

Eine einfache Synthese mehrfach substituierter Äthane.

II. Mitteilung: Zur Struktur des Dichlorvinyl-phenyläthers.

Von

E. Ziegler¹, H. Kaufmann, W. Klementsitz und N. Kreisel.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In der I. Mitteilung² dieser Reihe wurde die Umsetzung von Trichloräthylen mit Natriumphenolat im Autoklaven bei Temperaturen um 175 bis 185° (4 Stdn.) zu einem Dichlorvinyl-phenyläther beschrieben und gezeigt, daß dieser Äther mit Phenol unter Bildung von 1,1,2,2-Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (X) reagiert. Ferner wurde festgestellt, daß diese bemerkenswerte Reaktion über einen Trichloräthyl-phenyläther als reaktives Zwischenprodukt verläuft.

Unabhängig davon beschrieb die *Ciba A. G.*³, Basel, ein Verfahren zur Darstellung des erwähnten Dichlorvinyl-phenyläthers, welches in einer Umsetzung von Trichloräthylen mit Natriumphenolat in Gegenwart hydroxylierter Lösungsmittel im geschlossenen Gefäß bei 120 bis 130° besteht. In diesem Fall kann z. B. in Gegenwart von Alkohol der Äther bei einer Reaktionszeit von etwa 20 bis 24 Stdn. in einer Ausbeute von 58 bis 62% erhalten werden⁴.

Läßt man jedoch, wie neuere Versuche ergeben haben, Trichloräthylen, Natriumphenolat und Monoäthylglykoläther $\frac{1}{2}$ Std. bei 150° im Autoklaven aufeinander einwirken, dann entsteht der gewünschte

¹ Herrn Prof. Dr. Alois Zinke, Vorstand des Institutes für organische und pharmazeutische Chemie der Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet.

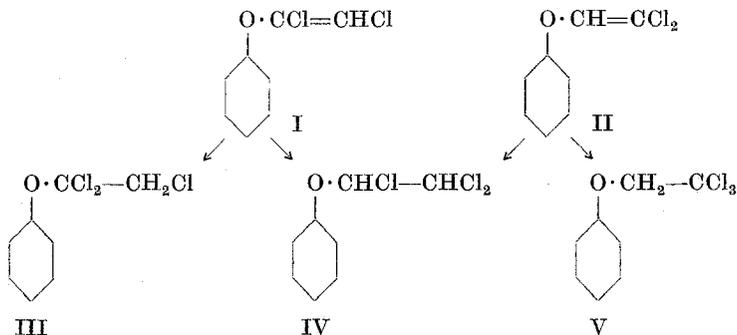
² E. Ziegler und W. Klementsitz, *Mh. Chem.* **81**, 1113 (1950).

³ *Chem. Abstr.* **43**, 7045, 7966 (1949); *Brit. P.* 617 820 bzw. *Swiss. P.* 249 117.

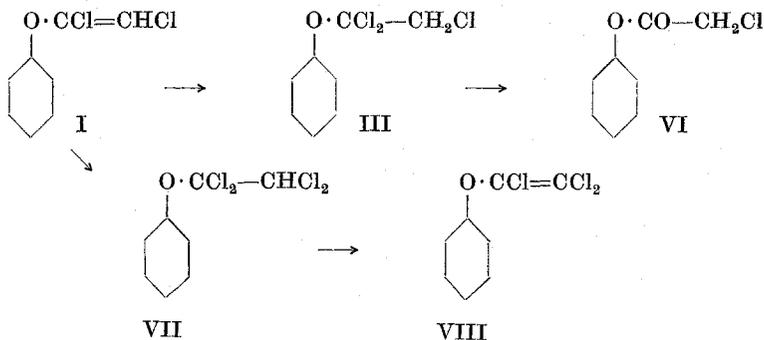
⁴ Privatmitteilung.

Äther in einer Ausbeute von über 65%. Nach dem älteren Verfahren² bildeten sich im günstigsten Falle nur 20% an Äther.

Auf Grund der Synthese sind für den Dichlorvinyl-phenyläther zwei Strukturen in Betracht zu ziehen, und zwar die eines α,β - und die eines β,β -Dichlorvinyl-phenyläthers (I und II).

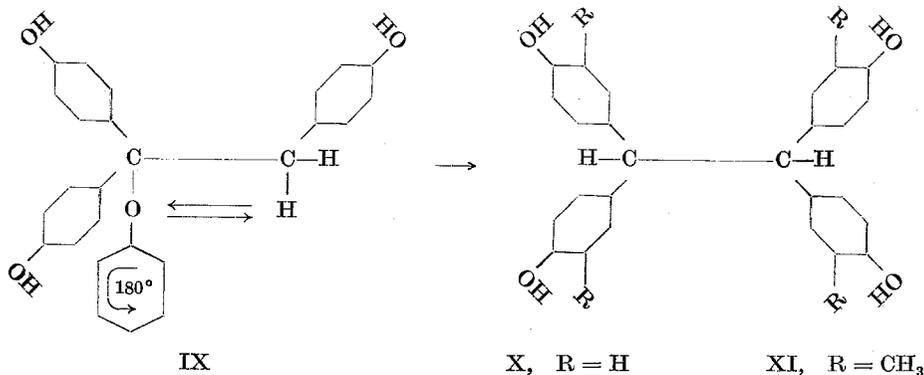


Welche die zutreffende ist, konnte bisher nicht entschieden werden. Die Struktur des Trichloräthyl-phenyläthers als α,β,β -Trichlorderivat (IV) schien hingegen gesichert zu sein, da diese Verteilung der Chloratome recht plausibel die Entstehung des symmetrisch gebauten Tetra-(p-oxyphenyl)-äthans (X) aus IV und Phenol dartun läßt. Eine in der jüngsten Zeit gemachte Beobachtung spricht aber dafür, daß dem HCl-Anlagerungsprodukt die Struktur III zukommt. Diese Aussage wird begründet mit dem Verhalten des Trichloräthyl-phenyläthers gegenüber wäßrigen organischen Säuren, die diese Verbindung zum Chloressigsäurephenylester (VI) hydrolysieren. Salzsäure spaltet jedoch bis zum Phenol. Da der α,α,β -Trichloräthyl-phenyläther (III) nur aus I entstanden sein kann, kommt dem Vinyläther die Struktur eines α,β -Dichlorderivates I zu. Diese Schlußfolgerungen lassen erkennen, daß die Anlagerung von HCl an I nach der Regel von *Markownikow* verläuft.



Chlor wird an I unter Bildung von $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachloräthyl-phenyläther (VII) angelagert, welcher bei seiner Siedetemperatur leicht HCl abgibt; im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ist der Tetrachloräther VII jedoch sehr beständig und unzersetzlich destillierbar. Das hierbei entstehende Produkt ist mit dem bereits bekannten α,β,β -Trichlorvinylphenyläther⁵ (VIII) identisch. Diese Reaktionsfolge läßt jedoch keinen bindenden Schluß auf die Struktur von I zu, da im Prinzip VIII auch aus II entstehen könnte.

Mit der strukturellen Festlegung des HCl-Anlagerungsproduktes als α,α,β -Trichloräthyl-phenyläther (III) erscheint dessen Reaktion mit Phenol zum Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan X in einem anderen Licht. Es ist vor allem damit zu rechnen, daß die Primärreaktion an den α -Chloratomen in III, die sich ja so reaktionsfähig erwiesen, einsetzt. Ob es anschließend sofort zu einer Umlagerung kommt oder vorher noch das β -ständige Chloratom mit Phenol in Reaktion tritt, kann derzeit nicht gesagt werden. Ein eventuell intermediär sich bildender tertiärer Phenolalkyläther IX könnte allerdings große Neigung zu einer Umlagerung zeigen, was in Parallele mit bereits bekannten Beobachtungen⁶ stünde. Mit dieser Ätherumlagerung müßte, rein schematisch betrachtet, ein Platzwechsel zwischen einem H-Atom und dem Phenolrest gekoppelt sein. Letzterer Vorgang erinnert an die Retropinacoliumumlagerung und würde zweifelsohne durch das dauernd freiwerdende HCl-Gas gefördert werden. Der Fall kompliziert sich aber noch durch Beobachtungen, die zeigen, daß oft der ursprüngliche Phenolkern durch einen substituierten Phenolkern verdrängt werden kann. So entsteht z. B. bei der Umsetzung des α,α,β -Trichloräthyl-phenyläthers (III) mit o-Kresol ein symmetrisch gebautes Vierkernprodukt XI, das nur Kresylkerne enthält.



⁵ A. Michael, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 846 (1886).

⁶ G.-M. Schwab, Handbuch der Katalyse, Bd. VII/1, S. 273. Wien: Springer-Verlag. 1943.

Es sind uns aber auch Reaktionen bekannt, bei welchen mit Sicherheit der ursprüngliche Phenolkern im Molekülverband verbleibt. Auf diese Erscheinungen soll aber erst dann näher eingegangen werden, wenn ein umfassenderes Versuchsmaterial vorliegt.

Experimenteller Teil.

1. α,β -Dichlorvinyl-phenyläther (I).

116 g Natriumphenolat (1 Mol) wurden im Nickeleinsatz eines etwa 750 ccm fassenden Autoklaven mit 130 ccm Monoäthylglykoläther vermennt, dann 185 g Trichloräthylen ($1\frac{1}{2}$ Mol) zugegeben und das Gemisch auf 150° erhitzt. In diesem Bereich setzt anscheinend eine lebhafte Reaktion ein, denn die Temp. steigt plötzlich bis gegen 180° an. Nach Absinken der Temp. auf 150° wird die Reaktion unterbrochen und das Rohprodukt nach der bereits früher gegebenen Vorschrift² aufgearbeitet. Die Gesamtreaktionszeit beläuft sich auf rund $\frac{1}{2}$ Std. Ausbeute 125 g = 65%, bezogen auf eingesetztes Phenolat.

Bei einer Reaktionszeit von 24 Stdn. und einer Temp. von 120 bis 130° entstehen 22%, bei 130 bis 140° und 24 Stdn. etwa 42% an Äther I.

2. $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachloräthyl-phenyläther (VII).

17 g α,β -Dichlorvinyl-phenyläther (I) wurden mit Chlorgas unter Kühlung behandelt und das im Geruch an Zitronen erinnernde Rohprodukt der Vakuumdestillation unterworfen. Sdp.₁₃ = 142 bis 144° . Ausbeute 18 g.

$C_8H_4OCl_4$. Ber. Cl 54,56. Gef. Cl 54,03.

3. α,β,β -Trichlorvinyl-phenyläther⁵ (VIII).

Der vorher beschriebene Äther VII wurde unter Rückfluß in einem Erlenmeyer-Kölbchen etwa $\frac{1}{2}$ Std. zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der heftigen HCl-Entwicklung wurde das Rohprodukt destilliert. Sdp.₁₅ = 112 bis 113° ; Schmp. 25° .

$C_8H_5OCl_3$. Ber. Cl 47,59. Gef. Cl 47,31.

4. Chloracetyl-phenylester (VI).

2 g α,β -Dichlorvinyl-phenyläther wurden mit 95%iger Essigsäure 1 Std. auf 100° erhitzt, die Lösung mit H_2O versetzt und die allmählich kristallin werdende Abscheidung aus verd. Alkohol bzw. verd. Essigsäure gereinigt. Schmp. 41° .

$C_8H_9O_2Cl$. Ber. C 56,32, H 4,14. Gef. C 56,23, H 4,39.

Zum selben Ergebnis führt die Verseifung mit wäsr. Propionsäure. Beim Behandeln mit verd. HCl tritt jedoch Spaltung bis zum Phenol ein, das als Tribromphenol (Schmp. 94°) charakterisiert wurde.