

Über die Einwirkung von Metallen auf α -Halogenäther. IV

Die Reaktion von Zink mit Methylchlormethyläther

Von E. TAEGER und K. H. BERGK

Inhaltsübersicht

Bei der Einwirkung von Zink auf unverdünnten Methylchlormethyläther wurden Äthylen, Propylen, Cyclopropan, Methylchlorid, Dimethyläther, Formaldehyd, Methylal, Methyl- β -chloräthyläther, Methyl- γ -chlorpropyläther, Zinkchlorid und Chlorzinkmethylat als Reaktionsprodukte erhalten. In Diäthyläther als Lösungsmittel bildeten sich neben einem harzigen Reaktionsanteil noch zusätzlich Methyläthyläther und Methyläthylformal. Das komplexe Reaktionsgeschehen wird an Hand der einzelnen Reaktionsprodukte unter dem Aspekt des intermediären Auftretens einer zinkorganischen Verbindung, deren Zerfall und ätherspaltenden Eigenschaften diskutiert. Verbunden mit einer quantitativen Auswertung wird ein umfassendes Reaktionsschema vorgeschlagen.

Die Verhältnisse bei der Umsetzung von Zink mit Methylchlormethyläther sind bis heute nur unvollständig untersucht worden, vielleicht, weil die Reaktion, obwohl sie mit und ohne Lösungsmittel leicht erfolgt, einen verwickelten, oftmals zu harzigen Produkten führenden Verlauf zeigte.

Nach älteren Angaben¹⁾ entstehen aus Methylchlormethyläther und Zink bei Raumtemperatur neben einem harzigen Anteil Salzsäure, Methylal, Methyl- β -chloräthyläther und Methylchlorid. NORMANT und CRISAN²⁾ erhielten bei der Einwirkung von Alkylchlormethyläthern auf Zink in Tetrahydrofuran neben Äthylen hauptsächlich Dialkylformale. Auch hier resultierten reichliche Reaktionsrückstände. Unter Druck und entsprechend hohen Temperaturen reagierte Zink mit Alkylchlormethyläthern zu Äthylenglykoldiäthern³⁾. Speziell der Methylchlormethyläther lieferte unter diesen Bedingungen Äthylenoxid und Äther des Äthylenglykols³⁾.

¹⁾ M. FILETI u. A. DE GASPARI, Gazz. chim. ital. **27**, II, 293 (1897).

²⁾ H. NORMANT u. C. CRISAN, Bull. Soc. chim. France **1**, 199 (1959).

³⁾ Patent DU PONT, C. 1936, I, 1877; K. TERAMURA u. K. ODA, J. Chem. Soc. Japan; ind. chem. Sect. **54**, 605 (1958).

Qualitative und quantitative Beobachtungen

Die Reaktion in Diäthyläther

6,5 g Zinkstaub⁴⁾ wurden in 25 cm³ absolutem Äther durch Rühren suspendiert und 0,25 Mol frisch destillierter Methylchlormethyläther langsam eingetroppt. Die Reaktion erfolgte im Temperaturbereich von -10 °C bis +30 °C gleichmäßig leicht.

Dabei wurden an gasförmigen Produkten während der Reaktion Äthylen, Propylen, Cyclopropan, Dimethyläther, Methyläthyläther, Methylchlorid und Formaldehyd erhalten.

Äthylen, Dimethyläther, Formaldehyd und Methylchlorid entstanden in chemisch nachweisbarer Menge. Methyläthyläther, Propylen und Cyclopropan bildeten sich in Spuren und wurden gaschromatographisch identifiziert.

Als flüssige Reaktionsprodukte isolierten wir Methylal und Methyl- β -chloräthyläther auf destillativem Wege aus der Reaktionslösung. Methyläthylformal und Methyl- γ -chlorpropyläther wurden im Gaschromatogramm nachgewiesen. Die schonende Hydrolyse der Reaktionslösung lieferte hauptsächlich Methylchlorid, dessen Menge von der Reaktionstemperatur und -zeit abhängig war, und in Spuren Dimethyläther und Äthylen. Die in der Kälte hergestellten Reaktionslösungen erwärmten sich von selbst, wobei sie Dimethyläther, Methylchlorid und Äthylen entwickelten.

Der nach Abdestillieren aller flüssigen Reaktionsprodukte resultierende, je nach Reaktionstemperatur helle bis schwarze Rückstand enthielt neben Polyformaldehyd hauptsächlich Zinkchlorid. Außerdem bildete sich bei seiner Hydrolyse Methanol und in Spuren Äthanol. Echte harzige, wasserunlösliche Anteile waren in dem Rückstand nur enthalten, wenn durch erhöhte Temperatureinwirkung eine Schwarzfärbung eingetreten war.

Glykoldimethyläther, wie er im Sinne einer WURTZschen Synthese entstehen könnte:



wurde eindeutig bei der Reaktion nicht gebildet, denn selbst mit den Methoden der Gaschromatographie war sein Vorhandensein in den Reaktionsprodukten nicht nachweisbar. Auch als Zwischenstoff, der im Laufe der Reaktion weiter verändert wird, tritt er nicht auf, denn Glykoldimethyläther, den wir während der Reaktion zu den verschiedensten Zeitpunkten als Testsubstanz zufügten, wurde immer quantitativ durch das sich während der

⁴⁾ Es wurde Zn-Staub verwendet, der nach Behandlung mit 50 cm³ dest. Wasser, 100 cm³ konz. HCl/Wasser (1:4), 40 cm³ konz. HCl/Wasser (1:1), 100 cm³ dest. Wasser, 50 cm³ Äthanol und zweimal mit je 50 cm³ abs. Äther eine Reinheit von 96% aufwies. Zinkgranalien oder ein Zn-Cu-Paar brachten keine wesentlichen Änderungen.

Reaktion bildende Zinkchlorid als ätherunlöslicher 1:1-Komplex⁵⁾ ausgefällt, ohne sich chemisch zu verändern. In allen Versuchen ohne Glykoldimethylätherzusatz blieb eine solche Fällung hingegen aus.

Das Mengenverhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte zeigte bei konstant bleibendem Zinkverbrauch von durchschnittlich 38,2% der Theorie eine deutliche Abhängigkeit von der von -10 bis $+35$ °C variierten Reaktionstemperatur.

Tabelle 1

Die Angaben beziehen sich auf den Umsatz von 0,25 Mol Methylchloromethyläther mit 0,1 Mol Zinkstaub in 25 ml Diäthyläther. Eintropfzeit für den Chloräther 45 Minuten, Nachrührzeit 90 Minuten, anschließende Erwärmung auf 35 °C (20 Min.), Hydrolyse bei 0 °C mit 40 ml THF/H₂O 1:1, anschließende Erwärmung auf 40 °C (60 Min.), Gasmengen in ml/NB, Gewichtsmenge in g, GC Sp = gaschromatographischer Spurennachweis

Reaktionstemperatur		-10 °C	+10 °C	+20 °C	+35 °C
Äthylen (ml)	} während der Reaktion	—	215	215	262
Methylchlorid/Dimethyläther (6—7:1) (ml)		—	—	—	1175
Äthylen (ml)	} während der anschließenden Erwärmung	482	248	47	—
Methylchlorid/Dimethyläther (6—7:1) (ml)		295	188	98	—
Äthylen (ml)	} während der Hydrolyse u. abschließender Erwärmung	210	112	70	196
Methylchlorid/Dimethyläther (20—30:1) (ml)		295	710	710	37
entsprechend dem Zinkverbrauch gebildete zinkorganische Verbindung in % bezogen auf eingesetzten Methylchloromethyläther		38,4	38,4	38,4	39,0
davon nachgewiesen als Äthylen bzw. Methylchlorid/Dimethyläther bei der Hydrolyse in %		76	86,2	63,8	44,2
Methyl- β -chloräthyläther (g)		GC Sp	GC Sp	0,5	2,0
Methyläthylformal (g)		—	—	GC Sp	GC Sp

Tab. 1 zeigt, daß die Äthylenbildung erst ab 10 °C einsetzt und mit der Reaktionstemperatur ansteigt. Die Fähigkeit der Reaktionsmischung, Äthylen nach der Reaktion durch anschließende Erwärmung zu bilden, nimmt mit der Reaktionstemperatur ab. Zwischen diesem Abfall und der Zunahme der Bildung von Methyl- β -chloräthyläther besteht dabei offenbar ein Zusammenhang.

⁵⁾ CH₃OCH₂CH₂OCH₃ · ZnCl₂; weiße hygroscopische Kristalle, unlösl. in Äther. C %: ber. 21,25; gef. 20,90. H %: ber. 4,45; gef. 4,62.

Das Verhältnis Methylchlorid:Dimethyläther beträgt während der Reaktion etwa 6—7:1 und bei der Hydrolyse 20—30:1. Bei gleichbleibender Reaktionstemperatur von 10 °C ändert sich die durch Hydrolyse gewinnbare Methylchlorid-Dimethyläther-Menge bei variiertem Nachrührzeit nicht wesentlich.

Die Reaktion in anderen Lösungsmitteln

Die Einwirkung von Zink auf Methylchlormethyläther lief auch in anderen inerten Lösungsmitteln leicht ab. Immer entstanden als Hauptreaktionsprodukte Äthylen, Methylchlorid/Dimethyläther im Verhältnis 6—7:1, Formaldehyd, Methylal, Methyl- β -chloräthyläther und Zinkchlorid, sowie in geringen Mengen Propylen, Cyclopropan, Methyl- γ -chlorpropyläther und Chlorzinkmethylat. Dimethyläther und Methylchlorid als Hydrolyseprodukte waren gleichfalls immer erhältlich.

Die bei der Reaktion in Diäthyläther in Spuren gebildeten Substanzen Methyläthyläther und Methyläthylformal entstanden in anderen Lösungsmitteln nicht. Dafür ließen sich andere, unter Beteiligung des jeweiligen Lösungsmittels in geringem Maße gebildete Verbindungen gaschromatographisch nachweisen.

In n-Hexan und Dekalin war eine verstärkte Harzbildung zu beobachten, zumal das während der Reaktion entstehende Zinkchlorid in diesen Lösungsmitteln unter komplexer Bindung von noch nicht umgesetztem Methylchlormethyläther in Form eines roten, zähen Öles ausgeschieden wurde.

In Dioxan wurde das gebildete Zinkchlorid als 1:1-Komplex mit Dioxan ausgefällt.

Die Reaktion ohne Lösungsmittel

11 g Zinkstaub wurden in kleinen Portionen in 41,6 g Methylchlormethyläther unter Rühren eingetragen. Die Reaktion erfolgte schwieriger als in Äther und nur bei Temperaturen oberhalb von +10 °C⁶⁾. Der Zinkverbrauch lag mit 30% der Theorie niedriger als beim Arbeiten in Diäthyläther.

Bei einer Reaktionstemperatur von +20 °C wurden als Hauptreaktionsprodukte Methyl- β -chloräthyläther, Methylal, Methylchlorid, Dimethyläther und nach Abdestillieren aller flüssigen Reaktionsprodukte im Hochvakuum unter Vermeidung höherer Temperaturen ein weißer salzartiger Rückstand, der sich aus viel Zinkchlorid und etwas Chlorzinkmethylat sowie Polyformaldehyd zusammensetzte und sich in verdünnten Säuren bis auf den Polyformaldehyd klar auflöste, erhalten. In geringen Anteilen wurden außerdem Äthylen und Methyl- γ -chlorpropyläther gebildet.

⁶⁾ Bei -20 °C ist z. B. auch durch 60stündiges Rühren keine Umsetzung zu erzielen.

Ein grundlegender Unterschied gegenüber der analogen Reaktion in Diäthyläther bestand darin, daß die Methyl- β -chloräthylätherbildung auf Kosten des Äthylens und des durch Hydrolyse gewinnbaren Methylchlorid/Dimethyläthers in den Vordergrund trat. Cyclopropan und Propylen konnten in der geringen Äthylenmenge nicht nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse einer quantitativen Auswertung mit Hilfe der Gaschromatographie zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

Ausgangsstoffe		Erhaltene Produkte						
Chlor-methyl-äther	Zink	Methyl-chlorid/ Dimethyl-äther	Methylal	Methyl- β -chlor-äthyl-äther	Methyl- γ -chlor-propyl-äther	Äthylen	Rückstand ((ZnCl ₂ , CH ₃ OZnCl, (CH ₂ O) _x)	Verluste bei der Auf- arbeitung
eingesetzt 41,6 g	11 g	3,35 g	9,5 g	10,5 g	0,3 g	0,3 g	23,2 g	3,4 g
nicht umgesetzt 1,6 g ⁷⁾	0,82 g							

Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man unsere Ergebnisse mit den Resultaten der Einwirkung von Magnesium auf Chlormethyläther⁸⁾, so ist als Gemeinsamkeit die Bildung von Äthylen, Cyclopropan, Propylen und Methylal festzustellen. Grundsätzliche Unterschiede bestehen darin, daß der Glykoldimethyläther nur bei Verwendung von Magnesium gebildet wird, während Methylchlorid/Dimethyläther, Formaldehyd, Methyl- β -chloräthyläther und Methyl- γ -chlorpropyläther andererseits nur bei Verwendung von Zink auftreten.

Die Äthylen-, Propylen- und Cyclopropanbildung bei der Grignardierung der α -Chloräther wurde von uns aus dem Zerfall der primär gebildeten magnesiumorganischen Verbindung abgeleitet⁹⁾. Diese Vorstellungen sollten sich auf die Reaktion mit Zink übertragen lassen, zumal der Verbrauch an Zink bei der Umsetzung notwendigerweise die intermediäre Bildung einer zinkorganischen Verbindung einschließt.

Methoxyzinkchlorid, wie es gemäß nachstehender Gleichung entstehen kann:



⁷⁾ Die 1,6 g an nicht umgesetzten Methylchloromethyläther wurden während der Reaktion durch die sich entwickelnden Gase Methylchlorid und Äthylen in die Kühlfallen mitgerissen und so der Einwirkung von Zink entzogen.

⁸⁾ F. RUNGE, E. TAEGER, CHR. FIEDLER u. E. KAHLERT, J. prakt. Chem. **19**, 37 (1963).

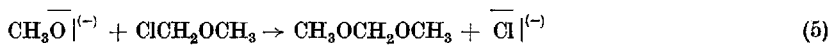
⁹⁾ E. TAEGER u. C. FIEDLER, Liebigs Ann. Chem. **695**, 42 (1966).

höher nämlich bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen die Temperatur bei der Herstellung der zinkorganischen Verbindung liegt, um so mehr zinkorganische Verbindung wird unter Äthylenentwicklung zerfallen, und um so geringer wird die nach beendeter Umsetzung durch Hydrolyse der noch vorhandenen zinkorganischen Verbindung erhältliche Methylchlorid/Dimethyläthermenge sein.

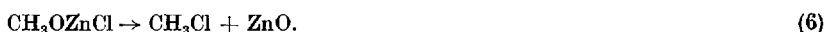
Des Verhältnis Cyclopropan:Propylen beträgt 3,6:1 und liegt dabei ähnlich wie bei dem von WITTIG untersuchten Zerfall der Halogenzinkmethylhalogenide¹¹⁾.

Da bei dieser Zerfallsreaktion die carbentypischen CH-Insertionen unterbleiben, sollte der Mechanismus als dimerisierende α -Eliminierung¹²⁾, bei der die zinkorganische Verbindung dualistische Eigenschaften entfaltet, verstanden werden. Indem ein Molekül elektrophil, das andere nucleophil reagiert kommt eine intermolekulare Abspaltung von Chlorzinkmethylat (ZnXY) zustande, wie sie von uns bereits an Hand der Grignardverbindung der α -Chloräther an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurde⁹⁾.

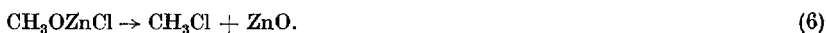
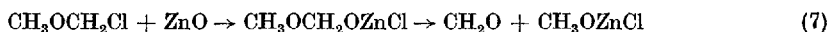
Chlorzinkmethylat ist einerseits Ausgangspunkt für die Methylalbildung:



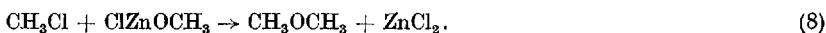
und kann andererseits selbst einem thermischen Zerfall unterliegen:



Das Zinkoxid leitet eine Zerlegung von noch nicht umgesetztem Methylchloromethyläther ein:



Dieser Reaktionszyklus, bei dem ZnO, das z. T. auch mit dem Zink in die Reaktion eingeschleppt wird, katalytische Funktionen ausübt, erklärt das Auftreten von Methylchlorid/Dimethyläther (6—7:1) und Formaldehyd während der Reaktion, wobei man allerdings annehmen muß, daß der Teilschritt (6) langsam erfolgt, damit Methylchlorid Zeit findet, sich mit noch nicht zersetztem Chlorzinkmethylat zu Dimethyläther umzusetzen:



Wir haben den Ablauf der Reaktionen (6)–(8) gesondert überprüft, indem wir einmal Chlorzinkmethylat (hergestellt aus Propylmagnesiumchlorid, ätherischer Zinkchloridlösung und Methanol) in Äther 5 Stunden am Rückfluß erhitzten, wobei sich Dimethyläther und Methylchlorid bildete, und zum anderen Chloromethyläther mit reinem trockenem Zinkoxid 5 Stunden am

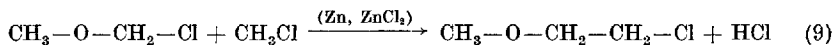
¹¹⁾ G. WITTIG u. K. SCHWARZENBACH, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 (1961).

¹²⁾ G. KÖBRICH u. W. DRISCHEL, Tetrahedron **22**, 2621 (1966).

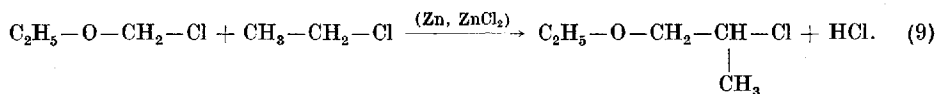
Rückfluß kochten, wobei Methylchlorid und Dimethyläther sowie Formaldehyd entstanden.

Gut fügt sich auch die zunächst überraschende Bildung des Methyl- β -chloräthyläthers¹³⁾ in das Reaktionsbild ein.

FILETI und DEGASPARI¹⁾ nahmen eine Reaktion zwischen Methylchlorid und Methylchlormethyläther unter Vermittlung von Zink und Zinkchlorid an:



Diese Bildungsmöglichkeit können wir auf Grund unserer Untersuchungen ausschließen. Einmal erbringt die zusätzliche Zugabe von Methylchlorid während der Reaktion von Zink mit Methylchlormethyläther keine Ausbeuteerhöhung an Methyl- β -chloräthyläther, zum anderen läßt sich ein Gemisch von Methylchlormethyläther, Methylchlorid und Zinkchlorid destillativ unverändert in seine Bestandteile zerlegen. Außerdem wurde der nach obiger Reaktion zu erwartende Chlorwasserstoff in keinem Versuch erhalten. Um die Verhältnisse noch eindeutiger zu gestalten, haben wir als Vergleichsreaktion die Umsetzung von Zink mit unverdünntem Äthylchlormethyläther herangezogen. Bei dieser Reaktion trat neben Diäthylformal auch Äthylchlorid auf. Nach der Formulierung von FILETI und DEGASPARI wäre nun eine Reaktion zwischen Äthylchlormethyläther und Äthylchlorid zu erwarten:

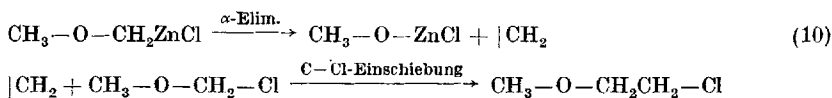


An Stelle des Äthyl- β -chlorpropyläthers konnte jedoch nur der Äthyl- β -chloräthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, identifiziert werden. Auch hier wurde also das Ausgangsprodukt, der Äthylchlormethyläther, bei der Reaktion mit Zink formal nur durch Einschiebung einer CH_2 -Gruppe zu dem entsprechenden β -Chloräther verändert.

Außer Methylchlorid waren auch die anderen bei der Reaktion von Zink mit Methylchlormethyläther entstehenden Produkte Methylal, Formaldehyd, Äthylen und Zinkchlorid an der Bildung des Methyl- β -chloräthyläthers nicht beteiligt, denn alle Versuche, diese Stoffe mit Chlormethyläther oder auch in Abwesenheit von Chlormethyläther mit Zink untereinander zur Reaktion und Bildung von Methyl- β -chloräthyläther zu bringen, scheiterten.

¹³⁾ Methyl- β -chloräthyläther und Methyl- γ -chlorpropyläther reagieren nicht weiter mit Zink.

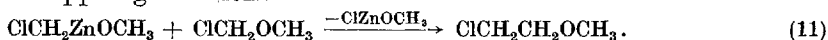
Der Reaktionsweg über eine Methylenzwischenstufe, wie sie von uns anfänglich vermutet wurde¹⁴):



kann nicht mehr ausreichend begründet werden, denn es ist nicht einzusehen, warum das Methylen sich selektiv nur in die C—Cl-Bindung und nicht auch, wenigstens in geringem Maße, in C—H-Bindungen einschieben sollte.

C—H-Einschiebungsprodukte, wie sie z. B. bei der Reaktion in Diäthyläther in Form des Propyl- und i-Propyläthyläthers zu erwarten sind, wurden nicht gefunden. Die bei der Reaktion in Diäthyläther in Spuren auftretenden Nebenprodukte Methyläthylformal, Methyläthyläther und, nach Hydrolyse, Äthanol können, da sie in anderen Lösungsmitteln nicht erscheinen, nur aus dem Diäthyläther durch Ätherspaltung mittels der zinkorganischen Verbindung entstanden sein¹⁵).

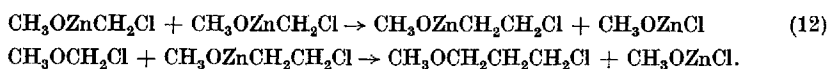
Aus der Form (II) der zinkorganischen Verbindung folgt die Bildung des Methyl- β -chloräthyläthers direkt ohne zusätzliche Annahmen im Sinne einer einfachen Kupplungsreaktion:



Da Form (I) der zinkorganischen Verbindung in den Hintergrund tritt, erklärt sich damit zwanglos das Ausbleiben der Glykoldimethylätherbildung.

Eine solche Annahme macht auch die Ergebnisse der Tab. 1 verständlich. Die darin angeführte quantitative Auswertung zeigt, daß mit zunehmender Temperatur weniger zinkorganische Verbindung durch Zerfall zu Äthylen oder Hydrolyse zu Methylchlorid nachgewiesen werden kann. Parallel dazu läuft eine Erhöhung der Ausbeute an Methyl- β -chloräthyläther. Das deutet einen Zusammenhang zwischen der sich laut Zink-Verbrauch zwar bildenden, aber da nur noch wenig nachweisbar, offenbar auch schnell verbrauchenden zinkorganischen Verbindung und der Entstehung des β -Chloräthers an. Zu dem gleichen Ergebnis muß man aus dem Versuch ohne Lösungsmittel gelangen. Hier wird die zinkorganische Verbindung entsprechend dem Zinkverbrauch wieder gebildet, aber nur noch in Form des Zersetzungsgases zu 14% nachgewiesen. Die β -Halogenäthermenge ist jedoch um das 5fache gestiegen.

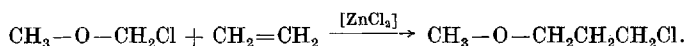
Der Methyl- γ -chlorpropyläther wird analog dem Methyl- β -chloräthyläther entstanden sein:



¹⁴) F. RUNGE u. E. TAEGER, Z. Chemie 2, 84 (1962).

¹⁵) W. NETTE, Diplomarbeit Halle, 1953.

Jedoch ist auch eine Anlagerung von Methylchlormethyläther an während der Reaktion gebildetes Äthylen in Gegenwart von Zinkchlorid möglich¹⁶⁾:



Insgesamt läßt sich der komplexe Ablauf der Reaktion von Zink mit Methylchlormethyläther durch nachstehendes Reaktionsschema wiedergeben. Die einleitende Reaktion I erfolgt in ätherischen Lösungsmitteln leichter als ohne Lösungsmittel. Die gebildete zinkorganische Verbindung wird in Äther so weit stabilisiert, daß sie erst oberhalb von 0 °C mit merklicher Geschwindigkeit nach III zerfällt. Außerdem greift sie langsam das Lösungsmittel (II) und nicht umgesetzten Methylchlormethyläther (IV) an. Ohne Lösungsmittel bei 20 °C hergestellt, geht die zinkorganische Verbindung, die nun nicht mehr von einer Äthermolekülhülle umgeben ist, so bevorzugt und spontan die Reaktion IV ein, daß Reaktion III zur Nebenreaktion wird.

Parallel zu den genannten Umsetzungen verläuft die durch Zinkoxid katalysierte Zersetzung zu Methylchlorid, Dimethyläther und Formaldehyd (VII) sowie die Bildung von Methylal (VI).

Aus den in der Tab. 2 angegebenen Werten kann man eine Bilanz des Methylchlormethylätherverbrauches aufstellen.

Tabelle 3

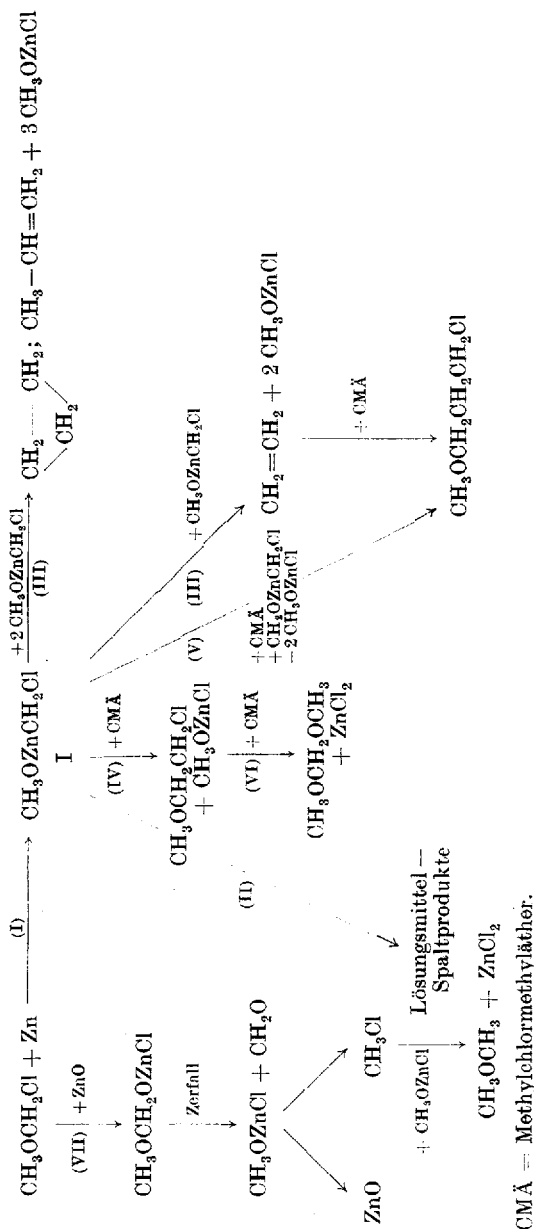
Verbindung in g	entstanden nach Reaktion	dazu benötigte Menge Methylchlormethyläther
Zinkorganische Verbindung, 22,7 g	I	12,5 g
Methyl-β-chloräthyläther, 10,5 g	IV	9,0 g
Methyl-γ-chlorpropyläther, 0,3 g	V	0,2 g
Methylal, 9,5 g	VI	10,1 g
Methylchlorid, 2,9 g	VII	4,65 g
Dimethyläther, 0,45 g	VII	1,61 g

Insgesamt werden 38,06 g Methylchlormethyläther für die angegebenen Reaktionen verbraucht. Zuzüglich der 1,6 g nicht umgesetztem Methylchlormethyläther⁷⁾ entspricht diese Summe 95,3% der eingesetzten 41,6 g Methylchlormethyläther.

In Gegenwart von aromatischen Ketonen führt die Reaktion von Zink mit Methylchlormethyläther in ätherischer Lösung in guten Ausbeuten zu 4,4,5,5-tetraarylsubstituierten 1,3-Dioxolanen¹⁷⁾.

¹⁶⁾ DU PONT, Amer. P. 2024749 (1932); C. 1936, I, 4074; siehe auch F. STRAUSS u. W. THIEL, Liebigs Ann. Chem. 525, 151 (1936).

¹⁷⁾ E. TAEGER u. K. H. BERGE, WP 50838 (DDR) (1966).



Ausführung der Versuche

Umsetzung von Methylchloromethyläther mit Zink in Diäthyläther

In einem Dreihalskolben, versehen mit Magnetührung, Thermometer, Tropftrichter, Inertgasanschluß und über einen Rückflußkühler sowie 2 Intensivkühlfallen von -60°C

verbunden mit einem Gassammelgefäß (Sperrflüssigkeit: Hg) wurden 6,5 g gereinigter Zinkstaub und 25 ml ketyltrockener Diäthyläther eingebracht und die Luft aus der Apparatur durch Stickstoff verdrängt. Der Reaktionskolben befand sich in einer Thermostatenflüssigkeit. Unter Rühren wurden 20,15 g Methylchlormethyläther innerhalb von 45 Minuten und bei den in der Tab. 1 angegebenen Temperaturen eingetropfelt. Das während des Eintropfens und innerhalb einer 90minütigen Nachrührzeit entweichende Gas wurde im Gassammelgefäß aufgefangen bzw. in den Kühlfallen kondensiert, nach Verdampfen volumetrisch gemessen und quantitativ gaschromatographisch analysiert. Das nichtkondensierbare Gas bestand nur aus Äthylen (Trennsäule: 0,60 m, Kieselgel B, 20°C, Trägergas Wasserstoff). In den kondensierten Gasen wurde Methylchlorid, Dimethyläther, Äthylen, Propylen und Cyclopropan, Methyläthyläther, Diäthyläther (Trennsäule: 0,60 m, Kieselgel B, 20°C, Trägergas Wasserstoff bzw. 1,4 m, Sterchamol + 30% DNP, 35°C, Trägergas Wasserstoff) nachgewiesen. Nach Auswechslung der Kühlfallen und des Gassammelgefäßes wurde 20 Minuten auf 35°C erwärmt und das entweichende Gas wie oben quantitativ bestimmt. Nach erneuter Auswechslung der Kühlfallen und des Gassammelgefäßes wurde bei 0°C mit 40 ml THF/Wasser 1:1 hydrolysiert. Das dabei und einer anschließenden 60minütigen Erwärmung auf 40°C anfallende Gas wurde durch Stickstoffspülung vollständig ausgetrieben und quantitativ mit Hilfe der Gaschromatographie erfaßt. Zur Bestimmung der flüssigen Reaktionsprodukte und des Zinkverbrauches wurde in Parallelversuchen die nicht hydrolysierte Reaktionsmischung von nicht umgesetztem Zink abfiltriert, das längere Zeit mit Äther gewaschen, getrocknet und ausgewogen wurde. Das Filtrat wurde zunächst bei 20 mm Hg und dann bei 3–4 mm Hg in flüssige Bestandteile, die in Kühlfallen aufgefangen wurden, und einen festen, glasspröden, je nach Reaktionstemperatur gelb bis dunkelbraun gefärbten Rückstand zerlegt.

Der Kühlfalleninhalt wurde unter Normalbedingungen in Fraktionen mit den Siedegrenzen bis 40°C (a), 40–60°C (b), 60–95°C (c) und etwas höhersiedenden flüssigen Rückstand (d) zerlegt. Gaschromatographisch (Trennsäule: 1,4 m Sterchamol + 30% DNP, Säulentemperatur je nach Fraktion 62 bzw. 80°C, Trägergas Wasserstoff) wurde ermittelt, daß die Fraktion (a) Diäthyläther, wenig Methylal und Spuren Dimethyläther, Methyläthyläther und Methylchlorid, die Fraktion (b) Methylal, wenig Diäthyläther und Methyläthylformal und Spuren Methyl- β -chloräthyläther, die Fraktion (c) Methyl- β -chloräthyläther und Spuren Methyläthylformal und Methyl- γ -chlorpropyläther und der Rückstand (d) Methyl- γ -chlorpropyläther und Spuren Methyl- β -chloräthyläther enthielten. Aus den Fraktionen (a) und (b) ließ sich Methylal und aus der Fraktion (c) Methyl- β -chloräthyläther durch Destillation über eine kurze Kolonne rein isolieren.

Der feste Reaktionsrückstand wurde mit Wasser zersetzt und destilliert. In der Fraktion 50–80°C zeigte die Gaschromatographie Methanol und Äthanol an.

Umsetzung von Methylchlormethyläther mit Zink ohne Lösungsmittel

Es wurde die oben beschriebene Apparatur verwendet. An Stelle eines Tropftrichters befand sich eine Eintragsschnecke. Im Kolben wurden 41,6 g Methylchlormethyläther vorgelegt. Die Badtemperatur betrug 20°C. Die Zinkzugabe (11 g) mittels der Eintragsschnecke erstreckte sich über 5 Stunden, um ein Ansteigen der Reaktionstemperatur über 20°C zu vermeiden. Anschließend wurde die viskose klare Reaktionslösung noch 3 Stunden nachgerührt und dann zur Austreibung von gelöstem Methylchlorid kurze Zeit auf 60°C erwärmt. Nach Abzentrifugieren des nicht umgesetzten Zinks wurde die Reaktionslösung im Vakuum (1–2 mm Hg) unter Vermeidung von Temperaturen über 40°C zur Trockne eingedampft. Die quantitative Bestimmung aller flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte geschah

in den Destillaten und Kühlfallenkondensaten mit Hilfe der Gaschromatographie in mehreren bei gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen. Der weiße, nur bei höheren Eindampftemperaturen bräunliche Rückstand wurde auf C, H, Zn und Cl analysiert.

(C 6,46%; H 0,83%; Zn 42,7%; Cl 45,61%).

Zur präparativen Gewinnung von Methyl- β -chloräthyläther empfiehlt es sich, das Destillat der Eindampfoption durch Erhitzen auf 50 °C bei Normalbedingungen zunächst von Methylal zu befreien, dann mit Wasser zu schütteln und die organische Phase nach der Trocknung über CaCl_2 über eine kleine Kolonne zu destillieren. Der reine Methyl- β -chloräthyläther siedet bei 91–92 °C. Die Ausbeute beträgt 48% der Theorie.

Umsetzung von Äthylchloromethyläther mit Zink in Diäthyläther

Es wurde wie beim Methylchloromethyläther beschrieben verfahren. Die Reaktionstemperatur lag bei + 5 °C. Die dunkelgefärbte Reaktionslösung wurde filtriert und das Filtrat fraktioniert. In der Fraktion 40–75 °C ließ sich Diäthylformal und in der Fraktion 95 bis 108 °C Äthyl- β -chloräthyläther gaschromatographisch nachweisen. Äthylchlorid war als Kondensat in den am Reaktionskolben angeschlossenen Kühlfallen enthalten.

Umsetzung von Zinkoxid mit Methylchloromethyläther

In einem 100-ml-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Rührer, wurden 35 g frisch geglühtes Zinkoxid mit 30 g Methylchloromethyläther am Rückfluß gekocht. Nach 5 Stunden wurden etwa 40% nicht umgesetzter Methylchloromethyläther durch Destillation zurückgewonnen, wobei im Reaktionskolben Polyformaldehyd auftrat. In einer an den Rückflußkühler angeschlossenen Kühlfalle hatten sich während der Reaktion etwa 10 ml Flüssigkeit kondensiert, deren gaschromatographische Auswertung Methylchlorid und Dimethyläther im ungefähren Verhältnis von 1:1 anzeigte.

Herrn Prof. Dr. F. RUNGE gilt für die Förderung dieser Arbeit wiederum unser besonderer Dank. Frau Dr. A. LOSSE hat uns durch die oftmals mühevollen gaschromatographischen Auswertungen der mehr als 500 Proben wertvollste Hilfe geleistet.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1964.