

6-Chlor-hexanol-(1), Chlor- und Oxy-äther aus Hexandiol-(1,6).

Von
A. Müller und W. Vane.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingegangen am 2. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt,¹ daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf diprimäre Glykole der Butan-, Hexan-, Heptan- und Nonan-Reihe neben $\omega \cdot \omega'$ -Dibrom-alkanen, $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$, Dibrom-dialkyläther, $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$, gebildet werden und aus Glykolen, deren Hydroxygruppen in einer für den Ringschluß günstigen Entfernung gelagert sind, außerdem noch Oxidoalkane (cyclische Oxyde), $(\text{CH}_2)_n > \text{O}$, entstehen. Im Falle des Butandiol-(1,4) wird die Oxydbildung zur Hauptreaktion. Der Bromwasserstoff wirkt demnach unter Ersatz von Hydroxyl durch Brom, aber auch wasserabspaltend.

Es schien nun von Interesse, auch das Verhalten von Chlorwasserstoff zu Glykolen näher zu untersuchen.

Polyäther des Äthylenglykols und entsprechende Halogenverbindungen sind seit langem bekannt. C. A. Rojahn² erhielt aus Trimethylenglykol und Chlorwasserstoff nach Abdestillieren der leichter flüchtigen Anteile einen Rückstand, aus welchem der Di-trimethylenglykol-äther, $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, über das Diacetat, sowie der Tri-trimethylenglykol-äther, $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, als Diacetat isoliert werden konnten. Der 4,4'-Dioxy-dibutyläther, $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, wurde von K. Ziegler und H. Holl³ aus Diäthylenglykol aufgebaut.

Als das am leichtesten zugängliche Glykol von mittlerem Molgewicht wurde Hexandiol-(1,6) (Hexamethylenglykol) gewählt. Über die Mengen der Hauptprodukte der Reaktion mit Chlorwasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur gibt folgende Tabelle Aufschluß.

¹ A. Müller und W. Vane, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 669, ^a670, ^b673, ^c674 (1944).

² Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3120 (1921).

³ Liebigs Ann. **528**, 150 (1937).

Tabelle.

Versuch Nr.	Hexandiol in g	Ölbadtemperatur in °	Chlorierungs-dauer in Stunden	Ausbeute Dichlorhexan in % d. Th.	Ausbeute Chlorhexanol in % d. Th.	Zurückgewonn. Hexandiol in %	%-Summe	Chlorhexanol: Dichlorhexan
1	118	60 bis 70	6	1,5	16,5	72,6	91	11,0
2	118	90 „ 95	6	7,3	39,3	43,7	90	5,4
3	118	90 „ 96	5	12,1	43,6	37,2	93	3,6
4	139	84 „ 112	4	14,5	44,2	33,1	92	3,1
5	118	120 „ 124	4	31,8	41,0	—	—	1,3
6	827	92 „ 96	13	34,7	44,9	11,0	91	1,3

Die Ölbadtemperaturen unterschieden sich mehr oder weniger von den Temperaturen des Reaktionsgemisches (vgl. weiter unten). Die Ausbeute an Dichlorhexan in Versuch 1 (1,5%) ist nur geschätzt. Der Zusatz von 0,14 g (etwa 10^{-3} Mol) wasserfreiem *Zinkchlorid* auf 118 g (1 Mol) Hexandiol bei Versuch 2 ist anscheinend ohne Einfluß.

Die Ausbeute an *1,6-Dichlorhexan* nimmt mit steigender Temperatur zu, das Verhältnis von *6-Chlorhexanol-(1)* (Hexamethylen-chlorhydrin) zu Dichlorhexan ab. *Oxidohexan* wurde bei *keinem* Versuch gebildet. Dichlorhexan und Chlorhexanol fielen in beträchtlichen Mengen an und wurden durch sorgfältige Fraktionierung gereinigt. Ihre Dichten und Brechungsexponenten wurden erstmalig⁴ bestimmt.

Das *Hexamethylen-chlorhydrin* kann neben *Dichlorhexan* durch Sättigen von Hexamethylenglykol mit Chlorwasserstoff auf siedendem Wasserbad und Fraktionierung gut *dargestellt* werden. Es wurde zum ersten Male von *G. M. Bennett* und *J. G. Turner*⁵ bereitet durch Erhitzen von Hexamethylenglykol mit konz. Salzsäure unter Herauslösung des gebildeten Chlorhydrins aus dem Reaktionsgemisch mit Petroleumbenzin.

Aus den höher siedenden Anteilen bzw. Rückständen konnten durch Fraktionierung im Hochvakuum folgende noch nicht bekannte⁴ Körper erhalten werden: *6,6'-Dichlor-dihexyläther*, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$, *6-Chlor-6'-oxy-dihexyläther*, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$, *6,6'-Dioxy-dihexyläther*, $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ und *Hexamethylenglykol-bis-(6-oxyhexyl)-äther*, $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$. Die Ausbeute an Dichlor-dihexyläther ist wesentlich geringer als die Ausbeute an Dibrom-dihexyläther bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Hexamethylenglykol.^{1a}

Zur *Charakterisierung* bzw. zum *Konstitutionsbeweis* der genannten Verbindungen wurde folgendes ausgeführt: Das Hexamethylen-chlorhydrin wurde in sein noch nicht beschriebenes⁴ *Phenylurethan*, der 6,6'Dichlor-dihexyläther in den bereits bekannten^{1b} *6,6'-Diphenoxy-dihexyläther* über-

⁴ Soweit wir die Literatur einsehen konnten.

⁵ J. chem. Soc. London 1938, 814.

geführt (Misch-Schmelzpunkt). Der 6-Chlor-6'-oxy-dihexyläther, dessen Molrefraktion mit dem berechneten Wert befriedigend übereinstimmte, wurde mit β -Naphtholnatrium zum 6-Oxy-6'-(β -naphthoxy)-dihexyläther umgesetzt. Der Hexamethylenglykol-bis-(6-oxyhexyl)-äther wurde der Spaltung mit Bromwasserstoff unterworfen und über das entstandene Dibromhexan das bekannte 1,6-Diphenoxyhexan in einer Ausbeute von etwa 88% d. Th. dargestellt, welches sich als identisch mit einem Vergleichspräparat erwies.

Das Hexandiol-(1,6) wurde von der I. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges., Ludwigshafen (Dr. H. Hopff) in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Experimenteller Teil.

In das erwärmte Hexandiol-(1,6) (Kp₉ 132,2 bis 132,6°) in einem mit absteigendem Kühler (bei Versuch 6 Rückflußkühler) versehenen dreihalsigen Schliffkolben wurde mit konz. H₂SO₄ getrockneter Chlorwasserstoff unter lebhaftem Rühren bis zur Sättigung eingeleitet. Die Temperaturen des Reaktionsgemisches waren bei anfänglich rascher Absorption von HCl etwas höher, später bei langsamer Absorption nahe der Sättigung etwas tiefer als die in der Tabelle angegebenen Ölbadtemperaturen (Ölbadfüllung einige Zentimeter höher als Kolbenfüllung). Dies ergab sich aus Versuch 4, bei welchem zur ständigen Aufrechterhaltung einer gemessenen Temperatur des Reaktionsgemisches von 95 bis 100° zu Beginn eine Ölbadtemperatur von 84 bis 92° genügte, später aber eine Temperaturerhöhung bis etwa 112° erforderlich war. Die Temperatur des Kolbeninhalts von Versuch 6, der in größerem Maßstab ausgeführt wurde, muß wegen verlangsamten Abflusses der Reaktionswärme einen verhältnismäßig höheren Betrag erreicht haben. Das schwach bräunliche Reaktionsprodukt wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert. Nur bei Versuch 5 wurde es erst mit Petroleumbenzin und Wasser aufgenommen und mit verd. Sodalösung gewaschen; dadurch ging das nicht umgesetzte Hexamethylenglykol in die wäßrige Schicht. Alle Fraktionierungen wurden mit Wüdmerspiralen ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind korrigiert, die Kochpunkte nicht korrigiert.

Oxidohexan (am Geruch leicht erkennbar) konnte in den Vorlagen nicht festgestellt werden.

1,6-Dichlorhexan.

Das gegen Lackmus schwach sauer reagierende Dichlorhexan (vereinigt etwa 440 g) wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und wiederholt fraktioniert. Eine völlig konstant siedende Fraktion, Kp₁₁ 81,2°, ergab:

$$d_4^{20} 1,0677, n_D^{20} 1,4572. \text{ Ber. } M_D 39,64. \text{ Gef. } M_D 39,57.$$

6-Chlorhexanol-(1).

Die vereinigten Fraktionen, etwa 700 g, wurden mit verdünnter Sodalösung unter Zusatz von etwas Äther gewaschen, mit geglühtem K₂CO₃ getrocknet und mehrmals fraktioniert. Kp₁₁ 102,7 bis 102,8°.

$C_6H_{13}OCl$ (136,62) Ber. Cl 25,95. Gef. Cl 25,73 (nach *Hunsdiecker*⁶).

d_4^{20} 1,0241, n_D^{20} 1,4557. Ber. M_D 36,30. Gef. M_D 36,24.

Das Hexamethylen-chlorhydrin ist sehr wenig wasserlöslich und vermag etwas Wasser aufzunehmen. An der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an.

Carbanilsäure-(6-chlorhexyl)-ester (Phenylurethan des Hexamethylen-chlorhydrins). Farblose Kristalle (aus Ligroin) vom Schmp. 75°.

$C_{13}H_{18}O_2NCl$ (255,75) Ber. C 61,05, H 7,10. Gef. C 61,20, H 6,79.

6,6'-Dichlor-dihexyläther.

Die höher siedenden Anteile (zusammen etwa 85 g) wurden einer gemeinsamen mehrmaligen Fraktionierung unterworfen. Die Ausbeute an rohem Dichlor-dihexyläther (K_{p_1} 117 bis 130°) von 16,4 g entspricht mit Rücksicht auf das insgesamt angewandte Hexamethylenglykol (1440 g) etwa 1,1% d. Th. Die Hauptfraktion davon, K_{p_1} 123,5 bis 125° (9,6 g), war *noch nicht rein*, wie aus der Analyse und der Molrefraktion hervorgeht:

$C_{12}H_{24}OCl_2$ (255,23) Ber. C 56,47, H 9,48, Cl 27,78.

Gef. C 58,38, H 9,75, Cl 23,99, 24,09, 24,13

(nach *Hunsdiecker*⁶ im Einschlußrohr mit Pyridin bei 160°, $4\frac{1}{2}$ Std.).

d_4^{20} 1,0060, n_D^{20} 1,4616. Ber. M_D 68,99. Gef. M_D 69,70. Diff. + 0,71.

Es ist bemerkenswert, daß auch beim 6,6'-Dibrom-dihexyläther^{1b} eine etwas zu hohe Molrefraktion (+ 0,32) und ein etwas zu hoher Kohlenstoffgehalt und in gleicher Weise beim 7,7'-Dibrom-diheptyläther^{1c} eine etwas zu hohe Molrefraktion (+ 0,33) gefunden wurde. Daraus darf auf die gleiche Natur der Verunreinigungen (*ω*-Hlg-*ω*'-oxy-dialkyläther) in allen drei Fällen geschlossen werden.

Daß das Präparat jedoch größtenteils aus dem 6,6'-Dichlor-dihexyläther bestand, wurde durch Überführung in den bereits bekannten 6,6'-*Diphenoxy-dihexyläther*^{1b} (durch achtstündiges Kochen mit der sechsfachen ber. Menge Na-Phenolat in alkoholischer Lösung) bewiesen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol zeigte dieser den richtigen Schmp. 43° (Ausbeute an reinem Produkt etwa 65% d. Th.). Eine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

6-Chlor-6'-oxy-dihexyläther.

Nach Abtrennung des Dichlor-dihexyläthers konnten aus den höher siedenden Anteilen durch fortgesetzte Fraktionierung etwa 16 g roher Chlor-oxy-dihexyläther, K_{p_1} 138 bis 143°, herausgearbeitet werden, entsprechend einer Ausbeute von etwa 1,1% d. Th. Die wiederholte Fraktionierung ergab eine Hauptfraktion vom K_{p_1} 140,5 bis 142,0°.

$C_{12}H_{23}O_2Cl$ (236,78) Ber. C 60,87, H 10,64. Gef. C 60,95, H 10,71.

d_4^{20} 0,9867, n_D^{20} 1,4617. Ber. M_D 65,65. Gef. M_D 65,93.

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 264 (1943).

Der *6-Oxy-6'-naphthoxy-dihexyläther* wurde bereitet durch achtstündiges Kochen des vorigen Körpers mit überschüssigem β -Naphtholnatrium in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas NaJ. Ausbeute an Rohprodukt etwa 95% d. Th. Aus Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 58 bis 59°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_{22}H_{32}O_3$ (344,48) Ber. C 76,70, H 9,36. Gef. C 76,73, H 9,08.

6,6'-Dioxy-dihexyläther.

Die bei der vorigen Fraktionierung erhaltene Fraktion K_{p1} 150 bis 160°, 13,7 g, entsprechend einer Rohausbeute an Dioxy-dihexyläther von etwa 1,0% d. Th., begann unterhalb 15° auszukristallisieren. Sie wurde in einem Raum von 7° auf Ton abgepreßt und ergab 8,5 g rein weiße Kristalle vom Schmp. 30 bis 31°, der sich nach Umlösen aus wenig Äther auf 32 bis 33° erhöhte. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in Ligroin.

$C_{12}H_{26}O_3$ (218,33) Ber. C 66,01, H 12,01. Gef. C 65,96, H 12,01.

Hexamethylenglykol-bis-(6-oxyhexyl-)äther.

Die dunkelbraunen Rückstände aus den Versuchen 3, 4 und 6 wurden vereinigt (18 g) und aus einem (angeschmolzenen) Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Die bei 170 bis 190° Luftbadtemperatur übergehende Fraktion (8,7 g) erstarrte teilweise bei Raumtemperatur. Nach Absaugen 3,3 g farblose Kristalle, die aus Äther umgelöst wurden. Schmp. 57 bis 58°.

$C_{18}H_{38}O_4$ (318,49) Ber. C 67,88, H 12,03.
Gef. C 67,95, 67,88, H 11,92, 12,01.

Spaltung mit Bromwasserstoff. 0,30 g Substanz wurden mit 3,05 cem bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr 14 Stunden auf 100° erhitzt. Das entstandene Dibromhexan (0,68 g, etwa 98% d. Th.) ergab 0,68 g (90% d. Th.) 1,6-Diphenoxyhexan vom Schmp. 81°. Durch Umlösen aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 82 bis 83°, die in der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-erniedrigung zeigten.