

ALFRED RIECHE und HANS GROSS

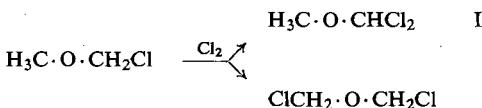
Über  $\alpha$ -Halogenäther, III<sup>1)</sup>

**Umsetzungen von asymm. Dichlordimethyläther  
mit sauerstofffunktionellen Verbindungen<sup>2,3)</sup>**

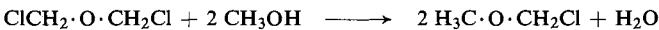
Aus dem Institut für Organische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof  
(Eingegangen am 13. September 1958)

Der jetzt leicht zugängliche asymm. Dichlordimethyläther (I) reagiert mit O-funkt. Verbindungen leicht im Sinne eines Chlorüberträgers. Carbon- bzw. Sulfonsäuren gehen mit I in die Säurechloride, Alkohole in Alkylichloride, Oxo-verbindungen in die entspr. geminalen Dihalogenide bzw. Chlorolefine über. In bestimmten Fällen lassen sich auch C—O—C-Bindungen spalten (z. B. Darstellung von Chlorzucker aus der Acetylverbindung).  $\alpha$ -Aminosäureester mit Phthalylaminosäuren und I umgesetzt, ergeben die subst. Dipeptide. Anorgan. Oxyde geben mit I Chloride bzw. Oxychloride.

Wie kürzlich berichtet<sup>1)</sup>, konnte ein Verfahren zur Darstellung beliebiger Mengen von asymm. Dichlordimethyläther ausgearbeitet werden. Monochloräther, der unter Zwischenschaltung einer Kolonne unter Rückfluß siedete, wurde im Dampfraum über der Kolonne mit Chlor umgesetzt. Symm. und asymm. Dichlordimethyläther



entstehen so in einem günstigeren Verhältnis als bei der Chlorierung in flüssiger Phase, und zwar etwa 2:1. Durch fraktionierte Destillation konnte der symm. Dichlordimethyläther abgetrennt und durch Umsetzung mit Methanol in 2 Moll. Monochloräther zurückverwandelt werden:



Unter Ausnutzung des bei der Chlorierung entstehenden Chlorwasserstoffs, der, mit Formaldehyd und Methanol umgesetzt, ebenfalls Monochloräther ergab, lieferte das Verfahren asymm. Dichlordimethyläther ohne Nebenprodukte aus Chlor, Methanol und Formaldehyd.

Der asymm. Dichlordimethyläther, dessen chemisches Verhalten bisher noch nicht untersucht worden war, erwies sich als eine sehr reaktionsfähige Substanz. Er ist zwar als Esterchlorid der Orthoameisensäure im Gegensatz zu dem äußerst instabilen Formylchlorid noch durchaus beständig, die beiden Chloratome sind aber wesentlich

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: A. RIECHE und H. GROSS, Chem. Techn. **10**, 515 [1958]; II. Mitteil.: H. GROSS, Chem. Techn. **10**, 659 [1958].

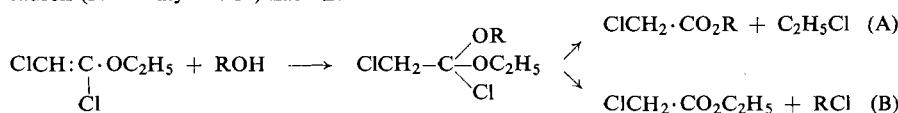
<sup>2)</sup> S. auch Dissertat. H. GROSS, Univ. Jena 1956.

<sup>3)</sup> A. RIECHE und H. GROSS, Angew. Chem. **69**, 726 [1957]. Vortrag gehalten auf der Hauptjahrestagung der GDCh in Berlin, Oktober 1957.

beweglicher als das Halogen im Monochloräther. Von seinen verschiedenartigen Reaktionen sollen hier zunächst die Umsetzungen mit O-funktionellen Verbindungen beschrieben werden, mit denen er im Sinne eines Chlorüberträgers reagiert.

Für die Darstellung chlorierter organischer Verbindungen aus den entsprechenden O-funktionellen Derivaten sind neben Thionylchlorid und den Chloriden des Phosphors u. a. auch gelegentlich reaktionsfähige organische Chlorderivate verwendet worden.

So stellte z. B. H. C. BROWN<sup>4)</sup> leicht flüchtige Acylchloride aus den Carbonsäuren mit Hilfe von Benzoylchlorid dar, während R. ADAMS und L. H. ULLICH<sup>5)</sup> für die Herstellung höhersiedender Derivate Oxalylchlorid anwandten. In jüngster Zeit wurde auch die Darstellung von Acylchloriden aus Carbonsäuren mittels  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-diäthyläthers von HESLINGA und Mitarbb.<sup>6)</sup> bzw. mittels Methyl-trichlormethyl-äthers von J. B. DOUGLAS und G. B. WARNER<sup>7)</sup> beschrieben. H. STAUDINGER<sup>8)</sup> gelang mit Hilfe von Oxalylchlorid die Überführung gewisser Oxoverbindungen in geminale Dihalogenide, wogegen KEMPP<sup>9)</sup> für die gleiche Reaktion Phosgen verwendete. E. JAKOBSON<sup>10)</sup> setzte Benzotrichlorid oder Benzalchlorid bei Gegenwart von Zinkchlorid mit Estern, Carbonsäuren und Alkoholen um und erhielt Carbonsäurechloride und Alkylchloride. Oxalylchlorid gibt nach R. ADAMS und L. F. WEEKS<sup>11)</sup> mit tertiären Alkoholen ebenfalls Alkylchloride, während sekundäre und primäre Alkohole anders reagieren.  $\alpha,\beta$ -Dichlorvinyl-äthyläther reagiert nach H. CROMPTON und P. L. VANDERSTICHELE<sup>12)</sup> mit Alkoholen und Phenolen ( $R = \text{Alkyl-, Aryl-}$ ) nach A und mit Carbonsäuren ( $R = \text{Alkyl-CO-}$ ) nach B.



Acetylchlorid wird nach W. KOENIGS und E. KNORR<sup>13)</sup> für die Herstellung von Aceto-halogenosen aus dem acetylierten oder freien Zucker verwendet und kann bei Gegenwart von Zinkchlorid nach M. DESCUDE<sup>14)</sup> auch für Ätherspaltungen Verwendung finden nach:



Die hier genannten Chlorüberträger sind jedoch begrenzt anwendbar. Sie sind entweder, wie z. B. der  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-diäthyläther<sup>6)</sup>, selbst schwierig zugänglich oder ergeben wie Benzalchlorid oder Benzotrichlorid<sup>10)</sup> Nebenprodukte, die eine präparative Aufarbeitung erschweren. Methyl-trichlormethyl-äther<sup>7)</sup> oder der  $\alpha,\beta$ -Dichlorvinyl-äthyläther<sup>12)</sup> liefern nur geringe Ausbeuten, während Oxalylchlorid Nebenreaktionen gibt bzw. selbst instabil ist.

Demgegenüber ist jedoch der asymm. Dichlordimethyläther ein neues Chlorierungsmittel von großer Anwendungsbreite. Er gibt ähnlich wie Thionylchlorid nur gasförmige bzw. leicht flüchtige Nebenprodukte, ist selbst sehr stabil und liefert z. T. sehr gute Ausbeuten.

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **60**, 1325 [1938]. <sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **42**, 599 [1920].

<sup>6)</sup> L. HESLINGA, G. J. KATERBERG und J. F. ARENS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 969 [1957]. <sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **78**, 6070 [1956].

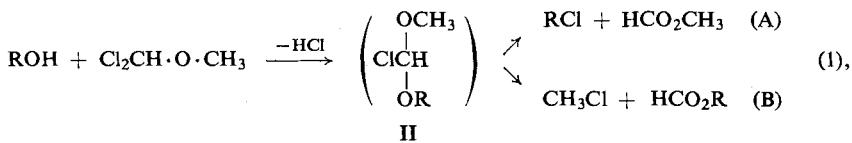
<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3966 [1909]. <sup>9)</sup> J. prakt. Chem. (2) **1**, 412 [1870].

<sup>10)</sup> Frdl. **1**, 24. <sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **38**, 2514 [1916].

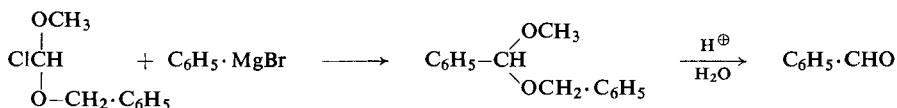
<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] **117**, 691 [1920]. <sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 961 [1901].

<sup>14)</sup> C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 1129 [1901].

Die Reaktionen mit Carbonsäuren ( $R = \text{Alkyl-, Aryl-}$ ), Sulfonsäuren ( $R = \text{Aryl-SO}_2-$ , Ar-alkyl- $\text{SO}_2-$ ) und Alkoholen ( $R = \text{Alkyl-, Ar-alkyl-}$ ) verlaufen nach der allgemeinen Gleichung



wobei unter HCl-Abspaltung in der Kälte wahrscheinlich ein sehr instabiles Zwischenprodukt entsteht (II), das sich nach zwei Richtungen zersetzen kann (A und B). Das Zwischenprodukt konnte durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid wahrscheinlich gemacht werden: Benzylalkohol wurde bei ca.  $-25^\circ$  zu asymm. Dichlor-dimethyläther gegeben. Die Mischung befreite man dann bei der gleichen Temperatur durch Evakuieren von HCl und ließ sie dann langsam in eine gleichfalls tiefgekühlte Grignard-Lösung eintropfen. Neben anderen Produkten wurde auch eine kleine Menge Benzaldehyd isoliert, der unter den gegebenen Bedingungen nur aus dem Zwischenprodukt entstanden sein konnte:



Bei *Carbonsäuren* wurde stets nur Reaktion A beobachtet. Beim Vermischen der Komponenten (ohne Lösungsmittel) tritt auch ohne Katalysator in der Kälte Umsetzung unter lebhafter HCl-Entwicklung ein. Man erhält neben dem sehr leicht flüchtigen Ameisensäure-methylester die entsprechenden Carbonsäurechloride. Zur Erzielung von guten Ausbeuten setzt man jedoch zur Reaktionsmischung eine Spur Zinkchlorid (0.01–0.1 Mol-%) zu und erwärmt kurze Zeit auf 70–100°. In der Tab. I finden sich die Ausbeuten an Säurechloriden bei Anwendung verschiedener Mengen Chloräther. Im Falle der Bernsteinsäure erhält man ohne Katalysator auch bei höherer Temperatur nur das Anhydrid; bei Zusatz einer Spur Zinkchlorid lässt sich dieses jedoch glatt zum Dichlorid umsetzen.

*Carbonsäure-anhydride* geben die entsprechenden Säurechloride:



*Carbonsäure Salze* reagieren ebenfalls mit asymm. Dichlordimethyläther nach



Die Ausbeuten zeigt Tab. 1.

Setzt man *a-Aminosäuren*, deren Aminogruppe z. B. durch den Phthalylrest geschützt ist, mit äquimolaren Mengen eines Aminosäureester-HCl und überschüssigem asymm. Dichlordimethyläther um, so entsteht zunächst das Phthalylaminosäure-

chlorid, das aber sofort mit dem Aminosäureester-HCl weiterreagiert und in sehr guter Ausbeute das entsprechende Dipeptid gibt<sup>15)</sup> (s. Tab. 2):



*Sulfonsäuren* liefern mit asymm. Dichlordimethyläther ebenfalls nach Gl. (1 A) die entspr. Sulfochloride. An Stelle der freien Sulfonsäuren kann man auch die Natriumsalze einsetzen; aus benzylsulfonaarem Natrium entsteht unter teilweiser SO<sub>2</sub>-Abspaltung<sup>16)</sup> ein Gemisch von Benzylsulfochlorid und Benzylchlorid (s. Tab. 3).

Tab. 1. Umsetzung mit asymm. Dichlordimethyläther

Reaktionsprodukt	Ausbeuten in % bei 1 Mol I      1.25 Mol I		Sdp.°/Torr
a) mit Carbonsäuren			
Cl <sub>3</sub> C · COCl	68	88	114–118
CH <sub>2</sub> (COCl) <sub>2</sub>	—	88	44–46/15
CH <sub>2</sub> –CO			
	92	—	Schmp. 118–119°*)
O			
CH <sub>2</sub> –CO			
CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · COCl	68	96	122–125/10
CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · COCl			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · COCl	90	96	76.5–77/11
(m)-O <sub>2</sub> N · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · COCl	84	—	149–152/15
(p)-O <sub>2</sub> N · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · COCl	68.5	95.5	Schmp. 35–36°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CH <sub>2</sub> · COCl	—	92.5	160–162/15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · COCl	83	—	Schmp. 71.5–73°
			95–97/14
			108–108.5/11
b) mit Carbonsäure-anhydriden			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · COCl	—	98	77–78/12
CH <sub>2</sub> · COCl	—	95.5	83–84/14
CH <sub>2</sub> · COCl			
c) mit carbonsauren Salzen			
CH <sub>3</sub> · COCl	—	57	49–53 **)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · COCl	—	86	76–77/11

\*) Die Bernsteinsäure wurde ohne ZnCl<sub>2</sub>-Zusatz umgesetzt.

\*\*) Als Acetanilid (Schmp. 113°) bestimmt; Ausbeute bezieht sich hierauf.

Tab. 2. Darstellung von Dipeptiden mit Hilfe von asymm. Dichlordimethyläther

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Ausb.	Schmp.
Phth-gly, Gly-äthyl · HCl	Phth-gly-gly-Äthyl	79 %	192–193°
Phth-DL-ala, Gly-äthyl · HCl	Phth-DL-ala-gly-Äthyl	69 %	100.5–102.5°
			Ber. N 9.21 Gef. N 8.98

Die präparative Darstellung von Alkychloriden aus *Alkoholen* und asymm. Di-chlordimethyläther ist wenig lohnend, da sich das Zwischenprodukt ((II), Gl. 1)

15) L. HESLINGA und J. F. ARENS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 982 [1957].

16) S. hierzu A. RIECHE und E. NAUMANN, Angew. Chem. **69**, 545 [1957]. Dissertat. E. NAUMANN, Jena 1957.

meist in beiden Richtungen zersetzt. Die Reaktionsmischung enthält also alle möglichen Komponenten,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{RCl}$  und  $\text{HCO}_2\text{R}$ , die auch sämtlich isoliert werden konnten. Lediglich mit Benzhydrol und Triphenylcarbinol verlief die Reaktion glatt nach 1 A (s. Tab. 4).

Tab. 3. Umsetzung von asymm. Dichlordimethyläther mit Sulfonsäuren (bzw. Salzen)

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Ausbeuten in % bei ( ) Mol I	Sdp. °/Torr
( <i>p</i> )- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$	( <i>p</i> )- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$	92.5 (2.5)	130.5—132.5/10 Schmp. 68—69°
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$	45 (2)	116—118.5/13
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$	23.2 (2) 50.5 (2)	Schmp. 82—85° bzw. 91—92° (s. Versuchsteil) 64—66/11

Tab. 4. Umsetzung von asymm. Dichlordimethyläther mit ROH

Reaktionsprodukt	Ausbeuten in % bei 1 Mol I	Ausbeuten in % bei 1.25 Mol I	Sdp. °/Torr
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	—	69	66—73/14*)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	61.4	84	154—156.5/13
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	—	94	Schmp. 109.5—111° (aus BzL./P.Ä.)

\*) nicht rein, bestand nur zu 90.5% aus Benzylchlorid.

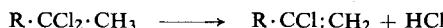
Aldehyde und Ketone reagieren bei Gegenwart von Zinkchlorid ebenfalls leicht mit asymm. Dichlordimethyläther. Bei Aldehyden



wurden eindeutige Ergebnisse nur in der aromatischen Reihe erzielt (s. Tab. 5), während aliphatische Aldehyde wenig einheitliche Produkte lieferten. Ketone geben nach



ebenfalls geminale Dihalogenide, soweit diese stabil sind. Andernfalls erhält man die hieraus durch HCl-Abspaltung entstehenden Chlorolefine (s. Tab. 5):



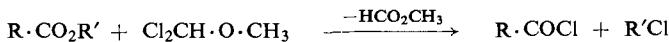
Tab. 5. Umsetzung von asymm. Dichlordimethyläther mit Oxoverbindungen

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Ausbeuten in % bei 1 Mol I	Ausbeuten in % bei 1.25 Mol I	Sdp. °/Torr
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$	75.5	97	85—86/14
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	72.5	90	167—169/13
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$	—	65	68—70
		—	73	38—41/14*)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2$	—	73.5	72—73/15

\*) bestand nur zu 80% aus Chlorcyclohexen, enthielt noch Cyclohexanon.

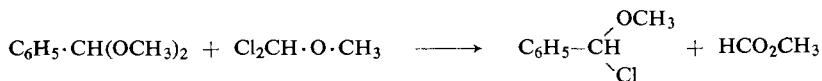
Mit asymm. Dichlordimethyläther lassen sich auch C—O—C-Bindungen spalten, wie dies oben bei der Umsetzung von Carbonsäure-anhydriden gezeigt wurde.

*Carbonsäureester* lassen sich durch asymm. Dichlordimethyläther mit wechselndem Erfolg unter schärferen Bedingungen (Erhitzen im Einschlußrohr auf ca. 140°) nach

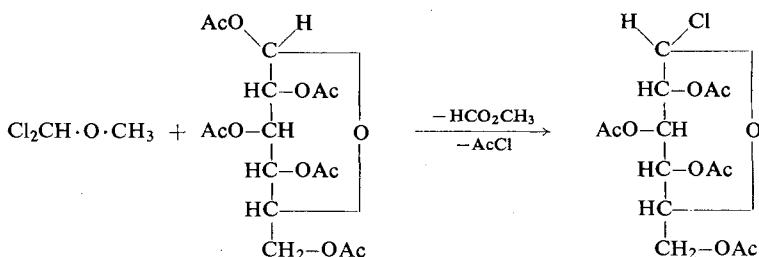


spalten, jedoch ist diese Reaktion ohne praktische Bedeutung.  $\gamma$ -Butyrolacton gibt unter milden Bedingungen  $\gamma$ -Chlor-buttersäurechlorid.

*O-Derivate von Aldehyden* lassen sich in Gegenwart von Spuren Zinkchlorid mit Hilfe von asymm. Dichlordimethyläther in die entsprechenden Chloräther überführen, z. B. Benzaldehyd-dimethylacetal in  $\alpha$ -Methoxy-benzylchlorid:



$\beta$ -Pentaacetyl-D-glucose gibt, mit asymm. Dichlordimethyläther und einer Spur Zinkchlorid erwärmt, in guter Ausbeute  $\alpha$ -Acetochlor-D-glucose.



Schließlich sind auch *Äther* selbst der Spaltung mit asymm. Dichlordimethyläther zugänglich. Man erhält aber unter milden Bedingungen gute Ausbeuten nur bei solchen Äthern, die auch mit konz. Salzsäure leicht spaltbar sind (Ergebnisse der C—O—C-Spaltung in Tab. 6).

Tab. 6. C—O—C-Spaltungen mit Hilfe von asymm. Dichlordimethyläther

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Ausb. in % bei 1 Mol I	Ausb. in % bei 1.25 Mol I	Sdp. °/Torr	Reakt.- Bedingg.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{COCl} \\   \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	—	61	60—63.5/11*)	1 <sup>h</sup> 70—90°
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}(\text{OCH}_3)$	75	84.5	32.5—34/0.015	1 <sup>h</sup> 85—95°
$\beta$ -Pentaacetyl-D- glucose	$\alpha$ -Acetochlor-D- glucose	—	80.5	Schmp. 72—73.5°**) 2 <sup>h</sup>	85—95°
$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	70	95	64—65.5/11	2 <sup>h</sup> 95—100°
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	—	88	66—67/14	2 <sup>h</sup> 95—100°

\*) nicht rein, bestand zu 76% aus  $\gamma$ -Chlor-buttersäurechlorid, enthielt vermutlich noch Lacton.

\*\*)  $[\alpha]_D^{20}$ : 166.6° (Lit.: 165.7°).

Auch für Chlorierungen von *anorganischen Verbindungen* kann asymm. Dichlordimethyläther verwendet werden. CrO<sub>3</sub> reagiert schon in der Kälte lebhaft und geht in Chromylchlorid über, während As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beim Erwärmen nach



Arsentrichlorid liefert (Tab. 7).

Tab. 7. Chlorierung anorganischer Oxyde mittels Dichlordimethyläthers

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Ausbeuten in % bei 1 Mol I	Ausbeuten in % bei 1.5 Mol I	Sdp.
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AsCl <sub>3</sub>	81	90.5	128–130°
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub>	90	—	185–187.5°
CrO <sub>3</sub>	CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	47	114–117°

Aus den hier mitgeteilten Ergebnissen ist ersichtlich, daß der asymm. Dichlordimethyläther ein recht brauchbares Mittel zur Überführung sauerstofffunktioneller Derivate in die entsprechenden Chlorderivate ist. Er ist in gewissen Fällen, z. B. zur Herstellung von Malonylchlorid oder von  $\alpha$ -Chlorstyrol, allen anderen Chlorierungsmitteln überlegen. Die Tatsache, daß bei den Umsetzungen als Nebenprodukte nur HCl und der sehr leicht flüchtige Ameisensäure-methylester (Sdp. 30–32°) entstehen, ermöglicht eine rasche und präparativ einfache Aufarbeitung der Reaktionsmischungen. Die Anwendung des asymm. Dichlordimethyläthers an Stelle von Thionylchlorid oder den Phosphorchloriden dürfte darüber hinaus besonders in all den Fällen angezeigt sein, wo in den Reaktionsprodukten Spuren von Schwefel- oder Phosphorverbindungen unerwünscht sind.

Die oben gegebenen Beispiele erschöpfen keinesfalls die Anwendbarkeit des asymm. Dichlordimethyläthers. Es sollte hier nur seine vielseitige Reaktionsfähigkeit gezeigt und auf Möglichkeiten seiner Verwendung hingewiesen werden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Carbonsäurechloride

a) *Aus Carbonsäuren:* Die Carbonsäure wird mit ca. 0.01 Mol-% Zinkchlorid und in rascher Tropfenfolge mit asymm. Dichlordimethyläther im Mol.-Verhältnis 1:1.25 versetzt. Meist setzt sofort oder bei gelindem Erwärmen eine lebhafte HCl-Entwicklung ein, nach deren Abklingen noch ca. 1 Stde. auf 70–100° erwärmt wird. Der Ameisensäure-methylester (Sdp. 30–32°) und evtl. überschüss. Dichloräther (Sdp. 84–86.5°) werden abdestilliert und der Rückstand fraktioniert, wenn nötig i. Vak.

Das aus Bernsteinsäure ohne ZnCl<sub>2</sub> erhaltene Succinanhydrid wird i. Vak. vom Chloräther-Überschuß befreit und aus Äthanol umkristallisiert.

b) *Aus Carbonsäureanhydriden:* Das Carbonsäureanhydrid wird, wie unter 1 a) beschrieben, mit ZnCl<sub>2</sub> und asymm. Dichlordimethyläther im Mol.-Verhältnis 1:0.625 vermischt und 2 Stdn. auf 70–100° erwärmt. Aufarbeitung wie unter 1 a).

c) *Aus carbonsauren Salzen:* Das gut getrocknete carbonsaure Salz wird im Mol.-Verhältnis 1:1.25 mit asymm. Dichlordimethyläther versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln etwa 2 Stdn. auf 90–100° erwärmt. Man gießt dann den Kolbeninhalt möglichst unter

Feuchtigkeitsausschluß durch eine Fritte, spült mit absol. Äther oder Petroläther nach und arbeitet, wie unter 1a) beschrieben, auf. Setzt man vor der Destillation etwas Dichloräther und eine Spur  $ZnCl_2$  zu und kocht einige Minuten, so wird die Bildung von Carbonsäure-anhydrid vermieden.

2. *Phthalyl-dipeptid-Ester*: Äquimol. Mengen von Aminosäureester-HCl und Phthalylaminosäure werden mit asymm. Dichlordimethyläther im Mol.-Verhältnis 1:2 tropfenweise versetzt und auf 100° bis zum Nachlassen der HCl-Entwicklung erwärmt. Methylformiat und überschüss. Chloräther werden durch Evakuieren entfernt, dann wird der Rückstand in Essigester aufgenommen, die Lösung mit Wasser und  $m/2$   $KHCO_3$ -Lösung durchgeschüttelt und nach Trocknen mit Natriumsulfat in der Wärme mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Der ausgeschiedene Phthalyl-dipeptidester wird aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Sofern das Reaktionsprodukt nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile fest ist, kann auch ohne Aufnehmen in Essigester mit Wasser bzw. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung digeriert werden. Das trockene Rohprodukt wird dann wie oben umkristallisiert.

3. *Sulfochloride*: Die Umsetzung von *p*-Toluolsulfinsäure bzw. von sulfonsauren Salzen erfolgt genau wie unter 1a) bzw. 1c) beschrieben. Benzylsulfonsaures Natrium geht bei der Umsetzung unter  $SO_2$ -Entwicklung zum Teil in Benzylchlorid über. Der i. Hochvak. vom Benzylchlorid befreite Rückstand schmilzt bei 82–85°, an der Kolbenwand hochsublimierte Anteile bei 91–92° (Lit.: 92–93°).

#### 4. Umsetzung von Hydroxyverbindungen

a) *Alkylchloride*: Die Hydroxyverbindung wird langsam unter Kühlung mit Eiswasser und häufigem Umschütteln mit 1.25 Mol asymm. Dichlordimethyläther versetzt. Man läßt 1 Stde. ohne Kühlung stehen und erwärmt dann bis zum Nachlassen der HCl-Entwicklung auf 60–80°. Ameisensäureester und überschüss. Dichloräther werden abdestilliert und der Rückstand fraktioniert oder umkristallisiert.

b) *Nachweis von Methylchlorid*: 18.5 g Butanol wurden unter Eiskühlung langsam mit 23 g asymm. Dichlordimethyläther versetzt. Die hierbei entstehenden flüchtigen Anteile ( $HCl$ ,  $CH_3Cl$ ) wurden zunächst durch einen NaOH-Turm (Absorption von  $HCl$ ), dann zwecks Verseifung von mitgerissenem Methylformiat durch 80° warme 4*n* NaOH und zuletzt durch einen NaOH-Trockenturm geleitet. Das Methylchlorid wurde dann in einer Kühlfalle (flüssige Luft) kondensiert. Der Reaktionskolben wurde, nachdem aller Dichloräther zugeropft war, noch kurze Zeit auf 70° erwärmt und die Apparatur dann mit Stickstoff gespült. Das Methylchlorid wurde anschließend aus der Kühlfalle abdestilliert und in einem mit  $CO_2$  und Aceton gekühlten Meßgefäß kondensiert. Es wurden insgesamt 3 ccm Methylchlorid aufgefangen (ca. 30 % d. Th.). Eine kleine Probe wurde durch Erwärmen mit Natriumjodid in Äthanol im Einschlußrohr in Methyljodid übergeführt<sup>17)</sup> und als solches mit Silbernitrat nachgewiesen.

c) *Nachweis von Alkylformiat*: 6 g Propanol wurden mit 11.5 g asymm. Dichlordimethyläther umgesetzt und die Mischung zuletzt noch kurz auf 70° erwärmt. Dann wurde über eine kleine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Die zwischen 75 und 85° übergehenden Anteile wurden mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt und noch einmal destilliert. Es wurden 2.5 g Propylformiat, Sdp. 79–82°, erhalten, das nach der Bestimmung der Verseifungszahl einen Reinheitsgrad von 96 % hatte. Ausb. ca. 28 % d. Th.

d) *Nachweis des instabilen Zwischenproduktes (II)*: 0.05 Mol Benzylalkohol wurden bei –25° langsam unter Umschütteln mit 0.05 Mol asymm. Dichlordimethyläther versetzt und

<sup>17)</sup> K. ROKA und O. FUCHS, Z. analyt. Chem. 71, 381 [1927].

1 Stde. stehengelassen. Dann wurde unter Kühlung auf  $-25^\circ$  zur Entfernung der HCl  $1/2$  Stde. evakuiert und darauf die Reaktionsmischung langsam durch einen gekühlten Tropftrichter zu 0.15 Mol einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung gegeben, die vorher auf  $-35^\circ$  abgekühlt war. Nach Entfernung des Eisbades wurde unter Röhren  $1/2$  Stde. unter Rückfluß gekocht und die Reaktionsmischung dann in bekannter Weise mit Salzsäure umgesetzt. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers wurde zur Verseifung des Benzaldehyd-methylbenzylacetals  $1/2$  Stde. mit verd. Salzsäure unter Röhren gekocht, nach Abkühlen mit Äther versetzt und 2 Stdn. mit Hydrogensulfitlösung unter Umschütteln behandelt. Die Hydrogen-sulfitlösung wurde dann mit überschüss. schwefelsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Das ausgeschiedene Benzaldehyd-dinitrophenylhydrazon schmolz nach Umkristallisieren aus Essigester/Alkohol bei  $235^\circ$ .

5. *Umsetzung von Oxoverbindungen:* Die Oxoverbindung wird mit einer Spur  $ZnCl_2$  und dem Dichloräther in 25-proz. Überschuß versetzt. Bei der Umsetzung mit Aceton und Cyclohexanon tritt schon in der Kälte lebhafte Reaktion ein, so daß anfangs etwas gekühlt werden muß. Zur Vervollständigung der Reaktion genügt hier kurzes Erwärmen auf  $50^\circ$ , während man bei der Umsetzung von Acetophenon 1 Stde. auf  $60-70^\circ$  und bei Benzaldehyd bzw. Benzophenon 2 Stdn. auf  $95-100^\circ$  erwärmt. Nach Abdestillation von Methylformiat und Chlorätherüberschuß wird fraktioniert. Das aus Aceton erhaltene 2,2-Dichlor-propan wird mit wenig Wasser durchgeschüttelt und nochmals destilliert.

6. *Spaltung von C—O—C-Bindungen:* Die in Tab. 6 aufgeführten Verbindungen werden mit asymm. Dichlordimethyläther in 25-proz. Überschuß und 0.1 Mol-%  $ZnCl_2$  versetzt und erwärmt. Erhitzungstemperatur und -dauer zeigt Tab. 6. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 1 a).

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Acetochlor-D-glucose wird  $\beta$ -Pentaacetyl-D-glucose mit einer Spur  $ZnCl_2$  und soviel Dichloräther versetzt, daß bei  $30^\circ$  eine klare Lösung entsteht. Dann wird 2 Stdn. am Wasserbad gekocht und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten durch Evakuieren von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der zurückbleibende Chlorzucker wird in Äther aufgenommen und die Lösung mit Wasser durchgeschüttelt. Auf Zusatz von Petroläther scheidet sich der Chlorzucker sofort kristallin aus. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther.

7. *Umsetzung von anorganischen Oxyden:* Die Oxyde werden mit asymm. Dichlordimethyläther in 25-proz. Überschuß versetzt.  $CrO_3$  reagiert sofort so heftig, daß gekühlt werden muß; man destilliert hier nach 10 Min.,  $As_2O_3$  und  $Sb_2O_3$  lösen sich allmählich beim Kochen auf; die entstehenden Chloride werden durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet.