

Notiz zur Reaktion bifunktioneller aliphatischer GRIGNARD-Verbindungen

VON GERHARD SIEBER und IRMHILD STEHFEST

Inhaltsübersicht

Die Darstellung von Octa-, Nona- und Decamethylenglykol aus bifunktionellen GRIGNARD-Verbindungen und Äthylenoxyd wird beschrieben. Als Lösungsmittel diente Tetrahydrofuran, in dem bifunktionelle GRIGNARD-Verbindungen löslich sind.

Im Rahmen unserer Arbeiten suchten wir eine einfache Darstellungsmethode für Octa-, Nona- und Decamethylenglykol. Dazu setzten wir die bifunktionellen GRIGNARD-Verbindungen aus Tetra-, Penta- und Hexamethylenbromid mit Äthylenoxyd um. Wir richteten uns hierbei zunächst nach einer von STONE¹⁾ durchgeführten Synthese des Tetradecamethylenglykols aus Decamethylen-bis-magnesiumbromid. Der Autor verwendete in Anlehnung an die Arbeitsweise von DREGER²⁾ als Lösungsmittel Äther, der in der zweiten Phase der Synthese durch das höhersiedende Benzol ersetzt wurde.

Als wir auf diese Weise Tetramethylen-bis-magnesiumbromid mit Äthylenoxyd umsetzten, erhielten wir jedoch nur sehr schlechte Ausbeuten an dem gesuchten Octamethylenglykol, statt dessen wurde eine tiefer siedende Fraktion erhalten, in der Äthylenbromhydrin als Phenylurethan nachgewiesen werden konnte.

Es erweckte den Eindruck, daß das Überwiegen der Nebenreaktionen mit der Schwerlöslichkeit des Tetramethylen-bis-magnesiumbromids in Äther zusammenhängt. Bekanntlich sind ja die niederen bifunktionellen GRIGNARD-Verbindungen in Äther unlöslich, und erst die höheren Homologen, wie auch Decamethylen-bis-magnesiumbromid, sind wieder in Äther löslich.

Nach EVANS und HUSTON³⁾ ist es der Magnesiumdialkyl-Anteil des SCHLENCK-Gleichgewichtes, der mit Äthylenoxyd zu dem Alkohol rea-

¹⁾ G. C. H. STONE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 571 (1940).

²⁾ E. E. DREGER, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 306.

³⁾ F. E. EVANS u. R. C. HUSTON, J. org. Chem. **24**, 1178 (1959).

giert. Infolge ihrer Unlöslichkeit liegen die niederen bifunktionellen GRIGNARD-Verbindungen nicht im SCHLENCK-Gleichgewicht vor, und die Reaktion läuft deshalb zum größten Teil in anderer Richtung unter Bildung von Äthylenbromhydrin.

Die steigende Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel für metallorganische Synthesen, besonders von Vinylmagnesiumhalogeniden⁴⁾, regten uns an, dieses Lösungsmittel, das unseres Wissens nach noch nicht bei bifunktionellen magnesiumorganischen Verbindungen eingesetzt worden war, auch in unserem Falle zu versuchen. In der Tat ist Tetramethylen-bis-magnesiumbromid in THF gut löslich, und wir konnten so die Ausbeuten an Octamethylenglykol zu präparativ brauchbarer Höhe steigern. Vorteilhaft ist beim THF auch der höhere Siedepunkt, so daß die Reaktion ohne Verdrängen durch ein höhersiedendes Lösungsmittel zu Ende geführt werden kann. Eine Steigerung der Ausbeuten durch Einsatz eines Äthylenoxydüberschusses, wie in der Literatur beschrieben³⁾, konnte in unserem Falle nicht beobachtet werden. Mit Tetramethylen-bis-magnesiumchlorid waren die Ausbeuten etwas geringer, andererseits fiel das Octamethylenglykol von vornherein sauberer an. Ebenso waren die Ausbeuten geringer, wenn die Reaktion in verdünnter Lösung durchgeführt wurde.

Verwendet man zur Darstellung von Tetradecamethylenglykol statt Äther-Benzol als Lösungsmittel THF, so bleiben die Ausbeuten zwar ungefähr dieselben, aber das Reaktionsprodukt wird sauberer erhalten.

Beschreibung der Versuche

Octamethylenglykol

In einem 2,5-l-Sulfierkolben, der mit Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl₂-Rohr versehen ist, bereitet man sich aus 40 g Magnesiumspänen und 172,8 g Tetramethylenbromid, das in 600 ml absolutem THF gelöst ist, auf bekannte Weise eine Lösung des organometallischen Reagens. Die Reaktionstemperatur wird vorteilhaft zwischen 30 und 40° gehalten. Nach Beenden der Zugabe und Abklingen der Reaktionswärme beendet man die Umsetzung durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Anschließend wird mit Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von 70,4 g Äthylenoxyd in 200 ml THF langsam zugetropft, daß die Reaktionstemperatur +20° nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht stehen. Dabei scheidet sich ein dicker Niederschlag ab. Die Hauptmenge des THF wird auf dem Wasserbad abdestilliert, dann Äther zugegeben und das Reaktionsprodukt mit Eis-Salzsäure zersetzt. Die Ätherschicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase nachgeäthert, die vereinigten Extrakte mit Bicarbonatlösung entsäuert, mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert (Säbelkolben).

⁴⁾ H. NORMANT, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **239**, 1510 (1954).

Sdp._{0,05 mm} 113—115°. Ausbeute 52,3 g (44,8%).
Phenylurethan: Schmp. und Misch-Schmp.⁵⁾ 173—174°.
Entsprechend dieser Arbeitsweise werden hergestellt:

Nonamethylenglykol

Sdp._{0,2 mm} 130—132°. Ausbeute 43%.
Phenylurethan: Schmp. 171—173°.
 $C_{23}H_{30}O_4N_2$; MG = 398,51 ber.: C 69,32; H 7,59; N 7,03;
gef.: C 69,24; H 7,83; N 7,21.

Decamethylenglykol

Sdp._{0,2-0,4 mm} 132—139°. Ausbeute 47%.
Phenylurethan: Schmp. und Misch-Schmp.⁶⁾ 169—171°.

⁵⁾ R. LESPIEAU, Ann. Chimie [9], 288 (1914).

⁶⁾ R. PAUL u. S. TCHELITCHEFF, Bull. Soc. chim. France 5, 419 (1953).

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1961.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

△ Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 244/61