

Über die Einwirkung von Metallen auf  $\alpha$ -Halogenäther. I

## Die Grignardierung von Chlordimethyläther

VON FRANZ RUNGE, EBERHARD TAEGER, CHRISTIAN FIEDLER UND  
ERWIN KAHLERT

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Durch die Anwendung von Methylal als Lösungsmittel gelang erstmalig die Herstellung einer GRIGNARD-Lösung von Chlordimethyläther. Die Stabilität der GRIGNARD-Verbindung des Chlordimethyläthers ist von der Temperatur abhängig. Bereits bei Zimmertemperatur tritt Zerfall in Äthylen, Propylen, Cyclopropan und Chlormagnesiummethylat ein. Der Chemismus dieser Zerfallsreaktion wird diskutiert.

---

Nach Untersuchungen von HAMONET<sup>1)</sup> bilden sich beständige GRIGNARD-Verbindungen von Halogenäthern erst dann, wenn das Halogen mindestens in  $\gamma$ -Stellung zum Sauerstoffatom steht. Grignardierte  $\beta$ -Halogenäther vom Typ  $R-O-CH_2-CH_2-MgX$  spalten unter Eliminierung von  $ROMgX$  Äthylen ab<sup>2)</sup>. Eine Sonderstellung nehmen die  $\alpha$ -Halogenäther ein. Durch die Nachbarschaft des Sauerstoffatoms wird die Reaktionsfähigkeit des Halogens in  $S_N$  1- und  $S_N$  2-Reaktionen stark erhöht. Die Fähigkeit des  $\alpha$ -ständigen Sauerstoffatoms, durch Resonanz Elektronen zu liefern, erleichtert dabei die Abspaltung des Halogens als Anion, indem das zurückbleibende Oniumion durch Mesomerie stabilisiert wird. Gegenüber Magnesium scheinen die aliphatischen  $\alpha$ -Halogenäther jedoch äußerst reaktionsträge zu sein, denn bisher konnten trotz vieler Versuche noch keine GRIGNARD-Lösungen von ihnen hergestellt werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Bildung von GRIGNARD-Verbindungen wahrscheinlich nach einem radikalischen Reaktionsmechanismus an den aktiven Oberflächenstellen des Metalls erfolgt. Für das Gelingen einer Grignardierung ist daher nicht nur die Reaktionsfreudigkeit der entsprechenden Halogenverbindung, die allgemein mit abnehmender Elektronegativität des Halogens und auch des Radikalrestes zunimmt,

<sup>1)</sup> J. HAMONET, C. R. Acad. Sci. Paris **138**, 813 (1904).

<sup>2)</sup> C. SWALLEN u. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **52**, 651–666 (1930).

sondern neben sterischen Faktoren auch die Löslichkeit und das Diffusionsvermögen des GRIGNARD-Komplexes von Bedeutung. Deshalb schien es interessant, zu untersuchen, ob bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels nicht doch eine Grignardierung von  $\alpha$ -Halogenäthern möglich ist.

Als  $\alpha$ -Halogenäther haben wir Chlordimethyläther gewählt. Als Lösungsmittel wurden Diäthyläther, Di-*i*-butyläther, Di-*i*-amyläther, Methylal, Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Benzol und Benzin verwendet. Tertiäre Amine schieden als Solvens für die Grignardierung aus, da sie mit Chlordimethyläther quartere Ammoniumsalze bilden.

In Diäthyläther, Di-*i*-butyläther, Di-*i*-amyläther, Anisol, Dioxan, Benzol und Benzin war auch mit aktiviertem Magnesium (Brom, Jod,  $\text{HgCl}_2$ ) keine Reaktion zu erzielen. Ebenso erfolglos verliefen Versuche, in diesen Lösungsmitteln Chlordimethyläther unter Mitführung von Äthylbromid zu grignardieren. In Methylal und Tetrahydrofuran trat mit aktiviertem Magnesium jedoch leicht eine Umsetzung ein. Während man beim Arbeiten in Tetrahydrofuran von einer primär gebildeten GRIGNARD-Verbindung nur die Zerfallsprodukte bzw. deren Sekundärreaktionsprodukte isolieren und nachweisen kann, gelingt in Methylal die Herstellung der GRIGNARD-Verbindung des Chlordimethyläthers. Der Grund hierfür liegt in der geringen Thermostabilität der GRIGNARD-Verbindung. Um die GRIGNARD-Lösung des Chlordimethyläthers herzustellen, ist es natürlich nötig, die Bildungsreaktion bei einer Temperatur unterhalb der Zerfallstemperatur der GRIGNARD-Verbindung vorzunehmen. In Tetrahydrofuran gelingt die Grignardierung von Chlordimethyläther bei tiefen Temperaturen nicht. Eine erkennbare Reaktion tritt erst ein, wenn man oberhalb von etwa  $+30^\circ$  arbeitet. Offenbar liegt nun die Zerfallstemperatur des GRIGNARD-Verbindung-Tetrahydrofuran-Komplexes unterhalb dieser für die Reaktion notwendigen Minimaltemperatur, so daß sofortiger Zerfall eintritt. Ein Nachweis der GRIGNARD-Verbindung als Dimethyläther nach ZEREWITINOFF oder auch nur qualitativ durch den GILMAN-Test mißlingt deshalb. Günstiger liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Methylal. Die erhöhte Reaktionsbereitschaft des Chlordimethyläthers gegenüber aktiviertem Magnesium in Methylal ist schon daran erkennbar, daß die Reaktion auf Zugabe einiger Tropfen Chlordimethyläther auch in der Kälte von allein leicht anspringt und auch bei steter Eiskühlung weiterläuft. Die Zerfallstemperatur des GRIGNARD-Verbindung-Methylal-Komplexes liegt oberhalb von  $+10^\circ$  und damit über der für die Reaktion notwendigen Minimaltemperatur. Wird die Grignardierung von Chlordimethyläther in Methylal bei  $-5^\circ$  durchgeführt, so zerfällt durch örtliche, auch durch energisches Rühren nicht ganz zu vermeidende Erwärmung nur 3,5% der zu 70% gebildeten GRIGNARD-

Verbindung. Man erhält eine bei dieser Temperatur stabile GRIGNARD-Lösung, deren Gehalt an aktivem Reagens durch Hydrolyse und Bestimmung des Dimethyläthers nach ZEREWITINOFF gemessen werden kann. Die GRIGNARD-Lösung gibt den Farbttest nach GILMAN.

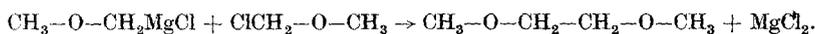
In der Tab. 1 sind die Angaben über das Ausmaß der Grignardierung, der Zerfallsreaktion und der Nebenreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Die angegebenen Werte wurden von einer GRIGNARD-Lösung gemessen, die unter folgenden Bedingungen erhalten wurde:

7,54 g durch Kochen mit benzolischer Jodlösung aktivierter Magnesiumspäne werden gemeinsam mit einigen Kristallen  $\text{HgCl}_2$  und 50 cm<sup>3</sup> absolutem Methylal im Grignardierkolben vorgelegt. Nach Zutropfen von 1 g Chlordimethyläther (Kp.<sub>760</sub> = 58–59°,  $n_D^{20}$  = 1,3939) wartet man, bis deutliche Erwärmung eintritt. Dann wird der Reaktionskolben in das Temperierbad eingebracht und unter energischem Rühren und Überleiten von Stickstoff weitere 24 g Chlordimethyläther innerhalb von 120 Minuten eingetropt. Anschließend wird noch 60 Minuten nachgerührt.

Tabelle 1

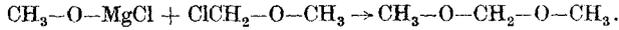
Temperatur	von 25 g Chlordimethyläther werden verbraucht für			von der GRIGNARD- Verb. als Dimethyl- äther nach- weisbar	von der GRIGNARD- Verb. zer- fallen	von der GRIGNARD- Verb. ver- braucht für Glykoldi- methyläther
	Grignar- dierung	Glykoldi- methyläther	Methylal			
– 5°	69,6%	27,2%	2,4%	57,3%	3,5%	39,2%
0°	70,3%	27,9%	1,0%	53,2%	7,1%	39,7%
+ 10°	67,6%	27,2%	4,4%	39,1%	20,6%	40,3%
+ 25°	64,2%	21,7%	13,3%	17,4%	48,8%	33,8%
+ 30°	63,7%	14,0%	21,5%	10,7%	67,3%	22,0%
+ 42°	61,0%	2,1%	36,1%	5,3%	91,3%	3,4%

Wie aus der Tabelle ersichtlich, nimmt die grignardierte Chlordimethyläthermenge mit steigender Temperatur ab. Aber auch bei tiefen Temperaturen werden nicht mehr als 70% des Chlordimethyläthers mit Magnesium umgesetzt. Der Grund hierfür ist in zwei Nebenreaktionen zu suchen, die Chlordimethyläther verbrauchen. Bei tiefen Temperaturen überwiegt die Bildung von Glykoldimethyläther, die nach Art der WURTZschen Synthese stattfinden dürfte:



Bei steigenden Temperaturen geht diese Nebenreaktion zurück, weil die GRIGNARD-Verbindung durch zunehmenden Zerfall in wachsendem Maße nicht mehr zur Verfügung steht. Dafür setzt bedingt durch den

Zerfall eine zweite Nebenreaktion ein, die Chlordimethyläther der Grignardierung entzieht. Auf noch näher zu erläuternde Weise bildet sich bei dem Zerfall der GRIGNARD-Verbindung Chlormagnesiummethylat. Dieses reagiert mit Chlordimethyläther zu Methylal:



Das Chlormagnesiummethylat wird für die Methylalbildung nicht vollständig verbraucht, so daß mit steigender Temperatur die durch Hydrolyse der GRIGNARD-Lösung nachweisbare Methanolmenge zunimmt.

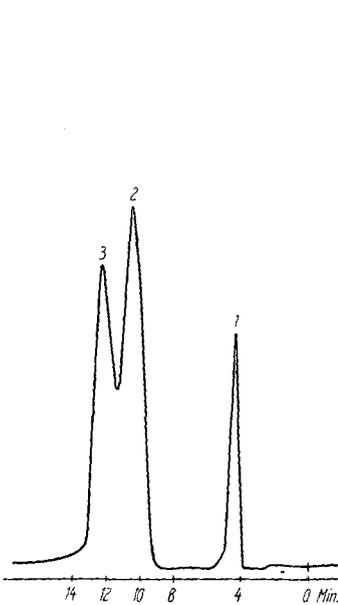


Abb. 1. Gaschromatogramm der flüssigen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung Chlordimethyläther mit Mg in Tetrahydrofuran. Säule (1,70 m): Kieselgur + 43% Siliconöl; Trägergas:  $\text{H}_2$ , 4 l/Std.; Temperatur: 67°. 1: Methylal; 2: Tetrahydrofuran; 3: Glykoldimethyläther

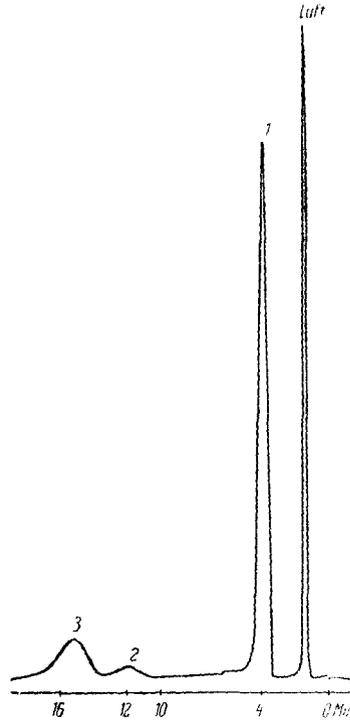
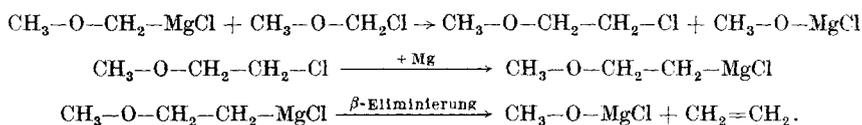


Abb. 2. Gaschromatogramm des Zersetzungsgases. Säule (60 cm): Kieselgel B; Trägergas:  $\text{H}_2$ , 31/Std.; Temperatur: 20°. 1: Äthylen; 2: Cyclopropan; 3: Propylen

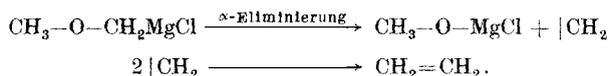
Im folgenden soll der Zerfall der GRIGNARD-Verbindung des Chlordimethyläthers besprochen werden. Der an einer starken Gasentwicklung erkennbare Zerfall tritt vollständig ein, wenn man in Tetrahydrofuran oder in siedendem Methylal arbeitet, oder die bei  $-5^\circ$  in Methylal hergestellte GRIGNARD-Lösung sich erwärmen läßt. Als Zerfallsprodukte ent-

stehen Äthylen, Propylen, Cyclopropan und Chlormagnesiummethylat. Äthylen, das als Hauptprodukt der Reaktion schon von NORMANT und CRISAN<sup>3)</sup> bei Grignardierungsversuchen von  $\alpha$ -Halogenäthern in Tetrahydrofuran beobachtet wurde, wurde als Dibromid identifiziert. Propylen und Cyclopropan sind nur zu maximal 0,1% im Zersetzungsgas enthalten und wurden gaschromatographisch nachgewiesen. Chlormagnesiummethylat bildete mit Chlordimethyläther Methylal und mit Wasser Methanol (p-Nitrobenzoesäureester: F = 93,5°).

Will man sich einen Einblick in die Zerfallsreaktion verschaffen, so muß man von der Bildung des Äthylens ausgehen. Dabei entsteht, abgesehen von der WURTZschen Nebenreaktion, aus 2 Mol der GRIGNARD-Verbindung etwa 1 Mol Äthylen. Das Äthylen bildet sich aus der GRIGNARD-Verbindung des Chlordimethyläthers auch in Abwesenheit von überschüssigem Chlordimethyläther. Folglich kann der Entstehungsweg aus der theoretisch als Zwischenprodukt denkbaren GRIGNARD-Verbindung des Methyl- $\beta$ -chloräthyläthers ausgeschlossen werden:



Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung von freiem Methylen durch  $\alpha$ -Eliminierung von Chlormagnesiummethylat aus unserer GRIGNARD-Verbindung. Dimerisierung des Methylen würde dann Äthylen liefern:

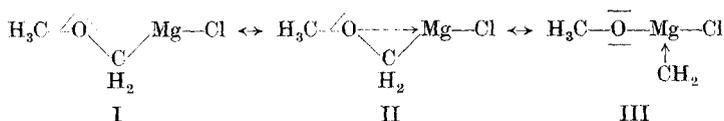


Eine analoge Bildung von Methylen wird, wie uns vor kurzem bekannt wurde, von SCHÖLLKOPF und Mitarbeiter<sup>4)</sup> bei der Äthylenbildung aus Phenoxymethylithium angenommen. In unserem Falle ist jedoch das Auftreten von freiem Carben unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß freies Methylen wie es z. B. aus der photolytischen oder thermischen Spaltung von Diazomethan zugänglich ist, durch Angriff auf das Lösungsmittel einer Reihe von Nebenprodukten bilden müßte, die bei unserer Reaktion nicht auftraten. Allerdings ist es bis auf Difluorcarben bei den durch Metallsalzeliminierung erzeugten Carbenen unseres Wissens noch nicht entschieden, ob sie als freie Moleküle auftreten, oder ob sie noch in irgendeiner Form an das Metallatom des eliminierten Salzes gebunden sind. Im letzteren Falle wäre ein Vergleich zu unserer GRIGNARD-Verbin-

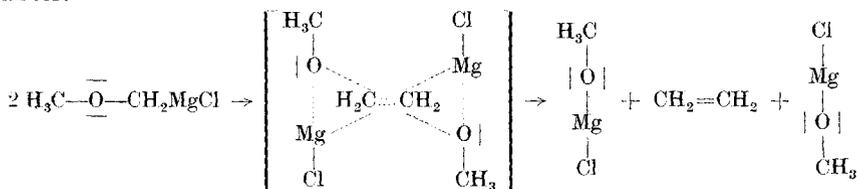
<sup>3)</sup> H. NORMANT u. C. CRISAN, Bull. Soc. chim. France **1**, 199 (1959).

<sup>4)</sup> U. SCHÖLLKOPF, A. LERCH, W. PITTEROFF u. G. L. LEHMANN, Angew. Chem. **73**, 765, (1961).

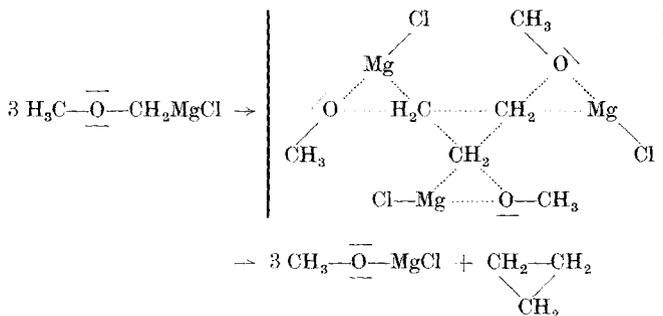
dung möglich. Durch Ausbildung einer Bindung zwischen Magnesium und Sauerstoff wird die Bindung Sauerstoff-Methylengruppe aufgelockert. Das Chlormagnesiummethylat, das bei dem Zerfall der GRIGNARD-Verbindung eliminiert wird, ist in der noch nicht zerfallenen GRIGNARD-Verbindung bindungsmäßig schon vorgebildet. Dadurch haftet die Methylengruppe nur noch locker am Molekül und ist leicht abspaltbar. Wir haben es also nicht mit freiem Methylen zu tun, sondern mit einer Verbindung, die ein Methylendonator ist. Betrachten wir das Molekül unserer GRIGNARD-Verbindung, so können wir durch Einbeziehung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs folgende Strukturen annehmen:



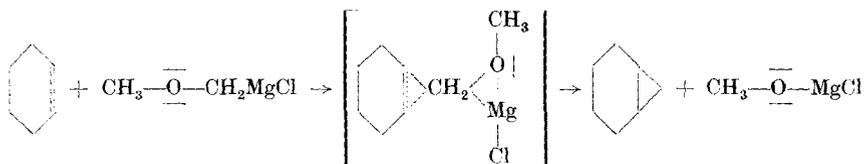
Indem eins der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs eine zunächst koordinative Bindung zum Magnesium ausbildet, wird naturgemäß die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung polarisiert. Diese Polarisierung kann im extremen Falle bis zur Bildung der Grenzstruktur III führen. Der wirkliche Grundzustand des Moleküls ist zwischen diesen Formen zu suchen, so daß wir für die Äthylenbildung folgendes Reaktionsschema formuliert haben:



Für die Bildung des Cyclopropans kann man zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen. Einmal kann ein Dreierstoß von drei Molekülen der GRIGNARD-Verbindung angenommen werden:



zum anderen ist die Anlagerung des elektrophilen Methylens unserer GRIGNARD-Verbindung an bereits gebildetes Äthylen möglich. Eine ähnliche Cyclopropanisierung durch SIMMONS-Reaktionen<sup>5)</sup> wurde vor kurzem von WITTIG beschrieben<sup>6)</sup>. Einen Beweis für die Fähigkeit unseres Methylens, sich an olefinische Doppelbindungen anzulagern, konnten wir führen, indem wir die GRIGNARD-Verbindung 3 Stunden mit Cyclohexen bei 0° und anschließend bis zum vollständigen Zerfall der GRIGNARD-Verbindung bei Zimmertemperatur rührten. Dabei bildete sich zu etwa 1% Norcaran, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde.



Die Tatsache, daß wir im Gas neben Äthylen und Cyclopropan auch geringe Mengen Propylen fanden, erklären wir durch Umlagerung von Cyclopropan während der Reaktion. Wir haben diese Umlagerung von Cyclopropan in Propylen unter den herrschenden Reaktionsbedingungen in einem einfachen Versuch nachgewiesen, indem wir  $\gamma$ -Chlorpropylmethyläther in siedendem Tetrahydrofuran grignardierte. Die GRIGNARD-Verbindung erleidet, wie wir feststellten, bei dieser Temperatur  $\gamma$ -Eliminierung, und es entsteht Cyclopropan. Wir fanden jedoch auch hier ein Gemisch von Cyclopropan und Propylen.

Über die Umsetzungen der durch die Verwendung von

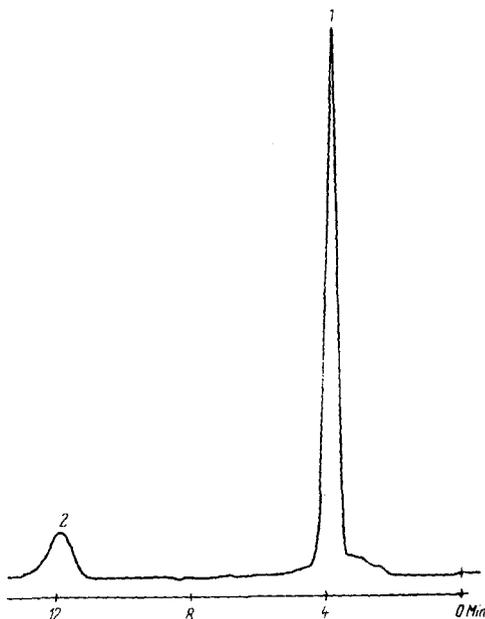


Abb. 3. Gaschromatogramm von der letzten Fraktion der Reaktion  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{MgCl}$  mit Cyclohexen. Säule (3 m): Kieselgur + 43% Siliconöl; Trägergas:  $\text{H}_2$ , 3,5 l/Std.; Temperatur: 68°. 1: Cyclohexen; 2: Norcaran

<sup>5)</sup> H. E. SIMMONS u. R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 (1956).

<sup>6)</sup> G. WITTIG u. K. SCHWARZENBACH, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 (1961).

Methylal nunmehr zugänglichen GRIGNARD-Verbindungen der  $\alpha$ -Halogenäther mit Aldehyden, Ketonen, Metallsalzen u. a. reaktionfähigen Verbindungen sowie über die äußerst komplexe Reaktion von Chlor-dimethyläther mit Zink werden wir in Kürze berichten.

Für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen sind wir Frau Dr. A. LOSSE zu Dank verpflichtet.

Halle/Saale, Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1962.