

## HORST BAGANZ und KLAUS PRAEFCKE

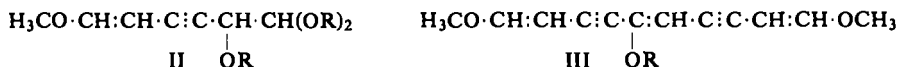
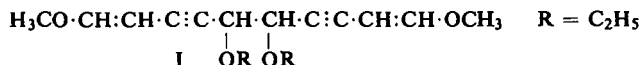
Di- $\alpha$ -halogenäther, VI<sup>1)</sup>

## Notiz über Polyen-in-äther

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

(Eingegangen am 27. Dezember 1961)

Bei der Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan mit der Lithiumverbindung des 1-Methoxy-buten-(1)-ins-(3) isolierten wir früher<sup>2)</sup> bei destillativer Aufarbeitung als Hauptprodukt 1.10-Dimethoxy-5.6-diäthoxy-decadien-(1.9)-diin-(3.7) (I) und als Nebenprodukt 1-Methoxy-5.6.6-triäthoxy-hexen-(1)-in-(3) (II). Als Zwischenfraktion wurde eine äußerst unbeständige Verbindung erhalten, der auf Grund des hohen Brechungsindex und an Hand der UV- und IR-Spektren die Struktur eines Trien-diins (III) zugeordnet wurde.



Diese Zuordnung hat sich als falsch erwiesen. Bei einer Wiederholung des Versuches und Anreicherung der Verbindung mit den ausgeprägten Maxima im UV durch Säulenchromatographie wurde ein Spektrum erhalten, das sich mit dem UV-Spektrum von authentischem 1.8-Dimethoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) (IV)<sup>3)</sup> als identisch erwies.



UV-Spektrum des Dimerisierungsproduktes von Methoxybutenin  
im Vergleich zur sog. „Verbindung III“

„Verbindung III“		[CH <sub>3</sub> O·CH:CH·C:C] <sub>2</sub>	
$\lambda(\text{m}\mu)$	$\epsilon$	$\lambda(\text{m}\mu)$	$\epsilon$
—	—	222	21 300
247	24 200	250.5	24 100
258	20 500	261	21 300
285	13 300	288	13 600
302	16 900	305	17 500
322	13 000	324	13 400

Damit ist bewiesen, daß die gefundenen Maxima nicht zu III, sondern zum Dimerisierungsprodukt des Methoxybutenins gehören. Es ist aber ausgeschlossen, daß IV bereits im Reaktionsgemisch vorlag, denn die UV-Maxima treten erst bei der Destillation oberhalb von 100°/0.4 Torr auf. Somit war auch die Bildung des Acetals II, die mit dem Auftreten der

<sup>1)</sup> V. Mittel.: H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und G. KIRCHNER, Chem. Ber. 94, 2676 [1961].

<sup>2)</sup> H. BAGANZ und E. BUSSE, Chem. Ber. 93, 978 [1960].

<sup>3)</sup> Für die freundliche Überlassung des UV-Spektrums möchten wir hiermit Herrn Prof. Dr. FRANKE, Chemische Werke Hüls, unseren Dank sagen.

Maxima immer parallel geht, aus dem als Zwischenprodukt angenommenen  $\alpha$ -Halogenäther mit Äthanol nicht möglich.

Die Bildung von II wurde auch bei der Destillation von I in Gegenwart von Lithiumchlorid in Stickstoff beobachtet. Hierbei treten gleichzeitig große Mengen Harz auf, und in der Kühlfalle wurde Äthanol gefunden, das nach Methoxybutenin roch. Es gelang jedoch nicht, diese Verbindung in Substanz zu fassen, sondern nur als IV. Wurde die Destillation in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, so treten die UV-Maxima von IV in verstärktem Maße im Destillat auf. Offensichtlich wird I in Gegenwart von Lithiumchlorid, das in Äther löslich ist, und ungereinigtem Stickstoff bei der Destillation gespalten. Wird dagegen Reinstickstoff bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches verwendet, so wird nur I erhalten.

Im IR-Spektrum der perhydrierten Verbindung II fand sich nach saurer Hydrolyse eine Carbonylbande bei 1735/cm. Da diese Verbindung keine Aldehydreaktionen gab, wurde die Absorption einem Carbonsäureester zugeordnet. Nach der Methode von S. M. McELVAIN und C. H. STAMMER<sup>4)</sup> läßt sich jedoch aus dem perhydrierten II das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des  $\epsilon$ -Methoxy- $\alpha$ -äthoxy-capronaldehyds erhalten. Danach verläuft die Perhydrierung von II normal und nicht, wie wir früher<sup>2)</sup> vermuteten, über ein Ketenacetal.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.10-Dimethoxy-5.6-diäthoxy-decadien-(1.9)-diin-(3.7) (I):* Das wie früher<sup>2)</sup> erhaltene Gemisch, hauptsächlich aus Lithiumchlorid, Äther, Dioxan und Verbindung I bestehend, wurde zweimal je 10 Min. zentrifugiert. Nach dem Eindampfen der Lösung erhielt man ca. 94 ccm braunes Öl, welches i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemperatur vom restlichen Äther und anschließend i. Ölpumpenvak. von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3), Di- $\alpha$ -chloräther und Dioxan befreit wurde. Das verbliebene braune Öl wurde in 100 ccm Äther aufgenommen und durch eine 20 cm hohe Aluminiumoxydsäule (Giulini, neutral, Akt.-St. IV, 150 g) filtriert, um so die sehr fein verteilten harzigen Stoffe abzutrennen. Man eluierte mit insgesamt 2 l Äther. Innerhalb mehrerer Stdn. wurde der Äther abdestilliert bzw. der Rest abgezogen. Es verblieb ein gelb gefärbtes Öl, welches im Kühlschrank in Nadeln kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan erhielt man I in farblosen Nadeln vom Schmp. 52°. Ausb. 68 g (58.2% d. Th.). Sdp.<sub>0.1</sub> 165–166°,  $n_D^{25}$  1.5258 (Lit.<sup>2)</sup>; Sdp.<sub>0.4</sub> 174°,  $n_D^{25}$  1.5258).

$C_{16}H_{22}O_4$  (278.4) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 68.73 H 8.28

*Einwirkung von Lithiumchlorid auf die reine Verbindung I bei der Destillation mit ungereinigtem Stickstoff:* Aus einem 25-ccm-Kolben wurden 7.0 g (0.025 Mol) I, unter Zusatz von 0.5 g LiCl, bei 0.1 Torr bis zu einer Badtemperatur von ca. 270° destilliert. Durch die Siedekapillare wurde ungereinigter Stickstoff angesogen. In der mit flüss. Luft gekühlten Falle wurden 0.5 g Äthanol gefunden, die durch ihren Brechungsindex ( $n_D^{25}$  1.3649) und die positive Jodoformprobe identifiziert werden konnten. Die Kühlfalle roch außerdem nach 1-Methoxybuten-(1)-in-(3). Alle erhaltenen Fraktionen zeigten im UV-Spektrogramm neben dem Maximum bei 241 m $\mu$  (Verbindung I) deutlich Maxima bei 247, 258, 302 und 322 m $\mu$ .

*Einwirkung von Lithiumchlorid auf Verbindung I bei der Destillation mit Luft:* 5.35 g (0.02 Mol) I wurden mit 0.5 g LiCl bei 0.05 Torr bis zu einer Badtemperatur von ca. 200° destilliert. In der Kühlfalle waren ca. 0.5 ccm Äthanol enthalten, auch war der Geruch nach 1-Methoxybuten-(1)-in-(3) eindeutig vorhanden. Man erhielt hier mehrere Fraktionen, von denen die erste schon bei 125° übergang und die den Brechungsindex  $n_D^{25}$  1.4830 (Verbindung III) hatte. Der Kolbeninhalt war sehr stark verkohlt. Das UV-Spektrogramm zeigte deutlicher als oben zusätzliche Maxima bei 247, 258, 285, 302 und 322 m $\mu$ .

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 915 [1951].

*Perhydrierung von II:* 11.29 g frisch dest. II,  $n_D^{25}$  1.4802, wurden mit insgesamt 0.69 g PtO<sub>2</sub> in 80 ccm absol. Äthanol perhydriert, wobei die Temperatur in der Schüttelente auf ca. 14° gehalten wurde. Es wurden 3.100 ccm = 98.9% Wasserstoff verbraucht. Der Katalysator wurde abfiltriert. Aus der so erhaltenen klaren Lösung wurde das Äthanol i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Die Destillation des Rückstandes i. Ölpumpenvak. lieferte nach kleinem Vorlauf 10.5 g (90.7% d. Th.) *I-Methoxy-5.6.6-triäthoxy-hexan*. Sdp.<sub>0,3</sub> 93–94°,  $n_D^{25}$  1.4215 (Lit.<sup>2)</sup>: 92.5–94.5°, 1.4220).

*Hydrolyse:* In einem 100-ccm-Kolben wurden 0.4 ccm *I-Methoxy-5.6.6-triäthoxy-hexan* mit 5 ccm 5-proz. Schwefelsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Man extrahierte mit 10 ccm Äther, trocknete über Natriumsulfat und dampfte den Äther ab. Das IR-Spektrogramm des verbliebenen Öls zeigte eine Absorption bei 1740/cm.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon:* Schmp. 65°, Ausb. 81.7% d. Th.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (354.4) Ber. C 50.84 H 6.26 N 15.81 Gef. C 51.08 H 6.36 N 15.84

---