

Die Umsetzungsprodukte von Phenylestern mit Phosphorpentachlorid

III. Mitteilung über halogenierte Äther

Von

W. Klementschnitz und K. Gitschthaler

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Graz

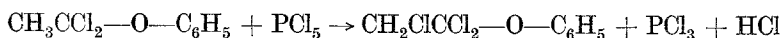
(Eingelangt am 22. Februar 1956)

Phenylacetat gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid neben Phenylphosphat ein Gemisch chlorierter Äther, aus welchem nach HCl-Abspaltung mittels Lauge der α,β,β -Trichlorvinyl-phenyläther als Hauptprodukt isoliert werden kann. Ähnliche Umwandlungen von Estern in chlorierte ungesättigte Äther treten auch bei analogen Umsetzungen mit Phenylpropionat, Phenyl-n-butyrat und Hydrochinon-diacetat auf.

A. Michael hat vor langer Zeit¹ die Reaktion des Phosphorpentachlorids mit Phenylacetat und anderen aromatischen Estern untersucht. Er konnte feststellen, daß hierbei Gemische halogener Äther entstehen, aus welchem sich durch Behandlung mit wäßrigem Alkali ungesättigte chlorierte Äther gewinnen lassen. Die Bildung von α,β,β -Trichlorvinyl-phenyläther wurde durch folgendes Formelschema gedeutet, wobei das Hauptprodukt VI aus dem nicht rein isolierbaren III entstehen sollte.



I

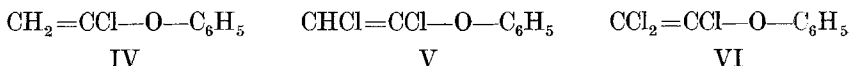


II



III

¹ A. Michael, Amer. Chem. J. 9, 205 (1887).

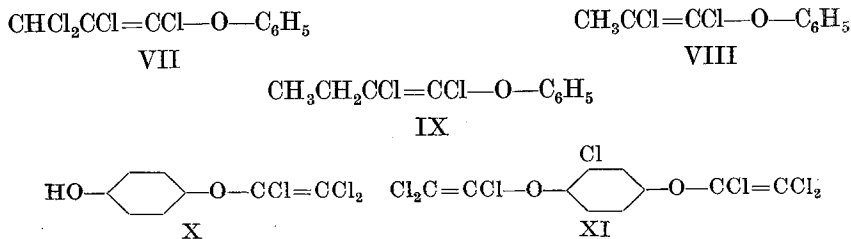


In der vorliegenden Arbeit wird der von *A. Michael* vermutete erste Reaktionsschritt, nämlich der Ersatz des Carbonylsauerstoffs, durch zwei Chloratome bewiesen. Wenn man das Reaktionsgemisch nicht auf 100°, sondern auf 80° erwärmt, so läßt sich nach der Alkalibehandlung bei der Aufarbeitung des verbleibenden Äthergemisches der α -Chlorvinyl-phenyläther IV gewinnen, der nur aus dem nichtisolierbaren Äther I entstanden sein kann. Die Reindarstellung des aus II entstehenden α,β -Dichlorvinyl-phenyläthers V, dessen hohe Zersetzlichkeit bekannt ist², gelang nicht, da es nicht möglich war, ihn mittels Vakuumdestillation vom Hauptprodukt, dem Trichlorvinyl-phenyläther VI zu trennen. Dieser Äther läßt sich jedoch aus dem Rohprodukt leicht kristallisiert gewinnen, wenn man die Nebenprodukte durch Kochen mit 95%iger Essigsäure zerstört.

Weiters wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur und des molaren Verhältnisses von Phosphorpentachlorid und Ester auf die Ausbeute untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, daß die besten Ausbeuten durch 5stünd. Erwärmen auf 120° bei Verwendung von 3 Mol Phosphorpentachlorid auf 1 Mol Phenylacetat erreicht werden konnten. Die Reinigung des auf diese Weise erhaltenen Produkts war schwierig, weil eine höher chlorierte Verbindung sich nicht durch wiederholte Umkristallisation entfernen ließ.

Bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit p-Chlorphenylacetat wurde ein konstant siedendes Öl erhalten, welches 1% Chlor mehr enthielt, als der Formel eines p-Chlorphenyl- α,α,β -trichlorvinyläthers entsprechen würde. Es gelang nicht, die höher chlorierte Verunreinigung durch Vakuumdestillation abzutrennen.

Die Umsetzung von Phenyl-propionat mit Phosphorpentachlorid ergab ein schön kristallisierendes Produkt, dem vermutlich die Struktur VII zukommt; der von *A. Michael* beschriebene Äther VIII konnte nicht gefunden werden. Bei Phenyl-n-butyrat führte die analoge Umsetzung zum α,β -Dichlor- α -butenyl-phenyläther IX.



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

Wenn man nach *A. Michael* Hydrochinon-diacetat 8 Stdn. mit Phosphorpentachlorid auf 100° erwärmt, so erhält man den von ihm beschriebenen α,β,β -Trichlorvinyl-halbäther des Hydrochinons X. Dieses Produkt konnte zunächst nicht analysenrein erhalten werden, da es weder durch Wasserdampfdestillation, noch durch Umkristallisation von einer höher chlorierten Verbindung zu befreien war. Durch Lösen in Lauge, Trennung vom Ungelösten und Fällen mit Säure konnte der reine Halbäther gewonnen werden. Wenn man jedoch ein Mol Hydrochinon-diacetat mit 6 Mol Phosphorpentachlorid rasch auf 120° erwärmt und 8 Stdn. bei dieser Temperatur hält, so unterbleibt die Abspaltung einer Acetylgruppe und man erhält unter gleichzeitiger Kernchlorierung als Hauptprodukt den Chlorhydrochinon-bis-(α,β,β -trichlorvinyl)-äther XI, der bei tiefer Temperatur als Nebenprodukt entsteht.

Wie schon von *A. Michael* beobachtet wurde, entsteht neben den Phenyläthern bei dem hier beschriebenen Reaktionstyp auch Phenylphosphat, das sich aus dem durch Verseifung anfallenden Phenol und dem entstehenden Phosphoroxychlorid bildet.

Die Chlorbestimmungen wurden nach der Methode von *M. Busch*³ ausgeführt. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch nach *Beckmann* in Benzol bestimmt.

Experimenteller Teil

1. α -Chlorvinyl-phenyläther IV neben

α,β,β -Trichlorvinyl-phenyläther VI

68 g Phenylacetat und 104 g PCl_5 (mol. Verhältnis 1 : 1) wurden im Ölbad 9 Stdn. unter Rückfluß auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt und zur Verseifung des überschüssigen Esters und zur HCl-Abspaltung aus dem Äthergemisch 3 Stdn. mit einer 20%igen Sodalösung gekocht. Das verbleibende Öl wurde mit Wasser gewaschen und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Ausbeute 10 bis 15 g. Der nichtflüchtige Rückstand (5 bis 10 g) bestand aus Phenylphosphat (Schmp. und Mischschmp. 48°).

Aus 30 g Äthergemisch konnten durch Vakuumdestillation 3,5 g α -Chlorvinyl-phenyläther vom Sdp.₁₂ 83° isoliert werden. Der Geruch des Äthers erinnert an Xylol.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$. Ber. Cl 22,94. Gef. Cl 22,68, 23,36.

Weiters konnten 15 g einer Fraktion vom Sdp.₁₂ 106 bis 108° gewonnen werden. Nach 2stünd. Kochen mit 30 ccm 95%iger Essigsäure wurden mit 200 ccm Wasser 14 g eines im Eiskasten erstarrenden Öls gefällt. Die Umkristallisation aus Alkohol ergab reinen α,β,β -Trichlorvinyl-phenyläther vom Schmp. 26°.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{OCl}_3$. Ber. Cl 47,59. Gef. Cl 47,52, 47,66.

Mol.-Gew. Ber. 223,49. Gef. 217,04.

³ *M. Busch*, Z. angew. Chem. **38**, 519 (1925).

2. α, β, β -Trichlorvinyl-phenyläther VI

68 g Phenylacetat wurden mit 312 g PCl_5 (1 : 3) 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Aufarbeitung wie bei 1. Die Ausbeute betrug 78 g (= 70% d. Th.) α, β, β -Trichlorvinyl-phenyläther vom Schmp. 25° . Der Chlorgehalt betrug 50,11% und sank nach 5maligem Umkristallisieren aus Alkohol auf 48,53%.

3. α, β, β -Trichlorvinyläther des *p*-Chlorphenols

31,5 g *p*-Chlorphenylacetat und 115,5 g PCl_5 (1 : 3) wurden 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Aufarbeitung wie bei 1. Aus 28 g Rohprodukt konnten 12,3 g vom Sdp.₁₀ 139 bis 140° gewonnen werden.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{OCl}_4$. Ber. Cl 54,98, Mol.-Gew. 257,94.

Gef. Cl 56,09, Mol.-Gew. 252,9.

4. $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -Tetrachlor-propenyl-phenyläther (?) VII

80 g Phenylpropionat wurden mit 232 g PCl_5 (1 : 3) 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Aufarbeitung wie bei 1. Die Wasserdampfdestillation ergab 20 bis 22 g öliges Rohprodukt, aus welchem sich durch Abkühlen auf -10° 7 bis 10 g kristallisierter Äther gewinnen ließen. Der Äther kristallisiert in Form langer Stäbchen aus Alkohol, Schmp. 44° .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{OCl}_4$. Ber. Cl 52,03. Gef. Cl 52,23, 52,32.

Mol.-Gew. Ber. 271,97. Gef. 276,64.

5. α, β -Dichlor- α -butenyl-phenyläther IX

40 g Phenyl-*n*-butyrat und 155 g PCl_5 (1 : 3) wurden im Ölbad 7 Stdn. auf 120° und weitere 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus 16,5 g Rohprodukt 4,3 g Äther vom Sdp.₁₀ 122 bis 123° gewonnen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OCl}_2$. Ber. Cl 32,66, Mol.-Gew. 217,10.

Gef. Cl 32,76, Mol.-Gew. 211,91.

6. Hydrochinon-mono- α, β, β -trichlorvinyläther X

30 g Hydrochinon-diacetat und 65 g PCl_5 (1 : 2) wurden nach gutem Durchmischen 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und ohne Laugenbehandlung sofort mit Wasserdampf destilliert. Es wurden 6 g asbestartige, faserige Kristalle erhalten, die zur weiteren Reinigung mit 200 ccm 1 n KOH digeriert wurden. Die Suspension wurde durch einen Sintertiegel filtriert, wobei der unlösliche Äther XI zurückbleibt. Das klare Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Wasserdampf destilliert. Der Hydrochinon-mono- α, β, β -trichlorvinyläther wurde aus heißem Wasser in Form biegsamer langer Nadeln vom Schmp. 66° erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$. Ber. Cl 44,21, Mol.-Gew. 239,45.

Gef. Cl 44,38, Mol.-Gew. 232,16.

7. Chlorhydrochinon-bis-(α, β, β -trichlorvinyl)-äther XI

30 g Hydrochinon-diacetat und 193 g PCl_5 (1 : 6) wurden rasch auf 120° erhitzt und 8 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Zersetzen

mit Wasser wurde mit Wasserdampf destilliert. Die Ausbeute betrug 14,2 g asbestartiger Kristalle, die ebenso wie der Monoäther einen pfingstrosenartigen Geruch aufwiesen. Aus Alkohol kristallisierte der Diäther in Form von Blättchen vom Schmp. 59°. Der Äther läßt sich weder durch 8stünd. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure noch durch 6stünd. Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid spalten. In beiden Fällen wurde das Ausgangsmaterial wieder gewonnen.

$C_{10}H_8O_2Cl_7$. Ber. Cl 61,54. Gef. Cl 61,78, 61,31.
Mol.-Gew. Ber. 403,33. Gef. 389,93.

Herrn Prof. *Häusler*, Vorstand des Institutes für Pharmakologie der Universität Graz, sind wir für sein förderndes Interesse und Herrn Dr. *Snatzke* (Hamburg) für die Literaturbeschaffung zu großem Dank verpflichtet.