

4. *Chromatographische Methoden:* a) *qualitativ:* Gut bewährte sich das aufsteigende Verfahren (Papier Schleicher & Schüll 2043b Mgl) in einem Gemisch aus n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5), wobei nach Trennung des Gemisches die obere Phase als Entwicklungsflüssigkeit diente. Die Anfärbung der Chromatogramme erfolgte mittels Ninhydrins („MERCK“ List. Nr. 6762). Um die entstehenden Flecke haltbar zu machen, wurden sie mit Hilfe des folgenden Sprühreagenzes in ihre Kupferkomplexe übergeführt: 1 ccm gesätt. Kupfernitratlösung wird mit 0.02 ccm Salpetersäure p. a. (etwa 65-proz. „MERCK“) versetzt und mit 95-proz. Methanol auf 100 ccm aufgefüllt.

b) *quantitativ:* Den quantitativen Spaltungsverlauf von Glycyl-leucin haben wir nach der von W. GRASSMANN, K. HANNIG und M. PLÖCKL⁷⁾ angegebenen Methode ermittelt. Auf 12 cm breiten Streifen (Schleicher & Schüll 2043b Mgl) wurden die Versuchsproben aufgetragen und in einem Gemisch Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) aufsteigend chromatographiert. Das von J. BRÜGGEMANN und K. DREPPER¹⁹⁾ angegebene Ninhydrin-Sprühreagenz diente zur Anfärbung der Chromatogramme. Die Flecken wurden nach der Trocknung mit Transparenzlösung (α -Brom-phenolphthalein in Paraffinöl, Brechungsindex 1.51) durchtränkt, in zwei Glasplatten eingebettet und bei einer Wellenlänge von 546 m μ photometriert. Die erhaltenen Kurven werteten wir planimetrisch aus. Zu jeder Messung wurde eine Eichkurve von mitchromatographiertem Glykokoll aufgestellt.

¹⁹⁾ Naturwissenschaften 39, 301 [1952].

HORST BAGANZ, LOTHAR DOMASCHKE und GUY SCHNEIDER

Über 1.2-Dialkoxy-äthene, IX ¹⁾

Pyrolyse und Alkoholyse von Chlorderivaten der 1.2-Dialkoxy-äthane und -äthene

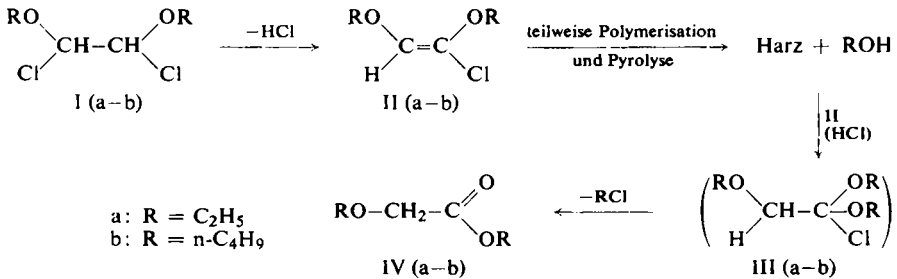
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 14. Mai 1958)

Die Pyrolyse der 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane und 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthene liefert Alkoxyessigsäure-alkylester und Alkylchlorid. Während bei der Pyrolyse des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthens vorwiegend Äthylchlorid und nur in geringen Mengen Äthylen abgespalten wird, findet beim 1.2-Dichlor-1.2-dibutyloxy-äthen ausschließlich Butylen-Abspaltung unter Bildung von Chlorbutyloxy-acetylchlorid statt. Die Pyrolyse der 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane ergab Dichlor-alkoxy-acetylchlorid.

Bei Versuchen, durch direkte Chlorierung der 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane bei erhöhter Temperatur in einer Stufe zu den 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthanen, den Ausgangsprodukten für die Orthooxalsäure-hexaalkylester¹⁾, zu gelangen, wurde beobachtet, daß die Dihalogen-äther bei erhöhter Temperatur unter Normaldruck

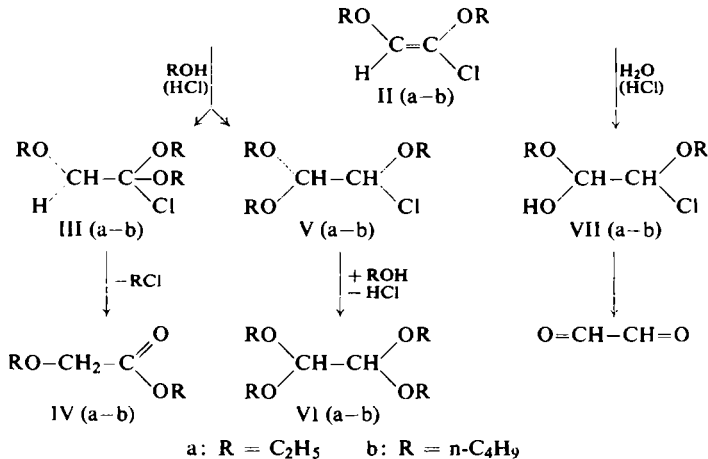
¹⁾ VIII. Mitteil.: H. BAGANZ und K.-E. KRÜGER, Chem. Ber. 91, 806 [1958].

recht unbeständig sind. Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Thermostabilität zu erhalten, wurden alle Chlorverbindungen, die bei der Orthooxalsäurehexaalkylester-Synthese als Zwischenprodukte auftreten, der Pyrolyse unterworfen. 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxy-äthene (I) lieferten so Alkoxy-essigsäure-alkylester (IV) und Alkylchlorid. Das auftretende Mengenverhältnis IV zu Alkylchlorid läßt für die Bildung von IV vermuten, daß ein Teil von I unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in 1-Chlor-1,2-dialkoxy-äthen (II) übergeht. Unter den gewählten Versuchsbedingungen polymerisiert diese Verbindung teilweise und spaltet 1-Alkohol ab, der sich in dem salzsauren Medium an II anlagert. Das unbeständige 1-Chlor-1,1,2-trialkoxy-äthan (III) stabilisiert sich unter Abspaltung von Alkylchlorid.



Übereinstimmend mit diesem Pyrolyse-Chemismus erhält man im Falle von Ia 68% d. Th. IVa und aus Ib 81% d. Th. IVb.

Die Pyrolyse der 1-Chlor-1,2-dialkoxy-äthene (II) führt zum gleichen Ergebnis. Aus dem Verhältnis des gebildeten IV zu Alkylchlorid ergibt sich wiederum, daß ein Teil von II polymerisiert, Alkohol abspaltet und über III Alkylchlorid und IV liefert.

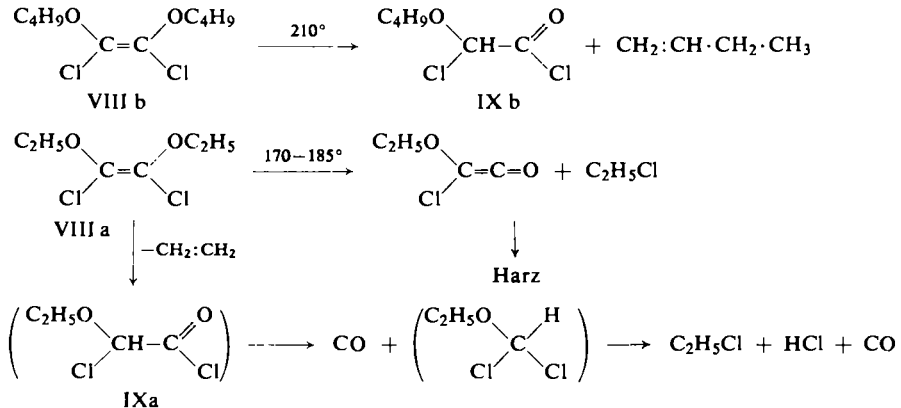


Im Gegensatz zu S. M. McELVAIN und CH. H. STAMMER²⁾, die die Bromderivate des 1,2-Diäthoxy-äthens untersuchten, konnten wir hierbei keine Abspaltung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen beobachten.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 2154 [1953].

Eine Bestätigung des angenommenen Pyrolyseverlaufes finden wir auch in der Alkohololyse der 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthene (II). Hierbei werden als Hauptprodukte wiederum IV und Alkylchlorid gebildet. In untergeordnetem Maße findet außerdem Alkohol-Anlagerung unter Bildung von 1-Chlor-1.2.2-trialkoxy-äthan (V) statt, das durch weitere Alkohololyse in Glyoxal-tetraalkylacetal (VI) übergeht. Entsprechend ergibt auch die Hydrolyse von II nur in geringer Menge Glyoxal, das als 2.4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen wurde.

Bei der Pyrolyse der 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthene (VIII) verhielt sich die Äthoxy-Verbindung VIIIa anders als die n-Butyloxy-Verbindung VIIIb.



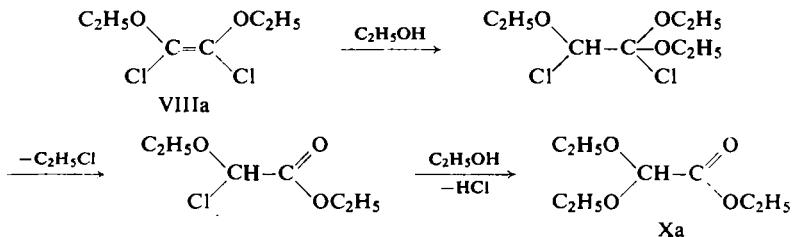
Während VIIIb bei 210° unter Abspaltung von Butylen in guter Ausbeute (59.4%) Chlor-n-butyloxy-acetylchlorid (IXb) liefert, wird bei der Pyrolyse von VIIIa bei 170–185° vorwiegend Äthylchlorid abgespalten. Es entsteht hierbei ein verhältnismäßig großer Harzanteil. Daneben erfolgt nur in geringem Ausmaß Äthylen-Abspaltung. Der dem Äthylen entsprechende Anteil an Chlor-äthoxy-acetylchlorid (IXa) konnte jedoch nur in Form seiner Zerfallsprodukte Kohlenoxyd, Äthylchlorid und Chlorwasserstoff nachgewiesen werden. Ferner wurde eine geringe Menge Äthoxy-essigsäure-äthylester (IVa) isoliert, dessen Bildung wir uns auf Grund des vorhandenen Untersuchungsmaterials zunächst nicht erklären können. Butylen und Äthylen wurden in beiden Fällen in einer Brom/Tetrachlorkohlenstoff-Lösung aufgefangen und als 1.2-Dibrom-butan bzw. 1.2-Dibrom-äthan isoliert.

IXb wurde durch Hydrolyse und Alkohololyse zu Glyoxylsäure bzw. Glyoxylsäure-äthyl- und -n-butylester in Form ihrer 2.4-Dinitro-phenylhydrazone charakterisiert.

Die Unbeständigkeit des Chlor-äthoxy-acetylchlorids (IXa) bei diesen Reaktionsbedingungen konnte durch gesondert durchgeführte Pyrolyse der Verbindung³⁾ bei 130–155° gezeigt werden. Bereits unter diesen Bedingungen zerfällt IXa vollkommen in Kohlenoxyd, Äthylchlorid und Chlorwasserstoff.

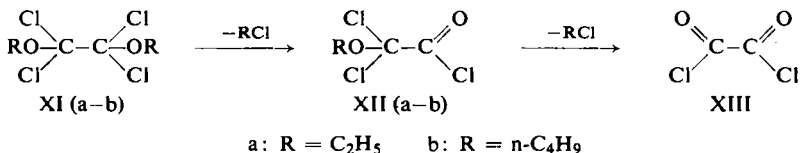
Bei der Alkohololyse des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthens (VIIIa) wurden, wie erwartet, in guter Ausbeute (77.3% d. Th.) Diäthoxy-essigsäure-äthylester (Xa) und Äthylchlorid erhalten.

³⁾ Darstellung des Chlor-äthoxy-acetylchlorids noch nicht veröffentlicht.



Die Pyrolyse der 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthane (XI) verläuft für die Äthoxy- und n-Butyloxy-Verbindung wiederum in gleicher Weise. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß die gesättigten Chlorderivate thermisch leichter spaltbar sind als die ungesättigten Verbindungen.

Besonders die Tetrachlorverbindungen sind leicht spaltbar. So war bei diesen Verbindungen die Pyrolyse bereits durch 1 $\frac{1}{2}$ –2 stdg. Erhitzen auf Siedetemperatur unter Normaldruck vollständig. Es bilden sich hierbei in guter Ausbeute die Dichloralkoxy-acetylchloride XII, und zwar XII a in 83.5-proz. und XII b in 78-proz. Ausbeute. Diese Säurechloride liefern leicht Derivate der Oxalsäure. Sie wurden daher als Oxamid, Oxalsäureester und Oxalsäure-dihydrazid charakterisiert. XII b wurde außerdem durch Umsetzung mit Natriumbutylat in n-Butanol in Tri-n-butyloxy-essigsäure-n-butylester übergeführt.



In untergeordneten Mengen entsteht bei der Pyrolyse, besonders von XI b, Oxalylchlorid (XIII), das durch weitere Abspaltung von Alkylchlorid gebildet wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pyrolyse von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen

a) 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan (Ia): 93.5 g (0.5 Mol) Ia wurden in einem 250-ccm-Rundkolben mit seitlich eingeführtem Thermometer unter Zusatz von Tonscherben 5 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß auf 160–170° erhitzt. In einer an den Rückflußkühler angeschlossenen Kondensationsspirale, die mit Trockeneis/Methanol auf ca. –20° gekühlt wurde, kondensierten sich während dieser Zeit 16.0 g (0.248 Mol) Äthylchlorid. Gleichzeitig entwickelte sich eine reichliche Menge Chlorwasserstoff. Der Kolbenrückstand wurde i. Vak. überdestilliert und anschließend über eine Füllkörperkolonne (Braunschweiger Wendeln) sorgfältig fraktioniert. Dabei wurden 22.5 g (0.17 Mol) Äthoxy-essigsäure-äthylester (IVa), Sdp.₁₂ 56–57°; Sdp.₇₆₀ 152°; n_D²⁰ 1.4027; n_D²⁵ 1.4008 (Lit.⁴⁾; Sdp.₇₆₀ 152°; n_D²⁰ 1.4029), erhalten. Ferner wurden 5.3 g (0.3 Mol) unverändertes Ia, Sdp.₁₂ 78–80°, zurückgewonnen. Im Kolben verblieben 23 g eines schwarzen dickflüssigen, nicht destillierbaren Harzes.

4) FÖLSING, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 486 [1884].

IVa wurde durch Überführung in *Äthoxy-acetamid*, Schmp. 82.5° (Lit.⁵⁾: 82.5°, identifiziert.

b) *1.2-Dichlor-1.2-di-n-butyloxy-äthan (Ib)*: 120 g (0.5 Mol) *Ib* wurden, wie unter a) angegeben, jedoch mit absteigendem Kühler 5 Stdn. unter Zusatz von Tonscherben auf 190 bis 200° erhitzt. Dabei entwickelte sich eine reichliche Menge *Chlorwasserstoff*, und in der Vorlage sammelten sich 19 g (0.2 Mol) *n-Butylchlorid*, Sdp. 78–80°; n_D^{20} 1.4014 (Lit.⁶): Sdp._{762.7} 77.7 bis 77.9°; n_D^{20} 1.4047). Der Kolbenrückstand ergab bei der Vakuumdestillation 38 g (0.2 Mol) *n-Butyloxy-essigsäure-n-butylester (IVb)*, Sdp.₁₂ 110.5°; n_D^{25} 1.4190 (Lit.⁷): Sdp._{17.5} 113–115°; n_D^{25} 1.4190).

Durch Schütteln mit wäbr. Ammoniak wurde daraus *n-Butyloxy-acetamid*, Schmp. 79°, erhalten.

$C_6H_{13}N_4O_2$ (131.2) Ber. C 54.94 H 9.99 N 10.68 Gef. C 55.00 H 10.02 N 10.83

Pyrolyse von 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthenen

a) *1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen (IIa)*: 25 g (0.166 Mol) *IIa* wurden in einem 100-ccm-Rundkolben mit seitlich eingeführtem Thermometer 10 Stdn. auf 160–170° erhitzt. In einer angeschlossenen auf –20° gekühlten Kondensationsspirale kondensierten sich 5.4 g (0.084 Mol) *Äthylchlorid*. In einer dahinter angeschlossenen mit Brom/Chloroform-Lösung gefüllten Waschflasche konnte kein Äthylen als Äthylenbromid nachgewiesen werden. Bei der Destillation des Kolbenrückstandes wurden neben ca. 7 g Verharzungsprodukten 11 g (0.083 Mol) *Äthoxy-essigsäure-äthylester (IVa)*, Sdp.₁₁ 52–54°; n_D^{25} 1.4018, erhalten.

b) *1-Chlor-1.2-di-n-butyloxy-äthen (IIb)*: 62 g (0.030 Mol) *IIb* wurden, wie unter a) angegeben, 2½ Stdn. auf 190° erhitzt, wobei 12.8 g (0.14 Mol) *n-Butylchlorid*, Sdp. 77–79°; n_D^{20} 1.4015, abdestillierten. Der Kolbenrückstand wurde bei 12 Torr destilliert und ergab 26.2 g (0.14 Mol) *n-Butyloxy-essigsäure-n-butylester (IVb)*, Sdp.₁₂ 109–112°; n_D^{25} 1.4189 (Lit.⁷). Im Kolben verblieben 17.5 g Harz.

Alkoholyse von 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthenen

1. *1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen (IIa) in Gegenwart äthanol. Salzsäure*: Zu 30.5 g (0.2 Mol) *IIa* wurden in einem 100-ccm-Dreihalskolben mit seitlich eingeführtem Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler und dahinter geschalteter Kondensationsspirale mit Trockeneis/Methanol-Kühlung unter Rühren mit einem Magnet-Rührer tropfenweise 9.3 g (0.2 Mol) absol. *Äthanol* gegeben. Dabei stieg die Temperatur auf 40–45° an. Bei anschließendem 4 stdg. Erwärmen auf ca. 85° fand keine Abspaltung von Äthylchlorid statt. Auf Zugabe von 5 ccm äthanol. Salzsäure trat lebhaftes Aufsieden ein, und in der Kondensationsspirale sammelten sich 10.8 g (0.17 Mol) *Äthylchlorid*.

Der Kolbeninhalt wurde i. Vak. über eine Widmerkolonne fraktioniert. Dabei wurden 19 g (0.14 Mol) *Äthoxy-essigsäure-äthylester (IVa)* vom Sdp.₁₂ 56°; n_D^{25} 1.4008, erhalten. Dieser lieferte mit wäbr. Ammoniak *Äthoxy-acetamid*, Schmp. 82°.

2. 1-Chlor-1.2-di-n-butyloxy-äthen (IIb)

a) *In Gegenwart von Chlorwasserstoff*: Wie unter 1. angegeben, wurden zu 62 g (0.3 Mol) *IIb* bei Zimmertemperatur 22.2 g (0.3 Mol) *n-Butanol*, in dem gasf. Chlorwasserstoff gelöst war, tropfenweise zugegeben. Dabei stieg die Temperatur nach dem Erhitzen auf 60° plötzlich

⁵) M. SOMMELET, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 143, 828 [1906].

⁶) A. KARVONEN, Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A 3, Nr. 7, S. 1–103 [1912]; zit. nach C. 1912 II, 1271.

⁷) H. STAUDINGER und G. RATHSAM, Helv. chim. Acta 5, 645 [1922].

auf 80° an. Anschließend wurde 1 Stde. auf etwa 100° erwärmt. Bei der fraktionierten Destillation über eine Einstichkolonne wurden 6 g (0.06 Mol) *Butylchlorid*, Sdp. 78–80°; n_D^{20} 1.4016 (Lit.⁶⁾), 38 g (0.22 Mol) *n-Butyloxy-essigsäure-n-butylester (IVb)*, Sdp.₁₂ 110–111°; n_D^{25} 1.4298 (Lit.⁷⁾), und 19 g (0.06 Mol) *Glyoxal-tetra-n-butylacetal (VIb)*, Sdp.₁₂ 160–165° (Lit.⁸): Sdp.₁₀ 159–161°, erhalten. Im Kolben verblieben 21 g Harz.

b) *Ohne Zusatz von Chlorwasserstoff*: Wie unter a) beschrieben, jedoch ohne Zusatz von Chlorwasserstoff wurden 15 g (0.16 Mol) *Butylchlorid*, 49.7 g (0.29 Mol) *n-Butyloxy-essigsäure-n-butylester (IVb)* und 10 g (0.03 Mol) *Glyoxal-tetra-n-butylacetal (VIb)* isoliert. Im Kolben verblieben 9.5 g Harz.

Hydrolyse von 1-Chlor-1.2-dialkoxy-äthenen

a) *1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen (IIa)*: 1.14 g (0.0075 Mol) IIa wurden mit 45 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt und dann unter Zusatz von 250 ccm einer salzsauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin 1 weitere Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert und bei 130° getrocknet. Es wurden 0.72 g (22.9% d. Th.) *Glyoxal-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* erhalten.

b) *1-Chlor-1.2-di-n-butyloxy-äthen (IIb)*: 2.07 g (0.01 Mol) IIb wurden wie unter a) beschrieben, jedoch unter Zusatz von 20 ccm Dioxan, hydrolysiert. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin wurden 1.51 g (36.2% d. Th.) *Glyoxal-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* erhalten.

Pyrolyse von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthenen

a) *1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen (VIIIa)*: In einem Rundkolben mit seitlich eingeführtem Thermometer wurden 61.6 g (0.33 Mol) VIIIa unter Zusatz von viel Siedesteinen 10 Stdn. auf 170–180° erhitzt. An den Rückflußkühler waren 2 auf –20° gekühlte Kondensationsspiralen, eine Spiralwaschflasche mit einer Brom/Tetrachlorkohlenstoff-Lösung und ein Gasometer angeschlossen. Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung konnten 27 g (0.42 Mol) *Äthylchlorid*, 3.7 g (0.019 Mol) *Äthylenbromid*, Sdp. 128–129°; n_D^{20} 1.5362 (Lit.⁹): Sdp. 131.6°; n_D^{25} 1.53789), und 0.85 l (0.04 Mol) *Kohlenoxyd* isoliert werden. Bei der Vakuumdestillation konnten aus dem Kolbeninhalt 4.0 g (0.03 Mol) *Äthoxy-essigsäure-äthylester*, Sdp.₁₂ 55–56°, n_D^{25} 1.4047, isoliert werden, der mit wäßr. Ammoniak umgesetzt und als Äthoxy-acetamid, Schmp. 82°, identifiziert wurde. Das dem Äthylen-Anteil entsprechende Chlor-äthoxy-acetylchlorid konnte nicht gefaßt werden, da es unter diesen Reaktionsbedingungen zerfällt.

b) *1.2-Dichlor-1.2-di-n-butyloxy-äthen (VIIIb)*: Wie unter a) beschrieben, wurden 68 g (0.28 Mol) VIIIb auf 210° erhitzt. Das entweichende *Buten-(1)* wurde mit einer Brom/Tetrachlorkohlenstoff-Lösung absorbiert. Nach 2 Stdn. war die Gasentwicklung bereits beendet. Der Kolbenrückstand wurde bei 12 Torr destilliert. Durch fraktionierte Destillation über eine Einstichkolonne wurden 31 g (59.4% d. Th.) *Chlor-n-butyloxy-acetylchlorid (IXb)*, Sdp.₁₂ 80–85°, erhalten. Die reine Verbindung siedet bei 81.5°/12 Torr; n_D^{25} 1.4455.

$C_6H_{10}Cl_2O_2$ (185.0) Ber. Cl 38.38 Gef. Cl 38.45

Daneben wurden 13 g (0.05 Mol) nicht umgesetztes VIIIb, Sdp.₁₂ 121–124°; n_D^{25} 1.4530 (Lit.¹⁰): Sdp.₁₂ 122–124°; n_D^{25} 1.4540), zurückerhalten. Aus der Brom/Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurden 36 g (0.17 Mol; 52.5% d. Th.) *1.2-Dibrom-butan*, Sdp.₁₂ 50–51°; n_D^{20} 1.5170

⁸⁾ H. FIESSLMANN und F. HÖRNDLER, Chem. Ber. **87**, 909 [1954].

⁹⁾ H. REGNAULT, Jber. Fortschr. Chem. **1863**, 70; R. WEEGMANN, Z. physik. Chem. **2**, 231 [1888].

¹⁰⁾ H. BAGANZ und K.-E. KRÜGER, Chem. Ber. **87**, 1624 [1954].

(Lit.¹¹): Sdp.₁₃ 50.8°; n_D^{20} 1.5171), erhalten. IX b ergab nach der Alkohololyse mit n-Butanol mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Glyoxylsäure-n-butylesters, Schmp. 103–104° (aus Äthanol).

$C_{12}H_{14}N_4O_6$ (310.3) Ber. C 46.45 H 4.55 N 18.06 Gef. C 46.28 H 4.55 N 17.83

Mit Äthanol wurde entsprechend das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Glyoxylsäure-äthylesters, Schmp. 122° (aus Äthanol) (Lit.¹²): Schmp. 123–124°, erhalten.

$C_{10}H_{10}N_4O_6$ (282.2) Ber. C 42.56 H 3.57 N 19.86 Gef. C 42.42 H 3.69 N 20.09

Alkohololyse von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthen (VIIIa)

23.2 g (0.125 Mol) VIIIa wurden unter Zusatz von einigen Tropfen alkohol. Salzsäure mit 5.8 g (0.125 Mol) Äthanol auf 80° erhitzt. Dabei entwickelten sich 5.0 g (62.5% d. Th.) Äthylchlorid. Der Kolbenrückstand ergab bei der Destillation 17 g (77.3% d. Th.) Diäthoxyessigsäure-äthylester (Xa), Sdp.₁₂ 83°; n_D^{25} 1.4121 (Lit.¹³): Sdp.₁₄ 84–85°. Daraus wurde mit wäbr. Ammoniak Diäthoxy-acetamid, Schmp. 81.5° (sublimiert) (Lit.¹⁴): Schmp. 81–82°, erhalten.

Pyrolyse von Chlor-äthoxy-acetylchlorid (IXa)

In einem 100-ccm-Rundkolben mit seitlich eingeführtem Thermometer, Rückflußkühler, einer dahinter geschalteten, auf –20° gekühlten Kondensationsspirale und einem Gasometer zum Auffangen des Kohlenoxyds wurden 13.5 g (0.086 Mol) IXa¹⁵ unter Zusatz einer reichlichen Menge Siedesteine 5 Stdn. auf 130–155° erhitzt. Danach hatte sich der gesamte Kolbeninhalt unter HCl-Entwicklung verflüchtigt. In der Kondensationsspirale befanden sich 4.15 g (0.065 Mol; 75.5% d. Th.) Äthylchlorid, und im Gasometer hatten sich 3.46 l (0.153 Mol; 89.5% d. Th.) Kohlenoxyd angesammelt.

Pyrolyse von 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-dialkoxy-äthanen

a) 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-diäthoxy-äthan (XIa): In einem 100-ccm-Rundkolben mit seitlich eingeführtem Thermometer, der mit einer Widmerspirale, absteigendem Kühler und einer dahinter geschalteten, auf –20° gekühlten Kondensationsspirale versehen war, wurden 26 g (0.1 Mol) XIa unter reichlichem Zusatz von Tonscherben 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 150–165° erhitzt. Dabei kondensierten sich in der Destillationsvorlage knapp 0.5 g Oxalylchlorid und in der Kondensationsspirale 6.0 g (0.09 Mol) Äthylchlorid. Durch Vakuumdestillation konnten aus dem Reaktionskolben 16 g (83.5% d. Th.) Dichlor-äthoxy-acetylchlorid (XIa) vom Sdp.₁₂ 51 bis 52° erhalten werden. Die reine Substanz siedet bei 51°/12 Torr; n_D^{25} 1.4506. Wegen ihrer großen Flüchtigkeit sind die Destillationen verlustreich.

$C_4H_5Cl_3O_2$ (191.5) Ber. C 25.09 H 2.63 Cl 55.56 Gef. C 25.03 H 2.74 Cl 55.53

Das Säurechlorid liefert mit Wasser Oxalsäure-dihydrat (Schmp. 101–102°); mit Äthylalkohol in Gegenwart von Pyridin Oxalsäure-diäthylester, Sdp. 180–183°; n_D^{25} 1.4080, und mit Äthanol und Ammoniak bzw. Hydrazinhydrat dementsprechend Oxamid (Schmp. 418° (Zers.)) bzw. Oxalsäure-dihydrazid (Schmp. 235°).

b) 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-di-n-butyl-äthan (XIb): Wie unter a) beschrieben, wurden 63 g (0.2 Mol) XIb 2 Stdn. auf 210–215° erhitzt. Dabei spalteten sich 18.9 g (0.2 Mol) n-Butyl-

¹¹) M. LEPINGLE, Bull. Soc. chim. France [4] 39, 743 [1926]; J. LUCAS und R. DILLON, J. Amer. chem. Soc. 50, 1463 [1928].

¹²) C. W. CRANE, J. chem. Soc. [London] 1946, 827.

¹³) A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. 58, 570 [1936].

¹⁴) A. PINNER und F. KLEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 1476 [1878].

¹⁵) Vgl. W. FORSTER, J. Amer. chem. Soc. 31, 599 [1909].

chlorid, Sdp. 78–79°; n_D^{20} 1.4014, ab. Verunreinigungen durch Oxalylchlorid wurden durch Waschen mit Wasser entfernt. Bei der Destillation des Kolbenrückstands wurden 37 g (0.16 Mol; 78% d. Th.) *Dichlor-n-butyloxy-acetylchlorid* (XII b) vom Sdp.₁₂ 95–98°; n_D^{25} 1.4477, erhalten; auf seine Reindarstellung wurde verzichtet.

Aus 18 g (0.08 Mol) XII b wurden mit Natriumbutylat-Lösung, dargestellt aus 9.2 g (0.4 Mol) Natrium und 150 ccm n-Butanol, nach 4 stdg. Erhitzen 22 g (82.7% d. Th.) *Tri-n-butyloxy-essigsäure-n-butylester*, Sdp._{0.05} 107°; n_D^{20} 1.4300, erhalten.

$C_{18}H_{36}O_5$ (332.2) Ber. C 65.06 H 10.87 Gef. C 65.19 H 10.87

Das Säurechlorid lieferte ferner nach vollständiger Alkoholyse mit Hydrazinhydrat Oxal-säure-dihydrazid, Schmp. 235°, und mit Ammoniak Oxamid, Schmp. 417° (Zers.).

ERICH HAACK, MARIANNE GUBE, FRITZ KAISER und HELMUT SPINGLER

Über die Isolierung von Glucogitaloxin aus den Blättern von *Digitalis purpurea**)

Aus den Forschungslaboratorien der C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.,
Mannheim-Waldhof

(Eingegangen am 14. Mai 1958)

Glucogitaloxin = 16-Formyl-purpureaglykosid B wurde aus den Äthanol-extrakten von bei der Ernte mit Trockeneis eingefrorenen Blättern der *Digitalis purpurea* durch Chromatographie an Silicagel isoliert.

In unseren früheren Mitteilungen^{1,2)} über Gitaloxin und die genuinen Glykoside der *Digitalis purpurea* konnten wir bereits berichten, daß das in Extrakten von unfermentierten *Digitalis-purpurea*-Blättern zu erwartende „genuine Glykosid“ des Gitaloxins, das Glucogitaloxin, tatsächlich existiert. Ohne das Glykosid im präparativen Maßstab isoliert zu haben, gelang die praktisch vollständige Aufklärung seiner Konstitution nach einer Methode, wie sie neuerdings bei der Untersuchung von Naturstoffgemischen immer häufiger angewendet wird: Man stellt eine größere Anzahl von Papierchromatogrammen des Extraktes her, eluiert bei jedem einzelnen den fraglichen Substanzfleck und führt mit dem Eluat spezifische Nachweisreaktionen aus.

Auf diese Weise gelang uns der Nachweis, daß das untersuchte Glykosid die Zusammensetzung 16-Formyl-gitoxigenin-(Digitoxose)₃-Glucose (I) besitzt.

Wenn auch dieses Verfahren für die schnelle Aufklärung einzelner schwer zugänglicher Komponenten von Naturstoffgemischen einen beträchtlichen Wert besitzt, so

*) 12. Mitteil. über Herzglykoside.

1) E. HAACK, F. KAISER und H. SPINGLER, Chem. Ber. **89**, 1353 [1956].

2) E. HAACK, F. KAISER, M. GUBE und H. SPINGLER, Naturwissenschaften **43**, 301 [1956].