

Holarrhessimin: Das mit Ammoniak aus dem Sulfat in Freiheit gesetzte Alkaloid zeigte den Schmp. 160–164°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-30^\circ \pm 3^\circ$  (Chloroform,  $c = 0.7775$ );  $[\alpha]_D$ :  $-9^\circ \pm 2^\circ$  (wasserfreies Äthanol,  $c = 0.6547$ ). Der Schmp. des Hydrobromids war 293–294°, des Pikrats 250–255° (Zers.), während das Jodmethylat bei 279–280° schmolz; Ausb. an Holarrhessimin 0.18 g.

$C_{22}H_{36}ON_2$  (344.5) Ber. C 76.69 H 10.53 N 8.13 Gef. C 76.99 H 10.76 N 7.93  
Holarrhessimin zeigte keine Absorption im Ultraviolett.

Conimin: Diese Base wurde aus den Mutterlaugen des Holarrhessimin-Sulfats durch Umkristallisieren der mit Ammoniak gewonnenen freien Base aus Aceton erhalten. Conimin kristallisierte in langen Nadeln vom Schmp. 131–134°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-26^\circ \pm 3^\circ$  (wasserfreies Äthanol,  $c = 0.7122$ ); Ausb. 30 mg. Literatur<sup>6</sup>): Schmp. 130°;  $[\alpha]_D$ :  $-30^\circ$  (wasserfreies Äthanol).

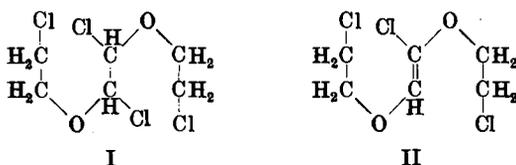
## 272. Horst Baganz: Die Darstellung von 1.2-Dichlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan und 1-Chlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 17. September 1954)

Durch Umsetzung von Glyoxal-bis-äthylenacetal mit Phosphor-pentachlorid wurde ein Gemisch aus 1.2-Dichlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan und 1-Chlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthen erhalten. Die UR-Spektren der Verbindungen sowie des 1-Chlor-1.2-diäthoxy- und 1-Chlor-1.2-dibutoxy-äthens wurden aufgenommen.

Im Laufe unserer Untersuchungen über 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane<sup>1, 2</sup>) wurde versucht, 1.2-Dichlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan darzustellen. Zu diesem Zweck wurde, analog der bequemen Methode zur Darstellung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen aus Glyoxal-tetraalkylacetalen<sup>2, 3</sup>), Glyoxal-bis-äthylenacetal<sup>4</sup>) mit Phosphor-pentachlorid zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch konnten zwei Verbindungen isoliert werden. Fiesselmann<sup>3</sup>) sah diese als stereoisomere Formen des 1.2-Dichlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthans (I) an. Unsere analytischen Untersuchungen ergaben jedoch, daß diese



Struktur nur der festen Verbindung zukommt. Die flüssige Verbindung erwies sich als 1-Chlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthen (II), das durch thermische Zersetzung bei der Destillation von 1.2-Dichlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan entstanden war.

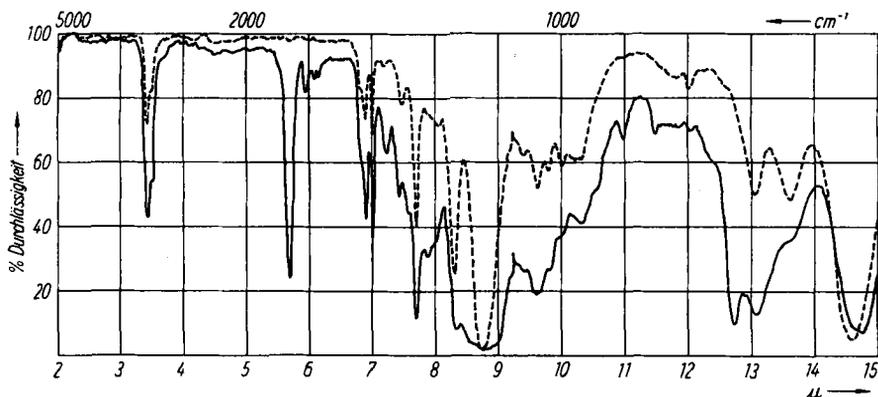
<sup>1</sup>) H. Baganz, W. Hohmann u. J. Pflug, Chem. Ber. 86, 615 [1953].

<sup>2</sup>) H. Baganz, Angew. Chem. 66, 307 [1954].

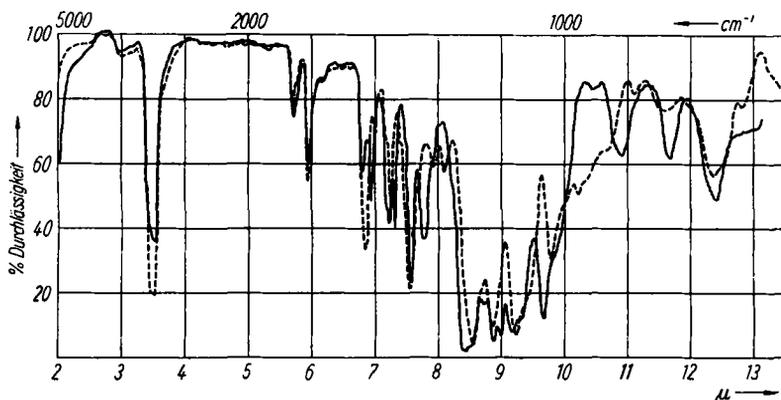
<sup>3</sup>) H. Fiesselmann u. F. Hörndler, Chem. Ber. 87, 911 [1954].

<sup>4</sup>) M. Sprung, J. Amer. chem. Soc. 73, 1884 [1951].

Einen weiteren Beweis für die verschiedene Struktur der beiden Verbindungen lieferten die UR-Spektren (Abbild. 1). Aus ihnen wird klar ersichtlich, daß die flüssige Substanz im Gegensatz zur festen eine Doppelbindung besitzt. Das Spektrum des 1-Chlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthens weist auch gute Übereinstimmung mit den Spektren des 1-Chlor-1.2-diäthoxy- und 1-Chlor-1.2-dibutoxy-äthens<sup>5)</sup> auf (Abbild. 2).



Abbild. 1. ----- UR-Spektrum des 1,2-Dichlor-1,2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthans (I)  
 ————— UR-Spektrum des 1-Chlor-1,2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthens<sup>5)</sup> (II)



Abbild. 2. ————— UR-Spektrum des 1-Chlor-1,2-diäthoxy-äthens  
 ----- UR-Spektrum des 1-Chlor-1,2-dibutoxy-äthens<sup>6)</sup>

In allen diesen Verbindungen tritt eine verhältnismäßig intensive Bande bei  $1750 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.7 \mu$ ) auf, die dem System  $\text{-O-C=C-O-}$  eigentümlich zu sein scheint. Weitere Untersuchungen, sowohl über die Anomalien der Spektren als auch über Reaktionen der Verbindungen, folgen.

<sup>5)</sup> H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. 87, 1622 [1954].

<sup>6)</sup> Sämtliche UR-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden UR-Spektrophotometer, Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen. Die Substanzen befanden sich gelöst in Kohlenstofftetrachlorid (von  $2\text{--}8 \mu$ ) und in Schwefelkohlenstoff (von  $8\text{--}15 \mu$ )<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Für die Messungen der UR-Spektren danke ich Herrn Dr. Specht vom Gärungsinstitut Berlin, Seestraße.

## Beschreibung der Versuche

In einem mit langem, weiten Rückflußkühler versehenen 500-ccm-Kolben wurden 172.5 g (0.82 Mol) Phosphorpentachlorid mit 60 g (0.41 Mol) Glyoxal-bis-äthylencetal geschüttelt. Nach Einsetzen der heftigen Reaktion wurde sofort mit Eiswasser gekühlt und anschließend 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von dem nicht umgesetzten Phosphorpentachlorid abgesaugt und das Phosphoroxychlorid i. Vak. vertrieben. Der Rückstand wurde in einem Metallbad i. Vak. destilliert und das Destillat über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Die beiden Fraktionen Sdp.<sub>11</sub> 144–149° und Sdp.<sub>11</sub> 150–155° wurden in den Eisschrank gestellt. Dabei erstarrte die hochsiedende Fraktion fast vollständig, während sich in der niedrigsiedenden nur wenig Kristalle ausbildeten.

Nach Absaugen und Vereinigen der festen Bestandteile wurde aus Petroläther umkristallisiert und 1.2-Dichlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan (I) vom Schmp. 65° erhalten; Ausb. 27 g.

Die Verbindung ist schwerlöslich in *n*-Hexan und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Aceton, Essigester, Äther und Chloroform.

$C_8H_{10}O_2Cl_4$  (256.0) Ber. C 28.15 H 3.94 Cl 55.4 Gef. C 28.1 H 4.00 Cl 55.4

Nach Vereinigung und nochmaliger Destillation der Filtrate von 1.2-Dichlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthan wurde 1-Chlor-1.2-bis-[ $\beta$ -chlor-äthoxy]-äthen (II) erhalten; Sdp.<sub>11</sub> 145–148°;  $n_D^{25}$  1.4895;  $d_4^{25}$  1.37296; Ausb. 22 g.

Die Verbindung läßt sich schwer rein darstellen, da bei ihrer Destillation wiederum Chlorwasserstoff-Abspaltung stattfindet. Sie entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff und sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung.

$C_8H_9O_2Cl_3$  (219.5) Ber. Cl 48.47 Gef. Cl 48.45

## 273. Alexander Müller und Adrienne Karczag-Wilhelms: Dimere Propenylphenoläther, XX. Mitteil.\*): Die jod-katalysierte Dimerisierung

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Budapest]

(Eingegangen am 9. Oktober 1953)

Propenylphenoläther erleiden i. Ggw. von Spuren von Jod eine kationische vornehmlich „Ein-Akt-Polymerisation“ zu Dimeren. Nur Anethol ergibt hierbei ausschließlich höhere Oligomere.

Es wurde in früheren Mitteilungen dieser Reihe\*) gezeigt, daß Isoeugenol und Isoeugenol-alkyläther in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren eine protonen-katalysierte Polymerisation erleiden<sup>1)</sup>, die aber zum größten Teil schon nach dem ersten Verkettungsakt zum Abbruch kommt, wobei als Hauptprodukt ein *trans-trans*-Racemat<sup>2)</sup> des entsprechend substituierten Methronols, des 2-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-indans (wie z. B. V)<sup>3)</sup>, entsteht. Der

\*) Vorangehende Mitteilungen dieser Reihe: I–X, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 692, 891 [1942]; 76, 855, 1061, 1119 [1943]; 77, 6, 12, 159, 325, 343 [1944] (die in Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 766, 777 [1944], zum Abdruck gelangten Mitteilungen werden als Nr. Xa und XIa bezeichnet). XI–XVI, J. org. Chemistry 12, 815 [1947]; 16, 481, 1003 [1951]; 17, 787, 800, 1077 [1952]; XVII–XIX, J. org. Chemistry, im Erscheinen. Siehe auch den zusammenfassenden Artikel: A. Müller, Acta chim. hung. 2, 231 [1952].

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: A. Müller, J. org. Chemistry 17, 1077 [1952].

<sup>2)</sup> XIV. Mitteil.: A. Müller, M. Mészáros, K. Körömendy u. Á. Kucsman, J. org. Chemistry 17, 787 [1952].

<sup>3)</sup> III. Mitteil.: A. Müller u. A. Horváth, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 855 [1943]; vergl. W. von Doering u. J. A. Berson, J. Amer. chem. Soc. 72, 1118 [1950].