

Zum Verhalten von Halogenmethyl- und Tosyloxymethyl-Gruppen an quartären C-Atomen in nucleophilen Medien

Pentaerythritderivate, 6. Mitt.^{1, 2}

Von

R. Riemschneider, O. Göhring, P. Groß, A. Rook, K. Brendel
und C. Faria

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin*

(Eingegangen am 7. Oktober 1963)**

Es wird über nucleophile Substitutionen, Ringschlüsse und Fragmentierungen an Pentaerythrit-halogen- bzw. Pentaerythrit-tosylverbindungen unter dem Einfluß nucleophiler Agenzien (Alkoxyolat, Alkalihalogenid, Phenolat) berichtet: Formelschema 1.

Im Rahmen unserer Versuche zur Darstellung von Pentaerythrit-äthern¹ gingen wir sowohl von Alkoholaten als auch von Tetrahalogen- oder Tetratosyl-Verbindungen des Pentaerythrits aus. Im ersten Fall entstanden aus Pentaerythrit-alkoholaten und Alkylhalogeniden, -sulfaten oder -tosylaten — unter Umständen nach mehrmaligem Alkylieren — stets die erwarteten Tetraäther³. Im zweiten Fall, d. h. bei der Reaktion von Pentaerythrit-tetrahalogenid*** bzw. -tetratosylat (I a, b, c) mit Alkoholat oder Phenolat, war die Ätherbildung nur eine der verschiedenen Möglichkeiten (Formelschema 1). Wir beobachteten einen

* Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin 19, Bolivarallee 8.

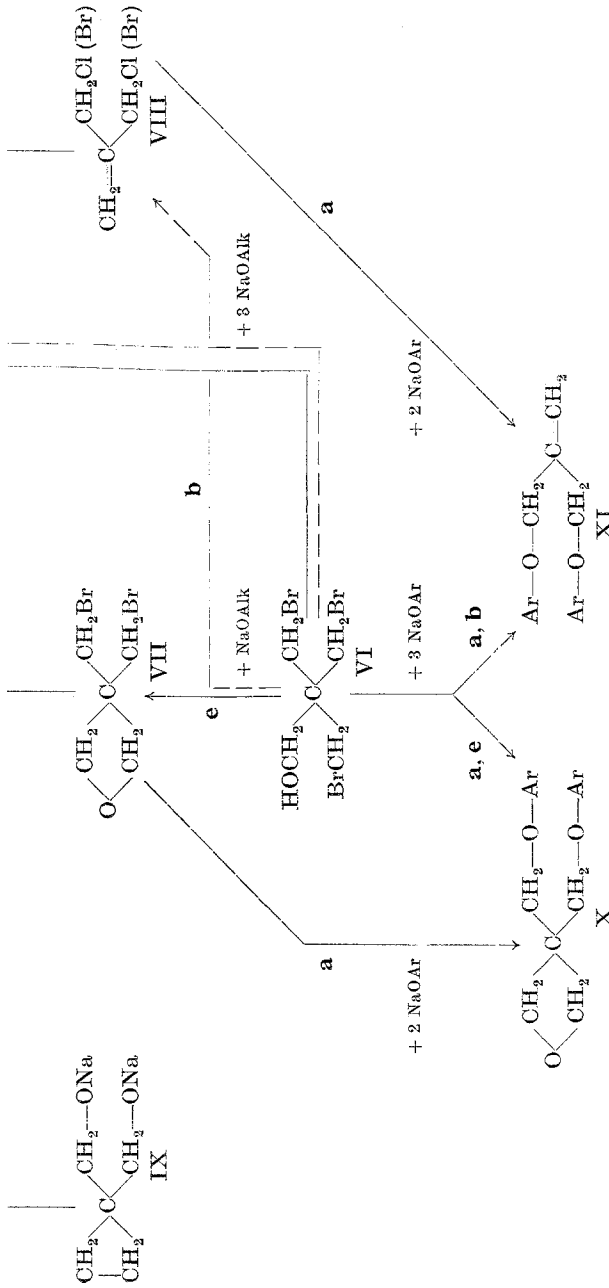
** Auf Wunsch des Verfassers erscheint die Abhandlung erst im vorliegenden Heft.

*** Die Namen der Halogenide sind nicht korrekt, werden aber der Kürze halber beibehalten (vgl. *Beilsteins Hdb.*, II. Erg.-Wk.).

¹ 1. Mitt.: R. Riemschneider, A. Heymons und K. Hoffmann, 1955/56, unveröffentlichte Versuche; 2. Mitt.: R. Riemschneider, US. Patent 2973388 vom 31. 7. 1957; 3. Mitt.: Mh. Chem. **93**, 911 (1962); 4. Mitt.: R. Riemschneider und K. Hoffmann (im Druck). Vgl. auch P. Groß, Diss. Berlin.

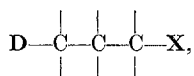
² Gleichzeitig 10. Mitt. über „Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern“. — 9. Mitt.: Mh. Chem. **93**, 933 (1962).

³ 3. Mitt., I. c.¹.

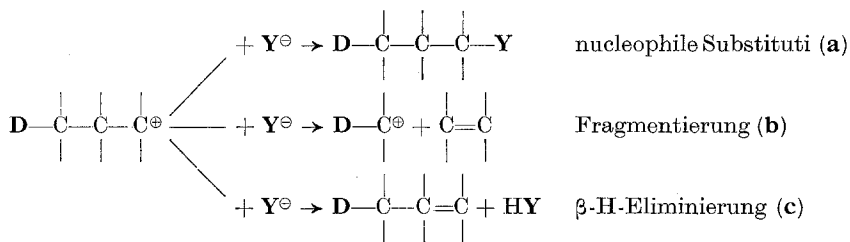


sowohl von der Art des am Pentaerythritrest haftenden Substituenten (Br, J, OTos) als auch vom nucleophilen Reaktionspartner (OAlk, OAr) abhängigen Reaktionsverlauf.

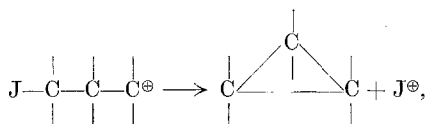
*Grob*⁴ hat ein Schema für Reaktionen von Körpern folgender Konstitution aufgestellt



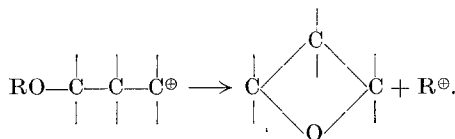
wobei **D** (OH, OR, J) eine elektronenliefernde (Donator) und **X** (Hal bzw. OTos) eine als Anion abspaltbare Gruppierung darstellt. Unter dem Einfluß eines nucleophilen Reaktionspartners (Y^\ominus) entsteht zunächst ein Kation, das sich dann in dreifacher Weise stabilisieren kann:



Für **D** = J kommt die Möglichkeit einer Dreiringbildung (**d**):



für **D** = OH oder OR die Bildung eines Oxacyclobutan-Derivates (**e**) hinzu:

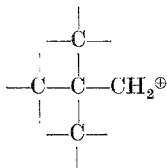


Die Reaktionen der Pentaerythritderivate vom Typ I lassen sich zwanglos in dieses System einordnen, wenn man die Erhöhung der Zahl der Reaktionszentren berücksichtigt (Formelschema 1); Reaktionstyp **c** ist nicht möglich, da das zentrale C-Atom voll substituiert ist. Bei unseren Versuchen, die in unserem Institut von *O. Göhring* und *K. Scholl* fortgesetzt werden, beobachteten wir ausgehend von I-Vertretern die Entstehung aller anderen Körper (II—V, X, XI). Ein Beispiel für die Reaktionstypen **a** und **e** bzw. **b** fanden wir in dem Versuch von *Searles*

⁴ C. A. Grob und W. Baumann, Helv. chim. acta **38**, 594 (1955); Experientia [Basel] **13**, 126 (1957).

und *Gortakowski*⁵, aus 3-Brom-2,2-dimethyl-propanol-(1) mit Alkali das 3,3-Dimethyl-oxacyclobutan zu gewinnen; die genannten Autoren erhielten neben dem Propylenoxyd große Mengen Isobutylen. Ganz ähnlich entsteht nach eigenen Versuchen aus Pentaerythrit-tribromid (VI) mit Alkali neben dem entsprechenden Oxacyclobutan⁶ das 1,1-Bis-(brommethyl)-äthylen (VIII).

Die Reaktionen beginnen in jedem Falle mit der Bildung einer kationischen Methylengruppe am quartären C-Atom¹:



Findet in diesem Übergangszustand ein Zusammenstoß mit einem Anion statt, so erhält man eine normale nucleophile Substitution; je mehr Anionen vorhanden sind, d. h. je stärker dissoziiert der Reaktionspartner ist, desto kürzere Zeit wird dieser Übergangszustand bestehen müssen. Liegt dieser aber über einen längeren Zeitraum vor, so können die angeführten Umlagerungen oder Eliminierungen eintreten, und zwar wird die dazu benötigte Zeit um so geringer, je empfindlicher und gespannter das Gerüst des Moleküls ist, das sich im Übergangszustand befindet. Man kann nun annehmen, daß das stark basische und demzufolge wenig dissoziierte Natriumalkoholat dem Kation mehr Möglichkeiten zur Umlagerung bietet als das stärker dissoziierte Phenolat. Die in Dimethylformamid vollständig dissoziierten Salze NaBr und NaJ sollten eine sehr glatte nucleophile Substitution am Pentaerythritgerüst erlauben. In der Tat erhält man aus Pentaerythrittetra-*tosylat*, -*tetra-jodid*** oder *tetra-bromid*⁷ mit *Phenolat* in gleicher Weise den *Tetra-phenyläther* (z. B. II), aus Pentaerythrittetratosylat (I c) oder -*tetra-bromid* (I b)⁷ mit NaJ das *Tetrajodid* I a und aus I c mit NaBr das *Tetrabromid* I b. Während man also mit Salzen und Phenolaten als Reaktionspartnern durchaus gleichartige Substitutionsreaktionen (a) erhält, liefern Pentaerythrittetratosylat, -*tetrajodid* und -*tetrabromid* im *Alkoxylatmilieu* verschiedene Folgeprodukte (Reaktionstypen a, b, d, e). Mit Pentaerythrittetrabromid erhält man auch eine (meist unvollständige) *Verätherung*. Es wäre durchaus denkbar, daß dieser Umstand mit der geringeren sterischen Abschirmung der positiven Reaktionsstelle des Zwischenzustandes durch die im Verhältnis zu den Jod- und Tosyloxy-

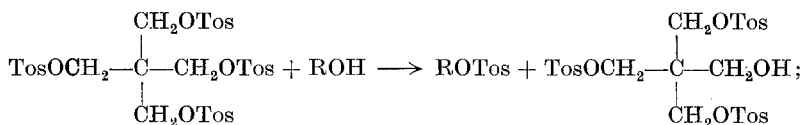
⁵ S. Searles und M. J. Gortakowski, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3030 (1953).

⁶ M. Beyaert und F. Govaert, Proc. Koninkl. Med. Akad. Wetenschap. **42**, 778 (1939).

⁷ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 476 (1943).

liganden kleineren Bromatome zurückzuführen ist. Hier würde dann also nicht die Ionenkonzentration des Reaktionspartners, sondern ein sterischer Effekt die Lebensdauer der kationischen Methylengruppe verkürzen und dadurch die Chancen für eine Umlagerung verringern. Daneben findet man aber auch bei dieser Reaktion beträchtliche Zersetzungserscheinungen, und die Ausbeute der bromhaltigen, teilweise verätherten Produkte mit erhalten gebliebenem Pentaerythritgerüst ist gering.

Im *Alkoxylatmilieu* liefert das Pentaerythrittetrajodid (I a) *Cyclopropanderivate* (z. B. III), während aus dem *Tetratosylat* (I c) hauptsächlich *3,3-Bis-(alkoxy)-oxacyclobutan* (IV) entsteht. Die Dreiringbildung wird durch die Ablösung von X^{\oplus} aus dem Zwischenzustand ermöglicht. Diese Abspaltung ist im Falle des Jodids am wahrscheinlichsten, zumal Pentaerythrittetrajodid schon beim Schmelzen Jod abgibt, während Tetrabromid und -tosylat unzersetzt schmelzen. Auch ist wohl ein Ion J^{\oplus} , aber nicht $CH_3-C_6H_4-SO_3^{\oplus}$ vorstellbar. Dagegen ist eine Umesterung des Toluolsulfonsäureesters denkbar:



Der entstehende Tritosylpentaerythrit würde dann ebenso wie Pentaerythrittribromhydrin zum Oxacyclobutanderivat reagieren. Daneben finden sich beim Tosylat der aus der Fragmentierung gemäß **b** resultierende Körper V sowie auch IV bzw. seine nicht restlos verätherten Vorstufen.

Verbindungen vom Typ II bis V, X und XI wurden von uns auf anderen Wegen zum Vergleich hergestellt:

Die Umsetzung der Dinatriumverbindung des 1,1-Bis-(oxymethyl)-cyclopropans (IX) mit Butylbromid in flüss. NH_3 führte in guter Ausbeute zum *1,1-Bis-(butyloxymethyl)-cyclopropan* (III)⁸. — *3,3-Bis-(butyloxymethyl)-oxacyclobutan* (IV) synthetisierten wir auf zwei Wegen, und zwar durch Einwirkung von Butylat auf Pentaerythrittribromid (VI) bzw. auf *3,3-Bis-(brommethyl)-oxacyclobutan* (VII), das aus dem Tribromid zugänglich ist. Auf dem zuerst genannten Wege erhält man IV in geringer Ausbeute neben einem stark Brom absorbierenden Vorlauf, während IV im zweiten Fall in guter Ausbeute entsteht. Diese Versuche beweisen auch, daß IV nicht in V übergehen kann (aus dem einmal geschlossenen Propylenoxydring wird kein Formaldehyd mehr abgespalten). Der geringe Vorlauf absorbiert in diesem Falle kein Brom. Die Vorläufe ent-

⁸ Über 1,1-Bis-(acetoxymethyl)-cyclopropan vgl. *N. Zelinsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 165 (1913).

hielten stets noch Halogen, wahrscheinlich in Form von teilweise verätherten Zwischenprodukten der Reaktion. Das auf dem ersten Reaktionsweg als Nebenprodukt erwartete 1,1-Bis-(butyloxymethyl)-äthylen (V) konnte deshalb und auch wegen des geringen Siedepunktunterschiedes durch Destillation nicht ganz rein dargestellt werden. Vgl. auch 1. und 5. Mitteilung dieser Reihe.

1,1-Bis-(butyloxymethyl)-äthylen (V) synthetisierten wir aus Natriumbutylat und 1,1-Bis-(chlormethyl)-äthylen (VIII) nach der Methode von Mooradian und Cloke⁹. Während die Chlorverbindung VIII — in Übereinstimmung mit Mooradian und Cloke⁹ — kein Brom absorbiert, reagiert der von uns dargestellte Äther V energisch mit Brom.

Die Umsetzung von Pentaerythrittribromhydrin (VI) bzw. 3,3-Bis-(brommethyl)-oxacyclobutan (VII) mit Phenolat an Stelle von Alkoholat verlief folgendermaßen: Aus VI resultiert nur wenig, stark verunreinigter Phenyläther, während VII gute Ausbeuten an X ergibt. Man findet also keine unterschiedliche Reaktion gegenüber Phenolat und Alkoholat. Im zuletzt genannten Fall konnte sogar der in Nebenreaktionen gebildete Äther isoliert werden, den wir als 1,1-Bis-(p-chlorphenoxy-methyl)-äthylen (XI) identifiziert haben.

Die Mitteilung dieser Ergebnisse scheint auch deswegen von Interesse zu sein, weil z. B. Campbell¹⁰, der nucleophile Substitutionen am 3,3-Bis-(chlormethyl)-oxacyclobutan ausgeführt hat, neben der direkten Substitution auch einen Substitutionsmechanismus erwägt, der eine intermediäre Öffnung des Propylenoxydringes enthält¹.

Pentaerythrittetratosylat (I c) wurde durch Umsetzung von Pentaerythrit in Pyridin mit p-Tosylchlorid in ausgezeichneter Ausbeute erhalten, wenn unterhalb — 5° gearbeitet wurde. Bei höherer Temperatur sinkt die Ausbeute durch Bildung eines quartären Pyridiniumtosylats. Das Tetrajodid I a kann durch nucleophile Umsetzung des Tetratosylats I c mit NaJ in Dimethylformamid mit guter Ausbeute und in hoher Reinheit dargestellt werden. In ähnlicher Weise wurde bereits früher das Tetrabromid I b aus Pentaerythrittetrabenzolsulfonat und NaBr in Diglykol dargestellt⁷.

Die nucleophile Umsetzung von Pentaerythrittetratosylat (I c) und -tetrajodid (I a) mit p-Chlorphenolat in Glykol führt, wie bereits erwähnt, zur Bildung des Pentaerythrittetra-p-chlorphenyläthers (II). Wir haben der Vollständigkeit halber auch Pentaerythritdimethylätherditosylat mit Phenolat und Alkoholat umgesetzt. Auch hier ergibt Phenolat normale Substitution, während Alkoholat zum Abbau des Moleküls führt.

⁹ M. Mooradian und J. B. Cloke, J. Amer. chem. Soc. 67, 942 (1945).

¹⁰ T. W. Campbell, J. org. Chem. 22, 1029 (1957).

Die Produkte der Umsetzung von Pentaerythrit-tetratosylat (I c) und -tetraiodid (I a) mit Natriumbutylat sind nicht nur vom Pentaerythrit-tetrabutyläther, sondern auch unter sich verschieden, wie sich schon bei der Aufarbeitung zeigt. Das Produkt aus dem Tetratosylat ist wasserlöslich, so daß man nach beendeter Reaktion beim Versetzen mit Wasser eine klare Lösung erhält. Das Produkt aus dem Tetraiodid und Butylat ist in Wasser unlöslich und scheidet sich bei der Aufarbeitung als Öl ab. Der Siedepunkt des dabei erhaltenen Produktes liegt wesentlich tiefer als der von authentischem Pentaerythrit-tetrabutyläther (XII). Wie sich aus dem Vergleich von Siedepunkten, Brechungsindices und IR-Spektren ergibt, ist die Substanz, die aus I c mit Butylat entsteht, identisch mit dem oben beschriebenen 3,3-Bis-(butyloxymethyl)-oxacyclobutan (IV), während der aus dem Jodid I c resultierende Körper mit dem 1,1-Bis-(butyloxymethyl)-cyclopropan (III) übereinstimmt.

Im folgenden werden die IR-Spektren einiger ausgewählter Pentaerythritäther sowie die der Nebenprodukte III, IV und V angegeben. Die Spektren zeigen die der Struktur der Verbindungen entsprechenden Banden (Wellenzahlen in cm^{-1}):

*Pentaerythrit-tetraäthyläther*³

880 (w); 1110 (ss)^a; 1370 (w)^b; 1385 (m)^b; 1485 (w)^c; 1470 (w)^c; 1445^c; 2900 (s)^d; 3000 (s)^d;

*Pentaerythrit-tetrapropyläther*³

960 (m); 1110 (ss)^a; 1375 (m)^b; 1465 (s)^c; 2900 (ss)^d;

Pentaerythrit-tetrabutyläther (XII)

840 (w); 960 (m); 1110 (ss)^a; 1375 (s)^b; 1465 (s)^c; 2900 (ss)^d;

1,1-Bis-(butyloxymethyl)-cyclopropan (III)

938; 1020^f; 1110 (s)^a; 1380 (s)^b; 1465 (s)^c; 2860 (ss)^d; 2970 (ss)^d; 3090^g;

3,3-Bis-(butyloxymethyl)-oxacyclobutan (IV)

840 (w); 933; 980^e; 1110 (s)^a; 1375 (s)^b; 1470 (s)^c; 2870 (ss)^d; 2960 (ss)^d;

1,1-Bis-(butyloxymethyl)-äthylen (V)

835 (w); 910 (s)^h; 1110 (s)^a; 1380 (s)^b; 1460 (s)^c; 1655 (m)ⁱ; 2930 (ss)^d; 3080 (w)^l.

Zuordnung¹¹: ^a aliphatischer Äther, ^b, ^c CH-Deformation von $-\text{CH}_2$ - bzw. CH_3 -Gruppen, ^d aliphatische CH-Valenzschwingung, ^e Trimethylenoxyd, ^f Cyclopropan, ^g CH-Valenz im Cyclopropan, ^h CH_2 -Wagging der Gruppierung $\text{CH}_2=\text{CR}_2$, ⁱ $-\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung, ^l CH-Valenzschwingung an Doppelbindungen.

¹¹ L. J. Bellamy, „Ultrarotspektren und chemische Konstitution“, Darmstadt, 1955.

Experimenteller Teil¹*Pentaerythrit-tetrajodid (I a)*

70 g Pentaerythrit-tetratosylat (I c) werden mit 70 g trockenem NaJ in 150 ml reinem Dimethylformamid (DMF) 5 Stdn. erwärmt (Ölbad 130 bis 140°). Nach Erkalten fügt man 250 ml Wasser hinzu, zerdrückt den festen Kuchen, saugt ab und wäscht mit Wasser, Methanol und Äther: 42 g I a (80% d. Th.) vom Schmp. 243° (Jodabspaltung). In der Literatur⁷ ist für I a, das aus Pentaerythrit-tetrabromid (I b) und NaJ in Methyläthylketon gewonnen wurde, der Schmp. 233° angegeben.

Pentaerythrit-tetratosylat (I c)

40 g Pentaerythrit werden fein pulverisiert, mit 400 ml absol. Pyridin übergossen und unter Rühren in einem Kältebad portionsweise mit 240 g fein gepulvertem p-Tosylchlorid (vorher aus Petroläther umkristallisiert) umgesetzt. Die Innentemp. der Reaktionsmischung soll stets unter — 5° bleiben. Nach Eintragen des Tosylchlorids rührt man noch 2 Stdn. im Kältebad und bewahrt 2½ Tage unter gelegentlichem Schütteln bei 0 bis + 5° auf. Dann fügt man 750 g Eis hinzu und saugt ab, nachdem alles Eis geschmolzen ist. Man wäscht mit Wasser und 3mal mit wenig eiskaltem Methanol, anschließend wieder mit Wasser und trocknet 24 Stdn. bei 40° im Vak. über konz. H₂SO₄: 216 g (95% d. Th.) I c vom Schmp. 157°.

C₃₃H₃₆O₁₂S₄ (752,9). Ber. S 17,0. Gef. S 16,8.

Pentaerythrit-tetra-(p-chlorphenyl)-äther (II)

Zu einer Lösung von 2,3 g Na in 60 ml Glykol werden 12,9 g (0,1 Mol) p-Chlorphenol und anschließend 18,8 g (0,025 Mol) Pentaerythrit-tetratosylat (I c) bzw. 14,3 g Pentaerythrit-tetrajodid (I a) hinzugefügt und unter Rückfluß bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Dann wird die Mischung mit 40 ml Wasser versetzt. Man gießt heiß vom abgeschiedenen Öl ab, kocht 2mal mit Methanol aus, das man ebenfalls heiß dekantiert. Beim anschließenden Auskochen mit wenig Äthanol gehen braune Schmierer in Lösung. Man läßt nur so weit erkalten, daß sich diese nicht wieder abscheiden, saugt ab, wäscht mit Äthanol und kristallisiert aus wenig Benzol um: 5,6 g II (39% d. Th.) vom Schmp. 142°.

Bei Verwendung von I a beträgt die Ausb. 21% II (Schmp. 142°). Der Mischschmelzpunkt der aus I c und I a gewonnenen Produkte zeigte keine Depression. Nach *Backer* und *Dijken*¹² schmilzt II, hergestellt aus I b in Äthanol, bei 141—142°.

1,1-Bis-(butyloxymethyl)-cyclopropan (III)

a) In 1,1 l flüss. NH₃ werden unter Rühren in Portionen von 0,5 g insgesamt 4,5 g Na eingetragen. Nach jeder Zugabe von Na setzt man 1,13 g 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclopropan vom Sdp.₁₅ = 126°⁸ hinzu und rührt eine Stde., wobei das Reaktionsgefäß durch ein mit Ätzkali gefülltes Rohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist. Nach der letzten Zugabe rührt man noch 3 Stdn., fügt 30 g (0,22 Mol) Butylbromid hinzu, läßt über Nacht bei aufgesetztem Trockenrohr NH₃ verdunsten und erhitzt anschließend das Gefäß unter Feuchtigkeitsausschluß 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Man ver-

¹² H. J. Backer und G. Dijken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55, 22 (1936).

setzt dann mit Wasser und Petroläther, wäscht die Petrolätherschicht mehrmals mit Wasser, Diglykol und wieder mit Wasser, trocknet über frisch geblühtem CaCl_2 und fraktioniert: 11 g (51% d. Th.) III vom Sdp.₁₂ 105°; $n_D^{20} = 1,4320$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (214,3). Ber. C 72,8, H 12,2. Gef. C 73,2, H 12,0.

b) Aus Pentaerythrit-tetrajodid (I a) und Butylat: 9,2 g Na werden in 220 ml absol. *n*-Butanol gelöst und mit 57,6 g (0,1 Mol) I a 90 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei man gelegentlich umschüttelt. Dann wird das Butanol im Vak. zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Lösung und das gebildete Öl extrahiert man 3mal mit je 100 ml Petroläther; die vereinigten Petrolätherextrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet und durch ein dichtes Filter gegeben. Nach Abdestillieren des Petroläthers wird im Vak. fraktioniert: 4 g III, Sdp.₁ 82 bis 83°; $n_D^{20} = 1,4317$.

3,3-Bis (IV)-(butyloxymethyl)-oxacyclobutan

a) 1,4 g Na werden in 30 ml absol. *n*-Butanol gelöst und mit 7 g 3,3-Bis-(brommethyl)-oxacyclobutan vom Schmp. 25°⁶ umgesetzt. Nach 5stdg. Kochen am Rückfluß destilliert man Butanol ab, versetzt mit Wasser, nimmt das Öl mit Petroläther auf, wäscht mit Wasser, Diglykol und wieder mit Wasser, trocknet mit CaCl_2 und fraktioniert nach Abdestillieren des Lösungsmittels: 4,5 g (68% d. Th.) IV vom Sdp.₁₂ 124°; $n_D^{20} = 1,4370$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (230,3). Ber. C 67,8, H 11,4. Gef. C 67,0, H 11,8.

b) Zu einer Lösung von 5,75 g Na in 80 ml *n*-Butanol werden 27 g Pentaerythrit-tribromid hinzugefügt. Man erwärmt zunächst auf dem Wasserbad, später 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Aufarbeitung (wie oben) resultiert beim Fraktionieren ein großer Vorlauf, der stark Brom absorbiert und etwa 10—15° niedriger siedet, ohne daß eine scharfe Grenze erkennbar ist. Die letzte Fraktion ist nach mehrmaliger Destillation mit dem unter a) synthetisierten IV-Präparat identisch; 4,2 g IV vom Sdp.₁₂ 124°; $n_D^{20} = 1,4370$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (230,3). Ber. C 67,8, H 11,4. Gef. C 66,7, H 11,3.

Pentaerythrit-tribromid (VI) wurde aus Pentaerythrit-dibromid (Schmp. 112°) auf folgende Weise gewonnen:

150 g Dibromid werden in einem gläsernen Druckgefäß mit säurefester Dichtung mit 165 ml 63proz. HBr versetzt und auf 70° erwärmt. Dann wird das Gefäß geschlossen und 500 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Anschließend kocht man weitere 40 Stdn. unter Rückfluß, läßt erkalten, gießt die Säure vom gebildeten Öl ab und digeriert dieses 5mal mit je 100 ml Wasser von 90°. Man kocht das Öl mit 300 ml Ligroin aus, dekantiert die heiße Lösung, läßt das Tribromid auskristallisieren, kocht mit der Mutterlauge abermals aus und wiederholt das Verfahren noch dreimal. Dann saugt man ab und wäscht mit Petroläther: 99 g VI vom Schmp. 66—67°.

c) Aus Pentaerythrit-tetratosylat (I c) und Butylat: 9,2 g Na werden in 150 ml absol. *n*-Butanol gelöst und mit 75,3 g (0,1 Mol) I c 100 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Butanol im Vak. fast völlig ab und versetzt mit 200 ml Wasser. Es resultiert eine klare, braune Lösung (pH \approx 8). Diese Lösung wird filtriert und 4mal mit je 75 ml Äther extrahiert. Die Ätherlösungen werden vereinigt, mit je 50 ml Wasser zweimal gewaschen und anschließend mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vak. 2mal sorgfältig fraktioniert: 6 g IV vom Sdp.₁ 107—108°; $n_D^{20} = 1,4376$.

1,1-Bis-(butyloxymethyl)-äthylen (V)

In 50 ml absol. *n*-Butanol werden 2,3 g Na gelöst und mit 6,2 g 1,1-Bis-(chlormethyl)-äthylen (VIII) (Sdp. 138°)⁹ umgesetzt. Nach 6 Stdn. am Rückfluß wird wie oben unter a) beschrieben weitergearbeitet: 6 g (60% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 98°; $n_D^{20} = 1,4311$.

$C_{12}H_{24}O_2$ (200,3). Ber. C 72,0, H 12,1. Gef. C 71,8, H 12,5.

3,3-Bis-(p-chlorphenoxyethyl)-oxacyclobutan (X)

a) In 25 ml techn. absol. Äthanol werden 1,4 g Na (0,06 gAt) gelöst. Man gibt dazu 7,8 g (0,06 Mol) *p*-Chlorphenol und 7,3 g (0,03 Mol) 3,3-Bis-(brommethyl)-oxacyclobutan vom Schmp. 25°⁶. Nach 40 Stdn. Rückfluß versetzt man mit 25 ml Wasser. Nachdem alles NaBr gelöst ist, gießt man vom Öl ab, digeriert dieses bei -10° noch zweimal mit 60proz. Äthanol und versetzt mit wenig Alkohol. Beim Anreiben im Kältebad kristallisiert der zähe Rückstand und liefert beim Umkristallisieren aus Äthanol 7,3 g (72% d. Th.) X vom Schmp. 80°.

$C_{17}H_{16}Cl_2O_3$ (339,2). Ber. C 60,2, H 4,8. Gef. C 60,5, H 4,8.

Analog wurde mit 2,4-Dichlorphenol in einem äquimolaren Ansatz 3,3-Bis-(2,4-dichlorphenoxyethyl)-oxacyclobutan dargestellt: 7,8 g vom Schmp. 78° (Nadeln aus Methanol).

$C_{17}H_{14}Cl_4O_3$ (408,1). Ber. Cl 34,8. Gef. Cl 34,9.

Das Reaktionsprodukt mit *o*-Chlorphenol war zunächst nicht zur Kristallisation zu bringen. Nach häufigem Waschen des Öls mit 60proz. Äthanol wurde der Rest des Öls im Vak. von Wasser und Alkohol befreit und kristallisierte nach ca. 3 Mon. teilweise. Die groben Nadeln (1,5 g) wurden auf Filterpapier sorgfältig abgepreßt und schmolzen bei 49°.

b) Durch direkte Umsetzung von 3,25 g (0,01 Mol) Pentaerythrit-tribromid vom Schmp. 66—67° mit *p*-Chlorphenolat (0,03 Mol) in Äthanol: Es wurden 0,5 g (22% d. Th.) Reinprodukt erhalten, das nach Schmp. und Mischprobe mit dem nach a) dargestellten Präparat identisch war, während die letzten Fraktionen der Kristallisation Schmelzpunktserniedrigungen von ca. 20° aufwiesen. Diese Erscheinung wurde nicht im gleichen Maße bei der anderen Darstellung bemerkt. Die Schmelzpunktsdepression war auch durch häufiges Umkristallisieren nur unter Verlust fast aller Substanz zu beheben. Die letzten Kristallfraktionen (ca. 1 g) wurden in 7 ml Glykol, das mit zwei Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt worden war, unter Rühren 5 Min. am Rückfluß gekocht. Unter diesen Bedingungen wird der Propylenoxyd- ring gesprengt. Man gießt das Glykol heiß vom abgeschiedenen Öl ab, das man in Methanol löst. Nach mehrfachem Umkristallisieren der beim Erkalten aus Methanol abgeschiedenen Kristalle erhält man eine geringe Menge 1,1-Bis-(*p*-chlorphenoxyethyl)-äthylen (XI) vom gleichen Schmelzpunkt wie das aus 1,1-Bis-(chlormethyl)-äthylen (VIII) direkt dargestellte Produkt. Der Mischschmelzpunkt mit diesem zeigte keine Depression. Auch das Aussehen der Kristalle ist vollkommen gleichartig.

1,1-Bis-(p-chlorphenoxyethyl)-äthylen (XI)

In 25 ml absol. Äthanol werden 1,4 g Na gelöst und nacheinander mit 7,8 g (0,06 Mol) *p*-Chlorphenol und 3,2 ml (0,03 Mol) 1,1-Bis-(chlormethyl)-äthylen vom Sdp. 138°⁹ versetzt. Nach 5 Stdn. am Rückfluß wird wie oben

aufgearbeitet. Beim Umkristallisieren aus Methanol erhält man schuppige Kristalle: 6 g (65% d. Th.) XI vom Schmp. 69°.

$C_{16}H_{14}Cl_2O_2$ (309,2). Ber. Cl 22,9. Gef. Cl 30,0.

Analog wurden aus 10 g (0,06 Mol) 2,4-Dichlorphenol 7 g (62% d. Th.) 1,1-Bis-(2,4-dichlorphenoxyethyl)-äthylen vom Schmp. 86° erhalten (lange, faserige Nadeln aus Methanol).

$C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ (378,1). Ber. Cl 37,5. Gef. Cl 37,8.

*Pentaerythrit-tetrabutyläther (XII)*¹³

14 g Pentaerythrit und 50 g techn. KOH werden fein gepulvert und in eine Mischung von 150 g Xylol und 150 g Toluolsulfonsäurebutylester gestreut. Die Mischung wird unter kräftigem Rühren, das auch fortgesetzt werden muß, wenn sie teigig wird, 20 Stdn. auf einem Ölbad am Rückfluß gekocht. Man läßt dann auf etwa 90° abkühlen, versetzt mit 250 ml Wasser, rührt kräftig unter Erhitzen, bis das letzte Na-Toluolsulfonat gelöst ist, und trennt die Xylolschicht im Scheidetrichter ab. Ohne zu waschen, wird zunächst im Vak. einer Wasserstrahlpumpe das Xylol abdestilliert, zuletzt auf dem siedenden Wasserbad. Zurück bleibt ein Öl, das mit 50 ml Petroläther versetzt und mehrmals mit Diglykol, dann mit Wasser gewaschen wird. Man destilliert den Petroläther ab und erhält nach Destillation ein Gemisch von Tetra- und Tributylpentaerythrit, das zu der für reinen Tributyläther berechneten Menge Na in 150 ml absol. Diäthyläther gefügt wird. Bei Nachlassen der Gasentwicklung beginnt man zu rühren und zu erwärmen. Nach 20 Stdn. am Rückfluß wird die warme Ätherlösung rasch filtriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Butyljodid im Überschuß am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Man versetzt mit 50 ml absol. Petroläther, dann mit frisch ge- glühtem $CaCl_2$ -Pulver und filtriert durch ein feinporiges Filter. Man wäscht mit Diglykol und Wasser. Nach Destillation resultieren 12 g (30% d. Th.) XII vom Sdp.₁ 148°; $n_D^{20} = 1,4340$.

$C_{21}H_{44}O_4$ (360,9). Ber. C 70,0, H 12,2. Gef. C 69,8, H 11,9.

¹³ Vgl. auch 3. Mitt., l. c.¹.