

Die Umsetzungsprodukte des Tetrachloräthylens mit Alkoholaten einiger Halbäther des Äthylenglykols

II. Mitteilung über halogenierte Äther

Von

W. Klementschnitz und K. Gitschthaler

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Graz

(Eingelangt am 22. Februar 1956)

Die Alkoholate einiger Halbäther des Äthylenglykols reagieren mit Tetrachloräthylen unter Bildung von α,β,β -Trichlorvinyläthern, wobei jedoch stets auch höher siedende Reaktionsprodukte geringeren Chlorgehaltes entstehen. Die Trichlorvinyläther sind sehr unbeständig und zerfallen bei gleichzeitiger Einwirkung von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Oxalsäure, Chlorwasserstoff und Äther des Äthylenchlorhydrins.

Das Tetrachloräthylen kann mit Natriumäthylat unter Bildung von Trichlorvinyl- (= TCV-) äthyläther¹ und mit Natriumphenolat unter Bildung von TCV-Phenyläther² reagieren. Da vor einiger Zeit gezeigt werden konnte, daß die Alkoholate von Halbäthern des Äthylenglykols mit Trichloräthylen sich zu Dichlorvinyläthern umsetzen³, war die entsprechende Reaktion mit Tetrachloräthylen interessant.

Es hat sich gezeigt, daß auf diesem Wege die α,β,β -TCV-äther des Methyl-, Äthyl- und Butylhalbäthers des Äthylenglykols zugänglich sind, daß jedoch die Reaktion auch unter vielfach variierten Bedingungen nicht derart zu lenken ist, daß die TCV-Äther in guter Ausbeute analysenrein entstehen. Als Hauptprodukte der Reaktion entstanden immer Öle, die zwar einen konstanten Siedepunkt, aber immer einen geringeren Chlorgehalt aufwiesen, als den Formeln von TCV-Äthern entsprach.

¹ A. Geuther, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1864, 316.

² A. Michael, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 864 (1886).

³ W. Klementschnitz, Mh. Chem. 84, 1201 (1953).

⁴ H. Bretschneider und Mitarb., Mh. Chem. 84, 1084 (1953).

Vor einiger Zeit wurde von *H. Bretschneider*⁴ eine durch Quecksilberacetat katalysierte Verätherungsreaktion beschrieben. Versuche, mit Hilfe dieses Katalysators die Ausbeute zu verbessern, blieben erfolglos. Auch die Zugabe von 1% Hydrochinon zum Reaktionsgemisch bewirkte nur eine geringere Zersetzung der TCV-Äther bei der Aufarbeitung, ohne die Ausbeute wesentlich zu beeinflussen.

Die Zersetzung der TCV-Äther trat schon bei der Destillation bei 3 Torr ein. Ähnliche Zersetzungen während der Vakuumdestillation wurden z. B. beim α,β -Dichlorvinyl-phenyläther⁵ beobachtet, der aus diesem Grund ebenfalls nicht analysenrein erhalten werden konnte. Der TCV-Äther des Methylglykols scheidet schon nach einigen Tagen Oxalsäurekristalle aus, während die TCV-Äther des Äthyl- und Butylglykols etwas stabiler sind. Nach einigen Monaten waren die Äther beim Stehen an der Luft vollständig zersetzt, wobei neben Oxalsäure die Äther des Chlorhydrins entstanden. Ein ähnlicher Abbau ist bereits von *L. Henry*⁶ beim TCV-Methyläther beobachtet worden. Im Gegensatz zu der Zersetzung dieses Äthers erfolgte der Zerfall der hier beschriebenen TCV-Äther nur in Anwesenheit von Wasserdampf; trockener Sauerstoff veränderte die Äther im Temperaturbereich von 18 bis 60° nicht, erst bei 90° bildete sich Phosgen. Im Stickstoffstrom auf 98° erhitztes Wasser griff die TCV-Äther nur in geringem Ausmaße an.

Die HCl-Addition wurde am Beispiel des TCV-Äthers des Äthylglykols untersucht. Diese Addition lieferte zwar ein analysenreines Produkt, jedoch schien die Addition nicht einheitlich unter Bildung des $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachloräthyläthers (IV) zu erfolgen. Die Verseifung des Produktes mit Wasser oder mit 90%iger Essigsäure lieferte eine ölige Flüssigkeit, die um 3,5% Chlor mehr enthält, als das zu erwartende Dichloracetat des Äthylglykols (VI). Der höhere Chlorgehalt wurde auf die Anwesenheit geringer Mengen des unter milden Bedingungen nicht verseifbaren α,β,β -Tetrachloräthyläthers des Äthylenglykols (V) zurückgeführt.

Da der α,β -Dichlor- β -brom-vinyl-äthyläther mit Alkoholen und Phenolen Chlorbromacetate gibt⁷, wurden ähnliche Umsetzungen mit den hier beschriebenen Äthern versucht. Bei höherer Temperatur erfolgte zwar HCl-Abspaltung, aber aus den resultierenden Gemischen ließen sich die erwarteten Dichloracetate nicht in reinem Zustand isolieren.

Die Chlorbestimmungen wurden nach der Methode von *M. Busch*⁸ ausgeführt.

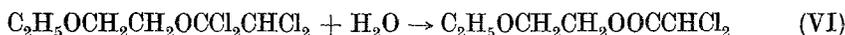
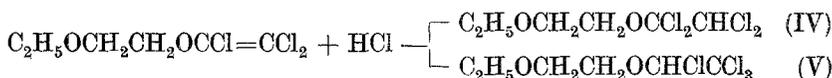
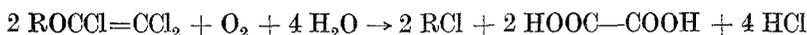
⁵ *E. Ziegler* und Mitarb., Mh. Chem. 81, 1113 (1950).

⁶ *L. Henry*, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 1839 (1879).

⁷ *I. A. Smith*, J. Chem. Soc. London 1927, 1099.

⁸ *M. Busch*, Z. angew. Chem. 38, 519 (1925).

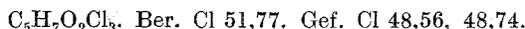
Formelübersicht



Experimenteller Teil

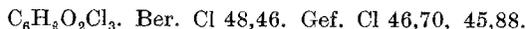
1. α, β, β -Trichlorvinyl-methylglykol-diäther I

11,5 g Natrium wurden mit 60 g Methylhalbäther des Äthylenglykols und 100 ccm Toluol bis zu seiner Umsetzung gekocht. Die warme Lösung wurde mit 83 g Tetrachloräthylen versetzt und 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Danach wurde das Kochsalz abgetrennt und das Gemisch mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es wurden 19 bis 22 g eines angenehm riechendes Öles vom Sdp.₂₀ 101° erhalten, aus dem sich nach wenigen Tagen Oxalsäurekristalle ausschieden.

2. α, β, β -Trichlorvinyl-äthylglykol-diäther II

170 g Tetrachloräthylen und 50 g Äthylhalbäther des Glykols wurden mit 2 g feingepulvertem Mercuriacetat bis zur fast vollständigen Lösung des Salzes geschüttelt und filtriert. Nach Zugabe von 50 ccm Ligroin wurde am Wasserbad auf 60 bis 70° erwärmt und bei dieser Temperatur im Verlauf von 2 Stdn. eine Lösung von 23 g Natrium in 150 ccm Äthylglykol und 50 ccm Ligroin zugetropft. Der Reaktionsverlauf ließ sich an der Menge des ausgeschiedenen Kochsalzes verfolgen und betrug nach 2 Stdn. 77,5% d. Th., während bei sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Anwesenheit von Hg-II-acetat nach 2 Stdn. nur 26%, nach 6 Stdn. 80% Kochsalz anfielen. Nach dem üblichen Waschen und Trocknen konnten durch Destillation im Vak. 21 bis 22 g eines esterartig riechenden Öles vom Sdp.₁₁ 101 bis 103° gewonnen werden.

Wurde statt Ligroin in Abwesenheit von Hg-II-acetat ein Überschuß von Äthylglykol als Lösungsmittel verwendet, dem 1% Hydrochinon zugesetzt war, so betrug die Ausbeute 27 g eines Produktes vom höchsten Chlorgehalt, das sofort der Analyse zugeführt wurde. Die höher siedenden Fraktionen des Ansatzes haben einen niedrigeren Cl-Gehalt, z. B. Sdp.₃ 73 bis 74°: 28,46% Cl, Sdp.₁₀ 160 bis 163°: 13,45% Cl. Beim Stehen an der Luft schieden sich aus dem TCV-Äther nach einigen Wochen Oxalsäurekristalle ab. Aus der verbleibenden Flüssigkeit ließ sich nach 3 Monaten eine Fraktion mit einem Chlorgehalt von 32,01% und einen Sdp. von 100 bis 110° isolieren. Der β -Chloräthyläther enthält 32,66% Cl und siedet bei 107°.



3. α, β, β -Trichlorvinyl-butylglykol-diäther III

6,9 g Natrium wurden in 120 cem Butylhalbäther des Glykols gelöst und mit 51 g Tetrachloräthylen 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Sodann wurde mit Ammonsulfatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und im Vak. destilliert. Ausbeute 6 bis 8 g eines schwach riechenden Öles vom Sdp.₁₃ 125 bis 127°. Ausscheidung von Oxalsäure erfolgte erst nach monatelangem Stehen an feuchter Luft.

$C_8H_{13}O_2Cl_3$. Ber. Cl 42,97. Gef. Cl 38,22.

4. Addition von HCl an II und Verseifung des Additionsproduktes

In 21,5 g TCV-Äthylglykoläther (II) wurde bei Raumtemp. 40 Stdn. lang HCl eingeleitet. Die Gewichtszunahme betrug 2,7 g. Bei der Vakuumdestillation wurden 9 g eines Öles vom Sdp.₈ 114 bis 115° erhalten.

$C_6H_{10}O_2Cl_4$. Ber. Cl 55,41. Gef. Cl 55,06.

10 g des HCl-Adduktes (IV und V) wurden 8 Stdn. mit 1 g Wasser oder 1 Std. mit 10 cem 90%iger Essigsäure unter Rückfluß gekocht. Bei der Destillation wurden 2,7 bis 3 g öliges Reaktionsprodukt vom Sdp.₈ 95 bis 96°, das überwiegend aus dem Dichloracetat des Äthylglykols VI besteht, isoliert.

$C_6H_{10}O_3Cl_2$. Ber. Cl 35,27. Gef. Cl 37,27.

Herrn Prof. Häusler, Vorstand des Institutes für Pharmakologie der Universität Graz, sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.