

Äthyl-isobutenyl-sulfid: 72 g zuvor durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch und anschließendes eintägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur polymerisierter Isobutyraldehyd und 62 g Äthylmercaptan wurden in der beschriebenen Weise mit Chlorwasserstoff kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal mit 100 ccm Äther extrahiert, 151 g Dimethylanilin zugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Äther verdampft war. Nach dem Erkalten wurde die obere Phase von der unteren, erstarrten abgegossen, über Calciumchlorid getrocknet und über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₃ 36–38°, Sdp.₇₆₀ 141–142°; Ausb. 41 g (35% d. Th.).

C₆H₁₂S (116.2) Ber. C 62.01 H 10.41 S 27.59 Gef. C 61.96 H 10.40 S 27.35

Sulfon: Aus 2.9 g Sulfid und 10.4 g Phthalmonopersäure in Äther wurden 1.4 g (38% d. Th.) eines farblosen, viscosen Öls vom Sdp.₁₄ 139° erhalten.

C₆H₁₂O₂S (148.2) Ber. C 48.62 H 8.16 S 21.63 Gef. C 48.42 H 7.98 S 21.08

208. Horst Böhme und Helmut Bentler: Zur Darstellung von Enol-äthern aus α -chlorierten Äthern

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 29. Februar 1956)

Durch Erhitzen von α -Chloralkyl-äthern mit Dimethylanilin werden α,β -ungesättigte Äther gewonnen.

α -Chlorierte Äther sind durch ein sehr reaktionsfähiges Halogenatom ausgezeichnet und sollten sich daher durch Abspaltung von Halogenwasserstoff leicht in Vinyläther überführen lassen. Seit langem bekannt ist diese Reaktion bei α,β -dichlorierten Äthern¹⁾, während bei monochlorierten Verbindungen positive Ergebnisse erst in letzter Zeit erhalten wurden. C. D. Hurd und D. G. Botteron²⁾ gewannen aus α -Chloräthyl-äthyl-äther beim Erhitzen mit Pyridin Vinyl-äthyl-äther in einer Ausbeute von 43 % d. Th., während mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd, mit Dibutylamin oder Dimethylanilin kein Vinyläther erhalten wurde. Im Gegensatz hierzu stehen Befunde von M. F. Schosstakowski und A. W. Bogdanova³⁾, die aus α -Chloräthyl-äthyl- sowie -butyl-äther durch mehrstündiges Stehenlassen mit Dimethylanilin bei Zimmertemperatur Vinyl-äthyl- bzw. -butyl-äther in Ausbeuten von 40 bzw. 42 % d. Th. gewonnen haben wollen.

Im Zusammenhang mit der in der voranstehenden Abhandlung⁴⁾ beschriebenen Darstellung α,β -ungesättigter Thioäther haben wir uns auch mit der analogen Reaktion der α -chlorierten Äther beschäftigt, und wir können die Angaben der russischen Autoren³⁾ bestätigen. Zunächst fanden wir, daß die Darstellung der α -halogenierten Äther in sehr viel besseren Ausbeuten erfolgt und reinere Produkte liefert, wenn man nicht von den monomeren, sondern den polymeren Aldehyden ausgeht und diese mit Chlorwasserstoff und Alkohol kondensiert⁵⁾. Als Beispiele sind im Versuchsteil die Darstellung

¹⁾ Vergl. L. Summers, Chem. Reviews **55**, 302 [1955].

²⁾ J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1200 [1946].

³⁾ J. allg. Chem. **17**, 565 [1947]; C. A. **42**, 4519 [1948]; ebenda **20**, 1326 [1950]; C. **1951** I, 313. ⁴⁾ H. Böhme u. H. Bentler, Chem. Ber. **89**, 1464 [1956], voranstehend.

⁵⁾ Paraldehyd ist früher bereits zur Darstellung von α -Chloralkyl-äthern verwandt worden; z. B. D. Gauthier, Ann. Chimie [8] **16**, 289 [1909].

von α -Chlorisobutyl-methyl-äther und α -Chlorpropyl-propyl-äther beschrieben, die beide in Ausbeuten von 62 % d. Th. erhalten wurden. Die bei den analogen Thioäthern bewährte Methode der Chlorwasserstoffabspaltung durch Erhitzen mit Dimethylanilin⁴⁾ führt auch hier zu den entsprechenden Enoläthern. Noch einfacher ist die Darstellung dieser Verbindungen, wenn man die α -halogenierten Äther nicht zuvor durch Destillation isoliert, sondern das bei der Kondensation erhaltene Rohprodukt direkt mit Dimethylanilin umsetzt. Auf diese Weise werden Enoläther im Laboratorium bequem zugängliche Verbindungen, wie am Beispiel von Vinyl-äthyl-äther, Isobutenyl-methyl-äther und Propenyl-propyl-äther gezeigt wird.

Beschreibung der Versuche

Äthyl-vinyl-äther: 21.7 g Äthyl- α -chloräthyl-äther und 36 g Dimethylanilin wurden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung bis zur beginnenden Reaktion erhitzt. Man ließ die in zwei Schichten getrennte Flüssigkeit erkalten, goß die obere von der unteren, erstarrten ab, trocknete über Calciumchlorid und fraktionierte über eine Widmer-Kolonne. Klare, farblose, beständige Flüssigkeit, Sdp.₇₆₀ 33–34°, Ausb. 7.1 g (49% d. Th.).

0.0733 g Sbst.: Gef. 19.8 ccm 0.1 n J, ber. 20.3 ccm⁶⁾.

Methyl-isobutenyl-äther: 72 g zuvor durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung und anschließendes eintägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur polymerisierter Isobutyraldehyd wurden mit 32 g Methanol gemischt und unter Rühren und Eiswasserkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die obere Phase des Reaktionsproduktes (111 g) wurde abgetrennt, mit 164 g Dimethylanilin gemischt und unter Rückflußkühlung etwa 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wieder die obere Phase abgetrennt und fraktioniert. Farblose, leicht flüchtige Substanz, die beim Schütteln mit verd. Salzsäure Isobutyraldehyd liefert. Sdp.₇₆₀ 71–73°; Ausb. 58 g (67% d. Th.).

$C_5H_{10}O$ (86.1) Ber. C 69.72 H 11.71 Gef. C 69.44 H 11.69

Man kann auch den in erster Stufe entstandenen Methyl- α -chlorisobutyl-äther nach dem Abtrennen und Trocknen über Calciumchlorid fraktionieren. Sdp.₇₆₀ 103–104°; Ausb. 76 g (62% d. Th.).

$C_6H_{11}OCl$ (122.6) Ber. C 48.95 H 9.04 Cl 28.92

Gef. C 49.43 H 9.34 Cl 28.46 (durch Hydrolyse)

n-Propyl-propenyl-äther: 58 g Propionaldehyd wurden in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf etwa –10° gekühlt und etwa 30 Sek. ein kräftiger Chlorwasserstoff-Strom eingeleitet. Nach erneutem Abkühlen wurden 60 g *n*-Propanol hinzugefügt und die Flüssigkeit unter Rühren und Kühlen mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die dabei entstandene obere Phase (114 g) wurde mit 151 g Dimethylanilin gemischt und erhitzt, bis die Trennung in zwei Phasen nach 10–20 Min. beendet war. Nach dem Erkalten wurde die obere Phase abgegossen, durch Fraktionieren bei 100 Torr von überschüss. Dimethylanilin befreit und anschließend erneut über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Sdp.₇₆₀ 94–96°; Ausb. 30 g (30% d. Th.).

$C_6H_{12}O$ (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 71.92 H 12.16

Der in erster Stufe entstandene 1-Chlor-di-*n*-propyl-äther kann auch nach dem Abtrennen und Trocknen über Calciumchlorid fraktioniert werden. Sdp.₁₀₀ 71–73°; Ausb. 85 g (62% d. Th.).

$C_6H_{13}OCl$ (136.6) Ber. C 52.73 H 9.59 Cl 25.96

Gef. C 53.02 H 9.78 Cl 25.77 (durch Hydrolyse)

⁶⁾ S. Siggia u. R. L. Edsberg, *Analytic. Chem.* **20**, 762 [1948].