

Über die Einwirkung von Metallen auf α -Halogenäther. II

Bildung und Zerfall der GRIGNARD-Verbindungen der α -Chloräther

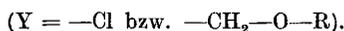
Von E. TAEGER, CH. FIEDLER, A. CHIARI und H. P. BERNDT

Inhaltsübersicht

Bildung und Zerfall der GRIGNARD-Verbindungen des Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Benzyl-, Phenyläthyl-chlormethyläthers, des Methyl- α -chloräthyläthers und Methyl- α -chlorbenzyläthers in Methylal als Lösungsmittel werden untersucht. Es wird gezeigt, daß Methylal für eine rasche Grignardierung der α -Chloräther geeignet und das Auftreten einer Carbenzwischenstufe bei dem thermischen Zerfall der GRIGNARD-Verbindungen zweifelhaft ist.

Vor kurzem berichteten wir über die erstmalige Herstellung einer qualitativ und quantitativ nachweisbaren GRIGNARD-Lösung eines α -Chloräthers, des Methylchlormethyläthers, unter Verwendung von Methylal als Lösungsmittel¹⁾. Inzwischen wurde auch von anderer Seite über die Existenz der GRIGNARD-Verbindung des Äthylchlormethyläthers in Tetrahydrofuran mitgeteilt²⁾. Unsere weiteren Untersuchungen zeigten, daß neben Methylal und Tetrahydrofuran auch der Glykoldimethylenäther eine Umsetzung von α -Chloräthern mit Magnesium erlaubt.

Die GRIGNARD-Verbindungen aller in dieser Arbeit verwendeten α -Chloräther sind thermisch instabil. Die Zerfallsreaktion erfolgt zunächst am Beispiel der Chlormethyläther betrachtet nach der allgemeinen Gleichung:



Das Äthylen enthält dabei unabhängig vom Lösungsmittel unter 0,1% eines Gemisches von Propylen und Cyclopropan im ungefähren Verhältnis von 6:1.

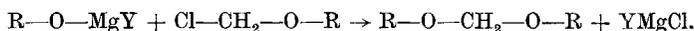
Außer der Zerfallsreaktion vollziehen sich während der Grignardierung noch zwei weitere Nebenreaktionen, die die Ausbeuten an GRIGNARD-Verbindung herabsetzen. Einmal werden Glykoldiäther gebildet:



¹⁾ F. RUNGE, E. TAEGER, CH. FIEDLER u. E. KAHLERT, J. prakt. Chem. **19**, 37 (1963).

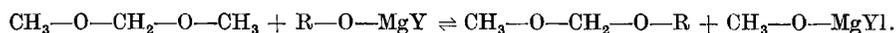
²⁾ H. NORMANT u. CASTRO, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **257**, 2115 (1963).

zum anderen entstehen Formale:



Diese zweite Nebenreaktion steht in direktem Zusammenhang mit der Zerfallsreaktion, bei der das Alkoholat gebildet wird.

Eine Ätherspaltung ist bei den schonenden Arbeitsbedingungen nur in untergeordnetem Maße zu erwarten. Bei der Verwendung von Methylal sind jedoch Produkte einer Methylalspaltung deutlich nachweisbar. So bildet sich z. B. bei der Grignardierung des n-Propylchlormethyläthers in Methylal neben dem nach der zweiten Nebenreaktion zu erwartenden Di-n-propylformal auch das gemischte Methyl-n-propylformal. Da aber, wie wir feststellten, z. B. das Methyl-n-propylformal schon beim bloßen Behandeln von Chlormagnesium-n-propylat mit Methylal entsteht, ist die Bildung der gemischten Formale wohl nicht auf eine Ätherspaltung des Methylals durch die GRIGNARD-Verbindungen der α -Chloräther sondern auf einen zwischen Methylal und Alkoholat stattfindenden Austausch der Alkoxygruppen zurückzuführen:



Die Herstellung von GRIGNARD-Lösungen bei den sonst üblichen Grignardierungstemperaturen ist im Falle der α -Chloräther nicht möglich, da die gebildeten GRIGNARD-Verbindungen sofort wieder zerfallen. Die Entstehung einer GRIGNARD-Verbindung ist direkt nicht nachweisbar, die Grignardierung läuft unter starker Äthylenentwicklung ab. GRIGNARD-Lösungen der α -Halogenäther können folglich nur bei einer Arbeitstemperatur erhalten werden, bei der die Zerfallsgeschwindigkeit der entsprechenden GRIGNARD-Verbindung bedeutend niedriger liegt als die Bildungsgeschwindigkeit. Die Zerfallsreaktion wird im Vergleich zur Grignardierungsreaktion beim Herabsetzen der Arbeitstemperatur stärker verlangsamt, so daß bei tiefen Arbeitstemperaturen die Grignardierung der α -Chloräther unter weitgehender Unterdrückung der Zerfallsreaktion möglich ist. Je tiefer man die Arbeitstemperatur wählt, um so mehr wird die Zerfallsreaktion zurückgedrängt und um so höher liegt die GRIGNARD-Ausbeute. Doch ist auch die Grignardierungsgeschwindigkeit dann so verringert, daß zur vollständigen Umsetzung der α -Chloräther längere Zeiten erforderlich sind, und die Gefahr des Einfrierens der Grignardierungsreaktion erhöht ist. So erhielten wir z. B. bei der Grignardierung des Methylchlormethyläthers in Methylal bei -30°C 51% an GRIGNARD-Verbindung, und NORMANT und CASTRO²⁾ erzielten bei der Grignardierung des Äthylchlormethyläthers in Tetrahydrofuran bei -80°C eine 70proz. Ausbeute. Allerdings benötigten wir für die vollständige Grignardierung des Methylchlormethyläthers 20 Stunden und NORMANT und CASTRO

mußten sogar eine Grignardierungsdauer von mehreren Tagen in Kauf nehmen.

Die aus der Herabsetzung der Arbeitstemperatur resultierende geringe Grignardierungsgeschwindigkeit kann sich auf das Ausmaß der zur Glykoldiätherbildung führenden Nebenreaktion störend auswirken. Dadurch, daß der α -Chloräther nur langsam für die Grignardierung verbraucht wird, steht er längere Zeit für diese Nebenreaktion mit bereits gebildeter GRIGNARD-Verbindung zur Verfügung. In einigen Fällen (Benzylchlormethyläther, Methyl- α -chlorbenzyläther) wird dann die entstehende GRIGNARD-Verbindung durch diese Nebenreaktion fast vollständig abgefangen, so daß nach beendeter Grignardierung nur noch geringe Mengen an GRIGNARD-Verbindung vorliegen. Aus dem gleichen Grunde ist es zweckmäßig, die Zugabe der α -Chloräther bei der Grignardierung möglichst langsam vorzunehmen.

Ist es beabsichtigt, auf Kosten der Ausbeute die Grignardierung der α -Chloräther mit höherer Geschwindigkeit durchzuführen, so erweist sich hierfür Methylal geeigneter als Tetrahydrofuran und Glykolmethylenäther. Bei einer Arbeitstemperatur von 0 °C bis -5 °C erlaubt Methylal innerhalb von maximal 6 Stunden die vollständige Umsetzung der α -Chloräther, wobei trotz merklich ablaufender Nebenreaktionen GRIGNARD-Ausbeuten von 30 bis 40% erreicht werden. Bei analoger Arbeitsweise mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel werden innerhalb von drei Stunden nur etwa $\frac{1}{10}$ der Magnesiummenge verbraucht.

Die Reaktionsfreudigkeit der α -Chloräther gegenüber gut angeätztem Magnesium ist in ketyltrockenem Methylal so stark, daß die Grignardierung schon auf Zugabe von wenig Chloräther unter Erwärmung des Methylals bis zum Sieden von allein anspringt und dann sehr stürmisch unter Äthylenentwicklung abläuft. Wird nach kurzem Anspringen der Reaktion die Reaktionslösung auf 0 °C bis -5 °C gekühlt, so läuft die Grignardierung gleichmäßig weiter, die Äthylenentwicklung geht stark zurück.

Es konnten so von Methyl-, Äthyl-, n-Propyl und n-Butylchlormethyläther als primäre Alkylchlormethyläther, von Cyclohexyl-, i-Propylchlormethyläther als sekundäre Alkylchlormethyläther, von Benzyl-, Phenyläthylchlormethyläther als Aralkylchlormethyläther und von Methyl- α -chloräthyläther GRIGNARD-Lösungen erhalten werden, die bei -5 °C relativ beständig waren und beim Aufbewahren noch nach mehreren Stunden den GILMAN-Test ergaben³⁾. Die üblichen Umsetzungen mit reaktionsfähigen

³⁾ Der GILMAN-Test kann bei GRIGNARD-Lösungen versagen, die noch unumgesetzten α -Chloräther enthalten. Deshalb ist ein Mißlingen des GILMAN-Tests kein eindeutiger Beweis für die Abwesenheit einer GRIGNARD-Verbindung eines α -Chloräthers.

Carbonylverbindungen können mit diesen GRIGNARD-Lösungen vorgenommen werden⁴⁾).

In allen Fällen lieferten die GRIGNARD-Lösungen beim Erwärmen Äthylen mit Spuren an Propylen und Cyclopropan. Eine Ausnahme, die weiter unten besprochen wird, machte hiervon die GRIGNARD-Lösung des Methyl- α -chloräthyläthers.

Mit Wasser unter guter Kühlung hydrolysiert, bildeten die GRIGNARD-Verbindungen die entsprechenden Äther. Als weitere Hydrolyseprodukte sind die Alkohole der beim Zerfall entstehenden Alkoholate nachweisbar. Die durch die zweite Nebenreaktion gebildeten Formale waren aus allen GRIGNARD-Lösungen isolierbar.

Die Menge der aus der ersten Nebenreaktion resultierenden Glykoldiäther ging mit steigender Kettenlänge der Alkylgruppe der eingesetzten n-Alkylchlormethyläther zurück. Sehr gering war die Glykoldiätherbildung auch bei den sekundären Alkylchlormethyläthern. Bei den Aralkylchlormethyläthern lieferte der Benzylchlormethyläther hohe Ausbeuten an Glykoldibenzyläther, so daß in diesem Falle durch die Bevorzugung der ersten Nebenreaktion die Ausbeuten an GRIGNARD-Verbindung mit $< 3\%$ stark unter die angegebenen Grenzen von 30–40% absanken.

Inwieweit die Zerfallstendenz der GRIGNARD-Verbindungen der einzelnen Chloräther von der Wahl des z. T. komplex gebundenen Lösungsmittels abhängt, können wir noch nicht entscheiden. Es zeigt sich aber, daß die Art des Restes „R“ auf die Geschwindigkeit der Äthylenentbindung aus den methylalischen GRIGNARD-Lösungen von Einfluß ist. Durch Verfolgung der Äthylenbildung bei $35 \pm 0,1^\circ\text{C}$ läßt sich qualitativ feststellen, daß die Geschwindigkeit der Äthylenentwicklung aus den GRIGNARD-Lösungen der n-Alkylchlormethyläther mit wachsender Alkylkette kaum verändert wird, daß sie aber deutlich absinkt, wenn man zu dem sekundären i-Propylchlormethyläther übergeht⁵⁾. Die GRIGNARD-Verbindung des i-Propylchlormethyläthers ist in Methylal z. B. so stabil, daß sie noch nach zweitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur (20°C) oder auch nach zweistündigem Kochen in Methylal nachweisbar ist.

Nicht zu einer GRIGNARD-Lösung ließen sich der Phenylchlormethyläther und der Methyl- α -chlorbenzyläther umsetzen.

Phenylchlormethyläther reagiert zwar mit gut angeätztem Magnesium unter der üblichen Erwärmung des Methylals, wobei ebenfalls Äthylen und

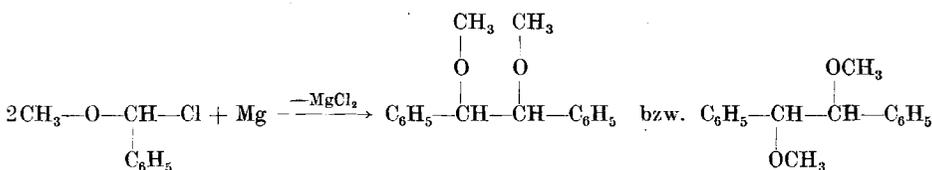
⁴⁾ E. TAEGER, E. KAHLERT u. H. WALTER, J. prakt. Chem. [4] 28, 13 (1965); vgl. auch H. NORMANT u. C. CRISAN, Bull. Soc. Chim. 1, 199 (1959).

⁵⁾ Auf eine quantitative Auswertung muß zur Zeit noch verzichtet werden, da innerhalb der Versuchsreihen noch keine genügende Übereinstimmung erzielt werden konnte. Die Äthylenvolumen-Zeit-Kurven verlaufen in Näherung nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Spuren an Propylen entweichen, sobald aber die Mischung auf 0°C bis -5°C abgekühlt wird, sinkt die Grignardierungsgeschwindigkeit sehr stark ab. Innerhalb von zwei Tagen wird kaum Chloräther für die Grignardierung verbraucht. Vielmehr tritt die Zersetzung des Chloräthers in den Vordergrund. Dieser Zersetzungsvorgang wurde von BARBER und Mitarbeitern⁶⁾ als eine Polykondensation gedeutet und äußerte sich auch bei uns in der Bildung eines rötlichen Harzes. Bei $+20^\circ\text{C}$ wurde der Phenylchlormethyläther bedeutend schneller unter Angriff des Magnesiums verbraucht. Die dabei gebildete GRIGNARD-Verbindung zerfiel z. T. unter Äthylenbildung, zum anderen wurde sie durch die Spaltprodukte der nebenherlaufenden Polykondensation des Chloräthers hydrolysiert, was an dem Auftreten von Anisol im Grignardierungsgemisch nachweisbar ist. Außerdem bildet sich Phenol, das durch Hydrolyse des Chloräthers und des beim Zerfall gebildeten Phenolats entstehen dürfte.

Trotzdem kann die Reaktion für präparative Zwecke ausgenutzt werden. Nimmt man die Grignardierung des Phenylchlormethyläthers in Gegenwart einer geeigneten Carbonylverbindung, z. B. Diäthylketon, vor, so bildet sich in 40proz. Ausbeute der 1,1-Diäthylglykol-2-phenyläther.

Der Methyl- α -chlorbenzyläther läßt sich in Methylal ebenfalls leicht zur Reaktion bringen, jedoch ist die entsprechende GRIGNARD-Verbindung nicht nachweisbar. Neben Benzaldehyddimethylacetal und Benzaldehyd konnten der Hydrobenzoindimethyläther (Fp. = $139-141^\circ\text{C}$) und der Isohydrobenzoindimethyläther (Fp. = $91-92^\circ\text{C}$) im Mengenverhältnis 3,5:1 isoliert werden:



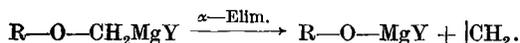
Die Verhältnisse liegen hier offenbar ähnlich wie beim Benzylchlormethyläther, wo ebenfalls die zur Glykoldiätherbildung führende Nebenreaktion den größten Teil der gebildeten GRIGNARD-Verbindung verbraucht. Stilben, das analog dem Äthylen aus den grignardierten Alkylchlormethyläthern bei dem Zerfall des grignardierten Methyl- α -chlorbenzyläthers zu erwarten war, konnte nicht erhalten werden. Allerdings könnte es in dem harzigen Reaktionsrückstand, der jedoch auch noch Sauerstoff enthält, mit enthalten sein.

⁶⁾ H. J. BARBER, R. F. FULLER u. M. B. GREEN, J. appl. Chem. **3**, 266 (1953) und **3**, 413 (1953):

Diskussion der Zerfallsreaktion

Die Identifizierung der Hydrolyseprodukte, die Umsetzungen mit reaktionsfähigen Carbonylverbindungen und der positive GILMAN-Test beweisen eindeutig, daß bei 0 °C bis -5 °C die GRIGNARD-Verbindungen der α -Chloräther in Methylal existieren. Von theoretischem Interesse ist der Mechanismus, nach dem die mit der Zerfallsreaktion verbundene Äthylen-, Propylen- und Cyclopropanbildung erfolgt.

Schon vor einiger Zeit hatten wir darauf hingewiesen, daß der erste Schritt der Zerfallsreaktion in einer α -Eliminierung unter Bildung von Methylen bestehen könnte⁷⁾:



Die Zwischenstufe des Methylen wird ebenfalls von NORMANT und CASTRO²⁾ beim Zerfall von grignardierten Äthylchloromethyläther und von SCHÖLLKOPF⁸⁾ bei dem Zerfall von Phenoxymethylithium postuliert.

Ein eindeutiger Beweis für das Auftreten der Methylenzwischenstufe konnte bisher von keiner Seite erbracht werden, denn auch die Bildung von Norcaran aus der GRIGNARD-Verbindung des Methylchloromethyläthers und Cyclohexen, wie wir sie in geringem Maße beobachtet haben¹⁾, kann ohne die Annahme einer Methylenzwischenstufe erklärt werden⁹⁾. Einer Deutung der Äthylenbildung als direkte Dimerisierung von freiem Methylen steht entgegen, daß freies Methylen, in der flüssigen Phase aus Diazomethan erzeugt, sich bekanntlich kaum dimerisiert, sondern hauptsächlich Produkte einer Einschiebung in die C-H-Bindungen des Lösungsmittels liefert¹⁰⁾. Wir haben trotz intensiver Untersuchungen weder bei Tetrahydrofuran noch bei Methylal C-H-Einschiebungsprodukte in gaschromatographisch nachweisbaren Mengen finden können. Selbst wenn man berücksichtigt, daß ein durch α -Eliminierung gebildetes Methylen energieärmer als ein durch Photolyse aus Diazomethan gewonnenes ist und innerhalb eines Käfigs aus Lösungsmittelmolekülen freigesetzt wird, sollten in geringem Maße C-H-Einschiebungsprodukte zu erwarten sein. Realer erscheint uns ein Mechanismus, in dem die Äthylenbildung über eine magnesiumorganische Zwischenstufe formuliert wird, in der das Magnesium in β -Stellung zum Sauerstoffatom steht:



⁷⁾ F. RUNGE u. E. TAEGER, Z. Chem. **2**, 84 (1962).

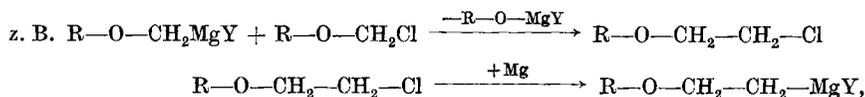
⁸⁾ U. SCHÖLLKOPF, A. LERCH, W. PITTEOFF u. G. L. LEHMANN, Angew. Chem. **73**, 765 (1961).

⁹⁾ H. HOBERG, Liebigs Ann. Chem. **656**, 1 (1962); L. FRIEDMANN u. J. G. BERGER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5758 (1960).

¹⁰⁾ H. MEERWEIN, H. RATHJEN u. H. WERNER, Chem. Ber. **75**, 1610 (1942).

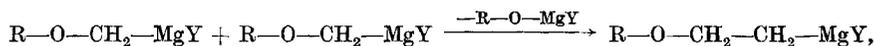
Eine derartige β -Eliminierung wurde bereits von anderen Autoren beschrieben¹¹⁾.

Die Bildung der grignardierten β -Chloräther kann nicht über die Stufe des freien, nicht grignardierten β -Chloräthers verlaufen:

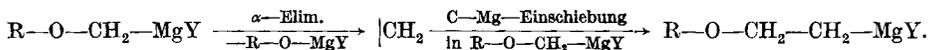


denn die Äthylenentwicklung aus einer GRIGNARD-Lösung eines α -Chloräthers, in der der Hydrolysebefund eindeutig nur das Vorliegen der α -GRIGNARD-Verbindung anzeigt, erfolgt auch, wenn diese GRIGNARD-Lösung von restlichem metallischen Magnesium befreit ist, und in ihr kein unumgesetzter α -Chloräther mehr vorliegt.

An der Bildung der β -GRIGNARD-Verbindung kann also nur die α -GRIGNARD-Verbindung allein beteiligt sein. Da hierfür ein radikalischer Mechanismus ausscheidet — die Elektronenspinresonanz zeigt während der Zerfallsreaktion keine Signale — stehen zwei Möglichkeiten offen. Entweder kann die Alkoholatabspaltung intermolekular erfolgen:



oder sie geschieht intramolekular:



Welcher der beiden Reaktionswege zutrifft, ist vorerst nicht einwandfrei zu entscheiden. Das mit der intramolekularen Reaktionsweise gekoppelte Auftreten von Methylen könnte man wiederum wegen des Fehlens von C-H-Einschiebungsprodukten in Zweifel ziehen, doch muß man berücksichtigen, daß das innerhalb der GRIGNARD-Assoziat in einem Solvatkäfig gebildete Methylen so bevorzugt mit den in unmittelbarer Nachbarschaft befindlichen C-Mg-Bindungen reagieren könnte, daß es gar nicht zu einer Einschiebung in die C-H-Bindungen des Lösungsmittels kommt¹²⁾.

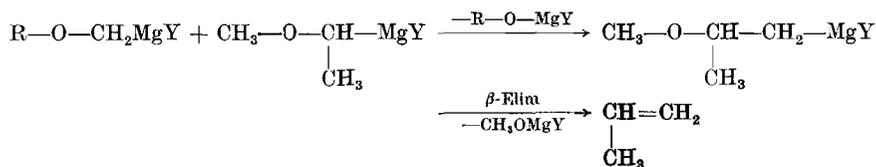
Auch die Bildung des Cyclopropanes läßt mehrere Möglichkeiten offen. Es kann durch Anlagerung von Methylen an bereits gebildetes Äthylen oder durch eine der SIMMONS-Reaktion analogen Umsetzung¹³⁾ aus GRIGNARD-Verbindung und Äthylen entstanden sein. Außerdem ist seine Bildung aus einer entsprechend der β -GRIGNARD-Verbindung entstandenen γ -GRIGNARD-Verbindung durch γ -Eliminierung denkbar. Allerdings sind nach HAMO-

¹¹⁾ C. SWALLEN u. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. 52, 651 (1930).

¹²⁾ U. SCHÖLLKOPF, Kolloquiumsvortrag an der Martin-Luther-Universität Halle (1962) „Das reaktive Verhalten und die synthetische Bedeutung von O-, S- und Se-haltigen Carbenen“.

¹³⁾ H. E. SIMMONS u. R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 81, 4256 (1956).

dukte. Für das Äthylen im Zersetzungsgas könnte eine neben dem zum Buten-(2) führenden nichtcarbenoiden Zerfall ablaufende carbenoide Parallelreaktion verantwortlich sein. Jedoch ist das Auftreten einer Methylcarbenzwischenstufe nicht unbedingt notwendig, wenn man annimmt, daß die Hydridverschiebung gleichzeitig mit der α -Eliminierung und nicht erst auf der Stufe des freien Methylcarbens erfolgt. Stellt man die GRIGNARD-Verbindung des Methyl- α -chloräthyläthers in Methylal her, so ergibt der Zerfall neben 40 Gew.-% Buten-(2) 49 Gew.-% Äthylen und 11 Gew.-% Propylen. Zu dem qualitativ gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man ein Gemisch von Methylchlormethyläther und Methyl- α -chloräthyläther gemeinsam in Tetrahydrofuran grignardiert und die GRIGNARD-Verbindungen zerfallen läßt. Offenbar bildet sich aus Methylal und dem leicht Salzsäure abspaltenden Methyl- α -chloräthyläther eine Verbindung mit der Gruppierung $-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$, die dann ebenfalls grignardiert wird¹⁶⁾, und deren Zerfall dann für die im Vergleich zur Arbeitsweise in Tetrahydrofuran erhöhte Äthylenbildung und die Entstehung des Propylens verantwortlich ist¹⁷⁾:



Für eine solche formale oder echte Einschlebung der Methylengruppe der grignardierte Chlormethyläther in die C-Mg-Bindung anderer GRIGNARD-Verbindungen spricht auch die Tatsache, daß wir bei der Hydrolyse eines GRIGNARD-Gemisches von n-Propylbromid und Methylchlormethyläther neben n-Propan auch etwas n-Butan nachweisen konnten.

Weitere Untersuchungen zur endgültigen Klärung des Zerfallsmechanismus der grignardierte α -Chloräther sind im Gange.

Ausführung der Versuche

Grignardierung der α -Chloräther (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Benzyl-, Phenyläthyl-, Cyclohexyl-chlormethyläther)

In den Grignardierkolben werden 0,15 Grammatom Magnesiumspäne vorgelegt und 60 cm³ ketyltrockenes Methylal eindestilliert. Unter Überleiten von trockenem sauerstofffreiem Stickstoff werden die Magnesiumspäne mit einem Jodkristall bis zum Verschwinden

¹⁶⁾ Die Hydrolyse einer GRIGNARD-Lösung des Methyl- α -chloräthyläthers in Methylal liefert neben Methyläthyläther auch Dimethyläther.

¹⁷⁾ In Tetrahydrofuran macht sich die HCl-Abspaltung aus Methyl- α -chloräthyläther in einer reduktiven Nebenreaktion bemerkbar, die an der Bildung von etwas Äthan erkenntlich ist.

der Jodfarbe am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird mit einer Spatelspitze Quecksilber-II-chlorid 15 Minuten gerührt. Durch Zugabe von etwa 1 g frisch destilliertem α -Chloräther leitet man die Grignardierung bei abgestelltem Rührer ein. Das Anspringen der Reaktion ist an der Erwärmung des Methylals, einsetzender Gasentwicklung und Bildung eines weißen flockigen Niederschlages zu erkennen. Nachdem das Abklingen der Reaktion den Verbrauch des zugesetzten Chloräthers anzeigt, wird der Reaktionskolben in ein Kühlbad von -5°C eingebracht und unter Rühren sowie Überleiten von Stickstoff 0,1 Mol α -Chloräther innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Die Temperatur im Grignardierkolben soll nicht über 0°C ansteigen. Anschließend wird noch 4 Stunden bei -5°C nachgerührt. Es liegt dann eine GRIGNARD-Suspension mit einem Gehalt von 30 bis 40% an aktivem Reagens vor. Nimmt man die Grignardierung bei tieferen Temperaturen vor, so muß man die Eintropfzeit und die Nachrührzeit entsprechend verlängern, um eine höhere GRIGNARD-Ausbeute zu erzielen.

Gehaltsbestimmungen der GRIGNARD-Lösungen

Bei den niederen α -Chloräthern wird der Gehalt an aktivem Reagens durch sehr langsame Hydrolyse bei -20°C bestimmt. Die gebildete Ätherverbindung wird durch vorsichtiges Erwärmen ausgetrieben, in einer Kühlfalle kondensiert, erneut verdampft und über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Der genaue Gehalt an Ätherverbindung im erhaltenen Gasvolumen wird gaschromatographisch ermittelt. Einfacher gestaltet sich eine ungefähre Gehaltsbestimmung, wenn man das durch Erwärmen der GRIGNARD-Lösungen auf 25°C bis 35°C erhältliche Äthylenvolumen auf Normalbedingungen bezieht und in Rechnung setzt.

Identifizierung der Zersetzungsgase

Zur Identifizierung des Äthylens wurde das Zersetzungsgas langsam durch zwei mit übersättigtem Bromwasser gefüllte Waschflaschen mit Fritteneinsätzen geleitet. Das gebildete Dibromäthan wurde nach den üblichen Verfahren isoliert. ($K_p = 131-132^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5374$.) Die Propylen- und Cyclopropanmenge ist so gering, daß sie nur bei einem großen GRIGNARD-Ansatz nach entsprechender Anreicherung mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Eine aus 0,5 Mol α -Chloräther in 300 cm^3 Methylal hergestellte GRIGNARD-Lösung wird zu diesem Zweck zersetzt und das Zersetzungsgas durch zwei auf -60°C gekühlte Kühlfallen geleitet. Das Kondensat der Kühlfallen wird bei Zimmertemperatur verdampft und über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. In ihm sind dann Propylen und Cyclopropan gaschromatographisch nachweisbar. (Säulenfüllung: Kiesegel B.)

Identifizierung der flüssigen Reaktionsprodukte

Die nach der thermischen Zersetzung der GRIGNARD-Lösungen erhaltene Reaktionsmischung wird zuerst unter Normaldruck und dann im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus dem Destillat sind dann die Formale und die aus der Spaltung des Methylals resultierenden gemischten Formale durch wiederholtes Fraktionieren rein isolierbar. Voraussetzung hierfür sind allerdings GRIGNARD-Ansätze mit 0,5 Mol α -Chloräther. Die Glykoldiäther konnten nur bei Verwendung von Methyl-, Äthyl- und Benzylchloromethyläther in Substanz isoliert werden. In den anderen Fällen wurden sie in der letzten Fraktion des Destillates gaschromatographisch nachgewiesen. (Säulenfüllung: 30% Dinonylphthalat auf Sterchamol.)

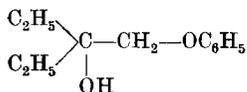
| α -Chloräther | Grignardierungs- temperatur °C | Grignardierungszeit (Eintropfzeit + Nachrührzeit) Stunden | Ausbeute an GRIGNARD- Verbindung % |
|-----------------------------|-----------------------------------|--|---|
| Methylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 37 |
| Methylchlormethyläther | -10 bis -15 | 10 | 40 |
| Methylchlormethyläther | -25 bis -30 | 20 | 51 |
| Äthylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 33 |
| n-Propylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 33 |
| i-Propylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 38 |
| n-Butylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 34 |
| Benzylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 3 |
| Phenyläthylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 36 |
| Cyclohexylchlormethyläther | 0 bis -5 | 6 | 38 |

Umsetzung von Phenylchlormethyläther mit Magnesium

Zu 0,14 Grammatom angeätztem Magnesium in 50 cm³ ketyltrockenem Methylal werden 0,09 Mol Phenylchlormethyläther innerhalb von 2 Stunden eingetroppt. Nach dem Anspringen der Reaktion wird die Temperatur auf +20°C gehalten. Zur vollständigen Umsetzung des Phenylchlormethyläthers ist ein 20stündiges Nachrühren erforderlich. Das Vorliegen einer GRIGNARD-Verbindung ist während und nach der Reaktion durch den GILMAN-Test nicht nachweisbar. Während der Reaktion entwickeln sich etwa 60 cm³ Äthylen. Die Destillation der nicht hydrolysierten Reaktionsmischung bei 13 mm Hg liefert bei langsam bis 80°C ansteigendem Siedepunkt eine Mischung von Phenol und Anisol. Läßt man die Grignardierung ohne Kühlung bei dem Siedepunkt des Methylals ablaufen, so werden etwa 650 cm³ Äthylen gebildet. Die Reaktionsmischung enthält dann nur Spuren an Anisol.

Umsetzung von Phenylchlormethyläther mit Magnesium in Gegenwart von Diäthylketon

Zu einer Mischung von 50 cm³ Methylal, 0,1 Mol Diäthylketon und 0,14 Grammatom angeätztem Magnesium werden innerhalb von 4 Stunden 0,09 Mol Phenylchlormethyläther unter Rühren bei +20°C eingetroppt. Anschließend wird 2 Stunden nachgerührt, mit wäßriger Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und zweimal ausgeäthert. Aus den vereinigten mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszügen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der gebildete 1,1-Diäthylglykol-2-phenyläther siedet bei 13 mm Hg bei 140–141°C. Die Ausbeute berechnet auf eingesetzten Chloräther beträgt 40% der Theorie.



ber.: C 74,23%; H 9,28%;
gef.: C 74,06%; H 9,40%.

Umsetzung von Methyl- α -chlorbenzyläther mit Magnesium

Zu 0,4 Grammatom angeätztem Magnesium in 150 cm³ ketyltrockenem Methylal werden 0,4 Mol Methyl- α -chlorbenzyläther innerhalb von 60 Minuten eingetroppt. Die Reak-

tion wird ohne Kühlung bei der Temperatur des siedenden Methylals durchgeführt. Anschließend wird noch zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von weiteren 100 cm³ Methylal wird die Reaktionsmischung filtriert und dann stark eingeeengt, wobei der Hydrobenzoindimethyläther und der Isohydrobenzoindimethyläther auskristallisieren, die durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol getrennt wurden (5 g Hydrobenzoindimethyläther und 1,5 g Isohydrobenzoindimethyläther). Die Vakuumdestillation des Filtrates lieferte 12,5 g Benzaldehyd und 4 g Benzaldehyddimethylacetal. Aus dem braunen Destillationsrückstand ließ sich kein Polystylen isolieren.

Wird die Umsetzung bei einer Arbeitstemperatur von 0°C durchgeführt, so läßt sich auch nach 20stündigem Rühren durch den GILMAN-Test keine GRIGNARD-Verbindung nachweisen. Die Ergebnisse sind qualitativ die gleichen.

Umsetzung von Methyl- α -chloräthyläther mit Magnesium

Zu 0,4 Grammatom angeätztem Magnesium in 150 cm³ Methylal werden 0,4 Mol Methyl- α -chloräthyläther innerhalb von 2 Stunden eingetroppt. Arbeitet man in der Siedehitze so entwickeln sich innerhalb der Eintropfzeit und einer Nachrührperiode von 2 Stunden 2500 cm³ Gas, dessen Zusammensetzung gaschromatographisch an Kieselgel B zu 67% Äthylen, 22% Propylen und 11% Buten-(2) bestimmt wurde.

Nimmt man den gleichen Versuch in der Kälte vor, stellt also erst eine GRIGNARD-Lösung bei 0°C bis -5°C her und zersetzt diese anschließend durch Erwärmen auf 35°C, so steigt auf Kosten des Äthylenanteiles (49%) und der Propylenmenge (11%) die Buten-(2)-Bildung (40%).

Wählt man statt Methylal Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und arbeitet beim Siedepunkt des Tetrahydrofurans, so werden nur 1000 cm³ Gas aufgefangen, das sich nur aus Äthylen und Buten-(2) im Gew.-Verhältnis von 1:13,5 zusammensetzt.

In allen Fällen liegt das cis-trans-Verhältnis des Buten-(2) bei etwa 1:1,2. Es wurde gaschromatographisch an Kieselgel B mit 15% Paraffinöl bestimmt.

Umsetzung von Methyl- γ -chlorpropyläther mit Magnesium

0,15 Mol Methyl- γ -chlorpropyläther werden unter Mitführung von 0,1 Mol Äthylbromid zu 0,25 Grammatom angeätztem Magnesium in 60 cm³ ketyltrockenem Tetrahydrofuran getropft. Ohne Mitführung von Äthylbromid gelingt die Grignardierung, wenn sie durch Methyljodid eingeleitet wird. Sobald die Grignardierung angesprungen ist, regelt man das Zutropfen so, daß das Tetrahydrofuran immer gleichmäßig am Sieden bleibt. Es entwickeln sich etwa 600 cm³ Gas, in dem hauptsächlich Propylen und Cyclopropan im ungefähren Verhältnis von 1:2,5 vorliegen. Die Auftrennung erfolgte gaschromatographisch an Kieselgel B.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. RUNGE für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin möchten wir Frau Dr. A. LOSSE für die Ausführung der gaschromatographischen Arbeiten danken.

Halle (Saale), Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1964.