

KATALYSIERTE REAKTION DES 2,3-DICHLORTETRAHYDROFURANS  
MIT DIÄTHYLÄTHER

J. Jonas, J. Uhde und A.Janeček

Institut für organische Chemie,

Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität J.E.Purkyně,

Brno, ČSSR

(Received 20 July 1965)

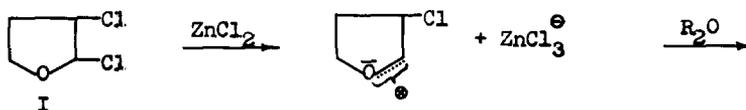
TRIALKYLÖXONIUMSALZE wurden zugänglich auf Grund der Arbeiten von Meerwein et al. (1-3) und Klages (4) in Form von stabilen Verbindungen mit Anionen der starken Säuren ( $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HSbCl}_6$  u.ä.) und sie repräsentieren wirksame Alkylierungsmittel (2). Die Entstehung dieser Salze aus Alkylhalogeniden und Äthern in Anwesenheit von Lewis-Säuren kann man als nucleophilen Angriff des Alkylierungsmittels durch Äther-Sauerstoff betrachten.

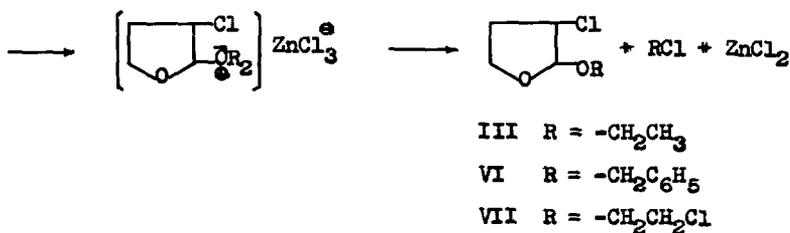
Beim analytischen Verfolgen von einigen Reaktionen des 2,3-Dichlortetrahydrofurans (I), die im Diäthyläther (II) und unter  $\text{ZnCl}_2$ -Katalyse durchgeführt waren, haben wir in Reaktionsgemischen 2-Äthoxy-3-chlortetrahydrofuran (III) festgestellt. Die Möglichkeit seiner Entstehung durch Äthanolyse von I wurde durch gaschromatographischen Beweis eliminiert, denn bei  $20^\circ$  (d.i. unter Bedingungen, bei denen die Entstehung von III beobachtet war) auch nach langer Zeit (6 Tage) weder  $\text{HCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  allein, noch Gemisch der beiden Säuren den absoluten II unter Bildung des Äthanol spalten können. Nach (5) entsteht zwar aus II,

ZnCl<sub>2</sub> und HCl bei Raumtemperatur Äthylchlorid, aber die Spaltung von II mit HCl und ZnCl<sub>2</sub> zum Äthylchlorid und Äthanol wurde nur bei höheren Temperaturen (150°) und unter Druck beschrieben (6) und Underwood und Toone (7) berichteten über die Spaltung von II mit ZnCl<sub>2</sub> zum Äthanol beim Sieden.

Die Reaktion wurde weiter mit I und gesättigten Lösungen von ZnCl<sub>2</sub> in Dibenzyläther (IV) und Di-(β-chloräthyl)-äther (V) wiederholt. Auch die Spaltung dieser Äther unter beschriebenen Bedingungen durch HCl, ZnCl<sub>2</sub> oder Gemisch beider Stoffen konnten wir gaschromatographisch nicht nachweisen. Mit Gaschromatographie auf unpolarer (Silicone High Vacuum Grease) und polarer (Polypropylensebakt) stationären Phase mit Anwendung von standarden Stoffen wurde im Reaktionsgemisch des Stoffes IV mit I 2-Benzyl-oxy-3-chlortetrahydrofuran (VI) neben Benzylchlorid und im Reaktionsgemisch von V mit I 2-(β-Chloräthoxy)-3-chlortetrahydrofuran (VII) neben Äthylenchlorhydrin nachgewiesen.

Nucleophile Substitutionen von α-Haloäthern sind vor allem als S<sub>N</sub>1 - Prozesse bekannt (8). Die Entstehung des Carbonium-Ions wird durch Stoffe vom Typ der Lewis-Säuren erleichtert und uns hat sich für Reaktionen von α-Chloräthern der Tetrahydrofuranreihe vor allem ZnCl<sub>2</sub> bewährt. Auf Grund der experimentellen Ergebnissen möchten wir für beobachtete Reaktion diese Reaktionsfolge formulieren :





Die Reaktion hat wahrscheinlich einen allgemeineren Charakter und ergänzt die Kenntnisse über Tendenz der Äther zu Reaktionen mit Carbonium-Ionen, die bisher nur bei Entstehung von Trialkyloxoniumsalzen bekannt ist (1-3).

14 g I wurde bei 20° unter Rührung zu 250 ml des absoluten II, der mit wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  gesättigt war, im Laufe von 3 Stunden zugetropft. Reaktionsgemisch wurde nach dem Stehen über Nacht mit gesättigter Potasche-Lösung bis zur Neutralreaktion durchgewaschen, die organische Schicht wurde nach Abtrennen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die durch Destillation gewonnene Fraktion mit Kp. 50-70°/20 Torr wurde auf präparativem Gaschromatograph getrennt. Es wurden 1,3 g (cca 10%) des Stoffes III,  $n_D^{20}$  1,4460,  $d_4^{20}$  1,1440,  $M_R$  ber. 35,86,  $M_R$  best. 35,11 ( Lit. (9)  $n_D^{20}$  1,4430,  $d_4^{20}$  1,1315 ) gewonnen. Infrarotspektrum und gaschromatographisches Verhalten auf der polarerer und unpolarerer stationären Phase ist identisch mit den Charakteristiken des reinen Stoffes III, der durch Äthanolyse von I nach (9) synthetisiert war.

## LITERATUR

1. H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. Prakt. Chem. 147, 257 (1937).
2. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. Prakt. Chem. 154, 83 (1940).
3. H. Meerwein und K. Wunderlich, Angew. Chem. 69, 481 (1957)!
4. F. Klages und H. Meuresch, Chem. Ber. 85, 863 (1952).
5. US.-Pat. 2015706 ( 1. Oct. 1931), Erf.: B.T. Brooks, Standard Alcohol Co., Chem. Zbl. I, 2206 (1936).
6. US.-Pat. 2084710 ( 21. August 1935), Erf.: H.M. Spurlin, Hercules Powder Co., Chem. Zbl. II, 2900 (1937).
7. H.W. Underwood Jr. und G.C. Toone, J. Am. Chem. Soc. 52, 391 (1930).
8. W. Cocker, A. Lapworth und A. Walton, J. Chem. Soc. 448 (1930).
9. W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 596, 114 (1955).