

Über halogenierte Äther.

I. Mitteilung: Die Umsetzungsprodukte des Trichloräthylens mit den Alkoholaten einiger Halbäther des Äthylenglykols.

Von

W. Klementschiß.

Aus dem Institut für Pharmakologie der Universität Graz.

(Eingelangt am 30. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Die Alkoholate einiger Halbäther des Äthylenglykols reagieren mit Trichloräthylen unter Bildung von α,β -Dichlorvinyläthern. Diese Äther addieren Chlorwasserstoff unter Bildung von α,α,β -Trichloräthyläthern, deren Struktur durch Verseifung zu den Chloracetaten der Halbäther des Äthylenglykols bewiesen wird.

In letzter Zeit wurde die Reaktion zwischen Trichloräthylen und Alkaliphenolaten von verschiedenen Seiten studiert. So hat die *Ciba Ltd.* in mehreren Patentschriften^{1, 2, 3} die Synthese einer Reihe von Dichlorvinylphenyläthern niedergelegt, wobei auch die insektizide Wirkung dieser Verbindungen und ihrer Chloraddukte⁴ erwähnt wird. Ungefähr gleichzeitig wurde der Dichlorvinylphenyläther auch von *E. Ziegler* und Mitarb.⁵ dargestellt und die in den Cibapatenten nicht erkannte α,β -Stellung der Chloratome durch Hydrolyse des HCl-Adduktes zu Phenylchloracetat bewiesen⁶. Die hohe Reaktionsfähigkeit dieses HCl-Adduktes erlaubte unter anderem einfache Synthesen von Tetra-(p-oxyphenyl)-äthanen und von phenylsubstituierten Amidinen⁷.

¹ Brit. P. 617820; Chem. Abstr. **43**, 7045 (1949).

² Schweiz. P. 249117; Chem. Abstr. **43**, 7966 (1949).

³ U. S. P. 2501896; Chem. Abstr. **44**, 6436 (1950).

⁴ Brit. P. 651652; Chem. Abstr. **46**, 2577 (1952).

⁵ *E. Ziegler* und *W. Klementschiß*, Mh. Chem. **81**, 1113 (1950).

⁶ *E. Ziegler* und Mitarb., Mh. Chem. **83**, 1 (1952).

⁷ *E. Ziegler* und Mitarb., Mh. Chem. **83**, 1274, 1334 (1952).

Es war nun interessant, auch die Umsetzungen von Alkoholaten mit Trichloräthylen näher zu untersuchen. Bis jetzt waren in der Literatur nur zwei gleichartige Reaktionen beschrieben worden: *A. Denaro*⁸ beschrieb die Umsetzung von Natriummethylat und Trichloräthylen zum β,β -Dichlorvinylmethyläther, dessen Struktur durch Hydrolyse zum Dichloracetaldehyd bewiesen wurde. Über die Reaktion zwischen Trichloräthylen und Kaliummethylat wurde zuerst von *H. Schiff*⁹ berichtet, der dem entstehenden Äther ebenfalls die β,β -Dichlorvinylstruktur zuschrieb. Die Reaktionen dieses Äthers mit Wasser zu Äthylchloracetat und zur Chloressigsäure¹⁰ und die Addition von Chlorwasserstoff, die über den instabilen α,α,β -Trichloräthyl-äthyläther zum Chloracetylchlorid¹¹ führt, beweisen jedoch die α,β -Stellung der Chloratome in der Vinylgruppe. Wie von *H. Crompton*¹² genauer untersucht wurde, setzt sich der α,β -Dichlorvinyläthyläther mit Alkoholen und Phenolen unter Bildung der entsprechenden Chloracetate um, wobei der Äthylrest des Äthers als Chloräthyl abgespalten wird. Mit einigen Carbonsäuren gibt der Äther Säurechloride, mit Chlor jedoch wird er in das Säurechlorid der Dichloressigsäure, mit Brom oder Jodmonochlorid in die Säurechloride der entsprechenden dihalogenierten Essigsäuren übergeführt¹³.

Bei dem Versuch, aliphatische Dichlorvinyl- (= DCV-) Äther sekundärer und tertiärer Alkohole darzustellen, wurden die Alkoholate des Isopropanols und des t-Butanols mit Trichloräthylen zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel diente der Äthylhalbäther des Äthylenglykols, der sich bei der entsprechenden Reaktion mit Phenolaten⁶ bewährt hatte. Die Aufarbeitung der Ansätze ergab in beiden Fällen das gleiche Produkt, das mit dem später auf anderem Wege dargestellten Dichlorvinyl-äthyl-glykoldiäther vom Sdp.₁₀ = 78° identifiziert werden konnte. Es wurden nun eine Reihe von Alkoholaten der Halbäther des Glykols mit Trichloräthylen zu α,β -Dichlorvinyläthern umgesetzt, wobei sich beträchtliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zeigten. So setzen sich die Alkoholate des Methyl-, Äthyl- und n-Butylhalbäthers des Glykols schon bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung in zum Teil stürmischer Reaktion um, so daß durch Kühlung und entsprechende Verdünnung für die Abführung der Reaktionswärme gesorgt werden mußte. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt jedoch die Reaktionsfreudigkeit und die Dichlorvinyläther des Äthoxytriglykols und des

⁸ *A. Denaro*, Gazz. chim. ital. **14**, 117 (1884).

⁹ *H. Schiff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 81 (1874).

¹⁰ *G. Imbert*, Chem. Zbl. **1909 I**, 1785; **1910 I**, 214.

¹¹ Kons. f. elektrochem. Ind., Chem. Zbl. **1910 I**, 1999.

¹² *H. Crompton* und Mitarb., J. Chem. Soc. London **117**, 691 (1920).

¹³ *H. Crompton* und Mitarb., J. Chem. Soc. London **119**, 1874 (1921); **123**, 576 (1923).

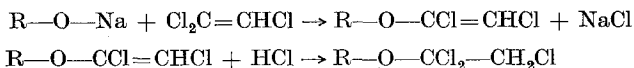
Phenoxyäthanols entstanden bei Temperaturen von 80 bis 100° in mäßiger Ausbeute. Das Auftreten des selbstentzündlichen Chloracetylen, das bei der Umsetzung von Natriummethylat mit Trichloräthylen immer, bei der Darstellung von Dichlorvinyläthyläther gelegentlich bemerkt wurde, wurde bei den hier beschriebenen Umsetzungen nur selten beobachtet; so z. B. beim Eintragen unverdünnten Trichloräthylen in eine konzentrierte Lösung von Natrium in einem Methylglykol-Xylolgemisch, wobei jedoch die tiefe Temperatur der Chloracetylenflamme das Xylol nicht zur Entzündung bringen konnte.

Die besten Ausbeuten an DCV-Äthern konnten erzielt werden, wenn als Lösungsmittel Xylol (Methode A) oder überschüssiger Glykolhalbäther (Methode B) verwendet wurde; Umsetzungen in absol. äthylalkohol. Lösung (Methode C) brachten dagegen nur bescheidene Ausbeuten. Weiters wurde gezeigt, daß man zur Herstellung der Alkoholate an Stelle des metallischen Natriums auch Natriumhydroxyd verwenden kann (Methode D), ohne die Ausbeuten wesentlich zu beeinflussen (vgl.¹⁴).

Die hier beschriebenen DCV-Äther des Methyl-, Äthyl- und Butylglykols (I, II und III) liefern mit Chlorwasserstoff unter Selbsterwärmung die verhältnismäßig stabilen, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter geringer Zersetzung destillierbaren α,α,β -Trichloräthyläther. Auffallend ist der stabilisierende Effekt der Alkoxyreste auf die α,α,β -Trichloräthylgruppe — der α,α,β -Trichloräthyl-äthyläther zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen in Chloracetylchlorid und Äthylchlorid¹¹. Die Verseifung der hier beschriebenen α,α,β -Trichloräthyläther zu den Chloracetaten der Glykolhalbäther sowie die Umsetzung mit Phenolen zu deren Chloracetaten darf als beweisend für die α,β -Stellung der Chloratome in der Vinylgruppe der ungesättigten Äther angesehen werden. Die Dichlorvinyläther selbst setzen sich mit Phenol ebenfalls unter Bildung von Phenylchloracetat um, das nur in geringer Ausbeute aus dem öligen Reaktionsgemisch isoliert werden konnte.

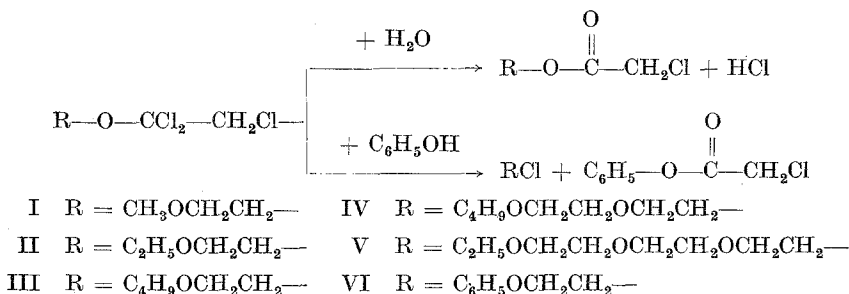
Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Alkoholen und Phenolen mit den DCV-Äthern sowie über die Synthese weiterer DCV-Äther soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Die Halogenbestimmungen wurden im Halbmikromaßstab nach der von *M. Busch*¹⁵ beschriebenen Methode ausgeführt.

Formelübersicht.



¹⁴ *M. Sulzbacher*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2795 (1950).

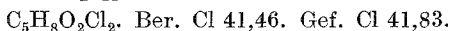
¹⁵ *M. Busch*, Z. angew. Chem. **38**, 519 (1925).



Experimenteller Teil.

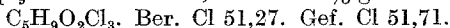
1. α, β -Dichlorvinyl-methyl-glykoldiäther I (Beispiel für Methode A).

In einem Gemisch von 100 g Methylhalbäther des Glykols mit 150 ccm Xylol wurden 23 g Na gelöst. In das klare, eisgekühlte Gemisch wurden 144 g Trichloräthylen in Portionen derart eingetragen, daß die Temp. 20° nicht überstieg. Nach 12 Stdn. wurde das Gemisch mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es wurden 140 g eines wohlriechenden Öles vom Sdp.₁₂ = 74 bis 75° erhalten.



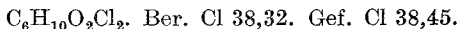
2. α, α, β -Trichloräthyl-methyl-glykoldiäther.

Durch Einleiten von HCl-Gas in I bis zur Gewichtskonstanz wurde ein Produkt vom Sdp.₉ = 95° erhalten, das in 90%iger Ausbeute anfiel.



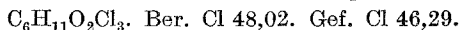
3. α, β -Dichlorvinyl-äthyl-glykoldiäther II (Beispiel für Methode B).

23 g Na wurden in 200 ccm „Äthylglykol“ unter Kühlung gelöst. Zu der Lösung wurde ein Gemisch von 144 g Trichloräthylen und 50 ccm Äthylglykol in Portionen zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Std. im Eiskasten bei -2° und danach 24 Stdn. bei Raumtemp. gehalten. Aufarbeitung wie bei I. Die Ausbeute betrug 110 g eines esterartig riechenden Öles vom Sdp.₁₀ = 78°, Sdp.₂₀ = 91 bis 93°.



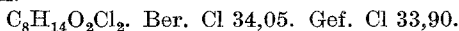
4. α, α, β -Trichloräthyl-äthyl-glykoldiäther.

Durch HCl-Addition wie bei 2 erhalten. Sdp.₁₀ = 98°.



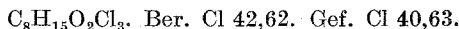
5. α, β -Dichlorvinyl-n-butyl-glykoldiäther III.

Dieser Äther wurde nach Methode A aus dem n-Butylhalbäther des Glykols als angenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₁ = 104 bis 106° in 50%iger Ausbeute erhalten.



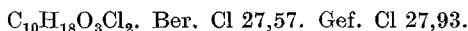
6. α, α, β -Trichloräthyl-n-butyl-glykoldiäther.

Durch HCl-Addition an III wurde ein Produkt vom Sdp.₁₀ = 126 bis 127° erhalten.



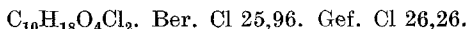
7. α, β -Dichlorvinyläther des Butylhalbäthers des Diglykols IV (Beispiel für Methode D).

In 97 g „Butyldiglykol“ wurden 20 g feingepulvertes NaOH in der Hitze gelöst. Zu der heißen Lösung wurden 100 ccm Xylol hinzugefügt. Nachdem das Gemisch im Eiskasten auf etwa 5° abgekühlt worden war, wurde eine Lösung von 72 g Trichloräthylen in 50 ccm trockenem Xylol in Portionen zugegeben, worauf die Temp. auf 60 bis 65° stieg. Diese Temp. wurde im Ölbad 1½ Stdn. gehalten. Aufarbeitung wie bei Methode A. Ausbeute: 26 g eines schwach riechenden Öles vom Sdp.₉ = 146°.



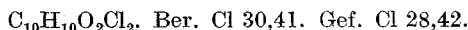
8. α, β -Dichlorvinyläther des Äthoxytriglykols V.

Dieser Äther wurde nach Methode A dargestellt, der Ansatz wurde jedoch 6 Stdn. auf 80° erwärmt. Ausbeute: etwa 20% d. Th. Schwach riechendes Öl vom Sdp.₂ = 134 bis 135°.



9. α, β -Dichlorvinyl-phenyl-glykoldiäther VI (Beispiel für Methode C).

69 g des Phenylhalbäthers des Glykols wurden in eine heiße Lösung von 11,5 g Na in 300 ccm absol. Alkohol eingetragen. Nach dem Erkalten wurde ein Gemisch von 66 g Trichloräthylen und 50 ccm Alkohol zugesetzt. Der Ansatz wurde 8 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Methode A. Die Ausbeute betrug 28 g eines farblosen Öles von anhaftendem, an Dichlorvinylphenyläther⁵ erinnernden Geruch. Das Produkt vom Sdp.₃ = 134° ließ sich nur unter leichter Zersetzung destillieren.

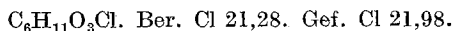


10. Beispiel für eine Umsetzung mit Phenol.

18,5 g des DCV-Äthers des Äthylglykols II wurden mit 9,4 g Phenol 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Die Wasserdampfdestillation ergab 10 g einer öligen Fraktion, die nicht näher untersucht wurde, und 3,1 g Phenylchloracetat.

11. Beispiel für eine Verseifung mit Wasser.

13,5 g α, α, β -Trichloräthyl-äthyl-glykoldiäther wurden mit 1 g Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Vakuumdestillation ergab 7 g einer Fraktion vom Sdp.₁₅ = 105°, die aus dem Chloracetat des Äthylglykols bestand; der etwas zu hohe Chlorwert ist auf die Anwesenheit einer geringen Menge unverseiften Äthers zurückzuführen.



Herrn Prof. Häusler, Vorstand des Institutes für Pharmakologie der Universität Graz, bin ich für sein förderndes Interesse und der „Anorgana“ in Gendorf für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu großem Dank verpflichtet.