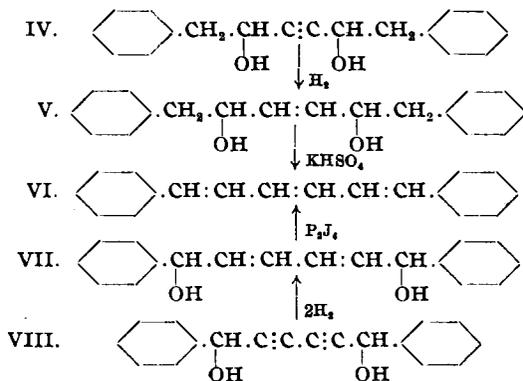


Verfahren in einem Schritt schneller und billiger etwa 18% d. Th. liefert. Die Vorteile des neuen Weges liegen, wie sich zeigen wird, auf anderem Gebiete.

Aus Phenylacetaldehyd und Acetylen erhielten wir ein 1.6-Diphenylhexin-(3)-diol-(2.5) (IV), dessen Halbhydrierungsprodukt (V) bisher ölig blieb. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumbisulfat konnten daraus $2\text{H}_2\text{O}$ abgespalten werden. Der so gewonnene strohgelbe Kohlenwasserstoff vom Schmp. 201° war mit dem bekannten 1.6-Diphenylhexatrien (VI) identisch.



Mit Hilfe von Diacetylen läßt sich dasselbe Trien (VI) darstellen, indem man die Grignard-Verbindung zunächst mit 2 Mol. Benzaldehyd zu einem 1.6-Diphenylhexadiin-diols-(1.6) (VIII) umsetzt und dieses halbhydriert. Das so gewonnene 1.6-Diphenylhexadien-(2.4)-diol-(1.6) (VII) stellt augenscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren dar. Durch wiederholte Krystallisation ließ sich daraus eine Fraktion vom Schmp. 149° abtrennen, die im Gemisch mit dem 1.6-Diphenylhexadien-diols (Iso-hydrocinnamoin) von R. Kuhn und A. Winterstein⁵⁾ ebenfalls bei 149° schmolz, während sich die Mischprobe mit Hydrocinnamoin schon bei 136° verflüssigte. Das Iso-hydrocinnamoin stellt also irgendeines der Stereoisomeren dar, die der Formel VII entsprechen. Diese Schlußfolgerung hatte sich schon früher aus dem Absorptions-Spektrum des Iso-hydrocinnamoin vom Schmp. 149° ziehen lassen, das sich mit demjenigen des 1.4-Dibenzyl-butadiens, $\text{H}_5\text{C}_6\text{---CH}_2\text{---CH:CH:CH:CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$, deckt und wesentlich verschieden ist von demjenigen des Hydrocinnamoin, $\text{H}_5\text{C}_6\text{---CH:CH:CHOH:CHOH:CH:CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$, das seinerseits im Absorptions-Spektrum mit dem 1.6-Diphenylhexadien-(1.5), $\text{H}_5\text{C}_6\text{---CH:CH:CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH:CH:CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$, übereinstimmt⁶⁾. Die Umwandlung von Hydrocinnamoin in Iso-hydrocinnamoin, die sich beim Ersatz der 2 OH-Gruppen durch 2 Br-Atome und rückläufigen Austausch gegen 2 Hydroxyle abspielt, stellt somit ein Beispiel doppelter Allyl-Verschiebung dar. Sie verläuft allerdings nicht glatt, denn neben dem Diol vom Schmp. 149° sind bereits mit A. Winterstein auch Diols vom Schmp. $158\text{--}159^\circ$ und vom Schmp. $111\text{--}112^\circ$ erhalten worden, deren Natur noch unbekannt ist.

Die glatt verlaufende Reaktion des Iso-hydrocinnamoin (VII) mit Phosphorjodür ist schon mit A. Winterstein⁴⁾ beschrieben worden. Sie

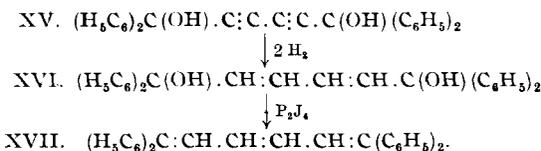
⁵⁾ Helv. chim. Acta **11**, 140 [1928].

⁶⁾ A. Smakula, Angew. Chem. **47**, 657; **48**, 152 [1935].

bis 197° dar, die sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe, in Antimontrichlorid-Chloroform mit smaragdgrüner Farbe lösen. In Chloroform liegt die langwelligste Absorptionsbande des 1.10-Diphenyl-3.8-dimethyl-decapentaens bei 437 m μ . Das 1.10-Diphenyl-decapentaen hat in Chloroform seine langwelligste Absorptionsbande bei 426 m μ . Die 2 Methylene verschieben also die Bande um 11 m μ nach rot. Bei der Oxydation mit Chromsäure⁸⁾ geben die neuen Kohlenwasserstoffe XI und XIV je Methylgruppe 0.9 Mole Essigsäure.

III) 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien.

Diesen Kohlenwasserstoff haben G. Wittig und A. Klein⁹⁾, ausgehend von α, α' -Dihydromuconsäure-dimethylester und Phenyllithium, erstmals erhalten. Mit Hilfe von Diacetylen läßt er sich aus Benzophenon wie folgt gewinnen:



IV) 1.6-Dibiphenylen-hexatrien.

Von Polyenen der Fluorensreihe sei beschrieben die Synthese des Dibiphenylen-hexatriens (XX), die vom Dibiphenylen-hexadiindiol (XVIII) ausgeht. Das Trien (XX) hatten in 2.1-proz. Ausbeute schon R. Kuhn und A. Winterstein¹⁰⁾ durch Kondensation von Fluorennon mit Dihydromuconsäure in Gegenwart von Bleiglätte erhalten. Sie hatten den Kohlenwasserstoff als tief braun-violette Nadeln beschrieben, deren Lösung in Pyridin 3 Absorptionsbanden bei 555.5, 482 und 450 m μ zeigt. Nach den in der Zwischenzeit auf dem Gebiete der Polyene gesammelten spektroskopischen Erfahrungen¹¹⁾ waren der große

Abstand zwischen 1. und 2. Absorptionsbande und die Stärke der ersten Bande unverständlich.

Das auf dem neuen Wege in sehr viel besserer Ausbeute erhaltene 1.6-Dibiphenylen-hexatrien, Schmp. 331—332°, zeigt die Bande bei 555.5 nicht mehr, sondern nur noch die Polyenbanden 475 und 442 m μ (CHCl₃).

Die rote Farbe des reinen Kohlenwasserstoffs ist nur wenig dunkler als die des orangeroten Dibiphenylen-äthylens. Die Farbvertiefung vom orangeroten Dien zum roten Trien der Fluorensreihe ist jetzt durchaus normal.

⁸⁾ R. Kuhn u. H. Roth, B. **66**, 1274 [1933].

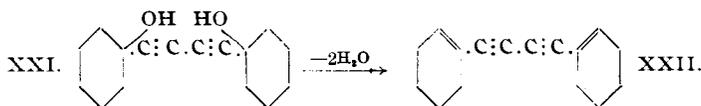
⁹⁾ B. **69**, 2087 [1936].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta **11**, 116 [1928].

¹¹⁾ vergl. besonders K. W. Hausser, R. Kuhn u. Mitarbb., Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 363—417 [1935].

V) Di- $[\Delta^1\text{-cyclohexenyl}]$ -butadiin.

Aus Cyclohexanon und Diacetylen-dimagnesiumbromid erhält man ein Glykol (XXI), Schmp. 170° , das beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat 2 Mol. Wasser abspaltet. Der erhaltene Kohlenwasserstoff (XXII) stellt farblose Prismen vom Schmp. $62.5\text{--}63^\circ$ dar, die beim längeren Aufbewahren an der Luft unter Gelbfärbung erweichen.



Bei der katalytischen Hydrierung nahm das Dien-diin, wie es Formel XXII verlangt, 6 Mol. H_2 auf. Das Di- Δ^1 -cyclohexenyl-acetylen haben P. S. Pinkney, G. A. Nesty, D. E. Pearson und C. S. Marvel¹²⁾ auf ganz entsprechendem Wege, ausgehend von Cyclohexanon und Acetylen, dargestellt. Dieser um 1 Acetylenbindung ärmere Kohlenwasserstoff ist als Flüssigkeit vom Sdp._{1,5} $105\text{--}110^\circ$ beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

1.8-Diphenyl-octadien-(1.7)-in-(4)-diol-(3.6) (I).

Höher schmelzende Form: Aus 55 g Äthylbromid (0.5 Mol) und 12 g Magnesium (0.5 g-Atom) wurde eine Grignard-Lösung bereitet. In diese wurde 24 Stdn. ein langsamer Strom von trockenem Acetylen eingeleitet. Das Acetylen-dimagnesiumbromid hatte sich hiernach als dunkles Öl abgeschieden. Es wurde unter Rühren mit einer Lösung von 110 g Zimtaldehyd (0.8 Mol) in 200 ccm trockenem Äther versetzt. Die Mischung erstarrte langsam zu einem zähen Brei, der nach 12-stdg. Stehenlassen ganz hart geworden war. Nun wurde wie üblich mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Es konnten sogleich 15 g in Äther schwer lösliche Nadeln vom Schmp. $159\text{--}160^\circ$ abgesaugt werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 161° schmolzen. G. Dupont¹⁾ gibt 162° an.

3.570, 3.570 mg Sbst.: 10.85, 10.83 mg CO_2 , 2.01, 2.02 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.1). Ber. C 82.76, H 6.26. Gef. C 82.89, 82.74, H 6.30, 6.33.

Niedriger schmelzende Form: Die Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein Öl, das nach kurzer Zeit krystallisierte und 45 g weiche Blättchen vom Schmp. $116\text{--}117^\circ$ ergab. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin-Benzol (1 : 3) lag der Schmp. bei 119° .

3.800, 3.990 mg Sbst.: 11.54, 12.10 mg CO_2 , 2.16, 2.26 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.1). Ber. C 82.76, H 6.26. Gef. C 82.82, 82.71, H 6.36, 6.34.

1.8-Diphenyl-octatrien-(1.4.7)-diol-(3.6) (II).

0.64 g Glykol vom Schmp. 119° wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.1 g Palladium-Bariumsulfat (5%) als Katalysator hydriert. Nach 15 Min. waren 45.0 ccm (1 Mol) Wasserstoff aufgenommen. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung eingedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte nach kurzer Zeit krystallin. Es wurde aus Benzin-Benzol (1 : 3) umkrystallisiert. Wir erhielten so 0.35 g farblose Blättchen vom Schmp. $107\text{--}110^\circ$.

3.885 mg Sbst.: 11.69 mg CO_2 , 2.40 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292.2). Ber. C 82.13, H 6.91. Gef. C 82.06, H 6.91.

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2666 (1937).

1.8-Diphenyl-octatetraen (III).

a) Reduktion mit Phosphorjodür: 1.1 g Äthylenglykol II wurden in 10 ccm trockenem Äther suspendiert und mit 1.0 g P_2J_4 in kleinen Portionen versetzt. Nach 10 Min. wurde mit 2-n. Natronlauge geschüttelt und abgenutscht. Der Kohlenwasserstoff wurde aus Chloroform umkrystallisiert und schmolz dann bei 232° . Die Mischprobe mit einem nach R. Kuhn und A. Winterstein⁴⁾ dargestellten Präparat vom Schmp. 232° ergab keine Depression. Ausb. 500 mg (51.5% d. Th.).

b) Reduktion mit VanadinII-chlorid: 200 mg Äthylenglykol II wurden in 15 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 500 mg VanadinII-chlorid in Wasser versetzt. Nun wurden 10 ccm Äther zugegeben, worauf die Reaktion sofort in Gang kam. Der Äther geriet ins Sieden. Es wurde dann 10 Min. geschüttelt und abgenutscht. Nach dem Waschen mit Wasser, 1-n. Natronlauge, Alkohol und Äther wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 233° . Keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem auf anderem Wege dargestellten Kohlenwasserstoff. Ausb. 100 mg (58.0% d. Th.).

1.6-Diphenyl-hexin-(3)-diol-(2.5) (IV).

Aus 82 g Äthylbromid (0.75 Mol) und 18 g Magnesium (0.75 g-Atom) stellten wir eine Grignard-Lösung dar. Die daraus gewonnene Acetylenverbindung wurde mit 60 g (0.5 Mol) Phenylacetaldehyd in 200 ccm Äther versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde wie üblich zersetzt. Das nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende Öl krystallisierte erst nach mehrwöchigem Stehen zum kleinen Teil. Es konnten 2.5 g farblose feine Nadeln gewonnen werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin-Benzol bei $92-93^\circ$ schmolzen.

3.100 mg Subst.: 9.19 mg CO_2 , 1.93 mg H_2O .

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.2). Ber. C 81.14, H 6.84. Gef. C 80.85, H 6.96.

1.6-Diphenyl-hexen-(3)-diol-(2.5) (V).

1.0 g Acetylen glykol (IV) wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 0.2 g Pd-Bariumsulfat-Katalysator (5% Pd) hydriert. Nach Aufnahme von 84 ccm Wasserstoff (1 Mol) wurde unterbrochen, vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Das hinterbliebene Öl ließ sich noch nicht zur Krystallisation bringen.

1.6-Diphenyl-hexatrien (VI).

Das Hydrierungsprodukt wurde in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und mit einigen Krystallen Kaliumbisulfat versetzt. Nach kurzem Erwärmen schieden sich hellgelbe Blättchen des Kohlenwasserstoffes aus. Ausb. 100 mg. Es wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 201° , ohne Depression mit einem aus Hydrocinnamoin gewonnenen Präparat.

1.6-Diphenyl-hexadiin-diol-(1.6) (VIII).

Aus 20 g Diacetylen (0.8 Mol) und der ätherischen Lösung von 19.2 g Magnesium in 88 g Äthylbromid (0.8 Mol) wurde das Diacetylen-dimagnesiumbromid bereitet. Unter starkem Rühren wurden 64 g Benzaldehyd (0.6 Mol) in 150 ccm Äther zugetropft. Nach 30-stdg. Stehenlassen wurde die Magnesiumverbindung mit verd. Schwefelsäure zersetzt.

Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben lange farblose Nadeln vom Schmp. 81—85° (umkrystallisiert aus Benzin-Benzol). Ausb. 40.0 g.

3.475, 3.675 mg Stbst.: 10.55, 11.18 mg CO₂, 1.77, 1.87 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₂ (262.1). Ber. C 82.41, H 5.38. Gef. C 82.80, 82.97, H 5.70, 5.69.

Durch 9-maliges Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin ließ sich unter beträchtlichen Verlusten der Schmp. der schwerer löslichen Fraktion auf 131—132.5° erhöhen. Eine völlige Trennung von *meso*- und *racem*-Form erscheint recht schwierig.

1.6-Diphenyl-hexatrien (VI).

2 g Glykol VIII wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 500 mg Pd-Bariumsulfat-Katalysator hydriert. In 15 Min. wurden 342 ccm (2 Mol) Wasserstoff aufgenommen. Der Alkohol wurde abgedampft und der ölige Rückstand in 15 ccm Äther aufgenommen. Die Lösung wurde mit 1.0 g fein zerriebenem Phosphorjodür in kleinen Anteilen versetzt. Der Kohlenwasserstoff schied sich in hellgelben Blättchen aus, die abgesaugt und mit 1-n. Natronlauge, Wasser und Alkohol gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton lagen 550 mg 1.6-Diphenyl-hexatrien vom Schmp. 200° vor. Mischprobe ohne Depression.

Isohydro-cinnamoin (VII).

5 g Diphenyl-hexadiin-diol (VIII) wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 1 g Palladium-Bariumsulfat als Katalysator hydriert. Nach 5 Min. waren 855 ccm Wasserstoff (2 Mol) aufgenommen. Die Hydrierung wurde abgebrochen und das Lösungsmittel verdampft. Es hinterließ ein zähes Öl, das nach 12-stdg. Stehenlassen teilweise krystallisierte. Es wurde mit Äther angerührt und stark gekühlt. Nun schied sich feine Nadeln ab, die abgesaugt und mit Äther-Petroläther gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol lag der Schmp. bei 103—104°. Es wurde weiter aus Benzol und Benzol-Benzin umkrystallisiert, wobei der Schmp. rasch stieg, um bei 149° konstant zu bleiben. Der Misch-Schmp. mit Hydrocinnamoin lag bei 136°, der mit Isohydrocinnamoin bei 149°.

Tetraphenyl-butatrien aus 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4).

1.56 g Tetraphenyl-butin-diol wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.3 g Palladium-Bariumsulfat als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 89.6 ccm Wasserstoff (1 Mol) wurde abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Ausb. 0.6 g, Schmp. 175—180°. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit sofort grüner Farbe. Durch Kochen mit Eisessig erhält man gelbe Krystalle vom Schmp. 237°, die sich als identisch mit Tetraphenyl-butatrien erwiesen haben.

1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien.

1.4 g Tetraphenyl-butindiol wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.4 g Palladium auf Bariumsulfat als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 81 ccm Wasserstoff (1 Mol) wurde die Hydrierung beendet und das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand haben wir in 10 ccm Äther suspendiert und mit 1 g Phosphorjodür in kleinen Portionen versetzt. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff wurde abgesaugt und mit 1-n. Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 0.35 g. Nach dem

Umkrystallisieren aus Aceton lag der Schmp. bei 201—202°. A. Valeur¹³⁾ gibt 202° an.

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandiol-(1.6).

0.45 g Tetraphenyl-hexadiin-diol (XV)¹⁴⁾ wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.2 g Palladium-bariumsulfat hydriert. Nach 7 Min. und Aufnahme von 97 ccm Wasserstoff (4 Mol) war die Hydrierung beendet. Das Hydrierungsprodukt schied sich in farblosen Nadeln aus, die sich beim Erhitzen des Alkohols zum Sieden lösten und nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wieder ausfielen (0.30 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmp. bei 211°.

3.515, 3.625 mg Sbst.: 11.00, 11.36 mg CO₂, 2.26, 2.32 mg H₂O.

C₃₀H₃₀O₂ (422.2). Ber. C 85.27, H 7.15. Gef. C 85.35, 85.47, H 7.19, 7.16.

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(3.5)-diol-(1.6) (XVI).

5 g Tetraphenyl-hexadiin-diol wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 1 g Palladium-Bariumsulfat als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 540 ccm Wasserstoff (2 Mol) wurde abgebrochen. Die Ausbeute nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisieren aus Benzin-Benzol war 2.1 g. Farblose Stäbchen vom Schmp. 147°. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz zunächst violett. Nach kurzer Zeit geht die Farbe in ein schönes Grün über.

3.545, 3.615 mg Sbst.: 11.22, 11.45 mg CO₂, 1.93, 1.93 mg H₂O.

C₃₀H₂₈O₂ (418.2). Ber. C 86.08, H 6.27. Gef. C 86.32, 86.38, H 6.09, 5.97.

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien (XVII).

1 g Tetraphenyl-hexadien-diol (XVI) wurde in 10 ccm absol. Äther suspendiert und mit 1 g fein zerriebenem Phosphorjodür in kleinen Anteilen versetzt. Es trat starke Jodausscheidung ein. Nach 10 Min. wurde mit 2-n. Natronlauge und gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung durchgeschüttelt, abgenutscht und gut gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhielten wir 0.45 g 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien vom Schmp. 206—207°. G. Wittig und A. Klein⁹⁾ fanden 202—204°.

Dibiphenylen-hexatrien (XX).

2 g Dibiphenylen-hexadiin-diol (XVIII)¹⁴⁾ wurden in 300 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.2 g Palladium-Bariumsulfat hydriert. Nach Aufnahme von 340 ccm Wasserstoff wurde die Hydrierung abgebrochen und das Lösungsmittel verdampft. Den Rückstand haben wir in 20 ccm absol. Äther suspendiert und mit 1.5 g fein verriebenem Phosphorjodür in kleinen Anteilen versetzt. Der rote Kohlenwasserstoff schied sich neben viel Jod aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2-n. Natronlauge und gesättigter Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und abgenutscht. Aus Chloroform erhielten wir 0.52 g feine rote Nadeln vom Schmp. 331—332°. Der Kohlenwasserstoff zeigte in Chloroformlösung am Gittermeß-Spektroskop nach Löwe-Schumm 2 Absorptionsbanden bei 475 und 442 m μ .

3.720, 3.480 mg Sbst.: 12.88, 12.07 mg CO₂, 1.78, 1.70 mg H₂O.

C₃₀H₂₀ (380.2). Ber. C 94.69, H 5.31. Gef. C 94.43, 94.59, H 5.35, 5.46.

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 694 [1903].

¹⁴⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, B. **71**, 783 [1938].

1.8-Diphenyl-2.7-dimethyl-octadien-(1.7)-in-4-diol-(3.6) (IX).

Die Grignard-Lösung aus 29 g Äthylbromid (0.15 Mol) und 3.6 g Magnesium wurde mit Acetylen gesättigt. Das abgeschiedene Acetylen-dimagnesiumbromid wurde mit 32 g α -Methyl-zimtaldehyd (0.22 Mol) umgesetzt. Es schied sich ein zäher Brei ab, der allmählich erstarrte. Nach 24 Stdn. wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Nach mehreren Tagen begann die Abscheidung von kleinen Nadeln, die schließlich abgesaugt und aus Benzin-Benzol umkrystallisiert wurden. Ausb. 8.0 g, Schmp. 86—89°.

3.630 mg Stbst.: 11.27 mg CO₂, 2.37 mg H₂O.

C₂₄H₂₂O₂ (318.2). Ber. C 82.97, H 6.98. Gef. C 82.72, H 6.93.

1.8-Diphenyl-2.7-dimethyl-octatrien-(1.4.7)-diol-(3.6) (X).

1.25 g 1.8-Diphenyl-2.7-dimethyl-octadienin-diol-(3.6) wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.5 g Palladium-Bariumsulfat hydriert. Nach Aufnahme von 88 ccm Wasserstoff (1 Mol) wurde die Hydrierung beendet und das Lösungsmittel nach dem Abfiltrieren vom Katalysator verdampft. Es hinterblieben nach dem Umkrystallisieren aus Benzin-Benzol 0.4 g feine farblose Nadeln vom Schmp. 94—95°.

3.535, 3.435 mg Stbst.: 10.65, 10.35 mg CO₂, 2.38, 2.30 mg H₂O.

C₂₂H₂₄O₂ (320.2). Ber. C 82.45, H 7.56. Gef. C 82.17, 82.17, H 7.53, 7.49.

1.8-Diphenyl-2.7-dimethyl-octatetraen (XI).

2.5 g 1.8-Diphenyl-2.7-dimethyl-octadienin-diol-(3.6) wurden, wie beschrieben, halbhydriert und das ölig-krystalline Reaktionsprodukt in 50 ccm absol. Äther, der bei 20° mit Chlorwasserstoff gesättigt war, gelöst. Diese Lösung wurde zu der aus 8 g Chromoacetat und 10 g Chlorwasserstoff in 100 ccm Äther bereiteten Suspension von Chromchlorid unter dauerndem Rühren zugefügt. Die Methodik ist die gleiche wie sie für die Darstellung von Tetraphenyl-hexapentaen beschrieben wurde. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurden die Lösungen getrennt und die Ätherschicht gründlich mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieben 0.25 g Diphenyl-dimethyl-octatetraen in Form großer gelber Wetzsteine vom Schmp. 169—171°. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton lag der Schmp. bei 176.5°. Mit konz. Schwefelsäure ergibt die Substanz eine blutrote Färbung, mit Antimontrichlorid in Chloroform färbt sich die Lösung rotviolett.

3.210 mg Stbst.: 10.83 mg CO₂, 2.33 mg H₂O.

C₂₂H₂₂ (286.2). Ber. C 92.27, H 7.74. Gef. C 92.01, H 8.12.

Oxydation mit 5-n. CrO₃. 3.500 mg Stbst.: 3.60 ccm n_{100} -NaOH = 2.95 Mol. flüchtige Säure. — 3.653 mg Stbst.: 3.73 ccm n_{100} -NaOH = 2.93 Mol.

Zum Vergleich 1.8-Diphenyl-octatetraen: 5.990 mg Stbst.: 2.46 ccm n_{100} -NaOH = 1.06 Mol. Benzoesäure.

Zieht man die aus dem Diphenyloctatetraen gebildete Benzoesäure-Menge ab, so ergibt sich, daß jede der beiden Methylgruppen im Dimethyl-diphenyl-octatetraen (2.94—1.06) : 2 = 0.94 Mol. Essigsäure geliefert hat. Das stimmt mit den Ausbeuten, die aus Bixin und Crocetin erhalten worden sind, überein.

1.10-Diphenyl-3.8-dimethyl-decadien-(1.9)-diin-(4.6)-diol-(3.8) (XII).

90 g (0.6 Mol) Benzalaceton und 0.4 Mol Diacetylen-dimagnesiumbromid (aus 20 g C₄H₂) reagierten in Äther unter Bildung eines zähen

braunen Öles, das langsam gallertartig und später fest wurde. Nach 10 Stdn. wurde in üblicher Weise mit verd. Schwefelsäure zersetzt und in Äther aufgenommen. Die über Na_2SO_4 getrocknete Lösung hinterließ nach dem Verdampfen ein hellbraunes Öl, das erst im Laufe von mehreren Wochen 20.0 g Glykol vom Schmp. 98—102° abschied. Beim Umkrystallisieren aus Benzin-Benzol stieg der Schmp. auf 122° (noch unscharf). Lange, farblose Stäbchen.

3.560, 3.605 mg Stbst.: 11.00, 11.16 mg CO_2 , 2.13, 2.14 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (342.2). Ber. C 84.16, H 6.48. Gef. C 84.27, 84.43, H 6.69, 6.64.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violetter Farbe. Mit Antimontrichlorid in Chloroform erhält man eine indigoblaue Farbe.

1.10-Diphenyl-3.8-dimethyl-decapentaen (XIV).

5 g Diacetylglykol (XII) wurden in 80 ccm absol. Alkohol mit Palladium auf Bariumsulfat (1 g) hydriert, bis 660 ccm H_2 (2 Mol) aufgenommen waren. Nach dem Verdampfen hinterblieb ein hellgelbes Öl, das in 100 ccm HCl-gesättigtem Äther gelöst wurde. Diese Lösung ließen wir unter Rühren in die Suspension von 10 g Chromo-acetat in 150 ccm HCl-gesättigtem Äther einlaufen. Nach 1-stdg. Rühren war das Reaktionsgemisch braun gefärbt. Es wurde mit Wasser zersetzt und die Ätherschicht mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die orangerot gefärbte Ätherlösung zeigte eine Absorptionsbande bei 476 μ , die nach 3-tägigem Aufbewahren über Natriumsulfat verschwunden war. Die nunmehr gelbe Lösung besaß eine Bande bei 426 μ . Der Rückstand des Äthers krystallisierte beim Anreiben mit Aceton teilweise. Durch Umkrystallisieren aus wenig Äther (Kühlen auf -20°) und aus Benzin (Sdp. 120—180°) erhielten wir 20 mg hellorangefarbige sechskantige Blättchen vom Schmp. 196—197°.

3.600 mg Stbst.: 12.09 mg CO_2 , 2.46 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ (312.2). Ber. C 92.25, H 7.76. Gef. C 91.59, H 7.64.

Oxydation mit 5-n. CrO_3 . 5.437 mg Stbst.: 5.20 ccm $n_{100}^{\text{NaOH}} = 2.98$ Mol. flüchtige Säure. Nach Abzug von 1.06 Mol. Benzoesäure, die den beiden Phenylresten entsprechen, verbleiben für jede Methylgruppe im 1.10-Diphenyl-3.8-dimethyl-decapentaen (2.98—1.06) : 2 = 0.96 Mol. Essigsäure.

Di-[cyclohexanoly(1)]-butadiin (XXI).

60 g (0.6 Mol) Cyclohexanon wurden mit der Grignard-Lösung aus 20 g (0.4 Mol) Diacetylen umgesetzt. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Glykol stellte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther farblose rhombische Tafeln vom Schmp. 170° dar. Ausb. 30.0 g. Konz. Schwefelsäure färbt die Substanz rotbraun, mit Antimontrichlorid in Chloroform erhält man eine violette Lösung.

3.670, 3.460 mg Stbst.: 10.49, 9.91 mg CO_2 , 2.93, 2.76 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (246.2). Ber. C 77.99, H 9.01. Gef. C 77.95, 78.11, H 8.93, 8.92.

Di-[Δ^1 -cyclohexenyl]-butadiin (XXII).

1 g Di-[1'-Cyclohexanoly]-butadiin wird mit 0.15 g Kaliumbisulfat fein verrieben und im Kugelrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Evakuieren (1 mm) steigert man die Temperatur langsam weiter. Bei 223° bis 225° (Luftbad) geht ein hellgelbes Öl über, das alsbald erstarrt. Aus wenig

Benzin erhält man durch Kühlen mit Aceton-Kohlensäure 0.45 g des Kohlenwasserstoffs in farblosen Prismen vom Schmp. 62—63°. Zur Analyse wurde noch 2-mal in der angegebenen Weise aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp. 62.5—63°.

3.595 mg Subst.: 12.03 mg CO₂, 2.81 mg H₂O.

C₁₆H₁₈ (210.1). Ber. C 91.38, H 8.63. Gef. C 91.26, H 8.74.

0.921 mg Subst. in 2.00 ccm Eisessig mit 6.8 mg PtO₂ bei 25° verbr. 615 cmm H₂ (0°, 760 mm). Nach 2 Min.: 3.0 $\frac{1}{100}$, nach 14 Min. und 28 Min.: 6.24 $\frac{1}{100}$.

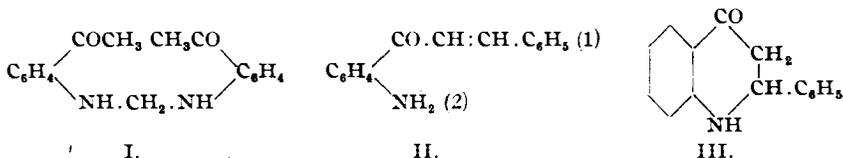
Ber. 6.00 $\frac{1}{100}$. Gef. 6.24 $\frac{1}{100}$.

314. Carl Mannich und Martin Dannehl: Über die Bildung eines Chinolonderivates aus *o*-Amino-acetophenon und Benzaldehyd.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1938.)

Wenn man auf *o*-Amino-acetophenon in alkoholischer Lösung Formaldehyd einwirken läßt, so erhält man schnell eine gelbe Methylenverbindung (I), die mit schwefliger Säure *o*-Amino-acetophenon zurückliefert. Bringt man Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Natronlauge mit *o*-Amino-acetophenon in Reaktion, so entsteht *o*-Amino-benzylidenacetophenon (II); die Verbindung ist keine Schiffsche Base, da sie ein



N-Benzoyl-Derivat liefert und leicht zu hydrieren ist; sie selbst, ebenso das Hydrierungsprodukt, lassen sich diazotieren und dann in Azofarbstoffe verwandeln. Im Vakuum ist die feste, tief gelbe Substanz unverändert destillierbar. Wenn man jedoch vor der Destillation etwas Alkali zusetzt, so erhält man eine isomere Substanz von ganz anderen Eigenschaften; sie ist hellgelb, schmilzt viel höher, wird sehr langsam hydriert und zeigt keine Azofarbstoff-Reaktion. Dafür liefert sie ein Nitrosamin. Man gelangt somit zu dem Schluß, daß die NH₂-Gruppe sich an die doppelte Bindung angelagert und daß die Substanz II sich in ein Chinolon-Derivat III verwandelt hat. Das Chinolon liefert eine Di-acetylverbindung, indem Enolisierung eintritt; ein Acetylrest sitzt am Sauerstoff, der andere am Stickstoff.

Die neue Chinolonsynthese dürfte durch Variation der Komponenten eine größere Zahl von Tetra-hydro-chinolonen zugänglich machen.

Beschreibung der Versuche.

Methylen-bis-*o*-amino-acetophenon (I).

Beim Mischen einer Lösung von 13.5 g *o*-Amino-acetophenon (2 Mol) in 30 ccm Alkohol mit 3.75 g 35-proz. Formaldehyd (1 Mol) und Zugabe