

451. Wallach, O. Terpene und Campher. Zusammenfassung eigener Untersuchungen auf dem Gebiet der alicyclischen Kohlenstoffverbindungen. Leipzig 1909.
473. Calcar, R. P., Dialyse, Eiweißchemie und Immunität. Leipzig 1908.
481. L. Fredericq et J. Massart, Notice sur Leo Errera. Bruxelles 1908.
493. Errera, L., Recueil d'Oeuvres. Botanique générale. I et II. Bruxelles 1908.
512. Errera, L., Recueil d'Oeuvres. Mélanges vers et prose. Bruxelles 1908.

Der Vorsitzende:
O. N. Witt.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

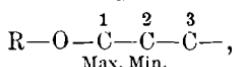
Mitteilungen.

101. A. Karvonen: Zur Kenntnis der Halogenäther.

[Vorläufige Mitteilung.]
(Eingegangen am 18. Januar 1909.)

Nach einer auf Literaturangaben basierenden Zusammenstellung von Palomaa¹⁾ besitzen die aliphatischen halogensubstituierten Äther gegen eine Anzahl Reagenzien je nach der Entfernung des Halogenatoms von dem Sauerstoffatom eine ausgeprägt verschiedene Reaktionsfähigkeit.

Wie durch mehrere Beispiele erläutert wird, zeigen die 1-Halogenäther, bei denen das Halogen- und Sauerstoffatom an demselben Kohlenstoffatom gebunden sind, eine große Beweglichkeit des Halogenatoms, welche derjenigen der Säurehaloide gleichkommt. Die Reaktionsfähigkeit der 2-Halogenäther ist dagegen im allgemeinen eine sehr schwache. Den 3-Halogenäthern kommt eine mittlere Reaktionsfähigkeit zu. Das Verhalten wird durch folgendes Formelbild veranschaulicht:



worin R ein Alkyrradikal bedeutet.

¹⁾ M. H. Palomaa, Zur Kenntnis der Alkoxylderivate aliphatischer Alkohole, Säuren und Ester. Studien über den Effekt der Substitution einer Methylengruppe durch zweiwertige Atome und Atomgruppen. I. Dissert. Helsingfors (Finnland) 1908.

Ich habe mich bereits eine Zeit lang in der oben angedeuteten Richtung mit dem näheren Studium der Halogenäther beschäftigt. Einige Veröffentlichungen¹⁾ aus der letzten Zeit veranlassen mich indessen, um eine gleichzeitige Bearbeitung desselben Gegenstandes von verschiedenen Seiten zu vermeiden, einen Teil meiner noch nicht abgeschlossenen Arbeit mitzuteilen.

Die aliphatischen Halogenäther sind hauptsächlich auf folgenden Wegen dargestellt worden:

1. durch Sättigen einer Lösung von Aldehyden in Alkoholen mit Halogenwasserstoff²⁾;
2. durch Einwirkung von Phosphorhaloiden auf alkoxylierte Alkohole³⁾;
3. durch Einwirkung von Alkoholen (und auch von Natriumalkoholaten) auf Alkylenhaloide⁴⁾;
4. durch Einwirkung von Äthylen auf ein Gemenge von Jod und Äthylalkohol⁵⁾;
5. durch Halogenieren der Äther⁶⁾.
6. Die Halogenäther können weiter durch Anwendung geeigneter Mittel (Magnesium- und Zinkverbindungen, Chlor, Brom, Chlorjod, Antimonpentachlorid, Zink u. a.) in einander umgewandelt werden⁷⁾.

Von den aliphatischen 2-Halogenäthern, welche ich wegen ihrer Beständigkeit zuerst bearbeitet habe, ist der 2-Jodäther, $C_2H_5O.CH_2CH_2J$, von Baumstark (l. c.) und Henry (l. c.) nach der Methode 3 und von Demole (l. c.) nach der Methode 2, der 2-Chloräther und 2-Bromäther von Henry (l. c.) und der Methyl-2-chloräthyläther, $CH_2Cl.CH_2O.CH_3$, von Fileti und Gaspari (l. c.) nach der Methode 6

¹⁾ Tiffeneau, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 42, 828, 830. Houben und Führer, diese Berichte **40**, 4990 [1907]. Houben und Arnold, ibid. **41**, 4306 [1908]. Houben, ibid. **41**, 1027, 3708 [1908]. Hoering, ibid. **41**, 173, 1889 [1908], usw.

²⁾ Wurtz und Frapolli, Ann. d. Chem. **108**, 226 [1858]. Henry Bull. soc. chim. [3] **7**, 151 [1892], diese Berichte **26**, 933 [1893]. Favre, Bull. soc. chim. [3] **11**, 879, 1095 [1894]. Houben und Arnold, diese Berichte **40**, 4306 [1907].

³⁾ Demole, diese Berichte **9**, 743 [1876]. Noyes, Chem. Zentralbl. **1898**, I, 18. Hamonet, Compt. rend. **144**, 1217 [1907].

⁴⁾ Baumstark, diese Berichte **7**, 1172 [1874]. Henry, Compt. rend. **100**, 1007 [1885]. Wolkoff und Menschutkin, diese Berichte **31**, 3070 [1889]. Haworth und Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 596, 597 [1894].

⁵⁾ Baumstark, l. c.

⁶⁾ Friedel, Bull. soc. chim. [2] **24**, 160 [1875], **28**, 171 [1877]. Fritsch und Schumacher, Ann. d. Chem. **279**, 301 [1894].

⁷⁾ Henry, Jahresber. **1885**, I, 1162. Fileti und Gaspari, Chem. Zentralbl. **1897**, II, 1104. Lieben und Bauer, Ann. d. Chem. **123**, 130 [1862], **133**, 287 [1865]. Houben und Führer, diese Berichte **40**, 4990 [1907],

dargestellt worden. Weiter sind Methylchloräther, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$, von Lieben und Bauer (l. c.), Äthylchloräther von Lieben und Bauer (l. c.), sowie Houben und Führer (l. c.), Isobutyl- und Isoamylglykolchlorhydrinäther, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH(R) \cdot CH_2Cl$, von Houben und Führer (l. c.) nach der Methode 6 dargestellt worden.

Von den 2-Jodäthern habe ich die Methyl-, Äthyl- und Propylverbindungen dargestellt. Diese bekommt man bequem aus Äthylenjodid und den entsprechenden Alkoholen durch Erhitzen im Einschmelzrohr. Die Reaktion verläuft leicht mit oder ohne Zinkoxyd¹⁾.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit bei Umsetzungen dieser Jodäther zu ermitteln, habe ich zuerst mit dem Äthyl-2-jodäthyläther folgende Versuche gemacht.

Jodäthyläther und Tripropylamin wurden in molekularen Verhältnissen abgewogen, in 15 Volumen Aceton gelöst und einige Zeit im Thermostaten bei 56.5° gehalten; dann wurde eine genau gemessene Menge von der Lösung nach 12, 32, 52, 72 und 92 Minuten sofort mit kaltem Wasser und einer bestimmten Menge von $n/10$ -Chlorwasserstoffsäure gemischt und die überschüssige Säure (in Gegenwart von Phenolphthalein) mit $n/10$ -Natriumhydroxydlösung titriert. Die Menge der überschüssigen Säure blieb bei jeder Titration nahezu unverändert. Es hatte also keine Reaktion zwischen Äthyl-2-jodäthyläther und Tripropylamin stattgefunden. Jedoch muß ich hinzufügen, daß die Farbenveränderung bei der Titration etwas langsam auftritt. Titration mit Silbernitrat, welches Menschutkin²⁾ bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Alkylhaloiden und Aminen gebraucht hat, ist ungünstig, weil Silbernitrat auch in schwachen Lösungen auf Alkylhaloide und auch auf die von mir geprüften Halogenäther einwirkt.

Um zu konstatieren, ob Äthyl-2-jodäthyläther und Tripropylamin miteinander ohne Lösungsmittel bei 100° reagieren, habe ich einige Versuche ausgeführt.

0.0716 g Tripropylamin wurden sofort in Gegenwart von Phenolphthalein und alkoholhaltigem Wasser mit $n/10$ -Schwefelsäure titriert.

0.1000 g Äthyl-2-jodäthyläther und 0.0716 g Tripropylamin wurden im Einschmelzrohr 30 Minuten im kochenden Wasser gehalten, das Rohr sofort in einer starkwandigen Flasche, in welcher sich alkoholhaltiges Wasser und Phenolphthalein befanden, zertrümmert und mit $n/10$ -Schwefelsäure titriert.

Eine dritte Probe wurde genau wie die letztbeschriebene ausgeführt, aber 60 Minuten lang erwärmt.

¹⁾ Wolkoff und Menschutkin (l. c.) haben dieses Agens bei der Darstellung von Äthyl-3-brompropyläther im analogen Fall gebraucht.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 5, 589 [1890], 17, 193 [1895].

Folgende Tabelle zeigt die Resultate der Versuche:

Äthyl-2-jod-äthyläther	Tripropylamin	%/10-Schwe-felsäure	Temperatur	Zeit
—	0.0716 g	4.76 ccm	100°	(sofort)
0.1000 g	0.0716 »	4.54 »	»	30 Min.
0.1000 »	0.0716 »	4.58 »	»	60 »

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist zwischen Äthyl-2-jod-äthyläther und Tripropylamin bei 100° noch keine Reaktion zu beobachten.

Weitere Versuche zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Halogenäther sollen in nächster Zeit angestellt werden.

Methyl-2-jodäthyl-äther, $\text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{CH}_2\text{J}$.

Diesen neuen Jodäther habe ich auf folgende Weise dargestellt.

14 g Äthylenjodid und 12 g Methylalkohol wurden 1 Tag lang auf ca. 100° im Einschmelzrohr erhitzt. Das dunkelgefärbte, ölige Reaktionsprodukt wurde mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumhydroxydösung gekocht, darauf mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und weiter nach dem unter dem folgenden Jodäther angegebenen Verfahren gereinigt. Die Verbindung siedet unter einem Druck von 750 mm konstant bei 137.8°.

0.1747 g Sbst.: 0.1242 g CO_2 , 0.0599 g H_2O . — 0.1502 g Sbst.: 0.1897 g AgJ. — 0.1316 g Sbst.: 0.1659 g AgJ.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OJ}$. Ber. C 19.35, H 3.79, J 68.25.

Gef. » 19.39, » 3.84, » 68.27, 68.15.

Der Methyl-2-jodäthyläther ist ein betäubend und angenehm süßlich riechendes, leicht flüchtiges und wasserhelbes Öl, das schwer löslich in Wasser ist. Der Geschmack ist brennend süß. Diese Jodverbindung hatte im diffusen Licht nach mehrmonatlichem Aufbewahren ihre vollkommene Farblosigkeit beibehalten. Metallisches Natrium reagiert in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme sofort. Silbernitrat erzeugt in wäßriger oder wäßrig-alkoholicher Lösung eine Fällung von Silberjodid, jedoch bedeutend langsamer als bei der Anwendung von Äthyljodid.

Das spezifische Gewicht bei 15° auf den leeren Raum und Wasser von 4° bezogen ist $D_4^{15} = 1.8322$.

Neben dem Methyl-2-jodäthyläther bilden sich auch andere Produkte: beim Öffnen des Rohres strömt unter starkem Druck ein nach Kohlenwasserstoffen riechendes und mit leuchtender Flamme brennendes Gas aus; die sauer reagierende Reaktionsmasse hat eine dunkle Farbe, welche meistens durch Kochen mit Alkalilösungen verschwindet; durch Fraktionierung erhält

man etwas in Wasser unlösliches Öl, welches bedeutend niedriger als der Jodäther und der angewandte Alkohol siedet; auch andere in Wasser unlösliche Verbindungen, welche niedriger als der Jodäther sieden, werden erhalten.

Äthyl-2-jodäthyl-äther, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$.

Diese Verbindung wurde von Baumstark (l. c.) durch Einleiten von Äthylen in ein auf ca. 70° erwärmtes Gemenge von Jod und Alkohol, von Baumstark (l. c.) und Henry (l. c.) durch Erwärmen von Äthylenjodid und Alkohol und von Demole (l. c.) und Henry (l. c.) durch Einwirkung von Phosphorjodid auf Monoäthylglykoläther dargestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Natronlauge behandelt und nach dem Trocknen mit Chlortcalcium destilliert. Henry hat den Jodäther durch Destillation über Silberpulver weiter gereinigt. Frisch bereitet stellt die Verbindung ein wasserklares Öl dar, das sich nach Henry unter gewöhnlichen Umständen lange Zeit ohne Braufärbung hält.

Den Äthyl-2-jodäthyläther habe ich sowohl auf gleiche Weise wie den Methyl-2-jodäthyläther, als auch nach den Baumstarkschen Methoden dargestellt.

Im Hinblick auf die minimale Reaktionsfähigkeit der 2-Halogenäther schien es mir nicht unmöglich, daß sich der besprochene Jodäther in einen noch haltbareren Zustand bringen läßt. Aus guten Gründen konnte man vermuten, daß nicht der Jodäther selbst, sondern etwaige Verunreinigungen¹⁾, sei es, daß diese von dem rohen Reaktionsprodukt oder von der Zersetzung bei der Destillation herüben, eine Braufärbung erleiden. Weil es außerdem für meinen Zweck von besonderer Bedeutung ist, die Verbindungen in größtmöglicher Reinheit zu besitzen, machte ich einige Reinigungsversuche.

Kochen des Jodäthers mit Alkalilösungen zerstörte bald die Braufärbung, aber diese trat nach einiger Zeit wieder ein, ebenso nach der Destillation im Vakuum oder über Silberpulver, Calciumoxyd usw. Endlich führte die Destillation über festem Natriumhydroxyd²⁾, welches man in großen Mengen anwenden muß, zum Ziel. Nach mehrmaliger Destillation über diesem Agens wird der Äthyl-2-jodäthyläther, welcher unter einem Druck von 761 mm bei 154.9—155.2° siedet³⁾, als ein wasserhelles Öl erhalten. Die so gereinigte Jodverbindung hat nach ²⁻³-jährigem Aufbewahren im diffusen Tageslicht ihre vollkommene Farblosigkeit beibehalten.

¹⁾ Vergl. Henry (l. c.) und Baumstark (l. c.).

²⁾ Das feste Kaliumhydroxyd scheint ähnlich zu wirken.

³⁾ Den Siedepunkt gibt Baumstark zu 154—156°, Demole zu 154—155° an; Henry erwähnt darüber nichts.

0.1799 g Sbst.: 0.1566 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 0.1940 g AgJ. — 0.1514 g Sbst.: 0.1779 g AgJ.

C₄H₉OJ. Ber. C 24.00, II 4.53, J 63.47.

Gef. » 23.74, » 4.84, » 63.49, 63.51.

Das Verhalten zu metallischem Natrium, Silbernitrat und die übrigen Eigenschaften sind ähnlich wie bei dem Methyl-2-jodäthyläther. Das spez. Gewicht ist D₄¹⁵ = 1.6698.

Propyl-2-jodäthyl-äther, CH₃.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂J.

Diese neue Verbindung habe ich aus Äthylenjodid und Propylalkohol hauptsächlich auf dieselbe Weise wie Methyl-2-jodäthyläther dargestellt, nachdem Einleiten des Äthylen in ein erwärmtes Gemenge von Jod und Propylalkohol und Kochen des Äthylenjodids mit Propylalkohol auf dem Wasserbade nicht zum Ziel geführt hatten. Bei jedesmaliger Fraktionierung benutzte ich im Kolben neben festem Natriumhydroxyd etwas geschmolzenes Bariumoxyd. Die Verbindung siedet unter einem Druck von 750 mm bei 175—175.3°.

0.1507 g Sbst.: 0.1555 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1280 g Sbst.: 0.1404 g AgJ. — 0.1230 g Sbst.: 0.1350 g AgJ.

C₅H₁₁OJ. Ber. C 28.03, II 5.18, J 59.32.

Gef. » 28.14, » 5.43, » 59.29, 59.33.

In seinem Verhalten gegen metallisches Natrium, Silbernitrat und in den übrigen Eigenschaften ähnelt der Propyl-2-jodäthyläther den vorigen. Auch diese Jodverbindung hat nach mehrmonatlichem Aufbewahren vollkommene Farblosigkeit beibehalten. Das spez. Gewicht ist D₄¹⁵ = 1.5379.

Auch andere, teils bekannte, teils unbekannte Halogenäther, wie z. B.:

Methyl-2-bromäthyläther, CH₃.O.CH₂.CH₂Br,

Äthyl-2-bromäthyläther, C₂H₅.O.CH₂.CH₂Br,

Propyl-2-bromäthyläther, CH₃.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂Br,

Äthyl-2-chloräthyläther, C₂H₅.O.CH₂.CH₂Cl,

Propyl-2-chloräthyläther, CH₃.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂Cl,

Methyl-3-brompropyläther, CH₃.O.CH₂.CH₂.CH₂Br,

Propyl-3-brompropyläther, CH₃.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.CH₂Br,

habe ich dargestellt und einige von diesen schon in ganz reinem Zustande erhalten. Die nähere chemische und physikalische Untersuchung ist im Gange.

Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule in Finnland,
Helsingfors, Januar 1909.