

Über die Einwirkung von Metallen auf α -Halogenäther. III

Die Reaktion von Carbonylverbindungen mit grignardierten α -Chloräthern

Von E. TAEGER, E. KAHLERT und H. WALTER

Inhaltsübersicht

GRIGNARD-Verbindungen des Methyl-, n-Butyl- und i-Propyl-chlormethyläthers lassen sich in Methylal mit Ketonen zu tert.-prim.-Glykolmonoäthern, mit Aldehyden zu sek.-prim.-Glykolmonoäthern, mit Estern zu 2-substituierten Glycerin-1,3-diäthern und mit Kohlendioxid zu Alkoxyessigsäuren umsetzen.

Nachdem uns in Methylal die Herstellung von GRIGNARD-Lösungen der α -Chloräther gelungen war¹⁾²⁾, haben wir auch die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit diesen GRIGNARD-Verbindungen untersucht. Die Beobachtung von SOMMELET³⁾, daß eine Mischung von Keton, α -Chloräther und Magnesium, das mit Quecksilber-II-chlorid aktiviert ist, in Diäthyläther, in dem sich bekanntlich die GRIGNARD-Verbindungen der α -Chloräther nicht herstellen lassen, unter Bildung von tert.-prim.-Glykolmonoäthern reagiert, ließ sich nur bei einigen Ketonen zu einem präparativem Verfahren ausbauen. Niedere aliphatische und aromatische Ketone, Aldehyde und Kohlendioxid lieferten unbefriedigende Ergebnisse oder konnten nicht zur Reaktion gebracht werden.

Der Ersatz des Diäthyläthers durch Methylal, das für die Grignardierung der α -Chloräther gut geeignet ist, ergab eine wichtige Verallgemeinerung und quantitative Verbesserung dieses Verfahrens, zumal es nun auch möglich ist, wie bei einer normalen GRIGNARD-Synthese vorzugehen, indem der α -Chloräther zuerst grignardiert wird und dann die Carbonylverbindung zugefügt wird.

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

²⁾ E. TAEGER, CHR. FIEDLER, A. CHIARI u. H. P. BERNDT, J. prakt. Chem. s. voranstehende Mitteilung.

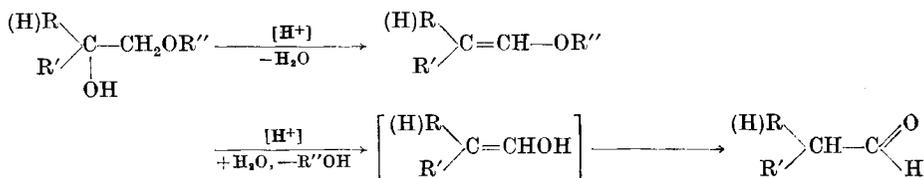
³⁾ M. SOMMELET, Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 399 (1907).

Wie wir im Laufe unserer Untersuchungen feststellten, fanden NORMANT und Mitarbeiter⁴⁾⁵⁾ in Tetrahydrofuran ein Lösungsmittel, das den Diäthyläther ebenfalls vorteilhaft ersetzt und die gleichen Reaktionen gestattet, wie die Autoren am Beispiel des Äthylchlormethyläthers zeigten.

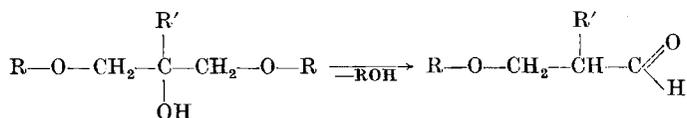
Im Falle des Methylchlormethyläthers haben wir die Carbonylverbindung gemeinsam mit dem gut angeätzten Magnesium in Methylal vorgelegt und Methylchlormethyläther unter Kühlung langsam eingetropft. Vom n-Butyl- und i-Propylchlormethyläther wurden dagegen zunächst in der Kälte die methylalischen GRIGNARD-Lösungen hergestellt und diese anschließend mit der Carbonylverbindung versetzt.

Beide Verfahren sind annähernd gleichwertig. Allerdings entstanden im ersten Falle als Nebenprodukte der Reaktion in stärkerem Maße Pinakone bzw. Hydrobenzoine, die bedingt durch das Magnesiumamalgam durch Reduktion besonders leicht aus den aromatischen und araliphatischen Ketonen bzw. den aromatischen Aldehyden gebildet wurden. Kohlendioxid konnte nur nach dem zweiten Verfahren umgesetzt werden. In der Tabelle sind die Produktausbeuten bei Verwendung von Methylchlormethyläther (1. Verfahren) auf eingesetzten Chloräther berechnet. Bei Einsatz des n-Butyl- und i-Propylchlormethyläthers (2. Verfahren) wurde die vorhandene Menge an GRIGNARD-Verbindung zugrunde gelegt, die je nach den Herstellungsbedingungen variiert werden kann²⁾.

Die zuerst von BEHÁL und SOMMELET⁶⁾ gefundene Umlagerung der tert.-prim.-Glykolmonoäther und der sek.-prim.-Glykolmonoäther in substituierte Acetaldehyde, läßt sich auch mit unseren Glykolmonoäthern durchführen:



Bisher weniger untersucht wurde eine entsprechende Umlagerung der 2-substituierten Glycerin-1,3-diäther, die zur Bildung von β -Alkoxyaldehyden führen sollte:



⁴⁾ H. NORMANT u. C. CRISAN, Bull. Soc. chim. France **1**, 199 (1959).

⁵⁾ H. NORMANT u. CASTRO, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **257**, 2115 (1963).

⁶⁾ A. BEHÁL u. M. SOMMELET, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 300 (1904); Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 407 (1907); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **138**, 91 (1904).

Über die präparative Möglichkeit einer derartigen Umlagerung unter dem Einfluß von wenig Phosphorsäure werden wir in Kürze berichten.

Beschreibung der Versuche

1. Umsetzung mit Methylchlormethyläther

0,3 Grammatom Magnesium werden in 100 cm³ ketyltrockenem Methylal durch 30minütiges Kochen mit einigen Kristallen Jod und anschließender 15minütiger Behandlung mit einer Spatelspitze Quecksilber-II-chlorid angeätzt und unter Kühlung auf -5°C mit der Carbonylverbindung (0,25 Mol Keton oder Aldehyd, 0,13 Mol Ester) versetzt. Unter Rühren und Kühlung auf -5°C bis -10°C werden 0,25 Mol frisch destillierter Methylchlormethyläther innerhalb von 2 Stunden eingetroppt. Es wird noch 2 Stunden nachgerührt, anschließend bei Verwendung von Ketonen und Aldehyden zur Vermeidung einer Dehydratisierung mit kaltgesättigter Ammoniumchloridlösung oder bei Einsatz von Estern mit stark verdünnter Salzsäure hydrolysiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand je nach Siedepunkt der Produkte unter Normaldruck oder im Vakuum fraktioniert. Die durch Reduktion gebildeten Beiprodukte (Pinakone und Hydrobenzoine) bleiben als z. T. kristallin erstarrender Kolbenrückstand zurück.

2. Umsetzungen mit n-Butyl- und i-Propyl-chlormethyläther

In den Grignardierkolben werden 0,3 Grammatom Magnesiumspäne vorgelegt und 100 cm³ ketyltrockenes Methylal eindestilliert. Unter Überleiten von trockenem, sauerstoff-freiem Stickstoff werden die Magnesiumspäne mit einem Jodkristall im Methylal bis zur Entfärbung gekocht und anschließend 15 Minuten mit einer Spatelspitze Quecksilber-II-chlorid gerührt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird die Grignardierung durch Zugabe von etwas α -Chloräther bei abgestelltem Rührer eingeleitet. Nach dem von Erwärmung und beginnender Gasentwicklung begleiteten Anspringen der Reaktion wird auf -5°C bis -10°C abgekühlt und unter Rühren der restliche α -Chloräther (insgesamt 0,25 Mol) eingetroppt, wobei die Temperatur im Kolben nicht über 0°C ansteigen soll. Eine Nachrührperiode von 4 Stunden beendet die Reaktion. Es liegt dann eine GRIGNARD-Lösung mit einem Gehalt von 34,5% (n-Butylchlormethyläther) bzw. 38,1% (i-Propylchlormethyläther) an aktivem Reagens vor.

In diese Lösung wird innerhalb von 60 Minuten bei -5°C die Carbonylverbindung (0,25 Mol Keton oder Aldehyd, 0,13 Mol Ester) eingetroppt. Kohlendioxid wird gasförmig eingeleitet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 1. beschrieben.

3. Umlagerung der tert.-prim.- und sek.-prim.- Glykolmonoäther in Aldehyde

0,1 Mol Glykolmonoäther werden mit 0,2 Mol wasserfreier Oxalsäure im Ölbad 4 Stunden auf 100°C bis 105°C erhitzt. Der gebildete Aldehyd wird durch Wasserdampfdestillation übergetrieben und im Destillat durch Zugabe von Natriumbisulfat gebunden. Nach 24 Stunden werden aus dem Destillat alle organischen Verunreinigungen ausgeäthert. Zu der wäßrigen Schicht gibt man Natriumbicarbonat, treibt den freigewordenen Aldehyd mit Wasserdampf über, salzt ihn aus dem Destillat mit Natriumsulfat aus und nimmt ihn mit Äther auf. Der Ätherauszug wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Tabelle 1

eingesetzte Verbindungen		gebildete Verbindungen		Siedepunkt		Ausbeute		Analyse	
Chlor-äther	Carbonylverbindung	tert.-prim.-Glykolmonoäther		mm Hg	°C	%	ber.	gef.	
	$R-O-CH_2Cl + R'-C(=O)-R'' \xrightarrow[-Mg(OH)Cl]{+Mg, H_2O}$	$R'-C(OH)(R'')-CH_2-O-R$					C %	H %	H %
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	760	117,0	28,8	57,66	11,61	57,53
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	760	137-138	40,9	60,98	11,96	60,88
-CH ₃		-CH ₃		5	96,5-97,5	23,1	72,30	8,49	72,27
-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	760	157,5-158,5	73,5	63,60	12,20	63,76
-CH ₃		-CH ₃		3	109,5-110,5	19,1	73,29	8,95	73,68
-n-C ₄ H ₉	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	13	58-60	51,0	65,75	12,37	66,33
-n-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	4	68-70	37,6	67,50	12,50	67,58
-n-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	12	85-86,5	95,0	68,97	12,64	68,95
-n-C ₄ H ₉		H ₂ C(CH ₂) ₂ -CH ₂ -CH ₂		15	118-119	47,0	70,97	11,83	70,28
-n-C ₄ H ₉		H ₂ C(CH ₂) ₂ -CH ₂ -CH ₂		2	84-85	40,0	69,76	11,63	69,58
-n-C ₄ H ₉		-CH ₃		3	110-111	68,3	75,00	9,61	74,70
-i-C ₃ H ₇	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	13	43-45	58,8	63,63	12,12	63,77
-i-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-C ₂ H ₅	4	44-46	43,8	65,75	12,37	65,39

Tabelle 1 (Fortsetzung)

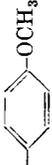
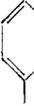
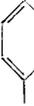
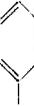
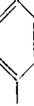
eingesetzte Verbindungen		gebildete Verbindungen		Siedepunkt		Ausbeute		Analyse		
α -Chlor-äther	Carbonylverbindung	sek.-prim.-Glykolmonoäther		mm Hg	°C	%	ber.	gef.		
R	R'	R	R'				C %	H %	C %	H %
		$R-O-CH_2-Cl + R'-C(=O)-H \xrightarrow[-Mg(OH)Cl]{+Mg, +H_2O} R'-C(OH)(H)-CH_2-O-R$								
$-CH_3$		$-CH_3$		2	69-71	30,2	71,02	7,95	71,28	8,04
$-CH_3$		$-CH_3$		2	104-105	20,8	57,91	5,94	57,81	5,90
$-CH_3$		$-CH_3$		3	136-137	50,8	65,91	7,74	65,67	7,80
$-n-C_4H_9$	$-n-C_3H_7$	$-n-C_4H_9$	$-n-C_3H_7$	3	60-61	38,3	67,50	12,50	67,50	12,81
$-n-C_4H_9$		$-n-C_4H_9$		2	91-93	54,8	74,02	9,28	73,82	9,28
$-i-C_3H_7$	$-n-C_3H_7$	$-i-C_3H_7$	$-n-C_3H_7$	1	32-33	61,0	65,77	12,32	65,52	11,85
$-i-C_3H_7$		$-i-C_3H_7$		2	91-92	52,5	73,33	8,89	73,75	8,89

Tabelle 1 (Fortsetzung)

eingesetzte Verbindungen		gebildete Verbindungen		Siedepunkt		Ausbeute		Analyse		
α -Chlor-äther	Carbonylverbindung	2-substituierte Glycerin-1,3-diäther		mm Hg	°C	%	ber.	gef.		
	$2R-O-CH_2Cl + R'-C(=O)-O-R'' \xrightarrow[-Mg(OH)Cl, -R''-OMgCl]{+2Mg, +H_2O} R'-C(OR)(OHOR)-CH_2-OR$									
R	R'	R''	R	R'			C %	H %	C %	H %
-CH ₃		-C ₂ H ₅	-CH ₃		2	96-97	67,83	8,22	67,91	8,23
-n-C ₄ H ₉		-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉		19	163-165	72,86	10,00	72,71	9,57
-n-C ₄ H ₉	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉	-CH ₃	3	90-92	65,45	12,73	65,84	12,13
-i-C ₃ H ₇		-C ₂ H ₅	-i-C ₃ H ₇		3	101-103	71,41	9,54	71,79	9,06
-i-C ₃ H ₇	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-i-C ₃ H ₇	-CH ₃	3	51-52	63,15	11,57	62,81	12,17

So wurden erhalten aus 1-Phenyl-1-äthyl-glykol-2-i-propyläther in 30proz. Ausbeute Phenyl-äthyl-acetaldehyd, aus 1-Pentamethylenglykol-2-n-butyläther in 28proz. Ausbeute Hexahydrobenzaldehyd und aus 1-n-Propyl-glykol-2-i-propyläther in 12proz. Ausbeute n-Pentanal.

Herrn Prof. Dr. F. RUNGE möchten wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1964.