

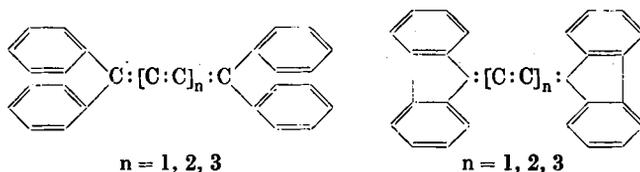
ständig in den Filtraten. Die Filtrate werden i. Vak. bei 50° Badtemperatur zur Trockne eingedampft und mit 5 ccm Wasser aufgenommen. Enthält die zu untersuchende Droge Chlorophyll, so schüttelt man die wäbr. Phase mit Chloroform aus. Die wäbr. Lösung wird nun in steigenden Konzentrationen auf Chromatographiepapier aufgetragen, und zwar in den Konzentrationen, die einer Gentiopikrinkonzentration von etwa 10–80 γ je Fleck entsprechen. Nach der Entwicklung mit Butanol-Wasser und dem Besprühen mit Triphenyltetrazoliumchlorid, wie oben beschrieben, lassen sich die bei dem R_F -Wert 0.33 bis 0.41 erhaltenen Flecke ausschneiden und nach dem Ablösen mit 3% Salzsäure enthaltendem Pyridin bei 490 μ colorimetrieren. Es ist dabei empfehlenswert, eine Gentiopikrin-Standardlösung unter gleichen Bedingungen mitlaufen zu lassen. Die so erhaltenen Werte lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ reproduzieren.

218. Ferdinand Bohlmann und Klaus Kieslich: Polyacetylene, VI. Mitteil.*): Umwandlung von Polyinen in Kumulene;

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 17. Juli 1954)

Ausgehend von geeignet substituierten Polyin-Diolen gelang es, aliphatische Kumulene mit 3, 5, 7 und 9 kumulierten Doppelbindungen aufzubauen. Die ersten beiden Glieder sind noch stabil, während die beiden letzten Glieder nur noch in Lösung darstellbar waren. — Die spektralen Verhältnisse werden diskutiert.

In mehreren Arbeiten haben R. Kuhn und Mitarbb.¹⁾ gezeigt, daß es möglich ist, Polyacetylen-Verbindungen durch geeignete Reaktionen in Kumulene überzuführen. Es wurden hierbei die Tetraphenyl- und Bis-biphenylkumulene mit 3, 5 und 7 kumulierten Doppelbindungen erhalten; letztere waren allerdings nicht mehr in Substanz zu fassen.



Rein aliphatische Kumulene waren bis vor kurzem außer dem Anfangsglied, dem Allen, nicht bekannt. W. Schubert und Mitarbb.²⁾ gelang es dann, ausgehend vom Dibrombutin, das Butatrien zu erhalten. Diese Verbindung ist aber schon sehr instabil; bei 0° polymerisiert sie sich unverdünnt vollständig^{2a)}. Deshalb schien es zunächst nicht sehr aussichtsreich, höhere aliphatische Kumulene aufzubauen. Nach den Erfahrungen bei den Polyinen

*) V. Mitteil.: F. Bohlmann u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 87, 712 [1954].

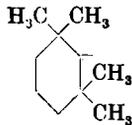
¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 783, 1510 [1938]; 73, 1410 [1940]; Chem. Ber. 84, 566 [1951]; 86, 759 [1953]; 87, 598 [1954].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 569 [1952]; 76, 1929 [1954].

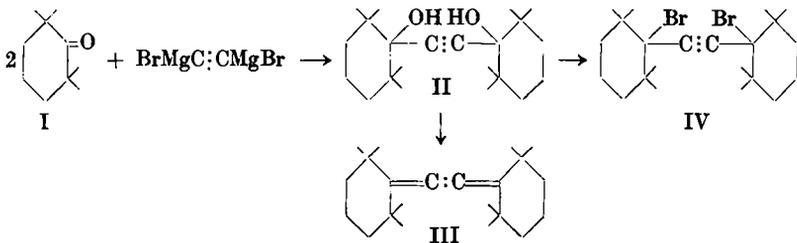
^{2a)} Die von J. Salkind u. Mitarbb. (J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 1044 [1926]) beschriebene Verbindung, bei der es sich wohl um das Tetramethyl-butatrien handeln dürfte, scheint bereits etwas stabiler zu sein.

war es allerdings möglich, daß durch geeignete Endgruppierungen die Stabilität erhöht werden konnte. Hier hatte sich die tert. Butyl-Gruppe sehr bewährt; die Beständigkeit derartiger Polyine war um Zehnerpotenzen höher als die der methylsubstituierten Verbindungen³⁾.

Für den Aufbau von aliphatischen Kumulenen sollte daher folgende Endgruppierung günstig sein:

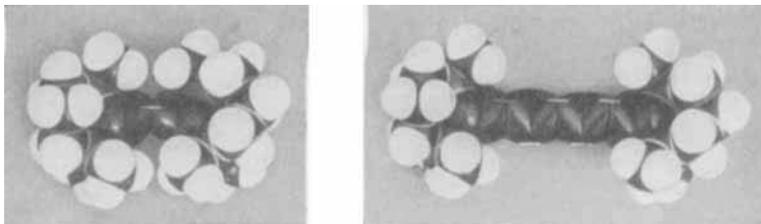


Geeignetes Ausgangsmaterial war hierfür das Tetramethylcyclohexanon I, das durch Methylierung von Cyclohexanon gut zugänglich ist. Störend macht sich hier lediglich die Reaktionsträgheit dieses Ketons bemerkbar. Mit Propargylbromid und Zink konnte keine Umsetzung erzwungen werden. Mit Acetylmagnesiumbromid ist die Reaktion erst nach drei Tagen einigermaßen vollständig, während das unmethylierte Keton schon nach wenigen Minuten ausreagiert hat.



Das Diol II gibt nach den von R. Kuhn und Mitarbb.⁴⁾ ausgearbeiteten Methoden in nicht sehr guten Ausbeuten das Trien III. Die Entbromung des Dibromids IV zum Trien gelang dagegen nicht; am besten sind die Ausbeuten, wenn man II mit Phosphortribromid und Pyridin umsetzt.

Das Kumulen III ist im Gegensatz zum unsubstituierten Butatrien völlig beständig; es schmilzt ohne Zersetzung bei 150°. Die Endgruppen sind also wie erwartet von entscheidendem Einfluß auf die Stabilität. Im Modell (Abbild. 1) kann man die Abschirmung durch die Methylgruppen gut erken-



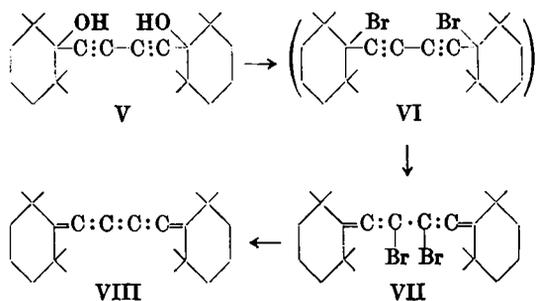
Abbild. 1. Stuart-Modelle des Triens III und Heptaens XIII

³⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 657 [1953].

nen. Das Trien III reagiert nicht einmal mehr mit Brom, nur die kleinen Atome des Wasserstoffs finden noch Platz; bei der Perhydrierung nimmt III 3 Moll. Wasserstoff auf.

Zur Darstellung des entsprechenden Pentaens (VIII) mußte zunächst das Diacetylen-diol V dargestellt werden. Das Keton I gab mit Diacetylen-dimagnesiumbromid in befriedigender Ausbeute das gesuchte Diol V; mit Diacetylen-dinatrium in flüssigem Ammoniak ist die Ausbeute schlechter. Das Diol V ist leicht löslich in Petroläther; die OH-Gruppen sind so weitgehend abgeschirmt, daß die Substanz nur noch wenig polar ist. Die Methoden von R. Kuhn und Mitarbb.⁴⁾ waren für die Überführung des Diols V in das Pentaen VIII jedoch nicht geeignet.

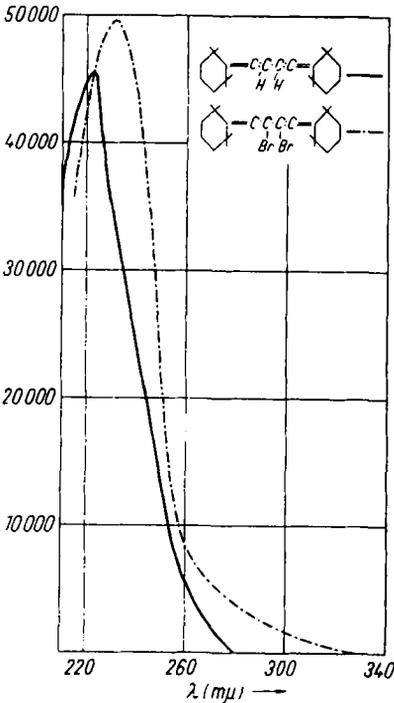
Es wurde daher trotz des Mißerfolgs beim Trien versucht, über das Dibromid den gesuchten Kohlenwasserstoff zu erhalten. Durch Umsetzung von V mit Phosphortribromid in Benzol wurde ein Bromid erhalten, dem auf Grund des Spektrums nicht die erwartete Struktur VI zukommen konnte (Abbild. 2, s. S. 1366).



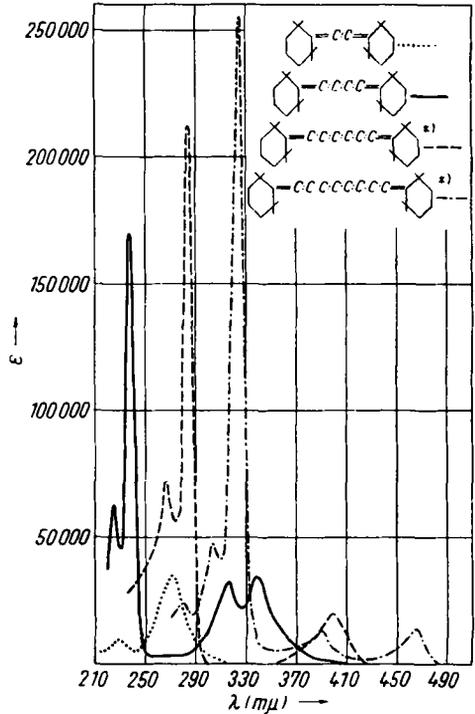
Offenbar war durch doppelte „Propargyl-Umlagerung“⁴⁾ das Dibromid VII entstanden, was durch die weiteren Reaktionen bestätigt werden konnte: Die Ozonisierung gab das Keton I und die Behandlung mit Zinkstaub in Äther in über 90-proz. Ausbeute das gesuchte Pentaen VIII, wodurch die Nachbarstellung der beiden Bromatome wahrscheinlich gemacht wurde. Der in derben Kristallen erhaltene Kohlenwasserstoff ist noch verhältnismäßig stabil; er schmilzt unzersetzt bei 204°. Das UV-Spektrum ist in Abbild. 3 (s. S. 1366) wiedergegeben.

Im Gegensatz zum Trien III reagiert das Pentaen sofort mit Brom, wobei das Dibromid VII zurückerhalten wird; weiteres Brom reagiert nicht. Durch partielle Hydrierung gelingt es leicht einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der ein sehr ähnliches Spektrum zeigt wie das Dibromid VII und der nur etwas kurzwelliger absorbiert (vergl. Abbild. 2); demnach dürfte dem so erhaltenen Kohlenwasserstoff die Struktur IX zukommen.

⁴⁾ Vergl. dazu: J. H. Wotiz u. Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1639 [1950]; **73**, 5503 [1951]; **74**, 4856 [1953].



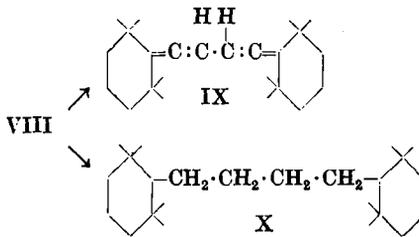
Abbild. 2. UV-Spektren von Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-butadien (1.3) —, 2,3-Dibrom-bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-butadien (VII) - - - -



Abbild. 3. UV-Spektren der Kumulene. Die mit *) bezeichneten Verbindungen (Heptaen und Nonaen) wurden nicht in Substanz isoliert.

Ein solches Di-allen war bisher nicht bekannt. Wie bei der Konjugation einer Allen-gruppe mit C=C-Bindungen⁵⁾ wirkt jede Allengruppe nur wie eine Äthylenbindung, da die Schwingungsebenen der beiden π -Elektronenpaare aufeinander senkrecht stehen und somit eine volle Resonanz nicht möglich ist. Allerdings macht sich das nur in Bezug auf die Lage des Absorptionsmaximums bemerkbar; die Extinktion ist auf Grund der größeren Zahl von π -Elektronen höher als bei entsprechenden konjugierten Dienen.

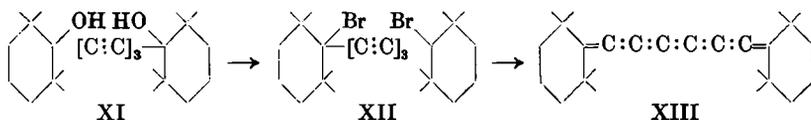
Durch Perhydrierung von VIII wurde die gesättigte Verbindung X kristallin erhalten.



Da das Pentaen noch recht stabil war, schien die Synthese des entsprechenden Heptaens durchaus möglich. Durch Umsetzung von I mit Triacetylen-

⁵⁾ W. Celmers u. I. Solomons, J. Amer. chem. Soc. 75, 1372 [1953].

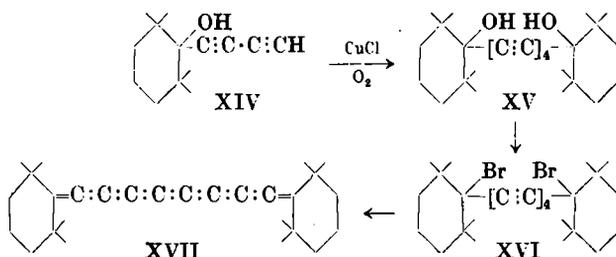
dinatrium in flüssigem Ammoniak wurde nach 24stdg. Reaktion neben viel Polymerisaten das Diol XI erhalten.



Mit Phosphortribromid wurde ein Gemisch verschiedener Bromide erhalten, aus dem das Dibromid XII durch fraktionierte Kristallisation weitgehend abgetrennt werden konnte. Es zeigt im Gegensatz zu den anderen Reaktionsprodukten ein für Triene mögliches Spektrum. Das Dibromid XII gab mit Zink in Äther einen orangefarbenen Kohlenwasserstoff, der durch Chromatographie an Aluminiumoxyd weitgehend gereinigt werden konnte. Die Lage der Maxima macht es sehr wahrscheinlich, daß es sich um das gesuchte Heptaen handelt (vergl. Abbild. 3). Wie im Modell zu erkennen ist, ist der Schutz der Kumulenkette beim Heptaen nicht mehr vorhanden (vergl. Abbild. 1).

Obwohl das Heptaen XIII schon so instabil war, daß die orangegelben Kristalle von XIII sich in Sekunden veränderten, wurde versucht, das entsprechende Nonaen darzustellen. Zu diesem Zwecke mußte zunächst nach einer geeigneten Methode zur Darstellung des Tetraen-diols XV gesucht werden.

Da das Keton I sehr reaktionsträge ist, war der übliche Weg⁶⁾, die Reaktion mit Diacetylen-mononatrium in flüssigem Ammoniak zum halbseitig kondensierten Diacetylen-Derivat wenig aussichtsreich. Die Darstellung des Carbinols XIV gelang schließlich durch Umsetzung von I mit Diacetylen-magnesiumbromid und einem Überschuß an freiem Diacetylen unter Druck bei 40°.



Als Nebenprodukt entsteht das Diol V, das durch Chromatographie abgetrennt werden mußte. Durch oxydative Dimerisierung mit Kupfer(I)-chlorid und Sauerstoff wurde das Diol XV erhalten. Es kristallisiert aus Methanol mit Kristallalkohol und schmilzt bei 80°, um dann noch einmal fest zu werden und endgültig bei 134° zu schmelzen. Das Diol XV zeigt das für Tetraene charakteristische Spektrum; die Maxima sind gegenüber der unmethylierten Verbindung⁶⁾, wie schon bei der Triacetylen-Verbindung, um 3–4 μ ins Langwellige verschoben. Der Einfluß der Methylgruppen macht sich also auch noch über zwei gesättigte C-Atome bemerkbar.

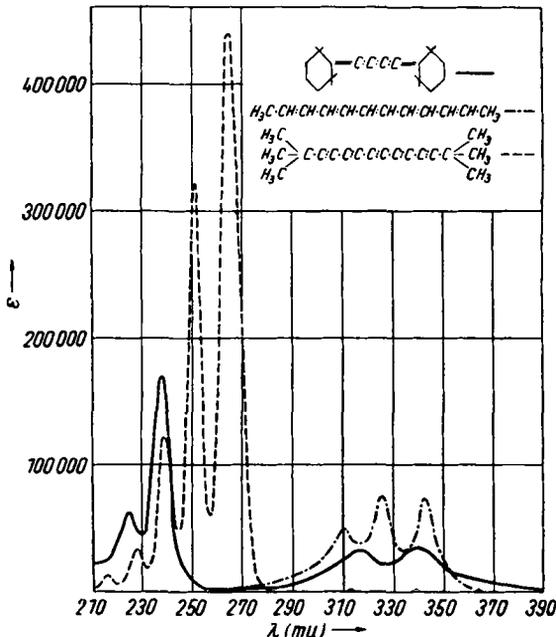
⁶⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951]; 86, 657 [1953].

Mit Phosphortribromid wurde wiederum ein Bromid-Gemisch erhalten, aus dem durch Kristallisation aus Petroläther ein Dibromid abgetrennt werden konnte. Die Verbindung zeigt ein Spektrum (siehe Versuchsteil), das bisher noch nicht gedeutet werden konnte. Die Entbromung mit Zinkstaub in Äther ergab eine rote Lösung. Durch vorsichtiges Aufarbeiten bei tiefer Temperatur konnte nach zweimaliger Chromatographie an Aluminiumoxyd ein orangerotes Petroläther-Eluat erhalten werden, das die für ein kumuliertes Nonaen XVII zu erwartenden Maxima zeigte (vergl. Abbild. 3).

Aus den in Abbild. 3 zusammengestellten Spektren der dargestellten Kumulene lassen sich klar die Gesetzmäßigkeiten für die aliphatischen Vertreter erkennen. Die Verschiebung der Maxima ist aus der Tafel zu entnehmen:

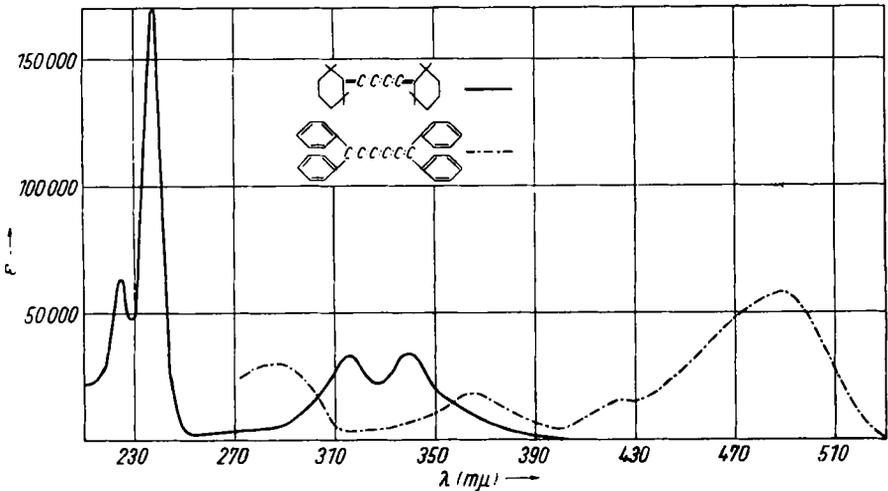
Maxima der Kumulene in $m\mu$				
n	1. Bande	Δ	Hauptbande	Δ
3	271.5	67	—	
5	339	62	238	46
7	400.5	64	284	42
9	465		326	

Wie bei den Polyinen kann man zwei Bandengruppen unterscheiden³⁾. Eine erste, mit hoher Extinktion und eine zweite, mit niedrigeren, aber langwelligeren Maxima. Allerdings sind die Unterschiede in der Extinktion nicht so groß wie bei den Polyinen. In Abbild. 4 sind die Spektren eines Pentains,



Abbild. 4. UV-Spektren von Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylden-(1)]-butatrien (VIII) —, Dodekapentaen-(2.4.6.8.10.) - · - ·, 2.2.13.13-Tetramethyl-tetradecapentain-(3.5.7.9.11) - - - -

eines konjugierten Pentaens und des kumulierten Pentaens VIII einander gegenübergestellt. Die Hauptbande ist also bei den Kumulenen noch mehr ins Kurzwellige verschoben als bei den Polyinen. Offenbar machen sich hier die noch kürzeren Bindungsabstände bemerkbar (vergl.⁷⁾). Beim Vergleich der Spektren des Tetraphenyl-hexapentaens und des Pentaens VIII sieht man, daß die Phenylringe die Struktur der Spektren völlig verändern (vergl. Abbild. 5). Wiederum in nicht so starkem Maße ist dies auch bei den Polyinen



Abbild. 5. UV-Spektren von Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylden-(1)]-butatrien (VIII) — und 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexapentaen - - - -

der Fall⁶). Im spektralen Verhalten stehen also die aliphatischen Kumulene zwischen den Polyinen und den konjugierten Polyenen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche⁸⁾

Alle Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurde Äther als Lösungsmittel benutzt.

2.2.6.6-Tetramethyl-cyclohexanon-(1) (I): Das Keton wurde in Anlehnung an die Vorschrift von F. G. Fischer und K. Wunderlich⁹⁾ dargestellt. 257 g Methylcyclohexanon wurden mit Natriumamid und Methylbromid 3 mal methyliert. Das Endprodukt wurde über eine Füllkörperkolonne (1.20 m) destilliert. Sdp.₁₃ 64–64.5°; Ausb. 60% d.Theorie.

Bis-[1-oxy-2.2.6.6-tetramethyl-(1)]-acetylen (II): Aus 22.7 g Äthylbromid und 5 g Magnesium wurde Acetylendimagnesiumbromid dargestellt, zu dem in absol. Äther 30 g Tetramethylcyclohexanon (I) getropft wurden. Nach 3 tägig. Stehenlassen und anschließendem 2stdg. Erwärmen war das Reaktionsgemisch größtenteils zementartig erstarrt. Es wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, mit Äther mehrmals extrahiert

⁷⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 63 [1953].

⁸⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Analysen wurden von Dr. ing. A. Schöller, Kronach/Ofr. ausgeführt. ⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1544 [1941].

und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die Ätherlösung wurde getrocknet und eingedampft. Es blieben weiße Kristalle zurück, die aus Petroläther (Fraktion vom Sdp. 40–60°) umkristallisiert wurden. Schmp. 184.5°; Ausb. 25 g (77% d.Th.).

$C_{22}H_{38}O_2$ (334.5) Ber. C 78.98 H 11.45 Gef. C 78.94 H 11.41

Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-äthylen (III)

1. Nach der Methode von R. Kuhn und K. Wallenfels¹⁰⁾ wurden 334 mg Diol II in Äther mit Chrom(II)-chlorid (aus 5 g Chrom(II)-acetat und Chlorwasserstoff) umgesetzt. Der nach Aufarbeitung erhaltene Kristallbrei wurde in Petrolätherlösung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der 1. Fraktion wurden weiße Kristalle mit Absorptionsbanden bei 230 und 271.5 μ erhalten. Umkristallisiert aus Äthanol war der Schmp. 150°; Ausb. 18 mg (6% d.Th.). $\lambda_{\max} = 230, 271.5 \mu$ ($\epsilon = 9400, 34900$).

2. 669 mg Diol II in 20 ccm absol. Äther und 1 ccm Triäthylamin wurden mit 570 mg Phosphor(III)-jodid umgesetzt¹¹⁾. Nach 20 Min. wurde mit Natronlauge und Thiosulfat zersetzt, sodann in Äther aufgenommen. Die Ausbeute wurde durch Messung der Extinktion bestimmt und betrug 9% d.Theorie.

3. 10 g Diol II wurden in 120 ccm Pyridin tropfenweise unter Kühlung mit 8 ccm Phosphortribromid in 40 ccm Pyridin versetzt. Nach 2 Stdn. wurde 1 Stde. auf 70° erwärmt und nach Erkalten mit Methanol und Wasser zersetzt. Nach Aufnehmen in Äther wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der weitgehend kristalline Rückstand wurde in Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die 1. Fraktion enthielt das Kumulen III. Ausb. 1.46 g (16% d.Th.).

$C_{22}H_{36}$ (300.5) Ber. C 87.93 H 12.07 Gef. C 87.81 H 11.93

Perhydrierung: 100 mg Diol II wurden in 50 ccm Essigester mit 50 mg Platinoxyd hydriert. Wasserstoff-Aufnahme 21.8 ccm; ber. 23.1 ccm.

4. 669 mg Diol II wurden in siedendem Benzol mit Phosphortribromid bromiert. Ausb. 550 mg Dibromid IV vom Schmp. 174°. Die Umsetzung dieses Dibromids in Äther mit frisch aktiviertem Zinkstaub gab nach 2stdg. Kochen keine Spur von Kumulen.

Bis-[1-oxy-2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyl-(1)]-butadiin (V)

1. Aus 6.2 g Dichlorbutin wurde wie üblich in flüssigem Ammoniak Diacetylen-dinatrium hergestellt und unter Rühren mit 10 g Tetramethylcyclohexanon (I) in 50 ccm Äther versetzt. Nach 24 Stdn. war der Ammoniak verdampft. Es wurde mit Äther gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und die wäßr. Phase ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Dabei wurden 7.8 g nichtumgesetztes Keton zurückerhalten. Das Din-diol V wurde in Methanollösung mit Aktivkohle ausgekocht und nach Verdampfen des Lösungsmittels mehrmals aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 173°; Ausb. 1.5 g (13% d.Th.).

2. 3.3 g Diacetylen wurde in Diacetylendimagnesiumbromid übergeführt und unter Rühren mit 20 g Tetramethylcyclohexanon (I) umgesetzt. Nach 64 Stdn. wurde noch 30 Min. zum Sieden erhitzt und anschließend mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Der Ätherauszug wurde neutral gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Zuletzt wurde bei 0.1 Torr etwas nicht umgesetztes Keton abdestilliert (Badtemp. nicht über 40°). Der krist. Rückstand wurde mehrfach aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 173°; Ausb. 13.7 g (58% d.Th.). $\lambda_{\max} = 232.5, 245, 254, 258 \mu$ ($\epsilon = 360, 380, 240, 240$) (in Methanol).

$C_{24}H_{38}O_2$ (358.5) Ber. C 80.39 H 10.69 Gef. C 80.31 H 10.67

Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-butatrien (VIII): Die beim Diol II angegebenen Methoden gaben beim Diol V kein Kumulen. Lediglich mit Phosphor(III)-jodid und Triäthylamin wurden 1.6% d.Th. des unten beschriebenen Kumulens erhalten.

2.15 g Diol V wurden in Benzol mit 0.6 ccm Phosphortribromid bromiert. Nach dem Zersetzen mit Eis und Natriumhydrogencarbonat wurde in Äther aufgenommen.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1510 [1938].

¹¹⁾ Vergl. R. Kuhn u. H. Zahn, Chem. Ber. 84, 566 [1951].

getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Chloroform + Methanol umkristallisiert. Es wurden 2.06 g (71% d.Th.) eines bei 233.5° schmelzenden Dibromids (VII) erhalten. $\lambda_{\max} = 231 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 49600$).

$C_{24}H_{36}Br_2$ (484.4) Ber. C 59.51 H 7.49 Gef. C 59.49 H 7.41

10 g des Dibromids VII wurden in 200 ccm absol. Äther mit 70 g aktiviertem Zinkstaub umgesetzt (der Zinkstaub wurde zuerst mit Schwefelsäure angeätzt und nach dem Trocknen mit wenig Jod aktiviert; unbehandelter Zinkstaub ist nicht geeignet). Nach 4 Stdn. hatten sich bereits gelbe Kristalle abgeschieden. Nach vollständiger Lösung mit Äther wurde das Zink abfiltriert, und der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand aus Äther umkristallisiert. Schmp. der derben, würfelförmigen Kristalle 204°; Ausb. 6.16 g (92% d.Th.). $\lambda_{\max} = 225, 238, 317, 339 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 62800, 170000, 32400, 34600$).

$C_{24}H_{36}$ (324.5) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.69 H 11.09

Perhydrierung: 100 mg Pentaen VIII wurden in 40 ccm Essigester und 25 ccm Eisessig mit 50 mg Platinoxyd hydriert. Wasserstoff-Aufnahme: 29.3 ccm; ber. 29.8 ccm.

Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden weiße Kristalle einer gesätt. Verbindung X erhalten, die nach Umkristallisieren aus Äther-Methanol bei 115° schmolzen.

$C_{24}H_{46}$ (334.6) Ber. C 86.14 H 13.86 Gef. C 86.45 H 13.72

Partielle Hydrierung: 500 mg Pentaen VIII wurden in 60 ccm Essigester mit 1 g Palladium-Kohle (4-proz.) bis zur Aufnahme von 36.4 ccm H_2 hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme war praktisch beendet. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wurden 450 mg weiße Kristalle erhalten, die aus Äther-Methanol umkristallisiert wurden, Schmp. 67° (IX). $\lambda_{\max} = 224 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 45600$).

$C_{24}H_{38}$ (326.5) Ber. C 88.27 H 11.73 Gef. C 88.36 H 11.82

Bromierung des Pentaens: 650 mg Pentaen VIII wurden in 20 ccm Kohlenstofftetrachlorid gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 460 mg Brom in 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid versetzt; das Brom wurde sofort verbraucht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der krist. Rückstand aus Kohlenstofftetrachlorid-Methanol 2mal umkristallisiert. Schmp. 233,5°; mit dem Dibromid VII trat keine Schmp.-Erniedrigung ein.

Ozonisierung des 2.3-Dibrom-bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-butadien-(1.3): 1.3 g Diallen-dibromid (3 μMol) (VII) wurden in 150 ccm Essigester suspendiert und $7\frac{1}{4}$ Stdn. mit Ozon behandelt. (6 mg Ozon/Min.). Die Abbauprodukte des Dibromids lösten sich und färbten die Lösung gelb. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abgezogen, der Rückstand durch Erwärmen mit Wasser zersetzt. Die wäbr. Phase extrahierte man mit Äther, der nach Verdampfen einen öligen Rückstand hinterließ. Dieses Produkt wurde 2mal im Kugelrohr destilliert; Badtemp. 170°. Das Destillat ergab den Brechungsindex: $n_D^{18} 1.4474$ (Tetramethylcyclohexanon $n_D^{18} 1.4472$).

Bei einem zweiten Ansatz wurde das Ozonid mit Natriumjodid in Eisessig reduziert. Nach Entfernung des Jods konnte aus der wäbr. Lösung mit Calciumchlorid Oxalsäure gefällt werden.

Bis-[1-oxy-2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyl-(1)]-hexatriin (XI): Zu einer Suspension von Natriumamid (aus 9.2 g Natrium) in 750 ccm flüss. Ammoniak wurden unter Rühren und Außenkühlung auf -70° 14.6 g 1.6-Dichlor-hexadiin-(2.4) in 50 ccm Äther getropft. Nach 5 Min. wurden 30.8 g Tetramethylcyclohexanon in 50 ccm Äther zugetropft. Nach 18 Stdn. Reaktionszeit wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt, der Ammoniak verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde neutral gewaschen, eingedampft und i.Hochvak. von nicht umgesetztem Keton befreit. Zur Reinigung wurde in Methanol mit Aktivkohle behandelt, nach Verdampfen des Lösungsmittels in Petroläther gelöst und durch eine 5 cm hohe Schicht Aluminiumoxyd filtriert. Die Lösung wurde im Eisschrank gekühlt und ergab 26 g krist. Diol XI. Schmp. (aus Petroläther) 204°. $\lambda_{\max} 220, 261, 272, 278, 289, 296, 308, 316 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 105000, 182, 250, 272, 265, 300, 162, 192$).

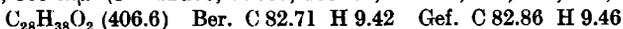
$C_{26}H_{38}O_2$ (382.5) Ber. C 81.64 H 10.01 Gef. C 81.64 H 10.13

Bis-[1-brom-2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyl-(1)]-hexatriin (XII): 1.15 g Diol XI wurden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 0.6 ccm Phosphortribromid versetzt. Es wurde 4 Stdn. auf 60–70° erwärmt und nach 12stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. mit Eis und Natriumhydrogencarbonat-Lösung zersetzt. Es wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Petroläther fraktioniert umkristallisiert. In den ersten Fraktionen war das Bromid angereichert, eine Reindarstellung gelang jedoch nicht. Weiße Kristalle vom Schmp. 212–213°; $\lambda_{\max} = 230, 281, 291, 319 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 69000, 1390, 1210, 260$).

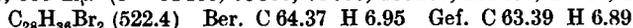
Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-hexapentaen (XIII): In einer Lösung von 100 mg Triin-dibromid XII in 70 ccm absol. Äther wurden 20 g frisch aktivierter Zinkstaub suspendiert. Unter magnetischer Rührung bei Licht- und Sauerstoffausschluß wurde 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren vom Zink wurde die Lösung vorsichtig unter Stickstoff i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und 2 mal an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das erste Petroläther-Eluat war orange gefärbt und zeigte Maxima bei 267, 284, 400.5 m μ (siehe Abbild. 3). Beim Versuch die Substanz zu isolieren, veränderten sich die orangefarbenen Kristalle in wenigen Sekunden, so daß eine Reindarstellung bisher nicht möglich war.

Bis[1-oxy-2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyl-(1)]-oktatetraen (XV): Zu einer Grignard-Lösung aus 0.5 g Magnesium und 2.5 g Äthylbromid in 50 ccm absol. Äther ließ man in einem Druckkolben (250 ccm) unter Kühlung 2 g Diacetylen in 20 ccm Äther eintropfen. Nach beendeter Reaktion wurde 3 g Tetramethylcyclohexanon zugefügt und das Reaktionsgemisch im geschlossenen Kolben 48 Stdn. auf 40–50° erwärmt. Nach Zersetzung mit Ammoniumchlorid-Lösung wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Carbinol XIV konnte mit Benzol eluiert werden. Es wurde ohne weitere Reinigung in 50 ccm Methanol gelöst und zur oxydativen Dimerisierung eingesetzt.

Die Lösung wurde mit 5 g Kupfer(I)-chlorid, 15 g Ammoniumchlorid, 0.5 ccm Salzsäure und Sauerstoff geschüttelt. Nach 3 Stdn. war die Reaktion praktisch beendet. Es wurde mit Äther extrahiert und der Eindampfrückstand in Methanol mit Aktivkohle behandelt. Aus Methanol wurden weiße Kristalle erhalten, die bei 80° unter Gasentwicklung (Kristallmethanol) schmolzen, um dann erneut zu erstarren und endgültig bei 134° zu schmelzen; Ausb. 25% d.Theorie. Zur Analyse wurde i.Hochvak. bei 50° getrocknet und 3 mal aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 134°. $\lambda_{\max} 216, 224, 235, 247, 290, 293, 312, 334, 359 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 32200, 77000, 168800, 218000, 117, 118, 169, 175, 109$).



Bis-[1-brom-2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyl-(1)]-oktatetraen (XVI): Zu einer Lösung von 813 mg Diol XV in 30 ccm Benzol wurden 0.4 ccm Phosphortribromid gegeben und nach 4stdg. Erwärmen auf 75–80° 12 Stdn. bei 20° stengelassen. Anschließend wurde mit Eis und Natriumhydrogencarbonat zersetzt, in Äther aufgenommen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Das rohe Dibromid wurde zur Reinigung an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei das Dibromid mit Benzol + Petroläther (2:1) eluiert werden konnte. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die blaßgrünlichen Kristalle bei 173–175°; Ausb. 550 mg (53% d.Th.). $\lambda_{\max} 216, 224, 236, 247, 264, 310, 334 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 51400, 59500, 78000, 106100, 112400, 16700, 14100$).



Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-oktaheptaen (XVII): 200 mg Dibromid XVI wurden in 100 ccm absol. Äther mit 20 g frisch aktiviertem Zinkstaub unter magnetischer Rührung bei sorgfältigem Ausschluß von Licht und Sauerstoff 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die Ätherlösung wurde vorsichtig bei Temperaturen unter 0° i.Vak. eingedampft und der Rückstand in Petrolätherlösung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurde so ein orangefarbenes Petroläther-Eluat erhalten, das folgende Maxima zeigte: 280, 304.5, 325, 390, 465 m μ (in Petroläther).