

# Synthese einiger Allylglykoläther<sup>1</sup>

Von

**R. Riemschneider und H. J. Kötzsch**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem<sup>2</sup>

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. August 1959)

Es wird über die Darstellung einiger Mono- und Diallyläther von Äthylenglykolen sowie über eine einfache Darstellungsmethode des Diallyläthers berichtet.

Für stereochemische Untersuchungen<sup>3</sup> haben wir den Diallyläther und einige Mono- und Diallyläther von Äthylenglykolen synthetisiert. Zur Darstellung der Glykolmonoallyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 2—5) gingen wir von Glykolen (Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylenglykol) aus, deren Mono-Na-alkoholate mit Allylbromid umgesetzt wurden. Die Glykole dienten gleichzeitig als Lösungsmittel. *Palomaa*<sup>4</sup> verwendete zur Synthese des Äthylenglykol-monoallyläthers ebenfalls Allylbromid und zeigte, daß Allylchlorid und -jodid für diese Reaktionen weniger brauchbar sind, da bei ihrem Zusammentreffen mit der Na-Glykolat-Lösung hauptsächlich Halogenwasserstoff abgespalten wird und die gewünschte Ätherbildung nur in geringem Umfange eintritt. Diese Beobachtung konnten wir bestätigen, fanden aber, daß auch Allylbromid in geringerem Maße zu dieser unerwünschten Reaktion neigt; das gebildete Propin konnten wir nachweisen. Nach *Berlin* und Mitarbeitern<sup>5</sup> soll sich für die Herstellung von

<sup>1</sup> 4. Mitt. der Reihe „Über Konstitution und Eigenschaften von Äthern“. — 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 783 (1959); 2. Mitt., Mh. Chem. **90**, 510 (1959); 1. Mitt., Dtsch. Bundes Patentanm. R 19374 IVc/23c vom 3. 8. 1956.

<sup>2</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3</sup> R. Riemschneider und H. J. Kötzsch, Mh. Chem. **91** (1960), im Druck.

<sup>4</sup> M. H. Palomaa, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3877 (1909).

<sup>5</sup> A. A. Berlin, A. K. Dabagowa und E. F. Rodionowa, Samml. Ber. allgem. Chem. (russ.) **2**, 1560 (1953).

Mono-, Di- und Triäthylenglykol-monoallyläther nach der gleichen Methode auch Allylchlorid eignen.

Die Monoallyläther wurden durch Bromzahlbestimmung und Überführung in ihre Addukte mit Hexachlor-cyclopentadien<sup>3</sup> charakterisiert.

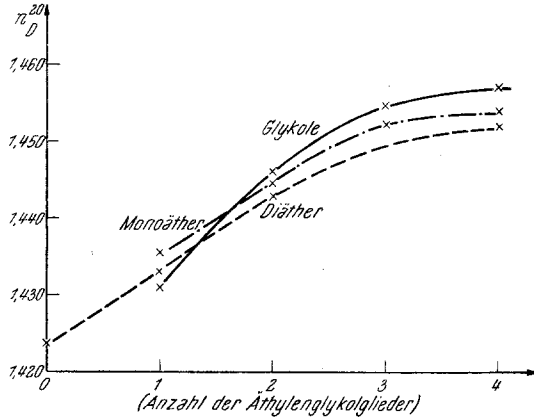


Abb. 1. Abhängigkeit der Brechungsindizes der Glykolallyläther sowie der Glykole von der Kettenlänge

Ihre Brechungsindizes zeigen mit zunehmendem Molekulargewicht ein flacheres Ansteigen als die Brechungsindizes der freien Äthylenglykole:

Tabelle 1. Die synthetisierten Allyläther

Lfd. Nr.	Allyläther	Summenformel	Ausbeute %*	Sdp. (° C/mm Hg)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	Diallyläther	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	94	94°/758	1,4240
2	Äthylenglykol-monoallyläther	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	100	159°/761	1,4358
3	Diäthylenglykol-monoallyläther	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	88	106°/10	1,4446
4	Triäthylenglykol-monoallyläther	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	60—74	92—93°/0,4	1,4524
5	Tetraäthylenglykol-monoallyläther	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	24	99—101°/0,2	1,4538
6	Äthylenglykol-diallyläther	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	89	104°/110	1,4329
7	Diäthylenglykol-diallyläther	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	67	99—101°/10	1,4431
8	Tetraäthylenglykol-diallyläther	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	6	138—139°/0,8	1,4520

\* Bez. auf Allylbromid bzw. 2,2'-Dichlor-diäthyläther.

Abb. 1. Umsetzungen mit Phenylisocyanat und Triphenylchlormethan in Pyridin<sup>6</sup> führten nicht zu kristallisierten Derivaten.

<sup>6</sup> M. K. Seikel und E. H. Huntress, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 593 (1941).

Aus den Glykol-monoallyläthern wurden die entsprechenden Glykol-diallyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 6—8) synthetisiert, indem in Ätherlösung mit K-Staub das K-Alkoholat hergestellt und dieses mit Allylbromid bzw. 2,2'-Dichlordiäthyläther<sup>7</sup> umgesetzt wurde. Wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit in Äther und ihrer Reaktionsfreudigkeit gegenüber den Halogenverbindungen erwies sich die Verwendung der K-Alkoholate als günstiger. Bei Versuchen mit Na-Staub fiel das sich bildende Na-Alkoholat aus der schnell gesättigten Ätherlösung aus, die Reaktion kam zum Stillstand, und es traten Ätherspaltungen ein. Geringe Mengen KJ begünstigen die Ätherbildung bei der Reaktion von Chlorverbindungen mit Alkoholaten und wurden bei den Umsetzungen von 2,2'-Dichlor-diäthyläther mit Erfolg verwendet.

Die Bromzahlbestimmungen der gewonnenen Glykol-diallyläther zeigten gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Auch die in erwarteter Form entstandenen Addukte aus 1 Mol Glykol-diallyläther mit je 2 Mol Hexachlor-cyclopentadien<sup>3</sup> bestätigen ihre Identität. Die Brechungsindices der Diallyläther steigen mit zunehmendem Molekulargewicht weniger an als die Brechungsindices der freien Äthylenglykole: Abb. 1.

Der Diallyläther (Tab. 1, lfd. Nr. 1) wurde nach einem anderen Verfahren, und zwar — in Anlehnung an die Bildung von Phenolallyläthern<sup>8</sup> — aus Allylalkohol und Allylbromid in Gegenwart von  $K_2CO_3$  in Acetonlösung hergestellt. Diese Methode versagte mit Äthylenglykolmonoallyläther als Hydroxylträger.

### Experimenteller Teil<sup>9</sup>

*Diallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 1): Zu 17,5 g  $K_2CO_3$  und einer Lösung von 14,5 g Allylalkohol in 100 ccm Aceton wurden unter Rühren in 30 Min. bei Rückfußtemp. 31 g Allylbromid zugetropft und das Gemisch 36 Stdn. lang unter Rühren am Sieden gehalten. Nach Abfiltrieren von festem KBr und Waschen mit wenig Äther wurde das Filtrat zweimal über eine 20 cm-*Widmer*-spirale destilliert: 22 g Diallyläther vom Sdp.  $94^\circ$ <sup>10</sup>.

$C_6H_{10}O$  (98,14). Bromzahl: Ber. 325,5. Gef. 324,8.

### Monoallyläther von Glykolen

*Äthylenglykolmonoallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 2): 270 g Äthylenglykol (Sdp.<sub>10</sub>  $92^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4312$ ) wurden in einem 500 ccm-Kolben mit 40 ccm absol. Toluol überschichtet. Im Verlaufe von 6 Stdn. wurden 16 g Na in vier Portionen in den Kolben gegeben. Dann wurden weitere 7 g Na auf einmal

<sup>7</sup> L. H. Cretcher und W. H. Pittenger, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 164 (1925).

<sup>8</sup> Ch. D. Hurd und C. N. Webb, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 941 (1937).

<sup>9</sup> Vgl. auch 2. und 3. Mitt. dieser Reihe, l. c. Fußnote 1.

<sup>10</sup> Sdp.  $94,3^\circ$  nach H. Biltz und A. Beck, J. prakt. Chem. [2] **118**, 221 (1928). Sdp.  $94^\circ$  nach G. M. D. Bennett und W. G. Philip, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 1930.

zugesetzt, der Kolben langsam bis zum Schmelzen des Na erwärmt und öfters umgeschüttelt, bis sich alles Na gelöst hatte (nach ca. 2 Stdn.). Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das überstehende Toluol abgessen und der Kolbeninhalt zweimal mit absol. Äther gewaschen. Anschließend wurden bei 71—72° Innentemperatur in 3 Stdn. 122 g Allylbromid hinzugegossen, nach dem Verschwinden der Allylbromid-schicht noch 1 Stde. bei 110° gehalten und dann im Wasserstrahlpumpenvak. langsam abdestilliert. Reinigung durch zweimalige Destillation über einer 20 cm-Widmerspirale: 101,5 g Äthylenglykol-monoallyläther vom Sdp. 159°<sup>11, 12</sup>, Ausb. praktisch quantitativ.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (102,13). Bromzahl: Ber. 156,3. Gef. 156,9.

*Diäthylenglykol-monoallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 3): 250 g Diäthylenglykol (Sdp.<sub>10</sub> 147°,  $n_D^{20} = 1,4460$ ) wurden mit 60 ccm absol. Toluol überschichtet. Im Verlaufe von 6 Stdn. wurden 9 g Na in kleinen Portionen in den Kolben gegeben. Dann wurden weitere 2,5 g Na zugesetzt und wie oben weitergearbeitet. Innerhalb 2 Stdn. wurden bei 72° 62 g Allylbromid zugetropft und dann 2 Stdn. bei 110° gehalten. Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben: 65 g (88%) Monoäther vom Sdp.<sub>10</sub> 106°<sup>13</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (146,18). Ber. C 57,5, H 9,7. Gef. C 57,5, H 9,8.

Bromzahl: Ber. 109,1. Gef. 109,5.

*Triäthylenglykol-monoallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 4): 210 g Triäthylenglykol (Sdp.<sub>0,2</sub> 118°,  $n_D^{20} = 1,4548$ ) wurden mit 7,7 g Na vereinigt und 7 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Auf dem Ölbad bei 80° ging bei weiterem 2stdg. Rühren alles Na in Lösung. Bei 71—72° wurden dann in 2 Stdn. 41 g Allylbromid zugetropft, wobei schwache Gasentwicklung zu beobachten war. (Das entstandene Propin wurde in einem Parallelversuch mit Hilfe eines schwachen N<sub>2</sub>-Stromes in eine mit einer Br<sub>2</sub>-Lösung in CCl<sub>4</sub> gefüllte Vorlage übergeführt und als 1,1,2,2-Tetrabrompropan vom Sdp.<sub>18</sub> 116—117° und  $n_D^{20} = 1,6166$ <sup>14</sup> identifiziert). Nach Verschwinden der schwach siedenden Allylbromidschicht wurde noch 3 Stdn. auf 120° erwärmt und wie oben aufgearbeitet: 33 g (63%) Monoäther vom Sdp.<sub>0,4</sub> 92—93°<sup>15</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (190,23). Ber. C 56,7, H 9,5. Gef. C 56,9, H 9,1.

Bromzahl: Ber. 84,0. Gef. 83,7.

*Tetraäthylenglykol-monoallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 5): 200 g Tetraäthylenglykol (Sdp.<sub>0,2</sub> 132°,  $n_D^{20} = 1,4568$ ) und 6 g Na wurden 7 Stdn. gerührt, dann auf 80° erwärmt, wobei sich unter weiterem Rühren innerhalb 2 Stdn. alles Na löste. Bei 71—72° wurden in 2 Stdn. 32 g Allylbromid zugetropft. Diese Temp. wurde 1 Stde. gehalten, dann langsam auf 120° gesteigert und weitere 2 Stdn. gehalten. Nach Aufarbeitung wie oben wurden 14 g Tetraäthylenglykol-monoallyläther vom Sdp.<sub>0,2</sub> 99—101° erhalten (daneben 19 g Diäthylenglykol-monoallyläther).

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (234,29). Ber. C 56,3, H 9,5. Gef. C 56,7, H 9,5.

Bromzahl: Ber. 68,2. Gef. 68,4.

<sup>11</sup> Sdp.<sub>735,4</sub> 158,8—159° nach *Palomaa*, l. c. Fußnote 4.

<sup>12</sup> Sdp. 159°,  $n_D^{20}$  1,4355 nach *Berlin*, l. c. Fußnote 5.

<sup>13</sup> Sdp.<sub>2</sub> 98—101°,  $n_D^{20}$  1,4440 nach *Berlin*, l. c. Fußnote 5.

<sup>14</sup> Sdp.<sub>17,5-20</sub> 121—123°,  $n_D^{20}$  1,6142 nach *N. J. Demjanow* und *M. Dojarenko*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2207 (1923).

<sup>15</sup> Sdp.<sub>2</sub> 115—118°,  $n_D^{20}$  1,4530 nach *Berlin*, l. c. Fußnote 5.

## Diallyläther von Glykolen

*Äthylenglykol-diallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 6): Zu einer Suspension von 19,5 g K-Staub in 200 ccm absol. Äther wurde im Verlauf von 4 Stdn. unter Rühren bei 0° eine Lösung von 56 g Äthylenglykol-monoallyläther in 60 ccm absol. Äther zugetropft. Zu der klaren Lösung wurden innerhalb 30 Min. 61 g Allylbromid gegeben, wobei sich unter sofortigem Aufsieden des Äthers KBr abschied. Nach weiterem 2stdg. Kochen unter Rühren und Stehenlassen über Nacht wurde vom ausgeschiedenen KBr abgesaugt, mit wenig Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. Zweimalige Destillation über eine 20 cm-*Widmerspirale* ergab 63 g reinen Diäther vom Sdp.<sub>110</sub> 104°.

$C_8H_{14}O_2$  (142,19). Ber. C 67,6, H 9,9. Gef. C 67,6, H 10,0.

Bromzahl: Ber. 224,7. Gef. 224,1.

*Diäthylenglykol-diallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 7): Zu 16,4 g K-Staub in 150 ccm absol. Äther wurde innerhalb 3 Stdn. unter Rühren eine Lösung von 25,5 g Allylkohol in 80 ccm absol. Äther zugetropft. Es trat sofort lebhaftes  $H_2$ -Entwicklung ein und der Äther begann heftig zu sieden. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 Stde. lang bei Raumtemp. weitergerührt, bis sich alles K gelöst hatte. In die schwachgelbe klare Lösung wurden zwei Kristalle KJ gegeben, bei Raumtemp. innerhalb 30 Min. eine Lösung von 28,6 g 2,2'-Dichlor-diäthyläther in 30 ccm absol. Äther unter Rühren eingetropt und das Gemisch 1 Stde. lang auf dem Wasserbad gekocht. Starke KCl-Ausscheidung trat jedoch erst nach Erwärmung auf 60° und Abdestillieren des Äthers ein. Nach 2stdg. Rühren bei 60° wurde mit 130 ccm Wasser versetzt und viermal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und der Äther abgedampft. Zweimalige Destillation über eine 20 cm-*Widmerspirale* ergab 25 g reinen Diäther vom Sdp.<sub>10</sub> 99—101°.

$C_{10}H_{18}O_3$  (186,24). Ber. C 64,5, H 9,7. Gef. C 64,2, H 9,6.

Bromzahl: Ber. 171,6. Gef. 171,0.

*Tetraäthylenglykol-diallyläther* (Tab. 1, lfd. Nr. 8): 8 g K-Staub wurden in 150 ccm absol. Äther suspendiert. Anschließend wurde bei 0° innerhalb 2 Stdn. unter Rühren eine Lösung von 23 g Äthylenglykol-monoallyläther in 30 ccm absol. Äther zugetropft. Nach völliger Auflösung des K wurden der klaren Lösung zwei Kristalle KJ zugesetzt und unter Rückfluß auf dem Wasserbad unter Rühren eine Lösung von 28 g 2,2'-Dichlor-diäthyläther in 30 ccm absol. Äther innerhalb 30 Min. eingetropt, der Äther abdestilliert und die Temperatur auf 60° gesteigert, wobei sich langsam KCl abschied. Nach weiteren 2 Stdn. wurde mit 150 ccm Wasser versetzt und fünfmal mit Ätherportionen zu je 50 ccm ausgeäthert. Die Ätherphase wurde mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und der Äther abgedampft. Bei der fraktionierten Destillation in einer Apparatur mit *Vigreux*-kolonne und Kapillarbrücke wurden 26 g Vorläufe (Sdp.<sub>12</sub> 56—112°) und 3 g reiner Tetraäthylenglykol-diallyläther vom Sdp.<sub>0,8</sub> 138—139° neben geringen Mengen von Fraktionen mit ähnlichen Siedepunkten und Brechungsindices erhalten.

$C_{14}H_{26}O_5$  (274,35). Ber. C 61,2, H 9,4. Gef. C 60,9, H 8,9.

Bromzahl: Ber. 116,4. Gef. 115,8.

Den Chemischen Werken Hüls A. G. sei an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von Glykolen bestens gedankt.