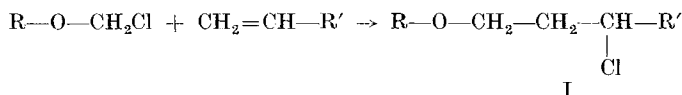


Über  $\alpha$ -Halogenäther. XIX<sup>1)</sup>**Über einige Additionen von  $\alpha$ -Halogenäthern an ungesättigte Verbindungen**VON ALFRED RIECHE, HANS GROSS und EUGEN HÖFT<sup>2)</sup>**Inhaltsübersicht**

Symmetrischer Dichlordimethyläther wurde an Olefine angelagert, wobei je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte erhalten wurden. Weiterhin wurde die Addition von  $\alpha, \beta$ -Dichlordiäthyläther an Olefine untersucht. Die bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenäthern mit Vinylacetat oder Vinylencarbonat erhaltenen Additionsprodukte können als Derivate von Hydroxyaldehyden angesehen werden.

$\alpha$ -Halogenäther lagern sich in Gegenwart von Katalysatoren wie Zinkchlorid, Quecksilberchlorid an ungesättigte Verbindungen an. Nach dem Schema



entstehen  $\gamma$ -Halogenäther (I) in Ausbeuten, die sehr von der Natur der Reaktionspartner abhängig sind. Diese von STRAUS und THIEL<sup>3)</sup> aufgefundene Reaktion ist von mehreren Arbeitskreisen näher untersucht und nach verschiedenen Seiten hin abgewandelt worden<sup>4)</sup>.

So wurden an Stelle von Chlormethyläther auch andere chlorierte Äther eingesetzt, z. B.  $\alpha$ -Methoxybenzylchlorid<sup>3)</sup> oder 2,3-Dichlortetrahydrofuran<sup>5)6)</sup>. Auch Halogenester<sup>7)</sup> reagieren unter analogen Bedingungen und

1) XVIII. Mitteil. H. GROSS u. G. MATTHEY, Chem. Ber. **97**, 2606 (1964).

2) Auszug aus der Dissertation E. HÖFT, Humboldt-Univ. zu Berlin 1960.

3) F. STRAUS u. W. THIEL, Liebigs Ann. Chem. **525**, 151 (1936).

4) a) AKTIEBOLAGET ASTRA Schwed. Pat. 124 734—736, Chem. Zbl. **1950** I, 1033; b) H. J. PRINS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 551, 867 (1953); c) C. D. NENITZESCU u. V. PRZEMETZKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2706 (1936); d) A. N. PUDOWIK u. N. ALTUNINA, J. allg. Chem. **26**, 1635 (1956).

5) W. REPPE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 88 (1955).

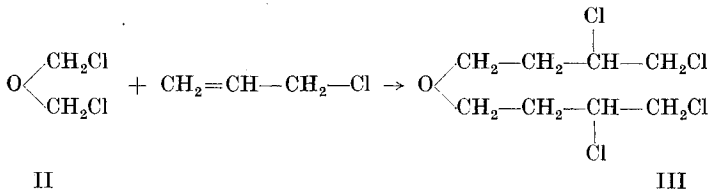
6) M. KRATOCHVÍL u. J. FREJKA, Chem. Listy **52**, 152 (1958); Chem. Zbl. **1959**, 114.

7) C. D. NENITZESCU u. V. PRZEMETZKY, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 676 (1941).

liefern  $\gamma$ -Halogenester. An ungesättigten Verbindungen wurden neben Mono- und konjugierten Diolefinen auch Keten<sup>6)8)</sup> und Acetylene<sup>9)</sup> angewandt. In der vorliegenden Arbeit werden einige weitere Reaktionen von Dihalogenäthern verschiedener Struktur mit ungesättigten Verbindungen sowie Reaktionen von  $\alpha$ -Halogenäthern mit O-Funktionen enthaltenden ungesättigten Verbindungen mitgeteilt.

### 1. Umsetzung von Dichloräthern mit Olefinen

Symmetrischer Dichloräther (II) reagierte nur unter energischen Bedingungen mit ungesättigten Verbindungen, wobei meist ein Teil des Olefins polymerisierte. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der auch sonst zu beobachtenden geringen Reaktionsfähigkeit von II<sup>10)</sup>. Lediglich Allylchlorid reagierte mit Aluminiumchlorid als Katalysator in befriedigenden Ausbeuten zu 3,3',4,4'-Tetrachlordibutyläther (III), dessen Struktur durch Spaltung mit Siliciumtetrachlorid<sup>11)</sup> zu dem bereits bekannten 1,2,4-Trichlorbutan bewiesen wurde<sup>12)</sup>.



II gibt bei Hydrolyse eine wäßrige Lösung äquimolarer Mengen Formaldehyd und Salzsäure. Bei der präparativ wichtigen PRINS-Reaktion wird Formaldehyd in saurem Medium an ungesättigte Verbindungen angelagert<sup>13)</sup>. Es wurde daher versucht, II mit ungesättigten Verbindungen in wäßriger Suspension umzusetzen. Mit Styrol und Dichloräther/H<sub>2</sub>O entstand 4-Phenyl-1,3-dioxan (IV), während Allylcarbinol 4-Chlortetrahydropyran (V) ergab. Allylcarbinol reagierte also nicht entsprechend einer PRINS-Reaktion,

<sup>8)</sup> H. P. STAUDINGER u. K. H. W. TUERCK, Brit. Pat. 539163, Chem. Abstr. **36**, 3509 (1942); Amer. Pat. 2316465, Chem. Abstr. **37**, 5734 (1943); A. T. BLOMQUIST, R. W. HOLLEY u. O. J. SWEETING, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2356 (1947); C. D. HURD u. R. D. KIMBROUGH, J. Amer. chem. Soc. **83**, 236 (1961).

<sup>9)</sup> H. B. DYKSTRA, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1747 (1936); L. BINDÁČZ u. A. BALOG, Chem. Ber. **93**, 1716 u. 1722 (1960).

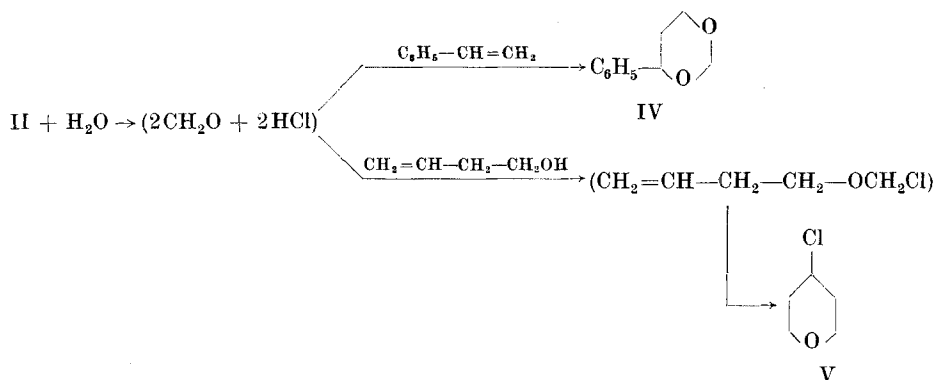
<sup>10)</sup> Siehe hierzu l. c.<sup>3)</sup> S. 161 und <sup>4b)</sup>.

<sup>11)</sup> R. SCHWARZ u. W. KUCHEN, Chem. Ber. **89**, 169 (1956).

<sup>12)</sup> Inzwischen haben G. SIEBER u. I. ULBRICHT (J. prakt. Chem. [4] **20**, 14 (1963)) durch Anlagerung von symmetrischem Dibromdimethyläther an Allylbromid analog den Tetrabromdibutyläther erhalten.

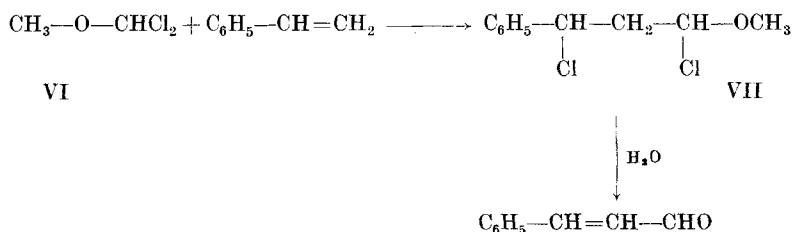
<sup>13)</sup> E. ARUNDALE u. L. A. MIKESKA, Chem. Rev. **51**, 505 (1952).

vielmehr trat als Zwischenprodukt vermutlich der Chlormethyäther des Allylcarbinols auf, der sich im Sinne der hier besprochenen Additionsreaktion zu V cyclisierte.

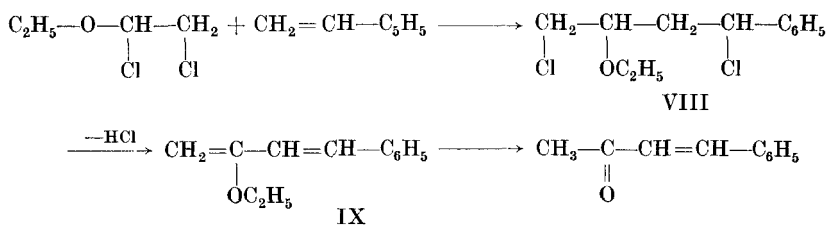


IV und V wurden schon früher aus Styrol bzw. Allylcarbinol und Formaldehyd/HCl dargestellt. Die Umsetzung mit Dichloräther/H<sub>2</sub>O brachte keine Verbesserung der Ausbeuten.

Überraschenderweise führte die Umsetzung von sonst sehr reaktionsfähigen Dihalogenäthern, wie z. B. Dichlormethyl-methyläther (VI), mit ungesättigten Verbindungen nicht zu brauchbaren Resultaten. Styrol reagierte zwar mit VI zu einem nicht in reiner Form isolierten Additionsprodukt VII, das bei Hydrolyse unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung Zimtaldehyd gab (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen). Die Ausbeuten lagen aber trotz vielfacher Variation der Reaktionsbedingungen unter 5%, so daß eine präparative Anwendung nicht lohnt.



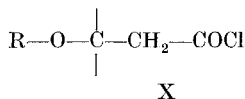
Bei Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -Dichlordiäthyläther mit Styrol wurde auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der Chloratome nur einfache Addition zu 1-Phenyl-1,4-dichlor-3-äthoxybutan (VIII) beobachtet. Aus dem Additionsprodukt konnte durch HCl-Abspaltung das Alkoxybutadien (IX) – allerdings nicht in analysenreiner Form – erhalten werden, bei dessen Hydrolyse Benzalaceton entstand. Damit war die Struktur des Primäradditionsproduktes (VIII) gesichert.



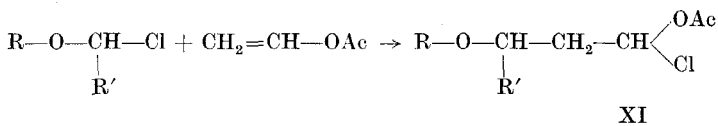
Analog konnte  $\alpha, \beta$ -Dichloräther auch an Cyclohexen, Isobutylen und Trimethyläthylen angelagert werden, wobei die VIII entsprechenden Additionsprodukte isoliert wurden. Außer beim Additionsprodukt an Trimethyläthylen gelang auch hier die Überführung in die ungesättigten Ketone. PUDOVİK<sup>14)</sup> konnte  $\alpha, \beta$ -Dichlordiäthyläther an Butadien anlagern, wobei ein Gemisch von 1,4- und 1,2-Additionsprodukt entstand. Aus den Additionsprodukten konnten ebenfalls die zweifach ungesättigten Ketone erhalten werden.

## 2. Umsetzung von Chloräthern mit O-Funktionen enthaltenden ungesättigten Verbindungen

Die Addition von Chloräthern an ungesättigte Kohlenwasserstoffe hatte bisher fast ausschließlich zu  $\gamma$ -Halogenäthern geführt. Die Reaktion gewinnt jedoch an Interesse, wenn ungesättigte Komponenten mit O-Funktionen verwendet werden, da die hier zu erwartenden Additionsprodukte eine Carbonyl- bzw. Carboxylfunktion enthalten. So wurden z. B. aus  $\alpha$ -Halogenäthern und Keten<sup>6)</sup>)  $\beta$ -substituierte Acylechloride der allgemeinen Struktur X dargestellt.



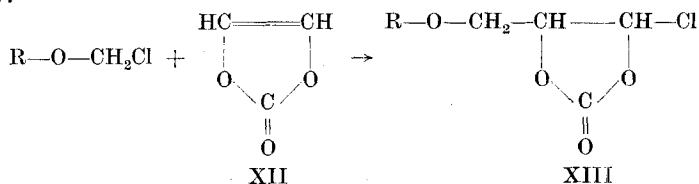
Wir setzten für unsere Versuche Verbindungen mit einer „verkappten Carbonylfunktion“ ein, also z. B. Vinyläther oder Vinylacetat. Während bei der Umsetzung mit Vinyläther wegen der starken Polymerisationsneigung keine reinen Additionsprodukte zu erhalten waren, reagierte Vinylacetat mit  $\alpha$ -Halogenäthern in Gegenwart von  $\text{HgCl}_2$  glatt unter Bildung der relativ stabilen Additionsprodukte XI.



<sup>14)</sup> A. N. PUDOVİK, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1948, 529.

XI kann als Halbacetylchlorid eines  $\beta$ -Alkoxyaldehyds angesehen werden. So gab z. B. das Additionsprodukt von  $\alpha$ -Methoxybenzylechlorid an Vinylacetat (XI,  $R' = C_6H_5$ ) bei der Hydrolyse unter Eliminierung der Alkoxygruppe Zimtaldehyd.

In ähnlicher Weise reagiert Vinylencarbonat XII mit Chlormethylalkyläthern<sup>15)</sup>:



Die hierbei entstehenden Additionsprodukte XIII können als Derivate des Glycerinaldehyds angesehen werden.

### Beschreibung der Versuche

#### 3,3',4,4'-Tetrachlordibutyläther (III)

Zu einem Gemisch von 46 g (0,4 Mol) symmetrischem Dichlordimethyläther und 13 g (0,1 Mol)  $AlCl_3$  werden unter Rühren und Kühlen 68,8 g (0,9 Mol) Allylchlorid hinzuge tropft. Nach 4–5stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird in Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Nach Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung und nach Abdampfen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum destilliert.

Sdp.<sub>0,05</sub> 103–107°, Ausbeute 46 g (43% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4941.

$C_8H_{13}Cl_4O$  (268,0) ber.: C 35,85; H 5,26; Cl 52,92;  
gef.: C 36,05; H 5,35; Cl 52,23.

#### 1,2,4-Trichlorbutan

a) Aus 4-Chlorbuten-1: 10 g 4-Chlorbuten-(1)<sup>16)</sup> werden in 50 ml  $CCl_4$  gelöst und unter Eiskühlung mit Chlor gesättigt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

Sdp.<sub>19</sub> 81–83°, Ausbeute 15 g (85% d. Th.);  $n_D^{20}$  1,4845 (Lit.<sup>17)</sup>; Sdp.<sub>7</sub> 74°.

b) Aus 3,3',4,4'-Tetrachlordibutyläther: Durch 2stündiges Erhitzen von Tetrachlordibutyläther mit  $SiCl_4$  im Bombenrohr auf 220° wird neben unverändertem Äther 1,2,4-Trichlorbutan (Sdp.<sub>12</sub> 79–83°,  $n_D^{20}$  1,4818) erhalten.

#### 4-Phenyl-1,3-dioxan (IV)

28,7 g (0,25 Mol) symmetrischer Dichlordimethyläther, 30 ml Wasser, 50 ml Dioxan und 10 g  $ZnCl_2$  werden unter Kühlen zusammengegeben, und nach 1/2stündigem Rühren werden bei 0° 26 g (0,25 Mol) Styrol zugetropft. Es wird noch 1 Stunde im Eisbad, 1 Stunde

<sup>15)</sup> Diese Versuche wurden von Herrn F. POLLY im Rahmen seiner Diplomarbeit (Humboldt-Universität zu Berlin, 1960) durchgeführt.

<sup>16)</sup> J. D. ROBERTS u. R. H. MAZUR, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2515 (1951).

<sup>17)</sup> W. REPPE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 124 (1955).

bei Zimmertemperatur und 2 Stunden bei 45–50° nachgerührt. Nach Wasserzugabe wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers wird im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 123–125°, Ausbeute 29 g (71% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,5338. (Lit.<sup>18</sup>): Sdp.<sub>6</sub> 118–120°,  $n_D^{20}$  1,5331).

#### 4-Chlortetrahydropyran (V)

28,7 g (0,25 Mol) symmetrisches Dichloridmethyläther werden mit 30 ml Wasser und 10 g  $ZnCl_2$   $\frac{1}{2}$  Stunde bei 0° gerührt. Nach Zutropfen von 36 g, (0,5 Mol) Allylcarbinol wird noch 4 Stunden bei 10° gerührt und in üblicher Weise aufgearbeitet.

Sdp.<sub>13</sub> 47–48,5°, Ausbeute 13 g (22% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4616 (Lit.<sup>19</sup>): Sdp. 150°,  $n_D^{23}$  1,4610).

#### Anlagerung von asymm. Dichlordimethyläther an Styrol

In einem Reagenzglas werden 3 ml asymmetrischer Dichlordimethyläther mit wenig  $ZnCl_2$  und 3 ml Styrol versetzt und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stengelassen. Die Probe wird mit wenig Wasser zersetzt und ausgeäthert. Nach Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung wird der Äther abgedampft und der Rückstand mit alkoholischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird abgesaugt; es schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren bei 252,5°. Mischschmelzpunkt mit Zimtaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 255°) ohne Depression.

#### 1-Phenyl-1,4-dichlor-3-äthoxybutan (VIII)

Zu einem Gemisch von 28,6 g (0,2 Mol)  $\alpha,\beta$ -Dichlordiäthyläther und 3 g  $ZnCl_2$  werden unter Rühren und Eiskühlung 20,8 g (0,2 Mol) Styrol zugetropft. Dann wird noch 2 Stunden im Eisbad und 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Es wird mit Wasser zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser und Sodälösung gewaschen und der Äther abgedampft. Der Rückstand wird im Hochvakuum zweimal destilliert.

Sdp.<sub>0,02</sub> 95°, Ausbeute 24,9 g (50% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,5216.

$C_{12}H_{16}Cl_2O$  (247,2) ber.: C 58,30; H 6,52; Cl 28,69;  
gef.: C 59,10; H 6,72; Cl 28,13.

#### 2-Methyl-2,5-dichlor-4-äthoxypentan

In ein Gemisch von 143 g (1 Mol)  $\alpha,\beta$ -Dichlordiäthyläther und 10 g  $ZnCl_2$  wird so lange Isobutylen unter Eiskühlung eingeleitet, bis die exotherme Anlagerungsreaktion abzuklingen beginnt. Nach üblicher Aufarbeitung wird im Vakuum destilliert.

Sdp.<sub>12</sub> 85–88°, Ausbeute 141,9 g (71% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4521.

$C_8H_{16}Cl_2O$  (199,1) ber.: C 48,26; H 8,10; Cl 35,62;  
gef.: C 48,34; H 7,94; Cl 35,90.

#### 2,3-Dimethyl-2,5-dichlor-4-äthoxypentan

Zu einem Gemisch von 28,6 g (0,2 Mol)  $\alpha,\beta$ -Dichlordiäthyläther und 3 g  $ZnCl_2$  werden unter Rühren und Eiskühlung 14 g (0,2 Mol) Trimethyläthylen zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und dann wie üblich aufgearbeitet.

<sup>18</sup>) N. W. SCHORYGINA, J. allg. Chem. **26**, 1460 (1956).

<sup>19</sup>) J. COLONGE u. P. BOISDE, Bull. Soc. chim. France [5] **1956**, 824.

Sdp.<sub>13</sub> 103–105°, Ausbeute 17,3 g (41% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4596.

$C_9H_{18}Cl_2O$  (213,1) ber.: C 50,70; H 8,51; Cl 33,26;  
gef.: C 50,78; H 8,35; Cl 33,18.

### 1-Chlor-2-( $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -chloräthyl)-cyclohexan

Zu einem Gemisch von 42,9 g (0,3 Mol)  $\alpha$ , $\beta$ -Dichlordiäthyläther und 5 g  $ZnCl_2$  werden 24,6 g (0,3 Mol) Cyclohexen zugetropft. Es wird noch 1 Stunde auf 30° erwärmt und dann wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation im Vakuum erhält man einen Vorlauf an Cyclohexylchlorid (14,2 g). Das Anlagerungsprodukt wird zweimal im Hochvakuum destilliert.

Sdp.<sub>0,007</sub> 52–56°, Ausbeute 25,3 g (37% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4826.

$C_{10}H_{18}Cl_2O$  (225,2) ber.: C 53,33; H 8,05; Cl 31,51;  
gef.: C 53,22; H 8,12; Cl 31,51.

### Alkoxydiene bzw. ungesättigte Ketone

29,2 g (0,12 Mol) VIII werden mit 16 g (0,29 Mol) Ätzkali in 50 ml Äthanol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Kaliumchlorid wird abgesaugt (13 g, 74% d. Th.) und nach Abdampfen des Alkohols der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Sdp.<sub>0,01</sub> 66–68°, Ausbeute 9,7 g,  $n_D^{20}$  1,5725.

201,9 mg dieser Substanz werden mit 200 ml 2proz. salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung gefällt. Es werden 369,3 mg Benzalaceton-2,4-dinitrophenylhydrazon erhalten (einmal umkristallisiert Schmp. 224–225°), was einem Gehalt von 85% an 3-Äthoxy-1-phenyl-butadien-(1,3) (IX)<sup>20</sup> entspricht.

Analogue wurden aus 2-Methyl-2,5-dichlor-4-äthoxypentan und 1-Chlor-2-( $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -chloräthyl)-cyclohexan durch HCl-Abspaltung den Äthoxydienen (IX) entsprechende Fraktionen erhalten, aus denen die 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Mesityloxyd (Schmp. 200°) und Acetylcyclohexen-(1) (Schmp. 200–203°) isoliert und durch Mischschmelzpunkt mit authentischem Material identifiziert werden konnten.

### 1-Chlor-1-acetoxy-3-butoxypropan

Zu einem Gemisch von 48,8 g (0,4 Mol) Chlormethylbutyläther und 3 g  $HgCl_2$  werden unter Rühren und Eiskühlung 34,4 g (0,4 Mol) Vinylacetat zugetropft. Es wird noch 4 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und über Nacht stehengelassen. Nach Aufnehmen in Äther wird mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Sdp.<sub>12</sub> 109–111°, Ausbeute 42,7 g (51% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4318.

$C_{10}H_{17}ClO_3$  (208,7) ber.: C 51,80; H 8,21; Cl 16,99;  
gef.: C 52,07; H 8,32; Cl 16,98.

### 1-Chlor-1-acetoxy-3-methoxypropan

24,2 g (0,3 Mol) Monochlordimethyläther, 5 g  $HgCl_2$  und 17,2 g (0,2 Mol) Vinylacetat werden wie vorstehend umgesetzt. Nach 5stündigem Rühren im Eisbad und Stehen über Nacht wird wie üblich aufgearbeitet.

<sup>20</sup> IX wurde inzwischen von B. S. MICHAILOW u. L. Ss. POWAROW (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 372; Chem. Zbl. 1961, 13507) auf anderem Wege dargestellt.

Sdp.<sub>10</sub> 75–78°, Ausbeute 11,1 g (33% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4323.

$C_6H_{11}ClO_3$  (166,6) ber.: C 43,27; H 6,66; Cl 21,24;

gef.: C 43,38; H 7,12; Cl 21,11.

### 1-Chlor-1-acetoxy-3-äthoxybutan

43,2 g (0,4 Mol)  $\alpha$ -Chlordiäthyläther, 3 g  $HgCl_2$  und 34,4 g (0,4 Mol) Vinylacetat werden wie vorstehend miteinander umgesetzt.

Sdp.<sub>11</sub> 85–86°, Ausbeute 28,2 g (36% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4273.

$C_8H_{15}ClO_3$  (194,7) ber.: C 49,35; H 7,76; Cl 18,21;

gef.: C 49,34; H 7,51; Cl 18,36.

### 1-Chlor-1-acetoxy-3-phenyl-3-methoxypropan

46,6 g (0,3 Mol)  $\alpha$ -Chlorbenzylmethyläther, 5 g  $HgCl_2$ , 17,2 g (0,2 Mol) Vinylacetat werden wie vorstehend umgesetzt. Nach 3stündigem Rühren im Eisbad und 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird wie üblich aufgearbeitet.

Sdp.<sub>0,007</sub> 92–94°, Ausbeute 33,7 g (70% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,5019.

$C_{12}H_{15}ClO_3$  (242,7) ber.: C 59,38; H 6,23;  $OCH_3$  12,79;

gef.: C 59,58; H 6,41;  $OCH_3$  12,48.

### 1-Chlor-2-methoxymethyläthylencarbonat

Zu 20 g (0,28 Mol) Monochlordimethyläther und 3 g  $ZnCl_2$  werden in 30 Minuten 17,2 g (0,2 Mol) Vinylencarbonat unter Eiskühlung zugetropft. Man rührt 1 Stunde unter Eiskühlung, 2 Stunden bei Zimmertemperatur und  $1/2$  Stunde bei 35° und arbeitet wie üblich auf.

Sdp.<sub>13</sub> 125–127°, Ausbeute 22 g (66% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4480.

$C_5H_7ClO_4$  (166,6) ber. Cl 21,3; gef.: Cl 20,8.

### 1-Chlor-2-butoxymethyläthylencarbonat

30 g (0,24 Mol) Chlormethylbutyläther werden mit 5 g  $ZnCl_2$  und 17,2 g (0,2 Mol) Vinylencarbonat wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet.

Sdp.<sub>0,02</sub> 78–80°, Ausbeute 23,3 g (56% d. Th.),  $n_D^{20}$  1,4460.

$C_8H_{13}ClO_4$  (208,6) ber.: Cl 17,0; gef.: Cl 16,8.

Berlin-Adlershof, Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1964.