

2.2'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren (VII): 400 mg sublimiertes 2.2'-Dimethyl-helianthron wurden in 200 ccm kochendem, essigsäurefreiem Acetanhydrid wie beim vorstehend beschriebenen Versuch mit Zinkstaub reduziert. Schon kurz nach Zugabe der ersten Anteile Zinkstaub färbte sich die Lösung tief blau und behielt diese Farbe auch bei längerer Einwirkung des Zinks. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen wurde heiß filtriert und das blaue Filtrat bei Siedehitze mit Wasser versetzt, um das Acetanhydrid zu verseifen. Dabei fiel das 2.2'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren in dunkelblauen Flocken aus; Ausb. 80% d. Theorie.

Zur Reinigung filtrierte man eine Lösung von 30 mg Rohprodukt in 150 ccm Benzol durch eine Säule von Aluminiumoxyd II. Dabei erschien zuerst ein blauer Vorlauf, der durch starke rote Fluoreszenz ausgezeichnet war und die Absorptionsbanden des 2.2'-Dimethyl-naphthodianthrens zeigte. Weiteres Nachwaschen mit Benzol förderte zunächst eine gelbe und darauf die blaue Hauptfraktion ins Filtrat. Nach Einengen der blauen Lösung wurde mit Benzol (Sdp. 110–130°) versetzt. Beim Eindampfen i. Vak. schied sich das 2.2'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren in feinen, blauen Kriställchen ab.

$C_{32}H_{22}O_4$ (494.5) Ber. C 82.58 H 4.48 Gef. C 82.39 H 4.83

3.3'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthren (VIIb): Zu einer Suspension von 400 mg sublimiertem und aus Schwefelsäure umgefälltem 3.3'-Dimethyl-naphthodianthron in siedendem Acetanhydrid gab man im Verlauf einer Stde. anteilweise 4 g Zinkstaub. Aus der heiß filtrierten Lösung fielen 230 mg des in gelben Nadeln kristallisierenden Reduktionsproduktes aus. Der abfiltrierte Zinkstaub enthielt unverändertes Ausgangsmaterial. Zur Dehydrierung wurden 100 mg des Reduktionsproduktes in 900 ccm Benzol durch längeres Kochen unter Rückfluß in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 100 mg Chloranil hielt man die Lösung noch 15 Min. im Sieden und filtrierte sie nach Erkalten durch eine Säule von Aluminiumoxyd IV. Die ersten blauen Anteile des Filtrates zeigten die Banden des 3.3'-Dimethyl-naphthodianthrens. Das bei weiterem Waschen mit Benzol erhaltene blaue Filtrat ließ man zur völligen Entfernung des 3.3'-Dimethyl-naphthodianthrens nochmals eine Aluminiumoxydsäule durchlaufen, wobei die ersten Anteile des Filtrates verworfen wurden. Aus den dann folgenden Filtratfraktionen schieden sich nach Einengen und Versetzen mit Methanol blaue Nadeln des 3.3'-Dimethyl-10.10'-diacetoxy-naphthodianthrens ab; Ausb. 10–15% d. Theorie.

$C_{34}H_{24}O_4$ (494.5) Ber. C 82.58 H 4.48 Gef. C 82.20 H 4.79

81. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, II. Mitteil.*): Diacetylen-Verbindungen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 19. März 1951)

Es werden einige Kohlenwasserstoffe dargestellt, die in einer Kette konjugierter C:C-Bindungen die Diacetylen-Gruppe eingebaut enthalten. Die Absorptionsspektren sind in den Anfangsgliedern „anomal“ und gehen bei größerer Anzahl von C:C-Bindungen wieder weitgehend in „normale“ Spektren über, doch sind die Maxima gegenüber den entsprechenden Äthylenverbindungen ins Kurzwellige verschoben und die Extinktionen erheblich erniedrigt.

In mehreren Arbeiten aus dem hiesigen Institut¹⁻⁴⁾ sind Polyene beschrieben worden, die in einer Kette von C:C-Bindungen eine Acetylenbindung

*) I. Mitteil.: F. Bohlmann, B. 84, 490 [1951].

1) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, A. 561, 26 [1948].

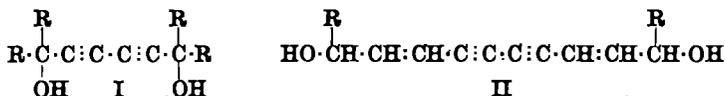
2) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. E. G. Meth, A. 565, 45 [1949].

3) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, A. 569, 226 [1950].

4) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram, G. Rummert u. H. Pommer, A. 570, 54 [1950].

besitzen. Wenn man diese Acetylen-Kohlenwasserstoffe mit den entsprechenden Äthylen-Verbindungen²⁻⁴⁾ vergleicht, ist festzustellen, daß allgemein eine Verschiebung des Absorptionsmaximums ins Kurzwellige um etwa 10–20 μ und eine Erniedrigung der Extinktionswerte auftritt, ohne daß die Natur der Spektren wesentlich verändert ist. Von Interesse war es nun, einmal Verbindungen zu untersuchen, die die Diacetylen-Gruppe in einer Polyenkette eingebaut tragen.

J. Heilbron, E. H. R. Jones und F. Sondheimer⁵⁾ haben bereits einige Diacetylendiole vom Typ I und II untersucht.



Dabei zeigte es sich, daß Verbindungen vom Typ I Spektren mit mehreren Maxima und sehr geringer Extinktion aufwiesen, während der Typ II Spektren gab, die ausgesprochen starke Aufteilung in viele Einzelmaxima mit normaler Extinktion und Schwergewicht im kurzwelligen UV zeigten.

Verbindungen mit mehreren C:C-Bindungen in Konjugation zur Diacetylen-Gruppe sind bisher nicht dargestellt worden. Für die Synthese derartiger Stoffe kam als Ausgangsmaterial praktisch nur Diacetylen in Frage. Heilbron⁶⁾ benutzte für die Darstellung seiner Verbindungen die oxydierende Dimerisierung in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid. Dieser Weg war bei Anwesenheit mehrerer C:C-Bindungen wenig aussichtsreich; es wurde daher Diacetylen als Ausgangsmaterial benutzt.

Für die Darstellung von Diacetylen stehen heute verschiedene Methoden zur Verfügung. Das alte Verfahren von F. Straus⁶⁾, das in der Oxydation von Kupferacetylid bestand, ist von H. Schlubach und V. Wolf⁷⁾ verbessert worden. Durch Oxydation von Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak mit Kaliumpermanganat werden Nebenreaktionen weitgehend zurückgedrängt. Doch ist dieser Weg präparativ noch zu unständig. Besser ist die von E. H. R. Jones⁸⁾ angedeutete Methode. Die Umsetzung des aus dem technischen Butindiol leicht erhältlichen Dichlorbutins mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak führt zu $\text{NaC} : \text{C} : \text{C} : \text{CNa}$, welches unmittelbar mit Carbonyl-Verbindungen umgesetzt werden kann. Aber auch diese Methode ist bei mehreren C:C-Bindungen wenig geeignet. Mit Lithiumamid waren keine besseren Ergebnisse zu erzielen; die Isolierung von Diacetylen aus dem Dinatriumsalz war ebenfalls nicht besonders günstig.

Am besten bewährt sich das von W. Reppe⁹⁾ ausgearbeitete Verfahren der Umsetzung von Dichlorbutin mit Kalilauge bei 70°, das in guter Ausbeute zum Diacetylen führt. Es ist auf diese Weise, bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßnahmen, gefahrlos und in reiner Form zu gewinnen. Leider scheidet die Nutzbarmachung des bei dem Acetylen-Darstellungsverfahren im Lichtbogen der Chemischen Werke Hüls anfallenden Diacetylen immer noch daran, daß es nicht genügend beständig ist, um auf größere Entfernungen transportiert zu werden.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1947, 1579.

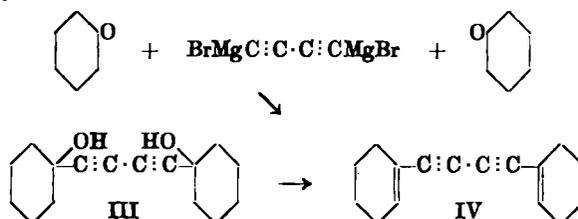
⁶⁾ B. 59, 1672 [1926]. ⁷⁾ A. 568, 141 [1950].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1950, 754.

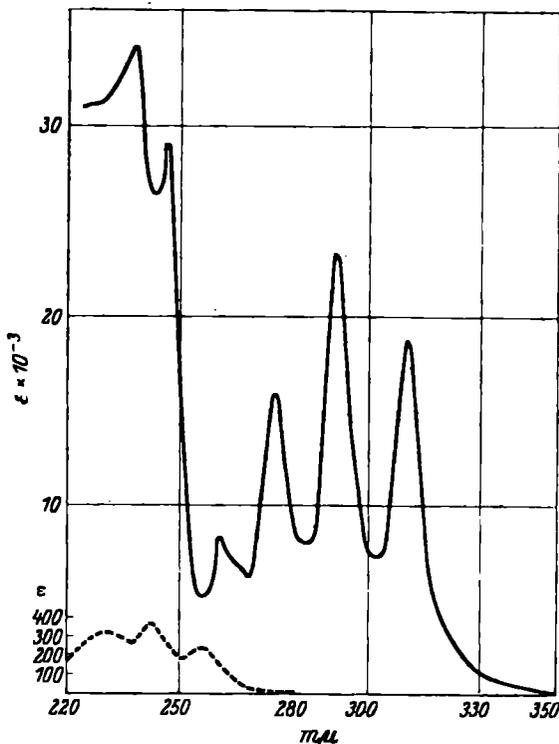
⁹⁾ Laboratoriumsvorschrift, die uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 740637 (C. 1944 II, 163).

Der reine Kohlenwasserstoff läßt sich mit Äthylmagnesiumbromid in die Grignard-Verbindung oder mit Lithiumphenyl in die entsprechende Lithium-Verbindung überführen, die sich beide glatt mit Carbonyl-Verbindungen umsetzen lassen.

Cyclohexanon gibt in guter Ausbeute das Diol III (Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)-acetylen]).



Durch Wasserabspaltung mit Toluolsulfonsäure in Toluol wurde daraus das Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)-acetylen] (IV) erhalten.



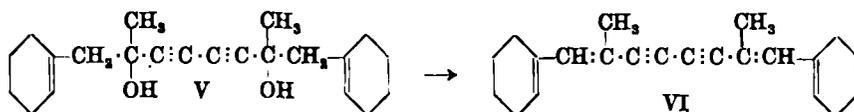
Abbild. 1. Lichtabsorption von Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)-acetylen] (III) - - - und Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)-acetylen] (IV) ——— in Methanol

Diese Verbindung IV wurde schon von R. Kuhn¹⁰⁾ dargestellt. Sie kristallisiert aus Alkohol + Petroläther in langen Nadeln vom Schmp. 60°. Die Spektren dieser Verbindung und des Diols III sind in der Abbild. 1 wiedergegeben.

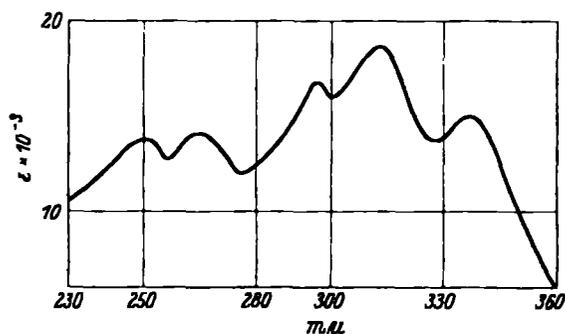
¹⁰⁾ B. 71, 1898 [1938].

Sie entsprechen weitgehend den von Heilbron⁵⁾ (für I und II) gemessenen. Mit Antimontrichlorid geben das Diol III und der Kohlenwasserstoff IV keine Färbung. Der entsprechende Äthylenkohlenwasserstoff – das Dicyclohexenyl-butadien – hat nur langwellige Maxima ($\lambda_{\max} = 290, 301, 313 \text{ m}\mu$). Er wurde durch partielle Hydrierung von III und anschließende Wasserabspaltung dargestellt.

Der Umsatz von Cyclohexenylacetone¹¹⁾ mit Diacetylen-dimagnesiumbromid oder -dilithium führt in guter Ausbeute zu dem kristallisierten Diol V.



Die Wasserabspaltung gelingt wiederum mit Toluolsulfonsäure in siedendem Toluol. Der Kohlenwasserstoff VI wurde auch nach chromatographischer Reinigung nicht kristallin erhalten. Das Spektrum des chromatographisch einheitlichen Öles zeigt bereits eine völlig andere Struktur als das von IV; die

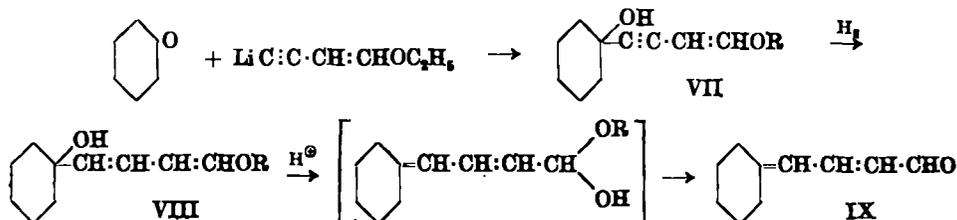


Abbild. 2. Lichtabsorption des Kohlenwasserstoffs VI in Äther

scharf ausgeprägten zahlreichen Maxima gehen mehr ineinander über und die langwelligen Banden fallen stärker ins Gewicht (vergl. die Abbild. 2). Mit Antimontrichlorid gibt dieser Stoff eine violette Färbung.

Um einen Kohlenwasserstoff darzustellen, der zu beiden Seiten der Diacetylen-Gruppe drei konjugierte Doppelbindungen

trägt (XI, S. 549) wurde von IX ausgegangen. Zu seiner Darstellung wurde zunächst Cyclohexanon mit dem Lithiumsalz des Äthoxy-buten-(1)-ins-(3) zum Carbinol VII kondensiert. Das Carbinol VII wurde partiell zum Vinyläther VIII hydriert, dessen UV-Maximum bei 249 $\text{m}\mu$ liegt, während das



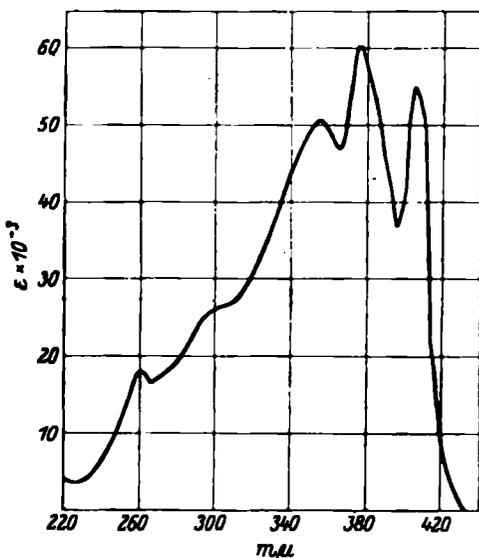
Carbinol VII ein Maximum bei 241 $\text{m}\mu$ zeigt. Allylumlagerung führt über das Halbacetal zum Aldehyd IX. Der Aldehyd zeigt ein Maximum bei 290 $\text{m}\mu$. Er

¹¹⁾ O. Wallach, A. 894, 376 [1912]; die Lage der Doppelbindung wurde durch Messung des Spektrums des Semicarbazons ($\lambda_{\max} = 225 \text{ m}\mu$) bestätigt.

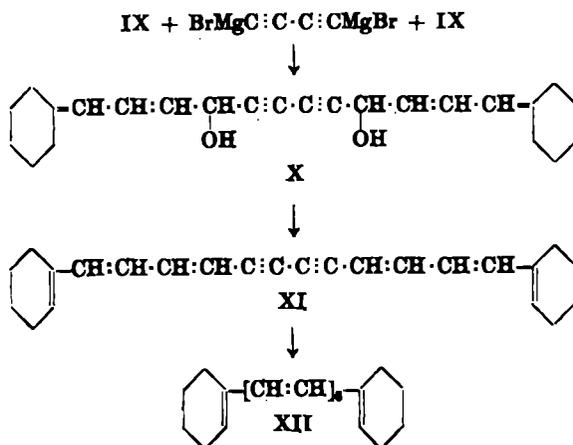
wurde durch ein Semicarbazon und ein Dinitrophenylhydrazon charakterisiert, deren Spektren (s. Versuchsteil) zeigen, daß ein Dienal vorliegt.

Die Kondensation des Aldehyds IX mit Diacetylen-dimagnesiumbromid führt zum Diol X. Dieses wurde durch Verteilen zwischen Petroläther und

85-proz. Methanol gereinigt. Es stellt ein hochviscoses Öl ($\lambda_{\max} = 247 \text{ m}\mu$) dar. Die Allylumlagerung und Wasserabspaltung gelingt mit Toluolsulfonsäure in Toluol. Der entstehende Kohlenwasserstoff XI läßt sich chromatographisch von den zahlreichen Verharzungsprodukten und Spaltprodukten abtrennen. Er kristallisiert bereits aus einer konz. Petrolätherlösung oder aus Benzol + Methanol in gelben Kristallen vom Schmp. 143° , die mit Antimontrichlorid eine Grünfärbung ergeben. Das Spektrum ist in der Abbild. 3 wiedergegeben. Die Struktur des Spektrums ist wieder weitgehend normal, d. h. sie entspricht der ähnlicher Polyene¹). Zum direkten Vergleich mit der zugehörigen Äthylen-Verbindung wurde der Kohlenwasserstoff XI mit Pd/CaCO_3 ⁴) partiell hydriert. Nach Aufnahme von zwei Moll. Wasserstoff wurde der Kohlenwasserstoff XII mit acht konjugierten C:C-Bindungen erhalten:

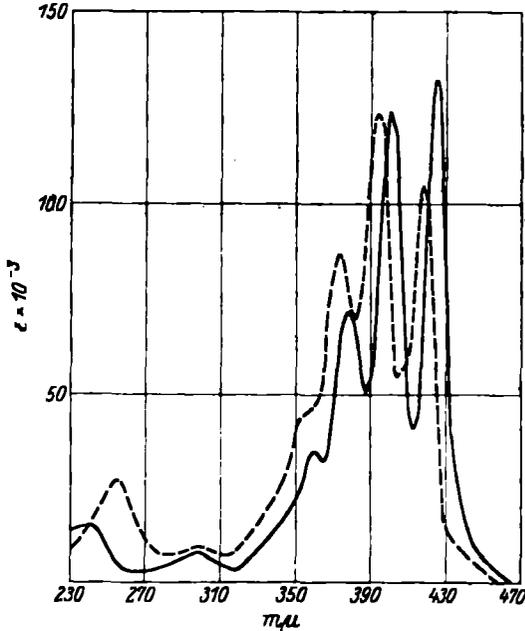


Abbild. 3. Lichtabsorption des Kohlenwasserstoffs XI in Äther



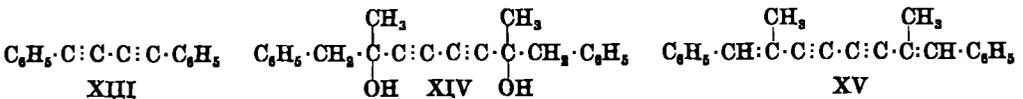
Das zunächst anfallende Hydrierungsprodukt stellt offenbar die Di-*cis*-Verbindung dar; die katalytische Hydrierung einer C:C-Bindung führt im allgemeinen zur *cis*-Verbindung^{3,4}). Das Spektrum der bei 176° schmelzenden

Kristalle ist in der Abbild. 4 wiedergegeben. Deutlich zu erkennen ist bereits die starke Rotverschiebung gegenüber dem Kohlenwasserstoff XI. Die Isomerisierung mit Jod verschiebt die Maxima weiter ins Langwellige, wodurch die Annahme gestützt wird, daß die Hydrierung zunächst zur *cis*-Verbindung führt. Nach chromatographischer Auftrennung wurden orangefelbe Kristalle vom Schmp. 202–203° erhalten. Das Spektrum der „all“-*trans*-Verbindung ist in der Abbild. 4 wiedergegeben. Die Struktur und die Lage der Maxima



Abbild. 4. Lichtabsorption von *trans*-Kohlenwasserstoff XII ——— und von *cis*-Kohlenwasserstoff XII - - - - - in Äther

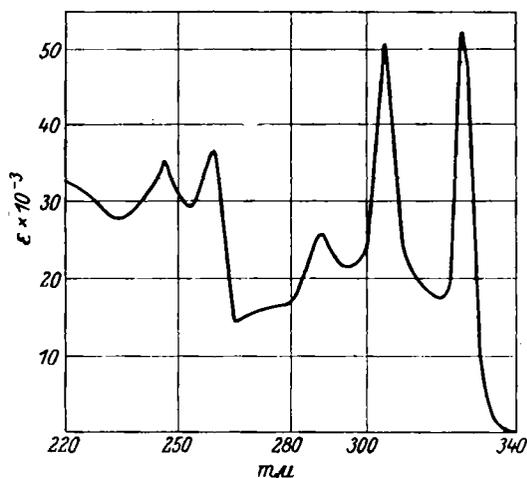
entsprechen weitgehend denen des β -Dihydro-carotins¹²⁾, das ebenfalls 8 konjugierte C:C-Bindungen trägt. Die Carr-Price-Reaktion ist nach der Hydrierung blau. Der Vergleich der Spektren von XI und XII zeigt, daß die beiden Acetylenbindungen die Absorption um etwa 25 m μ ins Kurzwellige verschoben haben. Eine Acetylenbindung verschiebt das Maximum etwa um den halben Betrag¹⁻⁴⁾. Die Extinktion ist durch die beiden C:C-Bindungen ebenfalls weiter erniedrigt.



In der Diphenylpolyen-Reihe wurden dieselben Erscheinungen beobachtet. Das Diphenyldiacetylen (XIII)¹³⁾ war schon bei -190° von R. Kuhn

¹²⁾ P. Karrer u. E. Jucker, „Carotinoide“, Basel 1948; H. H. Inhoffen, H. Pommer u. E. G. Meth, A. 572, 151 [1951]. ¹³⁾ F. Straus, B. 59, 1680 [1926].

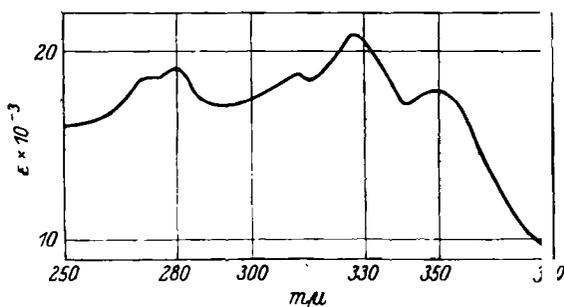
und K. Hauser¹⁴⁾ untersucht worden; es entspricht in seinem Absorptionsverhalten (Abbild. 5) weitgehend dem Kohlenwasserstoff IV, nur sind alle Maxima um etwa 15 m μ ins Langwellige verschoben, wie auch bei den Kohlenwasserstoffen XV und XVI.



Abbild. 5. Lichtabsorption von Diphenyldiacetylen (XIII) in Methanol

Die Umsetzung von Phenylaceton mit Diacetylen-dimagnesiumbromid gab in guter Ausbeute das Diol XIV vom Schmp. 137–138°.

Bei der Wasserabspaltung mit Toluolsulfonsäure wurde ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen, eine Erscheinung, die bei allen Diolen mit *tert.* OH-Gruppen beobachtet wurde. Der Kohlenwasserstoff XV



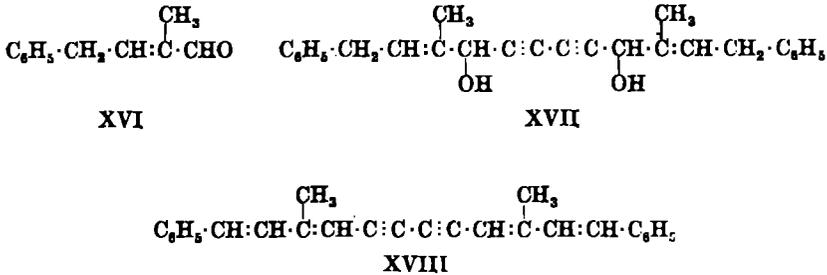
Abbild. 6. Lichtabsorption von Kohlenwasserstoff XV in Alkohol

wurde chromatographiert und in fast farblosen Kristallen vom Schmp. 94–95° erhalten. Mit Antimontrichlorid ergab sich ebenso wie beim Diphenyldiacetylen keine Färbung. Das Spektrum ist in der Abbild. 6 wiedergegeben.

¹⁴⁾ R. Kuhn u. K. Hauser, *Ztschr. physik. Chem.* [B] 29, 409, 453 [1935].

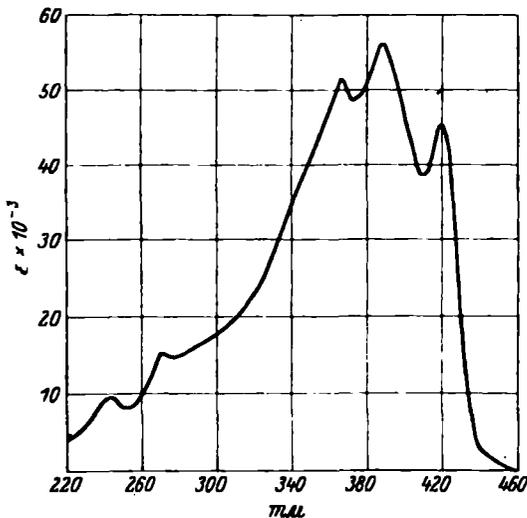
Auch hier sind, ähnlich wie bei VI, die scharf ausgeprägten Maxima des Diphenyldiacetylen weitgehend abgebaut.

Es wurde ferner der Kohlenwasserstoff XVIII, ein aromatisches Analogon von XI, dargestellt. Hierzu wurde vom α -Methyl- γ -phenyl-crotonaldehyd (XVI) ausgegangen, der durch Glycidestersynthese aus Benzalaceton zugänglich ist¹⁵).



Die Lage der Doppelbindung folgt aus der Absorption des Semicarbazons ($\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ m}\mu$). Die Kondensation der Verbindung XVI mit Diacetylen-dimagnesiumbromid führt zum Diol XVII. Dieses wurde nicht isoliert, sondern durch Wasserabspaltung mit Toluolsulfonsäure in den Kohlenwasserstoff XVIII übergeführt.

Nach dem Chromatographieren an Aluminiumoxyd wird der Kohlenwasserstoff kristallin mit dem Schmp. 207° erhalten. Mit Antimontrichlorid



Abbild. 7. Lichtabsorption von Kohlenwasserstoff XVIII in Äther

gibt er eine schwache Grünfärbung. Das Spektrum zeigt jetzt auch in dieser Reihe „normales“ Verhalten. Es treten die für Diphenylpolyene charakteristischen 3 Maxima auf, die in ihrer Lage im Verhältnis zu den Maxima des entsprechenden Diphenylpolyens¹⁴) wiederum ins Kurzwellige verschoben sind (Abbild. 7). Die Struktur des Spektrums entspricht der von XI.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß in der Reihe der Diacetylen-polyene ein Übergang gänzlich „anomaler“ Spektren zu weitgehend „normalen“ zu beobachten ist. Der Grund für diese

an sich merkwürdige Erscheinung ist sicherlich in dem besonderen π -Elektronensystem zu suchen. Eine Diacetylen-gruppe besitzt 4 π -Elektronenpaare,

¹⁵) W. H. Linell u. C. C. Shen, Journ. Pharm. Pharmacol. 1, 971 [1949]; Chem. Abstr. 44, 1927 [1950].

die sich bei der Anregung durch Licht gegenseitig stören. Es kommt daher besonders in den Anfangsgliedern der hier untersuchten Reihe zu stark unterteilten Spektren, wie sie bei einfachen Polyenen nie beobachtet wurden. Bei Verlängerung der Polyenkettens verschwinden diese störenden Einflüsse mehr und mehr. Offenbar können sich die „überschüssigen“ π -Elektronen der Diacetylen-Gruppe auf das ganze ungesättigte System verteilen; dadurch treten die Störungen nur noch geringfügig in Erscheinung. Bei einer Kette von 6 C:C-Bindungen, die die Diacetylen-Gruppe eingeschlossen enthält, entsprechen die Spektren wieder denen der Monoacetylen-Verbindungen. Nur sind die Maxima um den doppelten Betrag gegenüber der Äthylen-Verbindung ins Kurzwellige verschoben und die Extinktionen weiter erniedrigt. Interessant ist die Tatsache, daß auch die Carr-Price-Reaktion in den Anfangsgliedern stark gestört wird. Auch hier wird der Grund in dem gestörten π -Elektronensystem zu suchen sein.

Hrn. Prof. H. H. Inhoffen danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter reinstem Stickstoff ausgeführt. Die Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, gemessen; wenn nicht anders angegeben, wurde Methanol als Lösungsmittel verwandt.

Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)-acetylen] (III)

a) Aus Cyclohexanon und dem Natriumsalz des Diacetylens*): Nach der Methode von T. Vaughn¹⁶⁾ wurde aus 5 g Natrium in 100 ccm flüssigem Ammoniak Natriumamid hergestellt. Unter kräftigem Rühren wurden 6 g Dichlorbutin in 10 ccm Äther zugetropft und anschließend 2 Std. bei -40° weitergerührt. Dann wurden 10 g Cyclohexanon in 20 ccm Äther zugetropft. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurde das Reaktionsprodukt mit einer gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Hierbei wurde ein Teil des Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)-acetylen] (III) bereits kristallin erhalten; der Rest wurde ausgeäthert, eingedampft und der Rückstand zusammen mit den bereits abgesaugten Kristallen aus Benzol umkristallisiert.

Ausb. etwa 90% d. Th.; Schmp. 172° ; mit einem nach Heilbron⁶⁾ hergestellten Präparat trat keine Schmp.-Erniedrigung ein. $\lambda_{\max} = 231, 243, 256 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 325, 372, 238$).

b) Aus Diacetylen-dilithiumsalz: 0.2 g Lithium wurden unter Zusatz von 0.2 g Eisennitrat in 100 ccm Ammoniak gelöst. Nach kurzem Durchleiten von Luft verschwand die blaue Farbe; es wurden weitere 0.8 g Lithium zugesetzt. Nach kurzer Zeit war unter H_2 -Entwicklung wiederum die blaue Farbe verschwunden. Zu der Lösung wurden unter Rühren 4 g Dichlorbutin zugetropft; nach 2stdg. Rühren wurde mit 6.5 g Cyclohexanon versetzt und wie oben beschrieben weiterverarbeitet. Ausb. an Diol III 90% d. Theorie.

c) Aus Cyclohexanon und der Grignard-Verbindung des Diacetylens: Zu einer Grignard-Lösung aus 1.1 g Magnesium und 5 g Äthylbromid wurden unter Eiskühlung und Rühren 1 g Diacetylen in 5 ccm Äther getropft; es schied sich ein zähes Öl ab. Nach 1stdg. Rühren bei Zimmertemperatur wurde mit einer Lösung von 4 g Cyclohexanon in 10 ccm Äther versetzt und nach Stehenlassen über Nacht das Reaktionsprodukt mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Nach Ausäthern, Trocknen und Eindampfen wurde der feste Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. an reinem Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)-acetylen] (III) vom Schmp. 173° 80% d. Theorie.

*) Anm. b. d. Korrektur (28. 5. 1951): Inzwischen ist eine Arbeit von J. Armitage, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting (Journ. chem. Soc. London 1951, 44) erschienen, in der ganz ähnlich verfahren wird.

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2120 [1934].

Darstellung von Diacetylen nach Reppe: Nach einer Vorschrift von Reppe⁹⁾ wurden nach Rektifikation aus 12.3 g Dichlorbutin 3–3.2 g reines Diacetylen erhalten (60–65% d.Th.).

Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)-acetylen](IV)

2 g Diol III wurden in 20 ccm Toluol gelöst und in der Siedehitze mit 50 mg Toluolsulfonsäure in Toluol versetzt. Es wurde 30 Min. gekocht und nach dem Erkalten mit Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen. Nach Verdampfen des Toluols i. Vak. wurde der Rückstand mit Petroläther digeriert und Ausgangsmaterial (0.8 g) abgesaugt. Die Petrolätherlösung wurde chromatographiert.

Mit Petroläther + Aceton (1%) konnte der Kohlenwasserstoff eluiert werden. Weiße Nadeln aus Petroläther + Alkohol vom Schmp. 60°. $\lambda_{\max} = 237, 246, 260, 275, 291, 310 \mu$ ($\epsilon = 34200, 29000, 8200, 15800, 23300, 18700$) in Alkohol. Bei der Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat nach Kuhn¹⁰⁾ destillierte das Ausgangsmaterial unter 1 Torr bereits bei 170° neben dem Kohlenwasserstoff IV über.

Bis-[(1-oxy-1-methyl-2-cyclohexen-(1')-yl-(1')-äthyl)-acetylen](V)

a) Aus Cyclohexenylaceton mit Diacetylen-dimagnesiumbromid: Cyclohexenylaceton wurde nach Wallach¹¹⁾ durch Kondensation von Cyclohexanon mit Aceton dargestellt. Semicarbazon: Schmp. 147° ($\lambda_{\max} = 225 \mu$); die Doppelbindung liegt also im Ring.

Zur Grignard-Lösung aus 3 g Diacetylen wurden unter Rühren 20 g Cyclohexenylaceton in 50 ccm Äther getropft. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Reaktionsprodukt mit Ammoniumchlorid zersetzt, ausgeäthert, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand begann nach Anreiben mit etwa 50 ccm Petroläther zu kristallisieren. Nach Stehenlassen im Eisschrank wurde abgesaugt und aus Benzol + Petroläther (1 : 10) umkristallisiert; Ausb. 8 g an Diol V vom Schmp. 135°. Carr-Price-Reaktion weinrot; $\lambda_{\max} = 243, 257 \mu$ ($\epsilon = 459, 250$).

b) Aus Cyclohexenylaceton mit Diacetylen-dilithium: Zu 1.5 g Diacetylen in 10 ccm Äther wurde unter Rühren die ber. Menge Lithiumphenyl-Lösung getropft. Beim Zutropfen der zweiten Hälfte entstand ein weißer Niederschlag. Es wurde 30 Min. gerührt und unter Kühlung mit 10 g Cyclohexenylaceton in 20 ccm Äther versetzt; der Niederschlag löst sich auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 3 Stdn. bei 20° gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 4.2 g Kristalle an Diol V erhalten; Schmp. 135°.



Bis-[(1-methyl-2-cyclohexen-(1')-yl-(1')-äthenyl)-acetylen](VI)

2 g Diol V wurden in 30 ccm siedendem Toluol mit 50 mg Toluolsulfonsäure in 20 ccm Toluol versetzt, 30 Min. gekocht, die Lösung nach dem Erkalten neutral gewaschen, i. Vak. eingedampft und mit Petroläther digeriert. Es wurden 0.6 g Diol V abgesaugt. Die Petrolätherlösung wurde chromatographiert; mit Petroläther wurde eine nahezu farblose Zone eluiert, die beim Eindampfen ein gelbliches Öl hinterließ. Dieses wurde nochmals chromatographiert; es wurde nicht kristallin erhalten. Carr-Price-Reaktion violett. $\lambda_{\max} = 250, 264, 296, 313, 337 \mu$ ($\epsilon = 13800, 14000, 16800, 18700, 15000$).

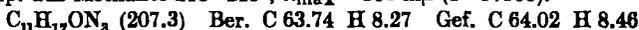
Bis-[(1-oxy-4-cyclohexyliden-but-en-(2)-yl-(1))-acetylen](X)

Cyclohexyliden-crotonaldehyd (IX): Zu 20 g Äthoxy-but-en-(1)-in-(3)³⁾ in 50 ccm Äther wurde unter Kühlung und Rühren eine Lithiumphenyl-Lösung (Gehalt 1.4 g Li) getropft, 30 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit 20 g Cyclohexanon in 20 ccm Äther versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 1 Stde. gekocht und anschließend das Umsetzungsprodukt unter Kühlung mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das erhaltene Roh-Carbinol VII i. Vak. destilliert; Sdp.₁ 120–125°, $\lambda_{\max} = 241 \mu$ ($\epsilon = 16400$), Ausb. 26.4 g.

Das farblose Öl wurde in 100 ccm Methanol gelöst und mit 5 g Pt/Kohle (5-proz.) über Nacht stehengelassen. Nach Abfiltrieren des Pt-Katalysators wurde in insgesamt 200 ccm Methanol unter Zusatz von 1.2 ccm Chinolin und 5 g Pd/Kohle (4-proz.) bis zur Aufnahme von 1 Mol. H_2 hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Vinyläther VIII als gelbes Öl erhalten mit einem UV-Maximum bei 249 $m\mu$ ($\epsilon=17700$).

Das Öl wurde in 300 ccm Methanol gelöst und mit 15 ccm 20-proz. Schwefelsäure über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die braune Lösung wurde in Eiswasser eingegossen und erschöpfend ausgeäthert. Die Lösung wurde neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand, bei 0.7 Torr destilliert, gab 17.3 g des gelblichen, öligen Cyclohexyliden-crotonaldehyds (IX), der nach einem geringen Vorlauf bei 95–105° überging; $\lambda_{max}=290 m\mu$.

Semicarbazon: Bei der Bildung in kaltem 50-proz. Alkohol entstehen sofort Kristalle. Schmp. aus Methanol 218–219°, $\lambda_{max}=306 m\mu$ ($\epsilon=57500$).

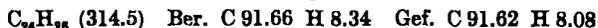


Dinitrophenylhydrazon: Dunkelrote Kristalle aus Alkohol vom Schmp. 184–186°; $\lambda_{max}=240, 269, 307, 396 m\mu$ ($\epsilon=15500, 16000, 17900, 39000$).

Umsetzung von IX zum Diol X: Zu der Grignard-Verbindung aus 3 g Diacetylen wurden 16.9 g Cyclohexyliden-crotonaldehyd (IX) getropft, 3 Stdn. bei 20° gerührt und das Umsetzungsprodukt unter Kühlung mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung anfallende braune Öl wurde in 100 ccm Petroläther gelöst und 6 mal mit insgesamt 300 ccm 85-proz. Methanol ausgezogen. Die Methanolauszüge wurden noch einmal mit Petroläther gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 14 g eines zähen Öles erhalten; $\lambda_{max}=247 m\mu$.

Bis-[(4-cyclohexen-(1')-yl-(1')-butadien-(1.3)-yl)-acetylen] (XI)

7 g Diol X wurden in 70 ccm Toluol gelöst und in der Siedehitze mit 100 mg Toluolsulfonsäure in 30 ccm Toluol versetzt. Unter heftigem Aufsieden und Dunkelfärbung setzte die Wasserabspaltung ein. Nach 1 Min. wurde gekühlt und wie üblich aufgearbeitet. Es fiel ein dunkelbrauner Rückstand an, der in Petroläther + Benzol (3:1) gelöst und an Aluminiumoxyd (Akt. St. I–II) chromatographiert wurde. Dunkelgefärbte Harze wurden im oberen Teil der Säule fest adsorbiert, während Spaltprodukte eluiert wurden. Der Kohlenwasserstoff XI ließ sich mit Petroläther + Benzol (5:1) eluieren. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad i. Vak. begann bereits die Kristallisation. Es wurde bis auf 20 ccm eingeeengt und zur Vervollständigung der Kristallisation einige Zeit bei –10° gehalten. Die abgesaugten Kristalle wurden aus Benzol + Methanol umkristallisiert; Schmp. 143°, Ausb. 1.1 g. $\lambda_{max}=260, 355, 374, 405 m\mu$ ($\epsilon=17800, 50700, 60000, 55000$) in Äther. Mit Antimontrichlorid Grünfärbung.



1.12-[Dicyclohexen-(1')-yl-(1')]-dodekahexaen-(1.3.5.7.9.11) (XII)

440 mg XI wurden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 0.5 g Pt/Kohle 3 Stdn. stehengelassen. Nach Absaugen der Kohle wurde sorgfältig mit Benzol nachgewaschen und unter Zusatz von 30 mg Chinolin und 1 g Pd/CaCO₃ bis zur Aufnahme von 2 Moll. H_2 hydriert (3 Min.). Das Spektrum des Rohproduktes zeigt bereits die scharfen Maxima von XII. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde auf 20 ccm eingeeengt und zur Kristallisation bei –10° gehalten. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt und aus Benzol + Alkohol umkristallisiert. Schmp. 176°, λ_{max} in Äther: 255, 298, 355, 372, 393, 417 $m\mu$ ($\epsilon=27100, 9500, 45700, 86000, 123000, 98500$), in Benzol: 382, 404, 429 $m\mu$, in Schwefelkohlenstoff: 398, 422, 446 $m\mu$. Mit Antimontrichlorid Blaufärbung.

300 mg Hydrierungsprodukt wurden in Benzol + Petroläther (1:2) gelöst und unter Zusatz von 6 mg Jod 15 Min. auf 50° erwärmt. Die Lösung zeigte bereits die erwartete Verschiebung des Maximums ins Langwellige. Nach Chromatographieren wurde die „all-trans“-Verbindung isoliert und kristallin erhalten. Schmp. aus Benzol + Alkohol 202–203°; $\lambda_{max}=240, 300, 360, 372, 393, 426 m\mu$ ($\epsilon=15000, 7100, 34800, 70000, 123400, 132000$) in Äther.



Der Kohlenstoff XII (*cis* und *trans*) ist außerordentlich sauerstoffempfindlich. Bei der Einwirkung von Luftsauerstoff entsteht eine weiße, in Benzol unlösliche Masse; die C-Werte sind daher immer zu niedrig.

Diphenyldiacetylen (XIII)¹³

Der Kohlenwasserstoff wurde aus Phenylacetylen-kupfer mit Kupferchlorid erhalten. Weiße Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 87°. Keine Carr-Price-Reaktion. $\lambda_{\max} = 246, 259, 289, 305, 326 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 35100, 36500, 25100, 50500, 46400$) in Methanol.

Bis-[(1-oxy-1-methyl-2-phenyl-äthyl)-acetylen] (XIV)

Zu einer Grignard-Lösung aus 1.2 g Diacetylen wurden 7 g Phenylaceton in 10 ccm Äther getropft und nach Stehenlassen über Nacht wie üblich aufgearbeitet. Der Äther-Rückstand wurde mit Benzol zur Kristallisation gebracht; aus Benzol weiße Blättchen vom Schmp. 137–138°. Ausb. 2 g; $\lambda_{\max} = 243, 258 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 676, 640$).

$C_{22}H_{22}O_2$ (318.4) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.26 H 6.65

Bis-[(1-methyl-2-phenyl-äthenyl)]-acetylen (XV)

1 g Diol XIV in 20 ccm Toluol wurde in der Siedehitze mit 20 mg Toluolsulfonsäure in Toluol versetzt und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Umsetzungsprodukt neutral gewaschen und i. Vak. eingedampft. Beim Digerieren mit Petroläther erhielt man 0.2 g Ausgangsmaterial zurück. Die Petrolätherlösung wurde chromatographiert. Mit Petroläther + Aceton (100:1) wurde der Kohlenwasserstoff XV als gelbliches Öl eluiert, das mit Petroläther + Alkohol zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach zweimaligem Umkristallisieren Schmp. 94–95°. Die farblosen Blättchen gaben mit Antimontrichlorid keine Färbung. $\lambda_{\max} = 230, 270, 279, 313, 327, 350 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21500, 18400, 19000, 18700, 20800, 17800$) in Alkohol.

$C_{22}H_{22}$ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 92.66 H 6.43

Bis-[(2-methyl-4-phenyl-butadien-(1.3)-yl-(1))-acetylen] (XVIII)

Umsetzung von α -Methyl- γ -phenyl-crotonaldehyd (XVI) mit Diacetylen-dimagnesiumbromid: Der Aldehyd XVI wurde durch Glycidestersynthese aus Benzalaceton hergestellt¹⁴). Semicarbazon: Schmp. 178–179°; $\lambda_{\max} = 265 \text{ m}\mu$.

Zu einer Grignard-Lösung aus 0.5 g Diacetylen wurden 3 g Phenylmethylcrotonaldehyd (XVI) in 10 ccm Äther getropft. Nach 12 Stdn. wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, ausgeäthert und die Ätherlösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (XVII) kristallisierte nicht.

Wasserabspaltung zum Kohlenwasserstoff XVIII: Das Rohprodukt XVII wurde in 20 ccm Toluol gelöst und in der Siedehitze mit 20 mg Toluolsulfonsäure in Toluol versetzt. Es wurde 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde neutral gewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther ausgezogen, wobei dunkel gefärbte Harze ungelöst blieben. Die Petrolätherlösung wurde chromatographiert. Im oberen Teil der Säule befanden sich dunkle Ringe, aus denen nach Entwicklung mit Petroläther + Aceton (1%) eine gelbe Zone herauswanderte. Diese wurde herausgeschnitten und mit Petroläther + Alkohol eluiert. Das beim Eindampfen zurückbleibende bräunliche Öl gab mit Petroläther + Alkohol gelbe Kristalle (XVIII); aus Hexan goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 207°. Mit Antimontrichlorid gaben sie eine schwache Grünfärbung; $\lambda_{\max} = 365, 388, 420 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 51800, 56200, 45200$) in Äther.

$C_{24}H_{24}$ (336.5) Ber. C 92.81 H 7.19 Gef. C 92.02 H 7.13