

BUTIN-(2)-DIOL-(1.4)-POLYMETHYLENÄTHER

W. Treibs und R. Pester

Institut für Organische Chemie der

Universität Leipzig

(Received 28 June 1960)

RUZICKA u. Mitarb.<sup>1</sup>, Blomquist u. Mitarb.<sup>2</sup> und Prelog u. Mitarb.<sup>3</sup> synthetisierten Cycloalkine durch Einführung der Dreifachbindung in bereits vorhandene Ringsysteme. Das stark gespannte Cyclooctin ist die kleinste auf diese Weise dargestellte cyclische Acetylenverbindung, während durch Ringschluß von Kettenalkinderivaten nur spannungsfreie, größere Ringe erhalten werden konnten. Cram u. Mitarb.<sup>4</sup> stellten als kleinstes Ringsystem einen Zwölfiring durch Acyloincyclisierung von Decin-(5)-dicarbonsäureester-(1.10) dar.

Ausgehend von Butin-(2)-diol-(1.4) erhielten wir einen Vertreter der noch unbekanntenen Butin-(2)-diol-(1.4)-polymethylenäther (I), die als Ansaverbindungen und Analoga der Hydrochinon-polymethylenäther (II) von Lüttringhaus<sup>5</sup> angesprochen werden können.

---

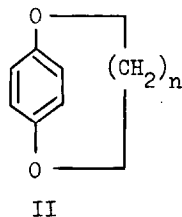
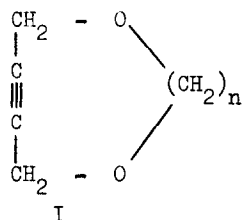
<sup>1</sup> L. Ruzicka u. Mitarb., Helv. Chim. Acta 16, 498 (1933).

<sup>2</sup> A. T. Blomquist u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 73, 5510 (1951); 74, 3636 (1952); 75, 2153 (1953).

<sup>3</sup> V. Prelog u. Mitarb., Helv. Chim. Acta 35, 1598 (1952); 36, 471 (1953); 38, 1776, 1786 (1955); 40, 816 (1957).

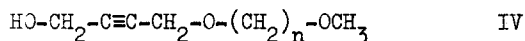
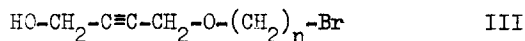
<sup>4</sup> D. J. Cram u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 78, 2518 (1956).

<sup>5</sup> A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. 528, 181 (1937).



Die Synthese von I erfolgte in zwei Stufen:

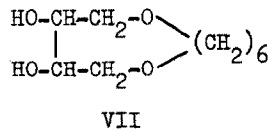
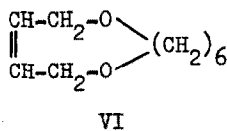
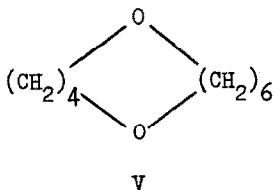
(1) Durch Umsetzung der Mono-natrium-Verbindung des Butin-(2)-diols-(1.4) (1 Mol) mit  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromalkan (5 Mol) in Gegenwart von überschüssigem Butin-(2)-diol-(1.4) (2 Mol) bei  $80^\circ$  entstanden in 20-25%iger Ausbeute die Butin-(2)-diol-(1.4)-mono-( $\omega$ -bromalkyl)-äther III ( $n = 4,6$ ), die als Methyläther (IV) charakterisiert wurden,



(2) Die cyclisierende Verätherung von III ( $n = 6$ )-ein Ringschluß von  $\alpha$ -Brom- $\omega$ -hydroxyverbindungen zu höhergliedrigen cyclischen Äthern, der u.W. in der Literatur bisher noch nicht beschrieben ist - erfolgte nach dem Verdünnungsprinzip durch langsames Eintropfen in eine siedende, gerührte Suspension von Kaliumhydroxyd in Dioxan. Der Butin-(2)-diol-(1.4)-hexamethylenäther I ( $n = 6$ , Ausbeute 15-18%), weiße Nadeln, (aus Methanol vom F =  $59,5 - 60^\circ$ ) von schwachen, campherähnlichen Geruch, verflüchtigt sich schnell beim Liegen an der Luft.

Bei der Hydrierung von I ( $n = 6$ ) in Gegenwart von Adams- bzw. Lindlar-Katalysator entstanden Butandiol-(1.4)- bzw. cis-Buten-(2)-diol-(1.4)-hexamethylenäther (V u. VI).

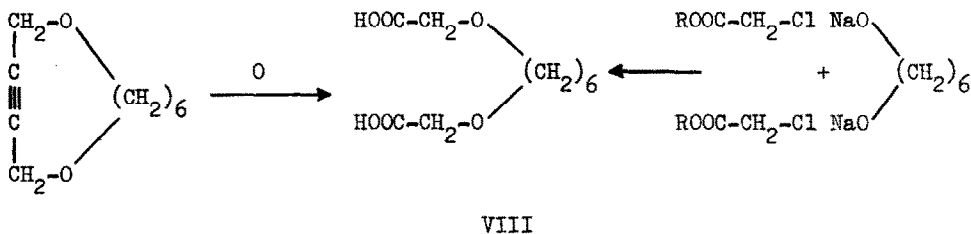
Oxydation von VI mit Osmium (VIII)-oxyd ergab das cis-Glykol VII (Schmp.  $109-109,5^\circ$ ; Di-p-nitrobenzoyl-ester, Schmp.  $122-122,5^\circ$ ).



Der Strukturbeweis von I ( $n = 6$ ) wurde durch oxydative Ringspaltung mit Kaliumpermanganat in Aceton bei  $-5^{\circ}$  zur 2,9-Dioxadecandicarbonsäure-(1,10)

	Schmp. $^{\circ}$	Sdp. $^{\circ}/\text{mm}$	$n_D^{65}$
I ( $n=6$ )	59,5-60	40-50/0,01 (subl.)	1,4696
V	31,5-32	56-56,5/1,2	1,4458
VI	flüssig	60/1,1	1,4618

(VIII; Schmp.  $92-93^{\circ}$ ; Diphenacyl ester, Schmp.  $82-83^{\circ}$ ) erbracht, die in Analogie zu der von Nerdel u. Rothe<sup>6</sup> beschriebenen 3.8-Dioxasebazinsäure auch synthetisch dargestellt werden konnte.



Die Hydratation der Dreifachbindung mit einer Suspension von Quecksilber-(II)-sulfat in Wasser, welche bei den acyclischen Butin-(2)-diol-(1.4)-dialkyläthern sehr leicht verläuft, gelang nicht.

<sup>6</sup> F. Nerdel u. J. Rothe, Chem. Ber. 89, 73 (1956).

Die IR-Spektren der Verbindungen I ( $n = 6$ ), V und VI zeigen bei 1070-1140  $\text{cm}^{-1}$  die sehr intensive C-O-Valenzschwingung. Eine Zuordnung der C=C-Valenzschwingung bei I ( $n=6$ ) war infolge der Oberschwingungen im betreffenden Gebiet nicht möglich. Die C=C-Valenzschwingung des Olefins VI findet sich als schwache Bande bei 1662  $\text{cm}^{-1}$ . Von den drei Ringverbindungen zeigt nur I ( $n = 6$ ) bei 470 und 662  $\text{cm}^{-1}$  zwei starke Banden, die mit der Ansastruktur im Zusammenhang stehen dürften.

Butin-(2)-diol-(1.4)-mono- $\omega$ -brombutyl-)äther III, ( $n = 4$ ) ließ sich nicht zum entsprechenden Zehring cyclisieren. Auch Cram u. Mitarb.<sup>4</sup> erhielten bei der bezüglich der Ringgliederzahl analogen Acyloincyclisierung des Octin-(4)-dicarbonsäureesters-(1.8) keine Ringverbindung, sodaß die minimale Gliederzahl für einen solchen Ringschluß bei 11-12 liegen dürfte.