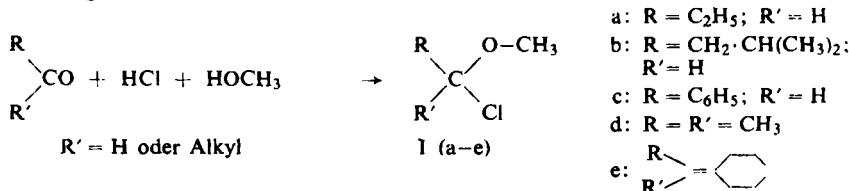


FRIEDRICH KLAGES und ERNST MÜHLBAUER¹⁾
Zur Darstellung von Methyl-[α -chlor-alkyl]-äthern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
 (Eingegangen am 17. März 1959)

Die Darstellung von Methyl-[α -chlor-alkyl]-äthern aus Oxoverbindungen, Methanol und Chlorwasserstoff ist bei Anwendung tiefer Temperaturen allgemein durchführbar.

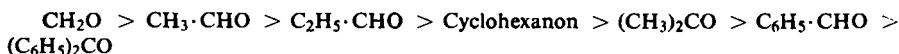
Abgesehen von der speziellen Gruppe der Acetohalogenzucker existiert für die Darstellung der sich von den Oxoverbindungen ableitenden acetalartigen Methyl-[α -halogen-alkyl]-äther des Typus I noch keine befriedigende allgemeine Vorschrift. Der Hauptgrund für die schlechte Durchführbarkeit der an sich schon von R. RÜBE-CAMP und A. GEUTHER²⁾ aufgefundenen wichtigsten Bildungsreaktion im Sinne der Gleichung



ist darin zu erblicken, daß die Umsetzung nur unvollständig verläuft und daß die nicht kristallisierenden Reaktionsprodukte nur schwer gereinigt werden können. Infolgedessen erhält man ziemlich unsaubere Substanzen, die wegen der Anwesenheit von Chlorwasserstoff leicht wieder zerfallen.

Durch Arbeiten bei tiefer Temperatur und die dadurch ermöglichte starke Erhöhung der Chlorwasserstoffs Konzentration gelang es jedoch ohne Schwierigkeiten, sowohl von Aldehyden als auch von Ketonen ausgehend, reine Chlormethoxyverbindungen herzustellen. Sie konnten auch in den Fällen, in denen eine Rektifizierung nicht möglich war, direkt zu den in der folgenden Mitteilung beschriebenen Methyl-alkylen-oxoniumsalzen umgesetzt werden.

Die Oxoverbindungen zeigen in der folgenden Reihe eine abnehmende Tendenz zur Bildung von Methyl-[α -chlor-alkyl]-äthern:



Die längst bekannten Derivate des Formaldehyds³⁾ und Acetaldehyds²⁾ sind mit Hilfe einfacherer Verfahren zugänglich und wurden deshalb nicht näher untersucht. Die Benzophenonverbindung konnte auch auf dem neuen Wege nicht dargestellt werden.

¹⁾ Teil der Dissertat. E. MÜHLBAUER, Univ. München 1957.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 225, 270 Anm. [1884].

³⁾ B. MYLO, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3211 [1911].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Methyl-[α -chlor-propyl]-äther (Ia): Ein äquimolekulares Gemisch von *Propionaldehyd* und *Methanol* wird bei -30° mit *Chlorwasserstoff* gesättigt. Das Reaktionsprodukt kann von der sich unten abscheidenden konz. wäßrigen Salzsäure leicht abgetrennt werden und destilliert nach Trocknen über Calciumchlorid bei $93^\circ/710$ Torr; Ausb. 70 % d. Th.

Methyl-[α -chlor-isobutyl]-äther (Ib) wird analog aus *Isobutyraldehyd*, *Methanol* und *Chlorwasserstoff* gewonnen. Ausb. ca. 70 % d. Th.; Sdp.₇₁₀ 98°.

Methyl-[α -chlor-benzyl]-äther (Ic): Unter Feuchtigkeitsausschluß durch Überleiten eines Stickstoffstroms leitet man in eine auf -60° gekühlte, mit 25 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzte Lösung von 26 ccm *Benzaldehyd* und 10 ccm *Methanol* in 30 ccm Äthylchlorid 30 bis 40 Min. *Chlorwasserstoff* ein und röhrt gleichzeitig mit dem Einleitungsrohr kräftig um. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei der gleichen Temperatur dekantiert man vom Natriumsulfat und dampft i. Hochvak. den überschüss. Chlorwasserstoff und das Äthylchlorid ab. Der anfallende Eindampfrückstand ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausb. 22–24 g. Bei Destillationsversuchen tritt auch i. Vak. die teilweise Rückbildung von Benzaldehyd ein.

Methyl-[α -chlor-isopropyl]-äther (Id): Die Darstellung aus *Aceton*, *Methanol* und *Chlorwasserstoff* erfolgt wie vorstehend, jedoch ohne Verwendung von Äthylchlorid. Bei der Destillation (Sdp.₇₂₀ 65–70°) tritt ebenfalls bereits teilweise Zersetzung ein.

Methyl-[1-chlor-cyclohexyl]-äther (Ie): Die Darstellung aus *Cyclohexanon*, *Methanol* und *Chlorwasserstoff* erfolgt wie bei der Benzaldehydverbindung in Äthylchlorid. Das lösungsmittel- und chlorwasserstofffreie Produkt erstarrt bei -65 bis -70° .

FRIEDRICH KLAGES, HEINRICH TRÄGER¹⁾
und ERNST MÜHLBAUER²⁾

Über die Oxoniumsalze von Oxoerbindungen³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 17. März 1959)

In Analogie zu den Äthern und Alkoholen können Oxoerbindungen durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid und Chlorwasserstoff bei tiefen Temperaturen in Alkylidenoxoniumsalze übergeführt werden, die eine mehr oder weniger große Chlorwasserstofftension und eine gewisse Neigung zur Bildung von H-Brückenverbindungen besitzen. Die von H. MEERWEIN beschriebenen Methylalkylen-oxonium-hexachloroantimonate lassen sich auch von den Methyl-[α -halogen-alkyl]-äthern aus durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid gewinnen.

Oxoniumsalze der Aldehyde und Ketone, die man zweckmäßig vielleicht als Alkylidenoxoniumsalze bezeichnet, sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden.

¹⁾ Dissertat. H. TRÄGER, Univ. München 1954.

²⁾ Dissertat. E. MÜHLBAUER, Univ. München 1957.

³⁾ 11. Mitteil. über Oniumsalze; 10. Mitteil. vgl. F. KLAGES und E. ZANGE, Liebigs Ann. Chem. 607, 35 [1957].