

Jochen Rusche, Jaroslav Janák, Milan Kratochvíl, Jaroslav Jonas
und Hans Gross

Über α -Halogenäther, XXIV¹⁾

Anwendung der Kováts-Indices zur gaschromatographischen Untersuchung der Ätherchlorierung

Aus dem Laboratorium für Gasanalyse der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Brno/ČSSR und den Instituten für Organische Chemie der Universität Brno und der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 20. September 1965)

Für eine Reihe von Acetalen, Halogenacetalen und α -Halogenäthern wurden die Kováts-Indices bestimmt und hieraus die Inkremente für einige Substituenten in α - und in β -Stellung zur Alkoxygruppe errechnet. — Die erhaltenen Daten wurden zur gaschromatographischen Identifizierung einiger Acetale und zur Untersuchung der Ätherchlorierung verwendet. Die hier erzielten Ergebnisse lassen sich durch Annahme eines temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen α -Chlor-diäthyläther und Äthylvinyläther am besten deuten.

Eine Verbindung ist gaschromatographisch durch die Retentionsvolumina oder -verhältnisse charakterisiert. Diese Daten sind abhängig von intermolekularen Dispersions- und polaren Kräften zwischen der verdünnten Verbindung und der stationären Phase. Jede Strukturänderung bedingt deshalb eine charakteristische Änderung der gaschromatographischen Daten.

Die erwähnten Retentionsdaten sind aber unmittelbar noch wenig geeignet, direkte Beziehungen zwischen Struktur und gaschromatographischem Verhalten abzuleiten. Es wurden deshalb verschiedene Methoden zur Überführung dieser Daten in eine allgemein anwendbare Form ausgearbeitet, von denen das Kováts-System²⁾ am geeignetsten erscheint.

Kováts berechnete aus den Retentionsdaten V den Retentionsindex I , der die relative Lage der Verbindung X , bezogen auf die Lage der im Chromatogramm am nächsten benachbarten normalen Alkane (C_n und C_{n+1}) angibt. Da bei der Trennung der Alkane nur die Dispersionskräfte eine Rolle spielen, ist ihr relatives Verhältnis an allen stationären Phasen das gleiche. Die Kováts-Indices werden nach der Gleichung (1)^{2a, 3c)} berechnet:

$$I_{\text{Temp.}}^{\text{stat. Phase}} = 100 \frac{\log V_X - \log V_{P_n}}{\log V_{P_{n+1}} - \log V_{P_n}} + 100 \text{ n,} \quad (1)$$

¹⁾ XXIII. Mitteil.: H. Gross, K.-P. Hilgetag, J. Gloede und H. Geipel, Chem. Ber. **98**, 1673 (1965).

²⁾ 2a) E. Kováts, Helv. chim. Acta **41**, 1915 (1958); 2b) A. Wehrli und E. Kováts, Helv. chim. Acta **42**, 2709 (1959); 2c) E. Kováts, Z. analyt. Chem. **181**, 351 (1961).

³⁾ 3a) R. Kuhn und H. Egge, Chem. Ber. **96**, 3338 (1963); 3b) G. Schomburg, J. Chromatogr. [Amsterdam] **14**, 157 (1964); 3c) J. Janák, J. Jonas und M. Kratochvíl, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 265 (1965); 3d) L. S. Ettre, Analytic. Chem. **36**, Nr. 8, 31 A (1964).

wobei $V_{P_n} < V_X < V_{P_{n+1}}$ gilt und V die Retentionsdaten sind. X bedeutet die gemessene Substanz, P_n ein Normalparaffin mit n Kohlenstoffatomen.

Untersucht man die Änderung der Retentionsindices I bei Einführung verschiedener funktioneller Gruppen in das Molekül, so erhält man die Inkremente ΔI . Durch Summierung der Inkremente für die funktionellen Gruppen und für das Kohlenstoffskelett der Verbindung kann man die Lage einer beliebigen Verbindung einer gegebenen Verbindungsklasse berechnen.

Die Vorteile der Anwendung dieses Systems wurden bereits gezeigt³⁾ und auf dem Gebiet der cyclischen Äther mit gutem Erfolg eingesetzt^{3c)}.

Aliphatische α -Halogenäther wurden hinsichtlich ihrer Retentionsdaten bisher nicht untersucht.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb mit der gaschromatographischen Untersuchung von Halogenäthern und Halogenacetalen, wodurch präparative Fragen und Probleme des Reaktionsablaufs lösbar wurden.

Chromatographische Untersuchung und Diskussion der Ergebnisse

Die physikalischen Konstanten und die Kováts-Indices I für 90 bzw. 170° an Silicon-high-vacuum-grease für eine Reihe von Derivaten des Diäthyläthers (1) sind in Tab. 1, für Derivate des Isobutyläthyläthers (9) in Tab. 2 verzeichnet.

Auf Grund der gefundenen Kováts-Indices wurden die Inkremente ΔI für verschiedene Substituenten (Halogen und Äthoxyl) in α - und in β -Stellung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 1. Daten für Derivate des Diäthyläthers $R-CH_2-\underset{\substack{| \\ R'}}{CH}-O-\underset{\substack{| \\ R''}}{CH}-CH_3$

Verbindung	R	R'	R''	Sdp./Torr	n_D /Temp.	I^{90}	Lit.
1	H	H	H	—	—	480	a)
2	H	Cl	H	98—100°	—	670	4) b)
3	H	Cl	Cl	113—114°	1.4183/24°	775	4) b)
4	Cl	Cl	H	145°	—	865	5)
5	Br	Br	H	90—91°/20	—	990	6) b)
6	H	OC ₂ H ₅	H	103°	1.3807/20°	720	a)
7	Cl	OC ₂ H ₅	H	53°/16	1.4171/20°	930	a)
8	Br	OC ₂ H ₅	H	66—67°/21	1.4395/20°	1005	7)

Die Lit.-Angaben beziehen sich auf die Methode der Darstellung.

a) Handelspräparat.

b) Die dargestellten Verbindungen waren gaschromatographisch nicht rein. Die physikalischen Daten wurden der Literatur entnommen.

4) G. E. Hall und F. M. Ubertini, J. org. Chemistry **15**, 715 (1950).

5) P. Fritsch und W. Schuhmacher, Liebigs Ann. Chem. **279**, 301 (1894).

6) R. C. Swallen und C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. **52**, 651 (1930).

7) E. M. Filachione, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1705 (1939).

Tab. 2. Daten für Derivate des Isobutyläthyläthers $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\underset{\text{R}'}{\text{CH}_2}$

Verbindung	R	R'	Sdp./Torr	n_D /Temp.	I^{170}	Lit.
9	H	H	—	—	640	a)
10	OC_2H_5	H	155°/760	—	830	8)
11	OC_2H_5	Cl	67°/12	1.4204/20°	1040	9)
12	OC_2H_5	Br	87°/14	1.4380/23°	1125	b)

a) Handelspräparat.

b) Siehe experimenteller Teil.

Tab. 3. Inkremente ΔI für Halogen und Äthoxy

Substituent	ΔI^{90}	bestimmt durch Differenz von	Substituent	ΔI^{170}	bestimmt durch Differenz von
α -Cl	190	2—1	β -Br	295	12—10
β -Cl	210	7—6	α - OC_2H_5	190	10—9
	195	4—2	β -Cl	210	11—10
α - OC_2H_5	240	6—1			
α' -Cl	105	3—2			
β -Br	285	8—6			

Beim Vergleich der aufgeführten Verbindungen ist zu berücksichtigen, daß sich die Halogenatome in α - und β -Stellung zur Alkoxygruppe gaschromatographisch unterschiedlich verhalten. Halogen in β -Stellung verlängert die Kette und bewirkt eine Vergrößerung der Dispersionskräfte wie 2 C-Atome. Das α -Chloratom verliert durch Verzweigung der Struktur (iso-Kette) und durch stärkere Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom des Äthers an Dispersionskräften und muß deshalb ein niedrigeres ΔI als ein β -Chloratom besitzen. Die Resultate stimmen mit dieser Annahme überein. Kováts^{2a)} hatte für ein primäres Cl 240 Einheiten und für ein sekundäres Cl 200 Einheiten gefunden. Wir fanden für Chlor in β -Stellung zur Äthoxygruppe 210 und in α -Stellung 190 Einheiten (Tab. 3). Bei gleichzeitiger Einführung von Chloratomen in α - und β -Stellung muß das Retentionsinkrement kleiner sein als die Summe der Inkremente für einen α -Chlor- und einen β -Chlor-Substituenten. Für das β -Chloratom muß sich ein größeres Inkrement ergeben als für die α -Stellung, aber durch die Behinderung der beiden Chloratome wiederum kleiner als für ein β -Chloratom ohne benachbartes α -Chloratom. Die Größe des Inkrements müßte zwischen 190 und 210 Einheiten liegen. Der von uns gefundene ΔI -Wert beträgt entsprechend dieser Annahme 195.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Einführung von Halogenatomen in β -Stellung zu einer Äthoxygruppe: das Inkrement für Cl aus den Differenzen der Verbb. 7—6 und 11—10 beträgt tatsächlich nur 210. Analog muß sich für Brom in β -Stellung zu einer Äthoxygruppe ein kleineres Inkrement ergeben als für ein Bromatom ohne weitere Nachbargruppen. Wir fanden 285 Einheiten, während Kováts^{2a)} für ein primäres Bromatom einen ΔI -Wert von 330 Einheiten ermittelte.

8) A. Claus und E. Trainer, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 3004 (1886).9) K. Weissmerl und M. Lederer, Dtsch. Bundes-Pat. 1053487, C. A. **55**, 8298 d (1961).

Bei Einführung eines Chloratoms in α' -Stellung beim α -Chloräther ist wegen der Wechselwirkung zwischen dem Chlor- und dem Sauerstoffatom und einer möglichen Behinderung zwischen beiden Chloratomen ein noch kleineres Inkrement als für das erste Chloratom in α -Stellung zu erwarten. Gefunden wurde ein ΔI -Wert von 105 Einheiten.

Die Einführung einer Äthoxygruppe in α -Stellung beim Isobutyläthyläther (9) sollte ein kleineres Inkrement für die Äthoxygruppe geben als die gleiche Substitution am Diäthyläther (1), da zwischen Äthoxy- und Isobutyloxygruppe Behinderung eintritt. Andererseits sollte Halogen in β -Stellung im Isobutyläthyläther die gleichen Inkremente liefern wie bei den Derivaten des Diäthyläthers, da hier eine Behinderung wenig wahrscheinlich ist. Die gefundenen Werte stimmen mit diesen Vorstellungen überein (s. Tab. 3).

Anwendungen

1. Errechnung von Indices

Mit Hilfe obiger Inkremente wurden die Kováts-Indices für das bisher unbekannte Bromacetaldehyd-äthyl-isobutyl-acetal (12) aus den Indices von 10 und dem Inkrement für Brom in β -Stellung zu 1115 Einheiten berechnet. Für die dargestellte Verbindung ergab sich in guter Übereinstimmung mit der Berechnung der Wert 1125. Weiterhin wurden die Indices einiger bereits bekannter, aber noch nicht gaschromatographisch untersuchter Acetale berechnet und an Apiezon L bei 130° experimentell bestimmt. Die Daten sind in Tab. 4 verzeichnet.

Tab. 4. Kováts-Indices für Acetale des Typs $\text{H}_3\text{C}-\text{CH} \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OR}' \end{matrix}$

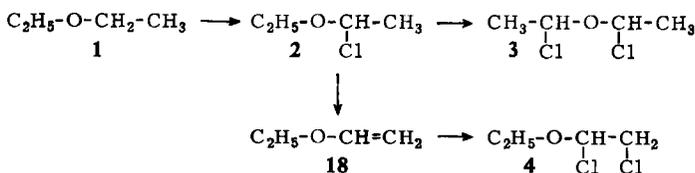
Verbindung	R	R'	I^{130} berechnet	I^{130} gefunden
13	CH ₃	CH ₃	—	565
14	CH ₃	C ₂ H ₅	—	630
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	695	695
16	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	785	780
17	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	875	865

Die Indices I^{130} von 13 und 14 wurden gemessen und aus der Differenz das Inkrement für die Überführung einer Methoxy- in eine Äthoxygruppe zu 65 Einheiten gefunden. Dieses Inkrement wurde zur Bestimmung von I^{130} der Verbindung 15 verwendet. Für die Überführung einer Äthoxy- in eine n-Propyloxygruppe wurde ein literaturbekanntes Inkrement^{3c)} ($\Delta I = 90$) übernommen.

Die gemessenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Die Kováts-Methode gestattet demnach bei Kenntnis der nötigen Inkremente, analoge Verbindungen gaschromatographisch zu identifizieren.

2. Untersuchung der Ätherchlorierung

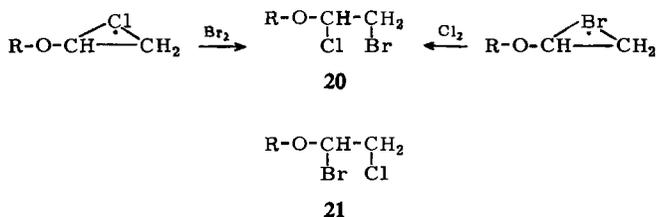
Diäthyläther (1) gibt bei Chlorierung je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte. Bei Temperaturen unter 0° und UV-Belichtung kann je nach eingesetzter Menge Chlor entweder α -Mono- (2) oder α,α' -Dichlor-diäthyläther (3) isoliert werden⁴⁾.



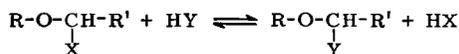
Durch Chlorierung bei Raumtemperatur wurde dagegen bisher nur α,β -Dichloräther (**4**), nicht aber **2** und **3** isoliert¹⁰. Der Ablauf dieser Reaktion wurde auf folgende Weise gedeutet¹¹: Zunächst bildet sich **2**, das dann HCl zu Äthylvinyläther (**18**) abspaltet. Addition von Cl₂ gibt schließlich **4**. Analoge Verhältnisse wurden auch bei der Chlorierung von cyclischen Äthern beobachtet.

Die Deutung des Reaktionsablaufs ist insofern unbefriedigend, als **2** bei Raumtemperatur stabil ist und sogar bei Normaldruck ohne Zersetzung destilliert werden kann (Sdp. 98–100°)⁴. Es war demnach zu überprüfen, ob die Reaktion nicht auch auf einem anderen Wege ablaufen kann. So konnte z. B. Skell¹² durch stereochemische Untersuchungen eindeutig nachweisen, daß bei Bromierung von 1-Brom-2-methyl-butan als Zwischenprodukt ein verbrücktes Radikal der Struktur **19** auftritt.

Wenn die Ätherchlorierung ähnlich abläuft, dann müßte z. B. bei der Bromierung des α -Monochlor-äthers (**2**) aus dem **19**-analogen verbrückten Radikal neben α -Chlor- β -brom- (**20**) auch α -Brom- β -chlor-äthylalkyläther (**21**) und andererseits bei der Chlorierung von α -Brom-äther neben **21** auch **20** entstehen:



Daneben könnten auch die α,β -Dibrom- bzw. α,β -Dichlor-äther auftreten, deren Bildung durch einen leicht erfolgenden Austausch des α -Halogenatoms in α -Halogenäthern erklärt werden kann:



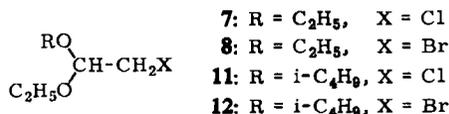
Eine Lösung der gestellten Fragen war durch eine Anwendung oben genannter Methode in Kombination mit präparativen Methoden möglich.

¹⁰ A. Lieben, Liebigs Ann. Chem. **146**, 180 (1868); H. Abeljan, ebenda **164**, 197 (1872); D. Jakobsen, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 215 (1871).

¹¹ L. Summers, Chem. Reviews **55**, 301 (1955); L. Horner, B. Anders und O. Basedow, Liebigs Ann. Chem. **635**, 46 (1960); M. Kratochvíl und I. Hort, Collect. Czechoslov. chem. Commun. **27**, 52 (1962); H. Gross, Chem. Ber. **95**, 83 (1962).

¹² P. S. Skell, D. L. Tuleen und P. D. Readie, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2849 (1963).

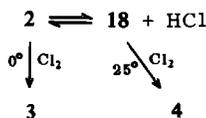
Zunächst wurde bei Raumtemperatur ohne Belichtung **2** mit Brom und [1-Brom-äthyl]-isobutyl-äther mit Chlor umgesetzt. Die so erhaltenen Dihalogenäther wurden mit Äthanol/Natriumcarbonat in die Halogenacetale übergeführt, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gaschromatographisch untersucht wurden.



Es zeigte sich, daß die aus **2** und Brom nach Alkoholyse erhaltene Reaktionsmischung **8** und kein **7**, auch nicht in Spuren, enthielt. Andererseits enthielt das Reaktionsprodukt aus [1-Brom-äthyl]-isobutyl-äther/Chlor/Äthanol **11** und kein **12**.

Die Halogenierung eines Monohalogenäthers verläuft demnach nicht über ein verbrücktes Radikal. Bei einem Reaktionsablauf entsprechend den bisherigen Vorstellungen über einen Vinyläther als Zwischenprodukt müßte dann aber andererseits das Reaktionsgemisch, z. B. der Umsetzung von Diäthyläther mit Chlor, neben der α,β -Dichlorverbindung (**4**) auch bei Raumtemperatur entgegen den Angaben der Literatur auch Monochloräther (**2**) enthalten, da wie oben erwähnt, **2** bei Raumtemperatur eine durchaus stabile Verbindung ist.

Es wurde deshalb Diäthyläther im UV-Licht bei ca. -25° , bei 0° und unter zeitweiliger Belichtung bei $+25^\circ$ mit ein bzw. zwei Mol Chlor umgesetzt und das rohe Reaktionsgemisch jeweils gaschromatographisch untersucht. Es zeigte sich, daß bei -25° /1 Mol Chlor überwiegend **2** neben wenig **3** gebildet wurde. Die Chlorierung bei 0° /1 Mol Chlor ergab **2** und wenig **4**, bei Anwendung von 2 Mol Chlor **3** als Hauptprodukt neben **4**. Bei Chlorierung bei 25° mit zwei Mol Chlor entstand als Hauptprodukt **4**. Daneben konnte **3** und wenig **2** im Gaschromatogramm eindeutig nachgewiesen werden.



Bei der Chlorierung des Diäthyläthers bzw. von **2** liegt also offenbar ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor, das bei tiefer Temperatur praktisch vollständig auf der Seite von **2** liegt. Bei Temperaturen über 0° liegt der Vinyläther **18** im Gleichgewicht zwar auch nur in geringer Menge vor, durch überschüssiges Chlor wird aber **2** unter Bildung des beständigeren **4** verbraucht. Auch bei Chlorierung bei 25° ist in der Reaktionsmischung daher stets noch eine kleine Menge **2** (und auch **3**) enthalten.

Während der bisher angenommene irreversible Halogenierungsablauf $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{18} \rightarrow \mathbf{4}$ wie oben erwähnt noch unbefriedigend war, lassen sich alle Beobachtungen durch das experimentell nachgewiesene Gleichgewicht zwanglos klären.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden mit dem Gaschromatographen, Typ Giede GGHF 18 (Standardausführung), mit Stahlkolonne ausgeführt. Als stationäre Phase wurde Silicon-high-vacuum-grease (25%) auf Celite (0.125–0.25 mm), Temperaturen 90 und 170°, bzw. Apiezon L 20% auf Kieselgur (0.2–0.3 mm), 130° verwendet; Trägergas war Wasserstoff. n-Heptan, n-Octan und n-Decan dienten als Bezugssubstanzen. Die chromatographischen Daten der anderen n-Paraffine wurden inter- und extrapoliert.

[1-Brom-äthyl]-isobutyl-äther wurde durch Einleiten von *HBr* in *Isobutylvinyläther* in CCl_4 bei -30° dargestellt. Die Verbindung war für die weiteren Versuche genügend rein.

2 bzw. [1-Brom-äthyl]-isobutyl-äther wurden in CCl_4 -Lösung bei Raumtemperatur mit *Brom* bzw. *Chlor* umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Na_2CO_3 /Äthanol versetzt, von anorganischen Produkten filtriert und ohne Destillation gaschromatographisch untersucht.

Bromacetaldehyd-äthyl-isobutyl-acetal (**12**): Zu einer Lösung von 20 g *Isobutylvinyläther* in 20 ccm CCl_4 wurden unter Rühren 32 g *Brom* bei -35° getropft, wobei sofort Entfärbung eintrat. Dann ließ man unter Rühren zu einer Suspension von Natriumcarbonat in absol. Äthanol tropfen, filtrierte nach 2 Stdn. und destillierte. Ausb. 25 g (55%) **12**, Sdp._{14} 87° , n_D^{23} 1.4380.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ (225.1) Ber. Br 35.50 Gef. Br 35.76

[446/65]