Kältegemisch unter Rühren und raschem Durchleiten von trockenem *Acetylen* 28 g (0.2 Mol) *Brommethyl-äthyl-äther* zu, wonach *Acetylen* noch weitere 45 Min. die Mischung passierte. Das Reaktionsprodukt zersetzte man sodann mit Eis, trennte die organische Schicht ab und zog die wäßrige mit Schwefelkohlenstoff aus. Die vereinigten Schwefelkohlenstofflösungen wurden mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen und zuerst bei Normaldruck, dann i. Vak. fraktioniert. Bei 44–46°/17 Torr fing man 14.9 g (45% d. Th.) *Äthyl-[3-brom-allyl]-äther* (II) auf. Sdp.<sub>18</sub> 46–46.5°,  $n_D^{21}$  1.4670,  $d_4^{21}$  1.331.

$C_5H_9BrO$  (165.0) Ber. Br 48.43  $MR_D$  34.28 Gef. Br 48.41  $MR_D$  34.41

b) *Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid*: In der gleichen Apparatur wurden im Dreihalskolben 82.6 g (0.61 Mol) pulverisiertes *Aluminiumchlorid* und 150 ccm trockenes Chloroform vorgelegt. Unter Kühlung mit einer Kältemischung von –10°, Rühren und raschem Durchleiten von trockenem *Acetylen* setzte man tropfenweise 74 g (0.53 Mol) *Brommethyl-äthyl-äther* zu, die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen –5 und 0° haltend. Nach der Zugabe ließ man das *Acetylen* noch eine Weile durchströmen und brach die Reaktion ab nach insgesamt 4½ Stdn. Aufarbeitung, wie unter a) geschildert, jedoch mit Chloroform statt Schwefelkohlenstoff, gab 40 g eines Gemisches von *Äthyl-[3-chlor-allyl]-* (II) und *Äthyl-[3-brom-allyl]-äther* (III). Wiederholte Fraktionierung lieferte 16.7 g II vom Sdp. 125 bis 128°,  $n_D^{23}$  1.4325,  $d_4^{23}$  1.002,  $MR_D$  31.15 (ber. 31.33), und 9.9 g III vom Sdp. 147–150°,  $n_D^{25}$  1.4650,  $d_4^{25}$  1.323,  $MR_D$  34.51 (ber. 34.28). Das Mol.-Verhältnis II:III betrug etwa 2.4:1.

## 3. Umsetzung von Chlormethyl-äthyl-äther mit Acetylen bei Gegenwart von Aluminiumbromid

In den Kolben der unter 1. beschriebenen Apparatur gab man 123 g (0.46 Mol) frisch dest. *Aluminiumbromid* und 94 ccm trockenen Schwefelkohlenstoff. Unter Kühlung auf < 0° und ständigem Rühren ließ man 43.5 g (0.46 Mol) *Chlormethyl-äthyl-äther* zutropfen und bei der gleichen Temperatur 4 Stdn. relativ langsam *Acetylen* durch das System strömen. Nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis destillierte man mit Wasserdampf und fraktionierte das Destillat i. Vak.: 1. Frakt.: Sdp.<sub>43</sub> 62–68.5°,  $n_D^{18}$  1.4619; Gemisch von 5.3 g II und 26.4 g III (Mol.-Verhältnis 1:4.8), ermittelt durch Halogenanalyse nach MOSER und MIKSCH<sup>4)</sup>. Aus dem Brechungsindex folgt das Mol.-Verhältnis in guter Übereinstimmung zu 1:4.5.

2. Frakt.: 8.2 g reines III vom Sdp.<sub>43</sub> 68.5–70°,  $n_D^{18}$  1.4679.

<sup>4)</sup> L. MOSER und R. MIKSCH in F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., bearbeitet v. H. ROTH, S. 186, Verlag Julius Springer, Berlin 1935.

#### 4. Umsetzung von Brommethyl-propyl-äther mit Acetylen

Der Mischung von 53.3 g (0.2 Mol) wasserfreiem *Aluminiumbromid* und 84 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff ließ man unter Kühlung und Rühren, wie bei 1. beschrieben, 30.6 g (0.2 Mol) *Brommethyl-propyl-äther* zutropfen und leitete, die Temperatur stets auf 0° haltend, 3 Stdn. *Acetylen* durch das System. Die übliche Aufarbeitung ergab 17 g (47.5% d. Th.) *Propyl-[3-brom-allyl]-äther* vom Sdp.<sub>14.5</sub> 60.5–63°,  $n_D^{20.5}$  1.4623,  $d_4^{20.5}$  1.2688.

$C_6H_{11}BrO$  (179.1) Ber. Br 44.63  $MR_D$  38.96 Gef. Br 44.81  $MR_D$  38.81

## WILHELM PRITZKOW und ANNEMARIE SCHUBERTH<sup>1)</sup>

Die Schmidt-Reaktion als definierte Abbaumethode für stellungsisomere aliphatische Substitutionsprodukte, I

### Über den Ort des Sauerstoffangriffes auf n-Paraffine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle  
und dem Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

Durch Schmidt-Abbau, anschließende Verseifung und Papierchromatographie der erhaltenen Amine kann man stellungsisomere Carbonylverbindungen nebeneinander nachweisen. Wenn man den Schmidt-Abbau der Carbonylverbindungen mit der äquivalenten Menge an Stickstoffwasserstoffsäure und bei niederen Temperaturen durchführt, stören dabei Alkohole nicht. Bei höheren Temperaturen werden sekundäre und primäre Alkohole und auch Olefine unter gleichzeitiger Isomerisierung zu Schiffschen Basen abgebaut. Mittels dieser Methode wurde bestätigt, daß im Temperaturbereich um 130° der Sauerstoff-Angriff auf n-Heptan, n-Nonan und n-Octadecan statistisch erfolgt.

Die Unterscheidung stellungsisomerer aliphatischer Substitutionsprodukte und ihr Nachweis nebeneinander ist in manchen Fällen infrarotspektroskopisch<sup>2)</sup> oder mit Hilfe kinetischer Methoden<sup>3)</sup> möglich, doch erfordern diese physikalisch-chemischen Methoden eine sehr große Vorarbeit, weil alle Isomeren zunächst dargestellt werden müssen. Für den chemischen Nachweis gibt es verschiedene definierte Abbaumethoden.

Mit Hilfe der Ozonspaltung von Olefinen klärte F. ASINGER die Substitutionsregelmäßigkeiten bei der Chlorierung<sup>4)</sup>, Nitrierung<sup>5)</sup> und Sulfochlorierung<sup>6)</sup> von Paraffinen auf. Die

<sup>1)</sup> Diplomarb. A. SCHUBERTH, Halle 1960.

<sup>2)</sup> G. H. TWIGG, Chem. Eng. Sci. 3, Spec. Suppl. 5 [1954]; J. L. BENTON und M. M. WIRTH, Nature [London] 171, 269 [1953].

<sup>3)</sup> G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. 90, 1786 [1957]; 90, 1790 [1957].

<sup>4)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 668 [1942].

<sup>5)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 73 [1944].

<sup>6)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 191 [1944].