

nach kurzer — saurer — Hydrolyse reduziert. $[\alpha]_D^{18}$: $-0.44 \times 5/0.0657 \times 1 = -33.7^\circ$ (in Wasser).

$C_{13}H_{14}O_6$ (266.2) Ber. C 58.64 H 5.30 Gef. C 58.30 H 5.49

Die zwei freien Oxygruppen lassen sich durch Acetylieren in Pyridin mit Essigsäureanhydrid nachweisen. Die dabei entstehende Diacetyl-orthobenzoyle-fructose (XIc) kristallisiert beim Anreiben mit Äther; Ausb. 0.9 g (90% d. Th.). Die Verbindung, lange, seidige Nadeln, beginnt stark bei 73—76° zu sintern und ist bei etwa 84° klar geschmolzen.

$C_{17}H_{18}O_8$ (350.3) Ber. C 58.28 H 5.18 Gef. C 57.90 H 5.33

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.97 \times 5/0.1273 \times 1 = -38.2^\circ$ (in Chloroform).

Die Acetyl-Bestimmung ergab beim Verseifen mit wäBr. n NaOH (4.0 ccm) in Äthanol (50 ccm) und Rücktitration mit 0.1 n H₂SO₄ (Phenolphthalein) die Abspaltung von zwei Acetyl-Gruppen: Ber. 12.37 ccm 0.1 n H₂SO₄, gef. 12.55 ccm 0.1 n H₂SO₄ für 0.2168 g Stbst.

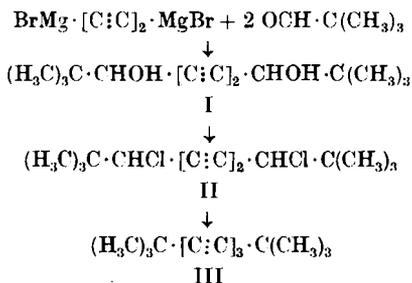
105. Ferdinand Bohlmann: Polyacetylene, IV. Mitteil.*): Darstellung von Di-*tert.*-butyl-polyacetylenen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 25. Februar 1953)

Es wird die Darstellung von Di-*tert.*-butyl-acetylenen mit 2 bis 7 konjugierten Dreifachbindungen beschrieben. Gegenüber den bisher untersuchten Polyinen zeigt diese Reihe eine erheblich größere Beständigkeit. Es konnte daher erstmals auch eine Heptaacetylen-Verbindung dargestellt werden.

Während die bekannten Polyacetylen-Verbindungen¹⁾ allgemein sehr empfindlich sind, konnte in der III. Mitteil.*) gezeigt werden, daß durch Einführung des *tert.* Butyl-Restes die Polyin-Kette wesentlich stabilisiert wird. Es wurde daher untersucht, ob es gelingen würde, mit diesem Substituenten auch noch höhere Polyine aufzubauen. Um unmittelbare Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden auch die Anfangsglieder dieser Reihe dargestellt. Da es keine Methode gibt, den *tert.* Butyl-Rest nachträglich einzuführen, mußten als Ausgangsmaterialien für die Synthese der Di-*tert.*-butyl-acetylene Stoffe herangezogen werden, die bereits einen solchen Rest enthielten.

Das Di-*tert.*-butyl-diacetylen war bereits bekannt²⁾. Die entsprechende Triacetylen-Verbindung wurde auf folgendem Wege dargestellt:



*) I. Mitteil.: F. Bohlmann, Angew. Chem. 63, 218 [1951]; II. Mitteil.: Chem. Ber. 84, 785 [1951]; III. Mitteil.: Chem. Ber. 85, 63 [1953].

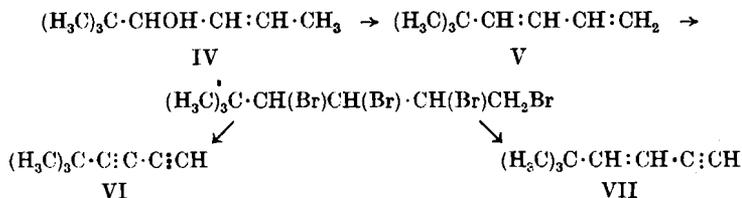
¹⁾ E. H. R. Jones u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1952, 2010, 2014, 2886; H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116, 573, 105 [1951]; F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951]. ²⁾ A. Faworsky u. Morew, C. 1923 III, 998.

Das Diol I wurde in guter Ausbeute durch Umsetzung von Trimethylacetaldehyd mit der Grignard-Verbindung des Diacetylen oder auch mit dem Dinatrium-Salz in flüssigem Ammoniak erhalten. Das Diol I ergab mit Thionylchlorid das überraschend hoch schmelzende Dichlorid II (Schmp. 164°) und dieses mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak das Triacetylen III. Die Reinigung des Kohlenwasserstoffs III gelingt am besten durch Hochvakuum-Destillation; die Verbindung schmilzt dann bei 70° (UV-Spektren vergl. Abbild. 4 und die nachstehende Tafel).

Tafel. Zweite Bandengruppe der Di-*tert.*-butyl-acetylene
(H₃C)₃C·[C:C]_n·C(CH₃)₃

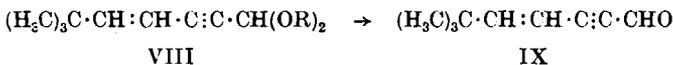
λ _{max} in mμ					
n					
2		217	227.5	239	252.5
3	240	255	268	283 290	309
4	273	290	309	330	355 360
5		313	339	364	394
6		336	360	387 395	430
7		357.5	384	415	453

Für den Aufbau höherer Glieder schien das *tert.* Butyl-diacetylen (VI) besonders geeignet. Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wurde zunächst auf folgendem Wege versucht: *tert.* Butyl-magnesiumchlorid wurde mit Crotonaldehyd zum Carbinol IV umgesetzt, das als β-Anthrachinon-carbonsäureester charakterisiert wurde. Als Nebenprodukt entstand eine große Menge Pinakon des Crotonaldehyds. Bei der Reaktion des Carbinols IV mit *p*-Toluolsulfonsäure bildete sich nach Allyl-Umlagerung das *tert.* Butyl-butadien (V), das mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt vom Schmp. 134° ergab. Durch Bromierung und HBr-Abspaltung sollte das *tert.* Butyl-diacetylen (VI) erhalten werden; es entsteht aber ein Gemisch mit der entsprechenden En-in-Verbindung VII:

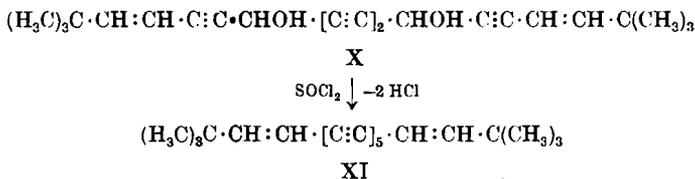


Die Grignard-Verbindungen von VI und VII gaben mit Orthoameisensäureester ein Gemisch der entsprechenden Acetale, von denen nur das Acetal

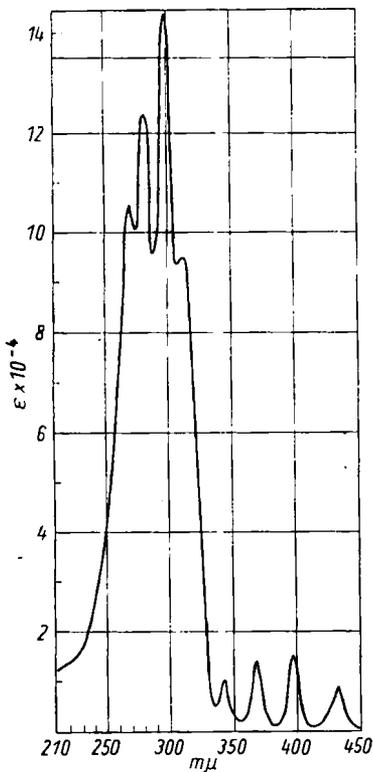
VIII zum Aldehyd IX aufgespalten werden konnte. Das Semicarbazon zeigt λ_{\max} bei 290 $m\mu$:



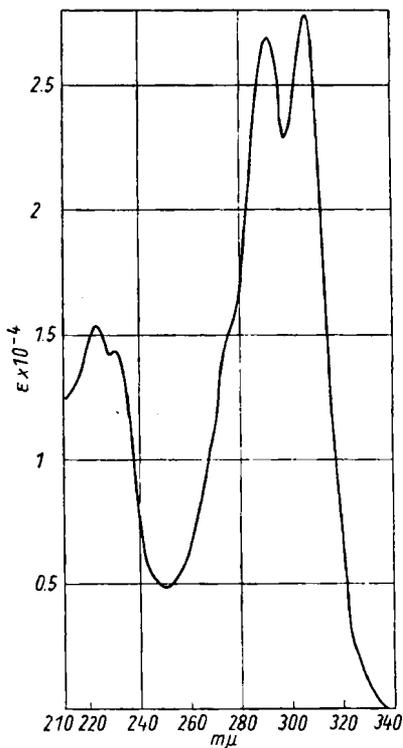
Durch Kondensation dieses Aldehyds mit Diacetylen-dimagnesiumbromid entsteht das Diol X, das nach Überführung in das Dichlorid und HCl-Abspaltung den Kohlenwasserstoff XI liefert:



Die bei 130° schmelzenden Kristalle zeigen das für ein Penta-dien charakteristische Spektrum (Abbild. 1).

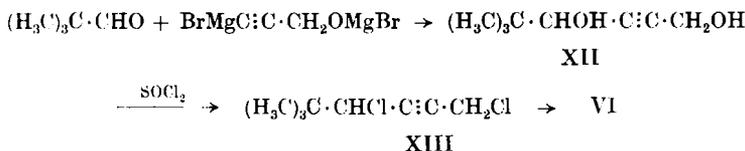


Abbild. 1. Absorptions-Spektrum von 1.14-Di-*tert.*-butyl-tetradeca-pentain-(3.5.7.9.11)-dien-(1.13)



Abbild. 2. Absorptions-Spektrum von *tert.* Butyl-pentadiinal-semi-carbazon

Da das *tert.* Butyl-diacetylen (VI) auf diesem Wege nur schlecht zugänglich war, wurde folgender neue Weg eingeschlagen:

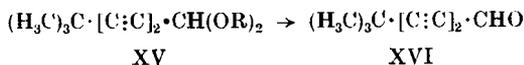


Zu diesem Zwecke mußte zunächst nach einem geeigneten Verfahren für die Umsetzung von Aldehyden mit Propargylalkohol gesucht werden. Die bisher üblichen Methoden – katalytische Umsetzung mit Lauge oder über die Grignard-Verbindung in Äther oder Benzol – lieferten sehr unbefriedigende Ausbeuten. Im zweiten Falle liegt die schlechte Ausbeute zweifellos an der Unlöslichkeit des Grignard-Komplexes. Es wurde daher nach einem geeigneten Lösungsmittel gesucht. Dabei zeigte es sich, daß Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für derartige Umsetzungen hervorragend geeignet ist. Die Reaktion führte so in 70-proz. Ausbeute zu dem kristallisierten Diol XII. Dieses gab mit Thionylechlorid glatt das Dichlorid XIII. Die HCl-Abspaltung wurde in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid durchgeführt. Der sehr labile Kohlenwasserstoff VI konnte so in 50-proz. Ausbeute erhalten werden. Die Dimerisierung von VI mit Kupfer(I)-chlorid in Ammoniumchlorid-Lösung mit Sauerstoff gab das Di-*tert.*-butyl-tetraacetylen (XIV) vom Schmp. 99–100°.



Die entsprechende Pentaacetylen-Verbindung wurde bereits in der III. Mitteil.*) beschrieben.

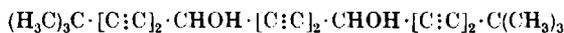
Nach Grignardierung des Kohlenwasserstoffs VI wurde durch Umsetzung mit Orthoameisensäureester das Acetal XV erhalten:



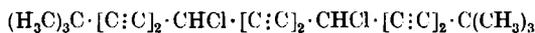
Die Spaltung zum Aldehyd XVI machte unerwartete, große Schwierigkeiten; der entstehende Aldehyd wird durch Sekundärreaktionen der Isolierung entzogen. Wenn man dagegen das Acetal in saurer Lösung mit Semicarbazid-hydrochlorid umsetzt, entsteht in fast quantitativer Ausbeute das Semicarbazon des Aldehyds XVI vom Schmp. 204°. Das Spektrum (Abbild. 2) zeigt die für Diacetylene charakteristische Aufteilung in verschiedene Maxima. Die Spaltung des Semicarbazons gelingt ebenfalls nur spurenweise. Der Aldehyd XVI zeigt Maxima bei 229,5, 240, 257, 273, 239 μ . Die Umacetalisierung mit Anthracen-aldehyd-(9) gibt leider auch nur sehr kleine Mengen Aldehyd XVI.

Es mußte daher ein anderer Weg eingeschlagen werden. Die Grignard-Verbindung von VI wurde bei -70° zu einem großen Überschuß an Ameisensäureester getropft. Auf diese Weise kann man die Grignardierung auf der Stufe des Aldehyds abfangen. Der sehr empfindliche Aldehyd XVI läßt sich durch Hochvakuum-Destillation (Sdp._{0,1} 42°) reinigen; die Ausbeute beträgt aller-

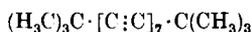
dings nur 25–30%. Es wurde das gleiche Semicarbazon wie oben erhalten. Durch Kondensation des Aldehyds XVI mit der berechneten Menge Diacetylen-dimagnesiumbromid wurde das labile Diol XVII, allerdings nicht rein, erhalten:



XVII



XVIII



XIX

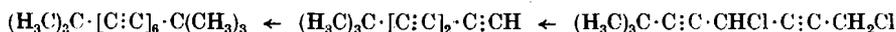
Das durch Verteilung zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol gereinigte Diol XVII wurde mit Thionylchlorid in das Dichlorid XVIII übergeführt, das ohne vorherige Isolierung durch HCl-Abspaltung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung das Di-*tert.*-butyl-heptaacetylen (XIX) ergab, das durch Chromatographieren von Nebenprodukten getrennt werden konnte. Das Petroläther-Eluat ergab nach erneuter chromatographischer Adsorption eine gelbgefärbte Petroläther-Lösung, aus der nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Anreiben mit Methanol Kristalle erhalten wurden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol + Petroläther waren die gelben Nadeln rein und gaben keine Änderung im Spektrum mehr. Die Heptaacetylen-Verbindung ist überraschend beständig gegen Licht und Wärme; erst oberhalb 150° verwandelt sie sich in eine völlig unlösliche, schwarze Masse, die sich bis 400° nicht mehr verändert.

Das Di-*tert.*-butyl-hexaacetylen (XXIV) wurde auf folgendem Wege dargestellt:



XX

XXI



XXIV

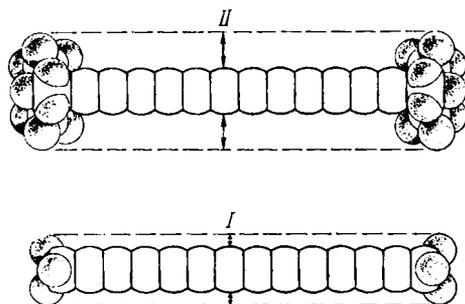
XXIII

XXII

Der Aldehyd XX (vergl. III. Mitteil. *) wurde nach den Erfahrungen beim Diol XII mit der Grignard-Verbindung von Propargylalkohol umgesetzt und das Diol XXI nach Hochvakuum-Destillation als sehr zähes Öl in guter Ausbeute erhalten. Durch Umsetzung mit Thionylchlorid wurde das Dichlorid XXII dargestellt. Durch HCl-Abspaltung mit Natriumamid wurde das *tert.* Butyl-triacetylen (XXIII) erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff ist äußerst labil; er wurde in konzentrierter Lösung nach chromatographischer Reinigung sofort weiter umgesetzt. Die Dimerisierung mit Kupfer(I)-chlorid und Sauerstoff in Ammoniumchlorid-Lösung führte zum Di-*tert.*-butyl-hexaacety-

len (XXIV). Gleichzeitig wurde ein Teil des Triacetylen (XXIII) in ein schwarzes Polymerisat verwandelt. Durch sorgfältiges Chromatographieren konnte die Hexaacetylen-Verbindung in Form von gelben Kristallen rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag nach mehrfachem Umlösen aus Methanol bei 140° ; die Schmelze geht sofort in eine schwarze Masse über.

Die Eigenschaften der untersuchten Di-*tert.*-butyl-acetylene weisen darauf hin, daß die Beständigkeit der Polyine weitgehend abhängig ist von der Größe der Substituenten. Während bei den unsubstituierten Polyinen das Triacetylen bei -10° explodiert, ist das Dimethyl-tetraacetylen noch bis 50° beständig und beim Bis-[1-oxy-cyclohexyl]-tetraacetylen tritt selbst beim Schmelzpunkt keine Zersetzung ein. Diese Stabilisierung durch die endständigen Substituenten kommt nun bei den Di-*tert.*-butyl-acetylenen noch mehr zum Ausdruck; hier wird selbst die Heptaacetylen-Verbindung erst oberhalb 150° in eine polymere Masse verwandelt.



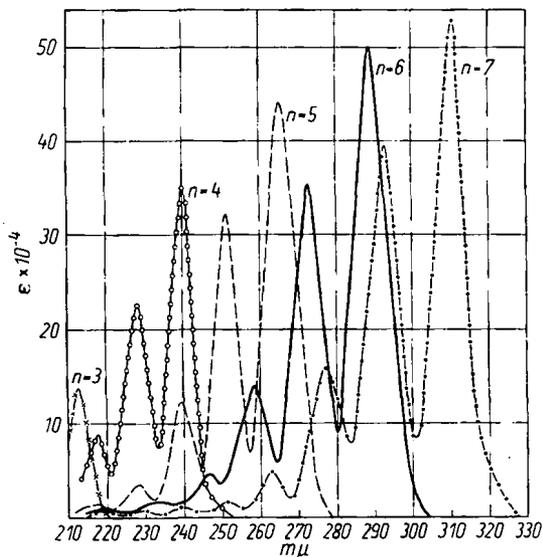
Abbild. 3. Stuart-Modelle des Dimethyl-hexaacetylen (I) und des Di-*tert.*-butyl-hexaacetylen (II)

In der Abbild. 3 sind die Stuart-Modelle des Dimethyl-hexaacetylen und des Di-*tert.*-butyl-hexaacetylen einander gegenübergestellt. Man erkennt sofort, daß im ersten Falle eine weitgehende Annäherung parallel ausgerichteter Polyin-Ketten möglich ist, während im zweiten Falle – bedingt durch die nach allen Richtungen gleichmäßig sperrigen *tert.* Butyl-Reste – eine Annäherung auf nur etwa 3 Å stattfinden kann. Erst bei höherer Temperatur wird durch die Wärmebewegung der Polyin-Kette eine weitere Annäherung ermöglicht, was sich dann in einer sofort einsetzenden Polymerisation äußert. Allerdings ist dies offenbar erst bei einer Di-*tert.*-butyl-pentaacetylen-Kette möglich, da bei den unteren Gliedern dieser Reihe die nötigen Abweichungen aus der gestreckten Lage zu groß sein dürften, – die notwendige Winkelung der Polyin-Kette ist, wie man leicht erkennt, von der Länge der Kette abhängig.

Wahrscheinlich sind auch noch höhere Polyine mit *tert.* Butyl-Substituenten beständig; die Schwierigkeit der Darstellung dürfte in erster Linie in der Instabilität der benötigten Zwischenprodukte zu suchen sein.

In der Abbild. 4 sind die Absorptionsspektren der dargestellten Polyine zusammengestellt. Die Abhängigkeit von der Zahl der konjugierten Dreifachbindungen ist klar zu erkennen. Die Extinktionen steigen in den höheren

Gliedern nicht mehr so stark an; ähnliches beobachtet man auch bei den Polyenen. Die neben den Banden mit hoher Extinktion auftretenden Banden mit kleiner Intensität sind in der Tafel (S. 658) angegeben; auch hier ist ein



Abbild. 4. Absorptions-Spektrum von Di-*tert.*-butyl-polyinen. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-[\text{C}:\text{C}]_n-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 $n = 3$ x-x-x, $n = 4$ o-o-o, $n = 5$ ———, $n = 6$ - - - - - , $n = 7$ ·····

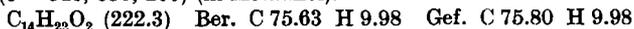
klarer Gang zu erkennen. Die Extinktionen liegen hier zwischen $\epsilon = 100$ und 1000, also ungefähr um den Faktor 10^3 niedriger als bei den intensiven Banden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

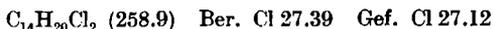
Die Reaktionen mit empfindlichen Stoffen wurden bei Rotlicht durchgeführt. Die Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen; als Lösungsmittel diente Methanol oder Äther.

2.2.9.9-Tetramethyl-decadiin-(4.6)-diol-(3.8) (I): Zu einer Lösung von Natriumamid in flüss. Ammoniak (aus 9.2 g Natrium) wurden 12.3 g Dichlorbutin in 20 ccm Äther getropft (vergl. II. Mitteil.*). Nach 5 Min. wurde mit 15 g Trimethylacetaldehyd in 20 ccm Äther versetzt und nach 1 Stde. mit Ammoniumchlorid zersetzt. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Lösen in Petroläther. Umkristallisiert aus Petroläther + Benzol: Schmp. 86° ; Ausb. 80%. $\lambda_{\text{max}} = 230, 242, 257 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 340, 350, 200$) (in Methanol).



3.8-Dichlor-2.2.9.9-tetramethyl-decadiin-(4.6) (II): 6 g Diol I wurden unter Kühlung mit 5 ccm Thionylchlorid versetzt. Nach 2stdg. Stehen bei 20° wurde 1 Stde. auf 50° erwärmt, mit Eis zersetzt, in Äther aufgenommen und neutralgewaschen. Der Ätherrückstand wurde in Petroläther-Lösung durch Aluminiumoxyd filtriert.

Der Rückstand des Petroläther-Eluats kristallisierte sofort. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 164° , Ausb. 50% d.Th.; $\lambda_{\text{max}} = 227.5, 239.5, 254, 268 \text{ m}\mu$ (in Methanol).



2.2.9.9-Tetramethyl-decatriin-(3.5.7) (III): 3 g Dichlorid II wurden in 10 ccm Äther gelöst und zu einer Lösung von Natriumamid in flüss. Ammoniak (aus 1 g Natrium) getropft. Nach 30 Min. wurde mit Ammoniumchlorid das überschüss. Amid zersetzt und nach dem Verdampfen des Ammoniaks in Äther aufgenommen. Der Äther-rückstand wurde zunächst in Petroläther gelöst und durch Aluminiumoxyd filtriert. Das Eluat gab nach Verdampfen des Lösungsmittels eine halbkristalline Masse, die i. Hochvak. bei 0.01 Torr und 50° Badtemperatur sublimierte. Umkristallisiert aus verd. Methanol: Schmp. 70°; λ_{\max} = 213, 255.5, 267.5, 283, 290, 309 μ (in Methanol).

$C_{14}H_{18}$ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.12 H 9.78

5.5-Dimethyl-hexen-(2)-ol-(4) (IV): Zu einer Grignard-Lösung aus 30 g Magnesium und 117 g *tert.* Butylchlorid in 500 ccm Äther wurden 55 g Crotonaldehyd in 100 ccm Äther getropft. Nach 1 Stde. wurde mit Eis und Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers i. Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 53–54°, Ausb. 32.5 g (viel hochsiedende Produkte). β -Anthrachinon-carbonsäureester: Gelbe Kristalle aus Ligroin; Schmp. 139°.

$C_{23}H_{22}O_4$ (362.4) Ber. C 76.22 H 6.12 Gef. C 76.55 H 6.08

I-*tert.*-Butyl-butadien (V): 70 g Carbinol IV wurden in 4 Anteilen auf je 400 mg Toluolsulfonsäure, die auf 170° erhitzt wurde, getropft. Der entstandene Kohlenwasserstoff V wurde über eine kleine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Sdp. 105–110°, Ausb. 29.7 g.

Maleinsäureanhydrid-Addukt: 0.7 g Kohlenwasserstoff V und 0.6 g Maleinsäureanhydrid wurden in 5 ccm Benzol 5 Min. gekocht. Beim Erkalten fielen Kristalle aus, die aus Ligroin umkristallisiert wurden; Schmp. 134–135°.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208.3) Ber. C 69.20 H 7.75 Gef. C 69.39 H 7.76

I-*tert.*-Butyl-diäcetylen (VI) und I-*tert.*-Butyl-buten-(1)-in-(3): (VII): 9 g Dien V wurden in 20 ccm Chloroform mit 8.3 ccm Brom in 20 ccm Chloroform unter Kühlung versetzt. Bei der Bromierung wurde bereits eine HBr-Abspaltung beobachtet. Mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser wurde neutralgewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Analyse ergab einen Gehalt von 3.1 Br pro Mol. Das Bromid wurde in Äther gelöst und zu einer Lösung von 15 g frisch bereitetem Natriumamid in flüssigem Ammoniak getropft. Nach 15 Min. wurde mit Ammoniumchlorid und Äther versetzt und nach dem Verdampfen des Ammoniaks wurde die Ätherschicht mit Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers i. Vak. wurde unter vermindertem Druck destilliert; Sdp.₁₂ 30–45°, Ausb. 3.5 g. Mit ammoniakal. Silbersalz-Lösung gab die Verbindung einen Niederschlag.

6.6-Dimethyl-hepten-(4)-in-(2)-al (IX): 2.5 g Kohlenwasserstoffgemisch VI und VII wurden mit einer Grignard-Lösung aus 0.8 g Magnesium und 3.6 g Äthylbromid umgesetzt. Nach 1 Stde. wurde mit 5 g Orthoameisensäureester 5 Stdn. gekocht, mit verd. Schwefelsäure zersetzt und der Ätherrückstand im Kugelrohr destilliert. Sdp._{0.3} 90°; Ausb. 2.7 g. Das Acetal (VIII) wurde zur Spaltung $\frac{1}{2}$ Stde. mit 30 ccm 10-proz. Oxalsäure-Lösung gekocht und mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand im Kugelrohr destilliert; Sdp.₁₂ 100° (Badtemp.), Ausb. 1.5 g.

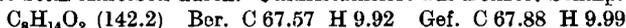
Semicarbazon: Weiße Nadeln vom Schmp. 181° (Methanol); λ_{\max} = 290 μ (ϵ = 32000) (in Methanol).

$C_{10}H_{16}ON_3$ (193.2) Ber. C 62.15 H 7.82 Gef. C 62.53 H 7.80

2.2.17.17-Tetramethyl-oktadecadien-(3.15)-pentaïn-(5.7.9.11.13) (XI): Zu einer Grignard-Verbindung aus 250 mg Diäcetylen wurden 1.25 g Aldehyd IX in 10 ccm Äther getropft. Nach 2 Stdn. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt, die Äther-Lösung durch Aluminiumoxyd filtriert und der Eindampfrückstand in Petroläther aufgenommen. Die Lösung wurde mit 90-proz. Methanol ausgezogen. Der Auszug wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die Äther-Lösung mit Wasser gewaschen. Der Rückstand (X) wurde mit 2 ccm Thionylchlorid und nach 2 Stdn. mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen, neutralgewaschen und zu einer 10-proz. Kaliumäthylat-Lösung

getropft. Nach 1 Stde. wurde Wasser zugegeben und aufgearbeitet. Der Eindampfdruckstand wurde in Petroläther aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther konnte eine gelbe Zone eluiert werden, die beim Eindampfen kristallisierte. Aus Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 130°; $\lambda_{\max} = 270, 280, 297, 312, 342, 367, 398, 433 \mu$ ($\epsilon = 105000, 123000, 145000, 94000, 10000, 13000, 14600, 8100$) (in Methanol).

5.5-Dimethyl-hexin-(2)-diol-(1.4) (XII): Zu einer Grignard-Lösung aus 72 g Magnesium und 327 g Äthylbromid in 600 ccm Tetrahydrofuran wurden unter Kühlung und Rühren 75 g Propargylalkohol in 300 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Nach 2-stdg. Kochen wurden 95 g Trimethylacetaldehyd in 100 ccm Tetrahydrofuran zugetropft und nach 2 stdg. Kochen auf $\frac{2}{3}$ des Vol. eingedampft. Der noch warme Kolbeninhalt wurde mit Eis und Schwefelsäure zersetzt. Die Tetrahydrofuranschiebt wurde abgetrennt und die wäbr. Phase 5 mal ausgeäthert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁ 110–115°; Ausb. 70% d. Theorie. Das Öl kristallisiert beim Anreiben durch. Umkristallisiert aus Benzol; Schmp. 54–57°.

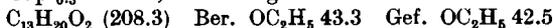


1.4-Dichlor-5.5-dimethyl-hexin-(2) (XIII): 109 g krist. Diol XII wurden mit 230 ccm Thionylchlorid versetzt; dabei kühlte sich die Mischung stark ab. Nach Stehen über Nacht wurde 1 Stde. auf 70° erwärmt und mit Eis zersetzt. Das Dichlorid XIII wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralgewaschen und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert; Sdp._{0.01} 32°, Ausb. 114 g (80% d. Th.).



5.5-Dimethyl-hexadiin-(1.3) (VI): 40 g Dichlorid XIII in 50 ccm Äther wurden zu einer Natriumamid-Lösung in flüss. Ammoniak (aus 15.5 g Natrium) getropft. Nach 15 Min. wurde mit Ammoniumchlorid und Äther versetzt, Ammoniak abgedampft und die Ätherschicht mit Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand wurde i. Vak. destilliert; Sdp.₁₀₀ 50–65°, Ausb. 15 g. Mit ammoniakal. Silbernitrat entstand sofort ein Niederschlag. $\lambda_{\max} = 215, 226, 237, 250 \mu$ (in Methanol).

1.1-Diäthoxy-6.6-dimethyl-heptadiin-(2.4) (XV; R = C₂H₅): Zu einer Grignard-Lösung aus 8.5 g Magnesium und 36 g Äthylbromid in 150 ccm Äther wurden 30 g 5.5-Dimethyl-hexadiin-(1.3) (VI) gegeben. Nach 5 stdg. Kochen wurde mit 50 g Orthoameisensäureester versetzt und 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzung mit Ammoniumchlorid-Lösung wurde die Äther-Lösung eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert; Sdp._{0.3} 85–87°, Ausb. 40 g.



6.6-Dimethyl-heptadiin-(2.4)-al, 5-tert.-Butyl-pentadiin-(2.4)-al (XVI): 1.) 2 g Acetal XV wurden mit 2 g Anthracen-aldehyd-(9) und 1 ccm äther. Salzsäure im Kugelrohr i. Vak. auf 100° erhitzt. Nach 10 Min. wurde die Temperatur langsam gesteigert, wobei eine kleine Menge Aldehyd überdestillierte. Er wurde durch Überführung in das Semicarbazon vom Schmp. 204° charakterisiert; Ausb. 100 mg.

2.) 3 g Semicarbazon (aus Acetal XV; s. u.) wurden unter Zusatz von 1 g Glyoxal mit 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure und 50 ccm Petroläther 24 Stdn. geschüttelt. Die Hauptmenge des Semicarbazons wurde unverändert zurückerhalten; im Petroläther befand sich eine sehr kleine Menge des Aldehyds. Er wurde im Kugelrohr destilliert; Sdp.₁₂ 100° (Badtemp.), $\lambda_{\max} = 229.5, 240, 257, 273, 289 \mu$ (in Methanol).

3.) Die Grignard-Lösung aus 10 g 5.5-Dimethyl-hexadiin-(1.3) (VI) in 50 ccm Äther wurde unter Kühlung auf –70° und gutem Rühren zu 60 ccm Ameisensäuremethylester getropft. Man ließ die Temperatur langsam auf 0° steigen und zersetzte mit Eis und verd. Schwefelsäure. Der Ätherrückstand wurde i. Vak. destilliert; Sdp._{0.1} 42°, Ausb. 3.5 g. Das Semicarbazon gab mit dem unten beschriebenen keine Schmelzpunkt-Erniedrigung.

Semicarbazon: 0.5 g Acetal XV wurden in 10 ccm Alkohol mit 0.1 ccm 20-proz. Schwefelsäure und 0.5 g Semicarbazid-hydrochlorid 15 Min. auf dem Wasserbad

erwärmt. Nach Erkalten und Anspritzen mit Wasser schieden sich sofort Kristalle aus; Ausb. 90% d. Theorie. Umkristallisiert aus Benzol: glänzende Blättchen vom Schmp. 204–205°. $\lambda_{\text{max}} = 222, 230, 290, 305 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17200, 16100, 30400, 32000$) (in Methanol). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (191.2) Ber. C 62.81 H 6.85 Gef. C 62.63 H 6.89

Dinitrophenylhydrazon: 0.5 g Acetal XV, 0.5 g Dinitrophenylhydrazin und 0.5 cm Salzsäure wurden in 25 cm Alkohol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus vom Schmp. 162–163° (Methanol); $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29300$) (in Methanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ (314.3) Ber. C 57.52 H 4.49 Gef. C 57.47 H 4.63

7.7-Dimethyl-octadiin-(2.5)-diol-(1.4) (XXI): Zu einer Grignard-Lösung aus einem halben Mol Äthylmagnesiumbromid und 1 g Propargylalkohol in 250 cm Tetrahydrofuran wurden 20 g *tert.* Butyl-propargylaldehyd (vergl. III. Mittel.*) in 20 cm Tetrahydrofuran gegeben. Nach 2stdg. Kochen wurden 150 cm abdestilliert und mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Die wäbr. Phase ätherte man aus, trocknete die Äther-Lösungen und dampfte sie ein. Der Rückstand lieferte bei der Destillation i. Hochvak. ein sehr zähes Öl vom Sdp._{0.01} 119–120°; Ausb. 21 g (70% d. Th.). Zur Analyse wurde erneut im Kugelrohr destilliert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.00 H 8.22

1.4-Dichlor-7.7-dimethyl-octadiin-(2.5) (XXII): 20 g Diol XXI in 20 cm Äther wurden mit 20 cm Thionylchlorid versetzt. Nach 2 Stdn. wurde 1 Stde. auf 50° erwärmt, mit Eis zersetzt und in Äther aufgenommen. Der neutrale Ätherrückstand wurde i. Vak. destilliert; Sdp._{0.2} 86°, Ausb. 8 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (203.1) Ber. Cl 34.91 Gef. Cl 34.68

7.7-Dimethyl-octatriin-(1.3.5) (XXIII): Zu einer Lösung von Natriumamid in flüss. Ammoniak (aus 2.75 g Natrium) wurden 8 g Dichlorid XXII in 20 cm Äther gegeben. Nach 15 Min. wurde mit Ammoniumchlorid und Petroläther (200 cm) versetzt, der Ammoniak verdampft und die Petroläther-Lösung durch Aluminiumoxyd filtriert. Das Eluat wurde i. Vak. eingedampft; der Rückstand (3 g bräunliches Öl) gab sofort ein Silbersalz.

2.2.15.15-Tetramethyl-hexadecahexain-(3.5.7.9.11.13) (XXIV): Das rohe Triin XXIII wurde mit 20 g Kupfer(I)-chlorid und 40 g Ammoniumchlorid in 250 cm Wasser 12 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Dann wurde mit Petroläther ausgezogen. Die Lösung wurde i. Vak. konzentriert und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther konnte eine gelbe Zone eluiert werden (unter Lichtausschluß). Das Eluat wurde unter Licht- und Luftausschluß eingedampft, der Rückstand in Methanol gelöst, die Lösung filtriert und i. Vak. eingedampft. Gelbe Nadeln, die in Methanol gelöst, bei –70° kristallisieren und bei 140° (Dunkelfärbung) schmelzen. $\lambda_{\text{max}} = 220, 235, 246, 258.5, 272.5, 288.5, 336, 360, 387, 395, 430 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8000, 14000, 45000, 141000, 354000, 500000, 940, 1030, 192, 192, 103$) (in^f Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ (258.3) Ber. C 92.97 H 7.03 Gef. C 92.56 H 7.31

2.2.11.11-Tetramethyl-dodecatetrain-(3.5.7.9) (XIV): 5 g 5.5-Dimethyl-hexadiin-(1.3) in 10 cm Methanol wurden mit 70 g Kupfer(I)-chlorid und 110 g Ammoniumchlorid in 250 cm Wasser 2 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt. Dann wurde mit Petroläther ausgezogen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Der Rückstand der ersten Fraktion wurde i. Hochvak. sublimiert (0.001 Torr und 70° Badtemp.); umkristallisiert aus Methanol: Schmp. 99–100°. $\lambda_{\text{max}} = 217.5, 228, 239.5, 273, 290, 309, 330, 345, 355, 360 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 87000, 226000, 348000, 203, 320, 445, 373, 75, 111, 100$) (in Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ (210.2) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 91.28 H 8.46

2.2.7.7-Tetramethyl-octadiin-(3.5) wurde durch Dimerisierung von *tert.* Butyl-acetylen dargestellt²⁾. Schmp. 130–132° (Methanol); $\lambda_{\text{max}} = 217, 227.5, 239, 252.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 308, 460, 460, 288$).

2.2.17.17-Tetramethyl-oktadecaheptain-(3.5.7.9.11.13.15) (XIX): 7.7 g Aldehyd XVI in 30 cm Äther wurden unter Rühren zu einer Grignard-Lösung aus 1.7 g Diacetylen und der entsprechenden Menge Äthylmagnesiumbromid getropft.

Nach 1 stdg. Rühren wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, ausgeäthert, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Benzol + Petroläther (1 : 3) gelöst und mit 80-proz. Methanol (5 mal je 50 ccm) ausgezogen. Die Methanol-Auszüge wurden noch 3 mal mit Petroläther gewaschen und in Wasser gegossen. Das Diol XVII wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Äther-Lösung wurde durch Aluminiumoxyd filtriert und i. Vak. eingedampft; der dunkelbraune Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Zur Chlorierung wurden 4 g Rohdiol in 40 ccm Benzol + Petroläther (1 : 3) gelöst und mit 5 ccm Thionylchlorid versetzt. Nach 1 stdg. Stehen bei 20° wurde noch 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Darauf wurde mit Eis zersetzt, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich kräftig mit Hydrogencarbonat-Lösung geschüttelt. Nach 10 Min. wurde die Emulsion mit verd. Schwefelsäure getrennt und die getrocknete Petroläther-Lösung durch Aluminiumoxyd filtriert. Das braune Petroläther-Eluat wurde i. Vak. eingengt und nochmals chromatographiert. Das Petroläther-Eluat war jetzt hellbraun und hinterließ nach dem Eindampfen i. Vak. ein zähes Öl, das langsam kristallisierte. Durch Digerieren mit Methanol konnten 450 mg Rohkristalliat erhalten werden, die nach dem Spektrum bereits praktisch rein waren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther + Methanol wurden gelbe Nadeln erhalten, die oberhalb 150° langsam in eine schwarze, völlig unlösliche Masse übergingen. Diese veränderte sich auch bis 400° nicht mehr. $\lambda_{\max} = 220, 230, 240, 251, 263, 277, 292.5, 310.5, 357.5, 384, 415, 453 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 5900, 7000, 9000, 14000, 50000, 160000, 395000, 527000, 700, 620, 570, 290$) (in Äther).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 92.26 H 6.56
