

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 6.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

8. Juni.

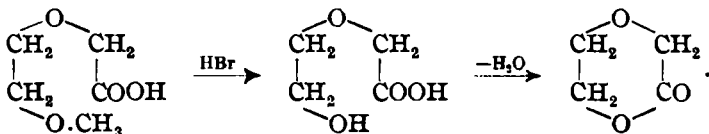
182. M. H. Palomaa und Y. T. Järvenkylä: Studien über äther-artige Verbindungen, VI. Mitteil.¹⁾: Synthese der Äther-lactone vermitteltst der Diäther-säuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 18. April 1932.)

Der Glykolsäure-äthylenester und einige andere Äther-lactone sind zuerst von Bischoff und Walden²⁾ aus Mononatrium-äthylenglykol und Äthylestern der Halogen-fettsäuren (mit Ausbeuten unter 7 % d. Th.) gewonnen worden. Das Verfahren wurde dann von Hollo³⁾ wesentlich verbessert, der statt der Äthylester die freien Säuren verwendete und Ausbeuten bis 70–80 % d. Th.⁴⁾ erreichte.

In einer früheren Mitteilung⁵⁾ wurde kurz berichtet, daß die Polyäther-säuren $R.O.[CH_2.CH_2.O]_n.CH_2.COOH$ mit $R = CH_3$ beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe, wie gewöhnlich, gegen Wasserstoff austauschen, so daß Oxy-äthersäuren bzw. Äther-lactone entstehen dürften. Bei Fortsetzung dieser Untersuchung mit der Diäthersäure $CH_3.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.COOH$ wurde nun gefunden, daß man zum gleichen Zwecke vorteilhafter Bromwasserstoffsäure benutzen kann, und daß man als Endprodukte tatsächlich Äther-lactone erhält:



Im Sinne dieser Reaktionsfolge wurde [β -Methoxy-äthoxy]-essigsäure⁵⁾ (1 Mol.) mit Bromwasserstoff (1½ Mol. in Form der 67-proz. Säure) mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen und das Gemisch dann in einem Ölbad 4–5 Stdn. unter allmählicher Steigerung der Badtemperatur auf 150° erhitzt. Hiernach wurde der Rückstand unter Atmosphärendruck destilliert und der zwischen 200–230° übergegangene

¹⁾ V. Mitteil.: Palomaa u. Jansson, B. 64, 1606 [1931].

²⁾ Bischoff u. Walden, B. 27, 2939 [1894]; Bischoff, B. 40, 2803 [1907].

³⁾ Hollo, B. 61, 895 [1928]; ausführlicher in finnischer Sprache in seiner Dissertat., Turku 1926, u. Ann. Univ. Fenn. Aboensis, Ser. A, Bd. 2, Nr. 6 [1926].

⁴⁾ Als naheliegendes Beispiel für analoge Fälle sei hier die Bereitung der Äther-ester aus Chlor-essigsäure-estern (schlechte Resultate) und aus den freien Alkoxy-säuren (gute Resultate) erwähnt; vergl. Palomaa, B. 42, 1299 [1909].

⁵⁾ III. Mitteil.: Palomaa u. Siitonen, B. 63, 3117 [1930].

Anteil durch wiederholtes Zugeben und Verjagen kleiner Wasser-Mengen halogen-frei gemacht. Nach mehrmaliger Destillation, wobei der Lacton-Gehalt jedesmal anstieg, ging der größte Teil unter gewöhnl. Druck bei 213° über (nach Hollo: Sdp._{747.6} $213-214^{\circ}$). Ausbeute ca. 70 % d. Th. Die erstarrte, krystallinische Substanz ergab nach dem Aufbewahren über Nacht im Vakuum-Exsiccator folgende Analysen-Zahlen:

0.1980 g Sbst.: 38.00 ccm 0.05087-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 38.13 ccm. — 0.2551 g Sbst.: 0.4398 g CO₂, 0.1340 g H₂O.

C₄H₆O₃. Ber. C 47.04, H 5.92. Gef. C 47.02, H 5.88.

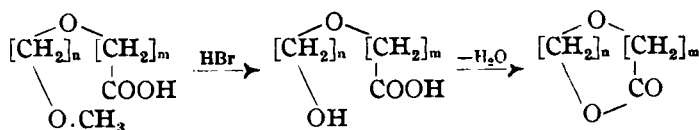
Der Glykolsäure-äthylenester (oder das Äthylen-glykolat) bildet, in der beschriebenen Weise synthetisiert, lange, farblose Krystalle, die, frisch bereitet, scharf bei 26.7° schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wurde der Schmp. unverändert gefunden. Mit der Zeit werden die Krystalle allmählich trübe, und der Schmelzvorgang geht nun stufenweise vor sich. Ein ca. 1 Monat altes Präparat wies die Schmelzpunkte 26.5° , 36.8° und 48.3° auf. Ein zweites Präparat ergab 26.7° , 36.2° und 48.8° , und dieselbe Probe nach Erstarren der Schmelze etwa die gleichen Zahlen: 26.6° , 37.3° und 48.4° . Nach erneuter Destillation schmolz das Präparat wiederum scharf und restlos bei 26.7° . Nach 2 Monate langem Stehen der Probe wurden die Schmp. 34.6° , 47.5° und 53.2° beobachtet.

Ebenso wie der Schmelzpunkt wird auch die Dichte des Äther-lactons mit der Zeit verändert. Für ein frisch dargestelltes Präparat (A) und für ein ca. 2 Monate altes Präparat (B), beide in flüssige Form gebracht, wurde gefunden: $d_4^{20} = 1.2664$ für A und $d_4^{20} = 1.2841$ für B. Das Präparat A wurde refraktometrisch gemessen: $n_D^{30} = 1.44874$, $n_D^{30} = 1.45109$, $n_D^{30} = 1.45663$, n_D^{30} unsicher (H-Rohr fehlerhaft). — $M_x = 21.59$ (ber. 21.67), $M_D = 21.69$ (21.77), $M_B = 21.92$ (21.99).

Bischoff und Walden (l. c.) geben als Schmp. 31° und als Sdp. 214° an. Hollo (l. c.) fand Schmp. 31° und $30-31^{\circ}$, nach 5 Monaten $56-63^{\circ}$. Das Molekulargewicht, kryoskopisch in Benzol bestimmt, erhöhte sich in 5 Tagen von 104.0 auf 110.5; ber. für C₄H₆O₃ 102.1.

Das Präparat vom Schmp. 26.7° stellt allem Anschein nach eine besonders reine, monomere Form des Äther-lactons dar. Es ist nicht hygroskopisch (vergl. dagegen Hollo, l. c.). Die Polymerisation schreitet allmählich und, wie es scheint, in mehreren Stufen vor. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Ergebnis von Carothers, Arvin und Dorough⁶⁾, daß man aus polymerisiertem Äthylen-oxalat durch sorgfältige Extraktion mit kalten Lösungsmitteln definierte polymere Fraktionen isolieren kann.

Da die Diäther-säuren in entsprechender Weise wie die Monoäther-säuren leicht dargestellt werden können (vergl. III. Mitteil.), dürfte die neue Synthese auch zur Gewinnung einer größeren Anzahl von Oxy-äthersäuren und Äther-lactonen, z. B. gemäß der nachstehenden Reaktionsfolge, geeignet sein:



⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3292 [1930]; s. a. Carothers u. van Natta, B. **64**, 1755 [1931].

Das Gelingen der Synthese hängt offenbar von der verschiedenen Geschwindigkeit ab, mit welcher die Spaltung durch Bromwasserstoff an den beiden Äther-Sauerstoffatomen der Diäther-säuren stattfindet. Wenn der mittlere Äther-Sauerstoff nicht, wie in obigen Fällen, diprimär gebunden ist, kann die Spaltung vorwiegend an dieser Stelle erfolgen⁷⁾ und die Ausbeute an den gewünschten Körpern dementsprechend herabgesetzt werden. Es war deshalb von Interesse, einen Versuch in dieser Richtung anzustellen, und wir haben zu diesem Zwecke zunächst folgende neue Diäther-säure dargestellt:

Die α -[β -Methoxy-äthoxy]-propionsäure, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$, wurde aus α -Brom-propionsäure und dem Natriumalkoholat des Äthylenglykol-monomethyläthers in gleicher Weise wie die anderen Diäther-säuren (siehe III. Mittel.), verhältnismäßig leicht als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute ca. 80 % d. Th.

Sdp._{1.5} 105–108°. — $d_4^{10} = 1.1236$, $d_4^{20} = 1.1140$, $d_4^{30} = 1.1026$. — $n_D^{20} = 1.42956$, $n_D^{30} = 1.43165$, $n_D^{40} = 1.43702$, $n_D^{50} = 1.43871$. — $M_\alpha = 34.31$ (ber. 34.57), $M_D = 34.46$ (34.73), $M_\beta = 34.83$ (35.08), $M_\gamma = 34.95$ (35.39).

0.1480 g Sbst.: 19.75 ccm 0.05084-n. Ba(OH)₂-Lösung; ber. 19.66 ccm. — 0.2064 g Sbst.: 0.3559 g CO₂, 0.1456 g H₂O.

C₆H₁₂O₄. Ber. C 48.62, H 8.17. Gef. C 48.44, H 8.13.

Aus dem Reaktionsprodukt dieser Säure mit Bromwasserstoffsäure konnte kein einheitliches Äther-lacton vom Sdp.₁₇ 100–101° (Hollo, l. c.) isoliert werden, vielmehr wurde bei der Destillation, neben niedriger siedenden Flüssigkeiten, ein dunkel gefärbter, schwer destillierbarer Rückstand erhalten. Die Schuld an diesem schlechten Resultat trägt die eine sekundäre Bindung des mittleren Äther-Sauerstoffs. Hier ist die von Hollo ausgearbeitete, umständlichere Darstellungsmethode für die Äther-lactone am Platz, oder man muß statt einer Methoxygruppe eine Alkoxy- bzw. Aryloxygruppe in die Diäther-säuren einführen, die zureichend leicht durch Bromwasserstoff abgespalten wird.

Die Bearbeitung der Polyäther-säuren, Oxy-äthersäuren und Äther-lactone wird fortgesetzt.

⁷⁾ Man kann diese Vermutung z. B. deshalb aussprechen, weil die am Sauerstoff sekundär gebundene Isopropylgruppe eine verhältnismäßig große Reaktionsfähigkeit verursacht; vergl. Skrabal, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 354 [1926].