

Synthese von 1.8-Dimethyl-diphenylsulfid (XVI): 10 g 2.2'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (XV), dargestellt nach Y. Sugii und H. Shindo²⁴), wurden mit 5 g Phosphor(V)-sulfid in einem 25-cm-Schwertkölbchen mit schräg hochgestelltem Ansatzrohr im Metallbad im Laufe von 45 Min. von 140–410° erhitzt. Ab 150° trat starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf. Dann wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig übergetrieben. Rohausb. 0.5 g ganz schwach rotgefärbtes Kristallinat. Es wurde auf Ton vom anhängenden Öl befreit, in Äther gelöst und mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand, das Sulfid XVI, zweimal aus der 50fachen Menge Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.38 g; Schmp. 154–155°. Der Misch-Schmelzpunkt mit XVI zeigte keine Erniedrigung.

$C_{14}H_{12}S$ (212.3) Ber. C 79.20 H 5.70 Gef. C 79.47 H 5.45

234. Volker Franzen: Die Konstitution der aus Dibutyl-acetylen und Peressigsäure erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{18}O$

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 28. Juli 1954)

Das aus *n*-Hexen-(2)-al und *n*-Butyl-magnesiumbromid dargestellte Decen-(6)-ol-(5) ließ sich mit Mangandioxyd zum Decen-(6)-on-(5) dehydrieren, welches sich als identisch mit der aus Dibutyl-acetylen und Peressigsäure erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{18}O$ erwiesen hat. Es handelt sich also nicht um ein Acetylenoxyd, sondern um ein α,β -ungesättigtes Keton. Der Mechanismus der Reaktionen, die sich bei der Umsetzung von Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure abspielen (Bildung α -verzweigter Carbonsäuren und α,β -ungesättigter Ketone mit unveränderter Anzahl von C-Atomen; Bildung von Enolestern, Diketonen, Acetylen-ketonen und Carbonsäuren) wird erörtert.

Acetylen-Kohlenwasserstoffe reagieren mit Peressigsäure bei 25° unter Bildung von Carbonsäuren¹). Die Umsetzung gehorcht keiner einfachen Gleichung, es verlaufen verschiedene Reaktionen gleichzeitig nebeneinander. Dies dokumentiert sich in der Natur der auftretenden Carbonsäuren. Eine von ihnen hat die gleiche Anzahl von C-Atomen wie der ursprüngliche Acetylen-Kohlenwasserstoff und ist verzweigt²). Die übrigen Carbonsäuren entstehen durch Spaltung des Moleküls an der Acetylenbindung. Während der erste Reaktionsweg nur 1 Oxydations-Äquivalent erfordert, werden für den zweiten Weg 3 Oxydations-Äquivalente benötigt.

Der erste Schritt der Reaktion von Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure besteht in der Aufnahme von 1 Sauerstoff-Atom. Bei unvollständiger Umsetzung läßt sich eine Verbindung isolieren, die in der Summenformel um 1 O-Atom reicher als das Ausgangsprodukt ist. Aus Dibutyl-acetylen, $C_{10}H_{18}$, erhielten H. H. Schlubach und V. Franzen³) eine Ver-

²⁴) J. pharmac. Soc. Japan 54, 149 [1934] (C. 1935 I, 698).

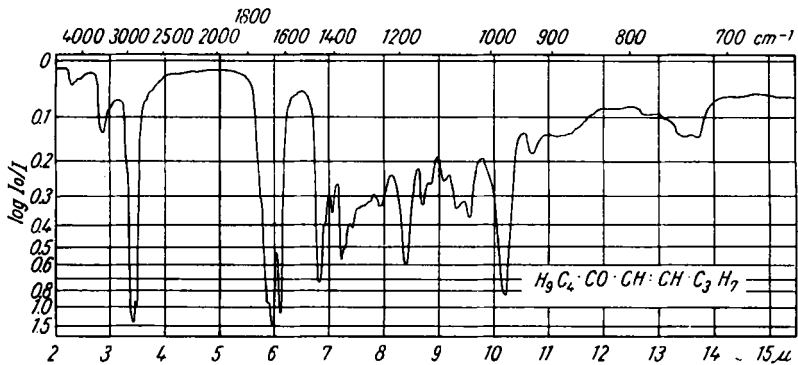
¹) J. Böseken u. G. Slooff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 95 [1930].

²) V. Franzen, Chem. Ber., 87, 1219 [1954].

³) Liebigs Ann. Chem. 577, 60 [1952]; s. a. H. H. Schlubach u. W. Richau, Liebigs Ann. Chem. 588, 195 [1954].

bindung $C_{10}H_{18}O$. Versucht man sie direkt aus dem Reaktionsgemisch durch Feinfraktionierung zu isolieren, so wird sie hartnäckig von einem Ester begleitet. Durch Verseifen kann dieser jedoch leicht entfernt werden.

Die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I) ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 90 bis 92°. Gegen Tetranitromethan ist sie ungesättigt. Mit methanolischer Harnstoff-Lösung gibt sie ein Addukt. Im Ultrarot-Spektrum treten bei 5.95 und 6.11 μ charakteristische Banden auf (Abbild. 1). Das Raman-Spektrum⁴⁾ zeigt



Abbild. 1. UR-Spektrum von $C_{10}H_{18}O$, Decen-(6)-on-(5) (I)

starke Banden bei 1628 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} . Die Banden in beiden Spektren deuten auf eine α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindung. Hiermit steht auch das im UV-Spektrum gefundene Maximum bei 2230 \AA ($\epsilon = 10500$) in Übereinstimmung.

Versuche, mit den gebräuchlichen Carbonyl-Reagenzien die Ketogruppe nachzuweisen, führten, obwohl eine Umsetzung zweifellos eintrat, nicht zu kristallisierten Verbindungen. Bei höheren aliphatischen Ketonen verlaufen offenbar, aus unbekanntem Gründen, die Reaktionen der Carbonyl-Gruppe, besonders wenn diese in der Mitte des Moleküls steht, nicht glatt. So erklären sich wohl auch die vergeblichen Versuche anderer Forscher⁵⁾ definierte 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von höheren aliphatischen Ketonen herzustellen. Mit Fuchsin-schwefliger Säure gibt die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I) Rotfärbung. Diese Farbreaktion konnte auch mit anderen α,β -ungesättigten Ketonen beobachtet werden. Nach R. Wearn und Mitarbh.⁶⁾ lassen sich α,β -ungesättigte Ketone spezifisch durch eine Gelbfärbung nachweisen, die mit *m*-Phenylen-diamin und Oxalsäure eintritt. Auch mit dieser Farbreaktion läßt sich die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I) als α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindung erkennen.

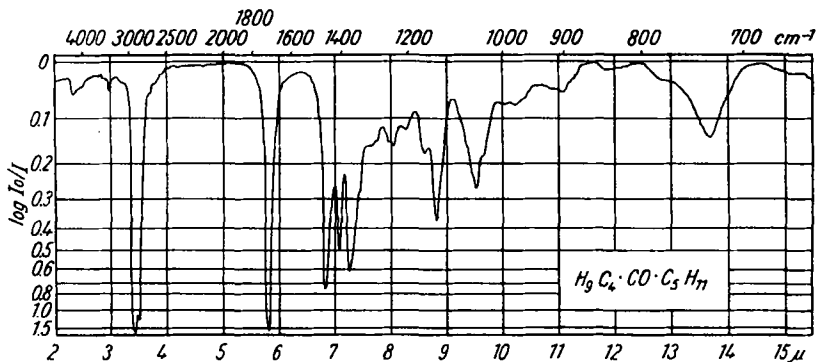
Bei der katalytischen Hydrierung wird 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Es entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{20}O$ (II). Deren Ultrarot-Spek-

⁴⁾ Hrn. Prof. Dr. J. Goubeau danke ich herzlich für die Aufnahme und Diskussion des Raman-Spektrums.

⁵⁾ C. Allen u. J. Richmond, *J. org. Chemistry* 2, 222 [1938]; L. Braddock u. M. Willard, *J. org. Chemistry* 18, 313 [1953].

⁶⁾ *Analytic. Chem.* 20, 922 [1948].

trum (Abbild. 2) zeigt eine Bande bei 5.83μ , die der unversehrten Carbonyl-Gruppe zugeordnet werden muß. Versuche, ein krist. Derivat zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Mit Lithiumaluminiumhydrid konnte die Dihydro-Verbindung $C_{10}H_{20}O$ (II) zu einem Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (III) reduziert werden.



Abbild. 2. UR-Spektrum von $C_{10}H_{20}O$, Decanon-(5) (II)

Es kam in Betracht, daß die Dihydro-Verbindung $C_{10}H_{20}O$ (II) mit dem von E. Bried und G. Hennion⁷⁾ dargestellten Decanon-(5) identisch ist. Von dieser Verbindung war bekannt, daß sie mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kein Hydrazon gibt. Zum direkten Vergleich wurde deshalb das Decanon-(5) dargestellt. Es stimmt in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Hydrierungsprodukt $C_{10}H_{20}O$ (II) überein. Gegen katalytische Hydrierung in Alkohol ist das Decanon-(5) beständig, durch Lithiumaluminiumhydrid wird es zum Decanol-(5) reduziert. Dieses hat sich als identisch mit dem Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (III) erwiesen. Bei der katalytischen Hydrierung der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I) entsteht somit Decanon-(5).

Alle Versuche einen Epoxyd-Ring im Hydrierungsprodukt II nachzuweisen, waren erfolglos. Mit Pyridin-hydrochlorid⁸⁾ erfolgte keine Umsetzung. Ebenso wenig ließ sich eine Reaktion beim Erhitzen mit 45-proz. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr feststellen.

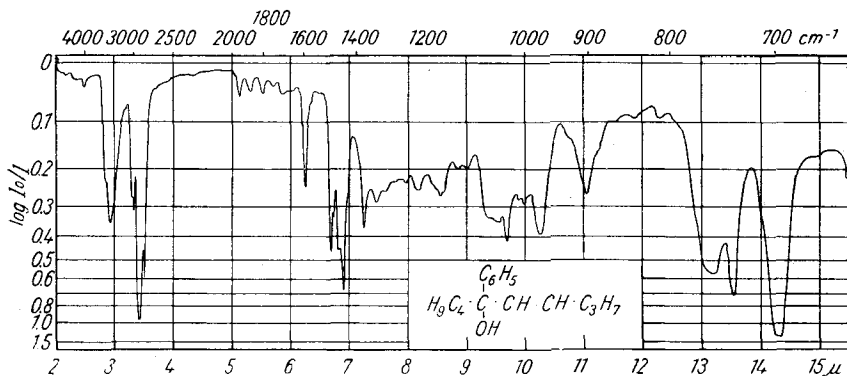
Durch Lithiumaluminiumhydrid wird die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I) zum ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (IV) reduziert. Beim katalytischen Hydrieren nimmt dieser 1 Mol. Wasserstoff auf. Der so erhaltene gesättigte Alkohol $C_{10}H_{22}O$ ist mit Decanol-(5) identisch.

Um die genaue Stellung des Carbonyls in der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I) noch auf andere Art festzulegen, wurde sie mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt bestand zur Hauptsache aus einem ungesättigten Alkohol, der jedoch durch eine Keto-Verbindung verunreinigt war. Das Keton ließ sich durch Feinfraktionierung nicht abtrennen. Durch nochmaliges Umsetzen mit Phenylmagnesiumbromid wurde das begleitende Keton in einen Alkohol übergeführt. Jetzt konnte der ungesättigte Alkohol $C_{18}H_{24}O$

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 1717 [1938].

⁸⁾ J. Mitchell, Organic Analysis, S. 131, Interscience Publ. 1953.

(V) durch Destillation in reinem Zustand erhalten werden. Das Ultrarot-Spektrum der Verbindung V ist in Abbild. 3 wiedergegeben. Die OH-Bande zeigt keine Assoziation. Die OH-Gruppe ist tertiär, sie läßt sich nicht acetylieren. Bei der Hydrierung wird 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Durch



Abbild. 3. UR-Spektrum von 5-Phenyl-decen-(6)-ol-(5) (V)

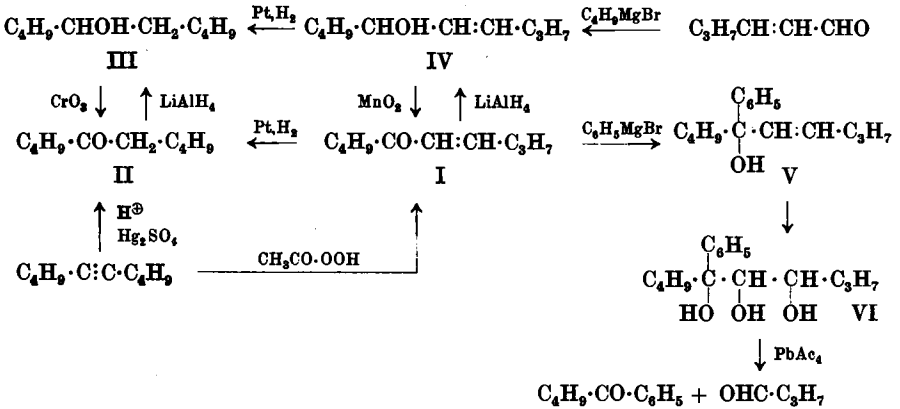
Umsetzung des ungesättigten Alkohols $C_{16}H_{24}O$ (V) mit Peressigsäure und anschließende Verseifung des Reaktionsproduktes mit Alkali bekommt man ein Triol $C_{16}H_{26}O_3$ (VI). Dieses verbraucht genau 2 Moll. Blei(IV)-acetat. Die drei alkoholischen Oxygruppen müssen danach benachbart sein. Hieraus ergibt sich, daß in der Verbindung $C_{16}H_{24}O$ (V) die tertiäre Oxygruppe in α -Stellung zur Doppelbindung steht. Die Spaltprodukte, die mit Blei(IV)-acetat erhalten wurden, ergaben bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zwei Hydrazone, welche als *n*-Butyraldehyd- und *n*-Valerophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazon identifiziert werden konnten. Dadurch ist für den ungesättigten Alkohol V die Struktur des 5-Phenyl-decen-(6)-ols-(5) bewiesen. Das Keton, aus welchem sich V mit Phenylmagnesiumbromid gebildet hat, muß Decen-(6)-on-(5) sein. Diese Abbaureaktion und die Hydrierung zum Decan-(5) zeigen übereinstimmend, daß die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I) *n*-Decen-(6)-on-(5) ist.

Zum Abschluß der Beweisführung wurde das Decen-(6)-on-(5) synthetisch dargestellt. Der einzige Weg, der bisher zum Erfolg führte, war die Umsetzung von *n*-Hexen-(2)-al mit *n*-Butyl-magnesiumbromid. Das erhaltene Decen-(6)-ol-(5) ist mit dem ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (IV), der durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid aus I entstanden war, identisch. Mit Mangandioxyd in Petroläther⁹⁾ konnte das synthetische Decen-(6)-ol-(5) zum Decen-(6)-on-(5) oxydiert werden. Es zeigte das gleiche Ultrarot-Spektrum und das gleiche Maximum bei 2230 Å ($\epsilon = 10500$) wie die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (I), die aus Dibutyl-acetylen und Peressigsäure gewonnen war. Im chemischen Verhalten und in den physikalischen Daten besteht völlige Übereinstimmung, so daß neben der Abbaureaktion und der Hydrie-

⁹⁾ J. Attenburrow u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 1094.

rung auch die Synthese als Beweis für das Vorliegen von Decen-(6)-on-(5) angeführt werden kann.

Die beschriebenen Reaktionen sind im nachstehenden Formelschema zusammengestellt:



Bei der Reaktion von Diäthyl-acetylen mit Peressigsäure tritt als faßbares Zwischenprodukt ebenfalls ein ungesättigtes Keton auf. Beim katalytischen Hydrieren nimmt es 1 Mol. Wasserstoff auf. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin läßt sich anschließend ein Hydrazon vom Schmp. 130° isolieren. Dieses ist identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des Äthyl-*n*-propylketons. Beim Dibutyl-acetylen wie beim Diäthyl-acetylen tritt 1 Sauerstoffatom der Persäure an eines der C-Atome der Acetylen-Bindung.

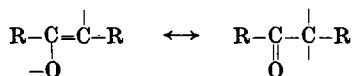
Decen-(6)-on-(5) reagiert mit Peressigsäure weiter unter Bildung von *n*-Valeriansäure. Diese Reaktion erfolgt nur langsam. Auf diesem Wege entsteht aber die gleiche Carbonsäure wie aus Dibutyl-acetylen und Peressigsäure. Das Decen-(6)-on-(5) ist offenbar ein Zwischenprodukt dieser Reaktion.

Nach J. Böeseken und Mitarbb.¹⁰⁾ reagieren α, β -ungesättigte Ketone mit Persäuren zu Enolestern. Aus Decen-(6)-on-(5) sollte mit Peressigsäure *n*-Valeraldehyd-enol-*n*-valeriansäureester entstehen. Bei der unvollständigen Reaktion von Dibutyl-acetylen mit Peressigsäure lassen sich neben dem Decen-(6)-on-(5) noch höhersiedende Anteile gewinnen. Diese Fraktionen reduzieren Fehlingsche Lösung. Acyloine oder deren Acetate liegen nicht vor, mit Wismut(III)-oxyd¹¹⁾ erfolgt keine Reaktion. Nach saurer Hydrolyse konnte *n*-Valeraldehyd als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen werden. Daraus darf geschlossen werden, daß ein Enolester des *n*-Valeraldehyds vorgelegen hat. Die Menge an Enolester ist nur gering. Dies ist verständlich, da im sauren, nicht wasserfreien Medium Enolester sich leicht hydrolysieren. Der freiwerdende Valeraldehyd wird von Peressigsäure zu Valeriansäure oxydiert.

¹⁰⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 827 [1931]; 52, 874 [1933]; 55, 786 [1936].

¹¹⁾ W. Rigby, J. chem. Soc. [London] 1951, 793.

Im Decen-(6)-on-(5) ist der Carbonyl-Sauerstoff mit einem der C-Atome der ursprünglichen Acetylen-Bindung verbunden. Der Primärschritt der Reaktion mit Peressigsäure besteht in der Addition eines Sauerstoff-Atoms an die Acetylen-Bindung. Es entsteht ein instabiles Zwischenprodukt, das man als „Diradikal“ auffassen kann:



Stabilisierung kann einerseits durch Umlagerung zum Keten erfolgen, in Analogie zur Wolff-Schröterschen Umlagerung. Andererseits ist eine intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung zum α,β -ungesättigten Keton möglich. Derartige Stabilisierungen beobachtet man bei der Zersetzung von Diazo-parafrinen. 1-Diazo-butan gibt Buten-(1)¹²⁾. Intermediär entsteht durch Stickstoff-Abspaltung auch hier ein „Diradikal“, das sich durch intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung zu einem Olefin stabilisiert. Das hypothetische Primärprodukt der Persäure-Reaktion verhält sich demnach einerseits so, als ob es ein von einem Diazoketon (Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts), andererseits wie wenn es ein von einem Diazoparaffin (Disproportionierung) hergeleitetes „Diradikal“ wäre. Die Umlagerung zum Keten führt weiter zur Bildung α -verzweigter Carbonsäuren²⁾. Vom ungesättigten Keton führt dagegen die Reaktion weiter über einen Enolester zu zwei Carbonsäuren.

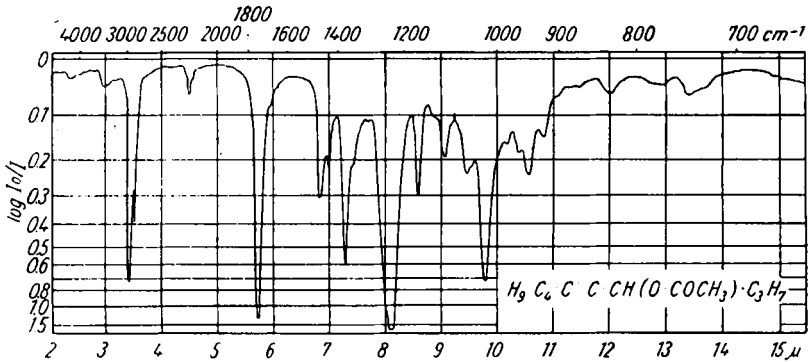
Eine andere Möglichkeit für die Bildung des ungesättigten Ketons wäre die folgende Annahme, die Herr Prof. R. Kuhn in Betracht gezogen hat: Es erfolgt zunächst eine Reaktion an einem der Acetylen-Bindung benachbarten C-Atom. Das Reaktionsprodukt kann sich dann zu einem α,β -ungesättigten Keton umlagern, ähnlich wie es für die Acetylenalkohole beim Erwärmen mit H^{\oplus} (Ameisensäure) bekannt ist¹³⁾:



Für eine solche Annahme spräche die Tatsache, daß sich bei der Umsetzung von Acetylenalkoholen mit Peressigsäure in beträchtlicher Menge Acetylenketone bilden können. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß bei den Acetylen-Verbindungen, die neben der Dreifachbindung keine CH_2 -Gruppe mehr enthalten (Tolan), die Reaktionsgeschwindigkeit sehr weit herabgesetzt ist. Di-*tert.*-acetylenglykole, die kein H-Atom mehr neben der Acetylen-Bindung haben, reagieren praktisch nicht. Daß eine Substitution an CH_2 -Gruppen neben der Dreifachbindung leicht eintreten kann, läßt sich bei der Umsetzung mit Blei(IV)-acetat beobachten. Dibutyl-acetylen gibt beim Erwärmen mit Blei(IV)-acetat in Eisessig in guter Ausbeute Decin-(5)-ol-(4)-acetat, $H_9C_4 \cdot C : C \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot C_3H_7$. Beim Hydrieren nimmt die Verbindung 2 Moll. Wasserstoff auf.

¹²⁾ G. Buckley, L. Cross u. N. Ray, J. chem. Soc. [London] 1950, 2714.

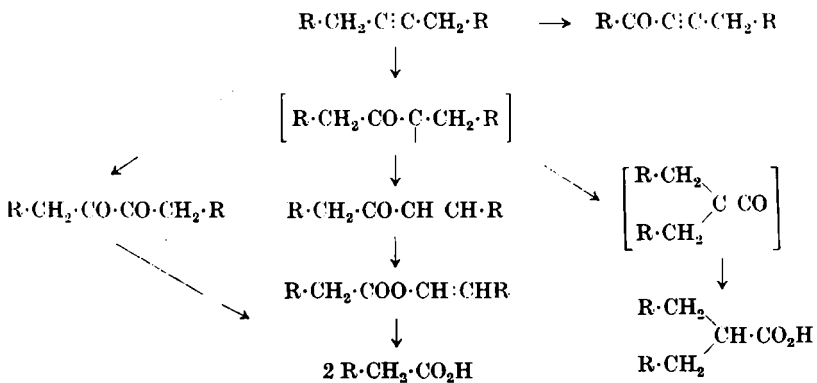
¹³⁾ K. H. Meyer u. K. Schuster, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 819 [1922].

Abbild. 4. Ultrarot-Spektrum von *n*-Decin-(5)-ol-(4)-acetat

Die beiden unverzweigten Carbonsäuren bilden sich noch auf einem zweiten Weg. Aus der Enolester-Fraktion kann in geringer Menge mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Osazon abgetrennt werden. Es ist identisch mit dem Osazon des 5,6-Diketo-*n*-decans. Zum Vergleich wurde das Diketon durch Oxydation von Dibutyl-acetylen mit Ozon dargestellt. Aus α -Diketonen entstehen mit Peressigsäure Säureanhydride¹⁴⁾. Das 5,6-Diketo-decan bildet *n*-Valeriansäure-anhydrid. Dieser Reaktionsweg führt zu den gleichen Endprodukten wie die Reaktion über das ungesättigte Keton.

Bei der Reaktion von Peressigsäure mit Acetylen-Kohlenwasserstoffen entstehen vermutlich noch geringe Mengen von Acetylenketonen, auf die nur aus dem Ultrarot-Spektrum geschlossen werden konnte. In anderen Fällen jedoch, besonders bei der Umsetzung von Alkinolen mit Peressigsäure tritt diese Reaktion stark in den Vordergrund. Aus 1-Phenyl-heptin-(2)-ol-(1) bildet sich in beträchtlicher Menge 1-Phenyl-heptin-(2)-on-(1).

Zusammenfassend ergibt sich für den Verlauf der Reaktion von Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure das folgende Bild:



Während Olefine mit Persäuren meist glatt Epoxyde geben, reagieren die Acetylene in komplizierterer Weise. Die Substituenten an der Acetylen-Bin-

¹⁴⁾ J. Büeseken u. G. Slooff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 91 [1930].

dung können den Reaktions-Verlauf modifizieren. Den Epoxyden analog gebaute Acetylenoxyde haben sich niemals fassen lassen.

Acetylenoxyde waren schon wiederholt in der Literatur beschrieben oder als Zwischenstufen beim Ablauf chemischer Reaktionen angenommen worden. M. Berthelot¹⁵⁾ beschrieb bereits 1870 ein Methylacetylenoxyd. Dieses sollte bei der Chromsäure-Oxydation von Methyl-acetylen entstehen. Der Versuch ließ sich jedoch nicht reproduzieren. W. Madelung und M. Oberweger¹⁶⁾ berichteten über die Darstellung des Tolanoxides. Es sollte aus Desylchlorid bei der Behandlung mit Alkali entstehen. Die Versuche wurden von N. Dauben, C. Hiskey und M. Muhs¹⁷⁾ wiederholt. Die als Tolanoxyd angesehene Verbindung hat sich dabei als unreiner Benzoin-methyläther erwiesen. B. Eistert¹⁸⁾ diskutierte die Möglichkeit der Bildung von Acetylenoxyden beim thermischen Zerfall von Diazoketonen. Nach Arbeiten von Ch. Grundmann¹⁹⁾ bilden sich hierbei Diacyläthylene. Das Auftreten von Acetylenoxyden scheint wenig wahrscheinlich. Von H. H. Schlubach und V. Franzen³⁾ sind bei der Reaktion von Acetylenen mit Persäuren Verbindungen isoliert worden, deren Konstitution zunächst nicht in eindeutiger Weise festgelegt werden konnte. Es wurde als die zunächstliegende Annahme bezeichnet, daß es sich hierbei um Acetylenoxyde handelt. Für diese Verbindungen ist jetzt der Nachweis erbracht, daß α, β -ungesättigte Ketone vorliegen.

Es ist damit überhaupt fraglich geworden, ob Acetylenoxyde zu erhalten sein werden. Ungesättigte Dreiring-Verbindungen sind bisher nur vereinzelt bekannt. Sie sind meist sehr unbeständig.

Das Cyclopropen²⁰⁾ polymerisiert sich schon bei -70° . Die Sterulensäure enthält einen disubstituierten Cyclopropen-Ring²¹⁾. Auch sie polymerisiert sich schon bei niedriger Temperatur. Bei der Neberschen Umlagerung soll als Zwischenprodukt eine Verbindung mit einem ungesättigten stickstoffhaltigen Dreiring²²⁾ auftreten. Dieses Zwischenprodukt konnte isoliert werden. Für die Stabilisierung wird ein benachbarter Dinitrophenyl-Rest verantwortlich gemacht. Ungesättigte Dreiringe mit einem Sauerstoff-Atom scheinen aber so instabil zu sein, daß sie selbst in den Fällen, wo sie als Zwischenstufen auftreten könnten, noch in keinem Falle gefaßt werden konnten.

Eine quantitative Bestimmung der Dreifachbindung analog der Titration der Doppelbindung mit Benzopersäure ist nicht möglich, da die Umsetzung in keinem stöchiometrischen Verhältnis erfolgt. Die Acetylen-Bindung reagiert bei 0° mit Benzopersäure sehr langsam, während die Doppelbindung meist genügend schnell reagiert. Bei dieser Temperatur stört die Anwesenheit einer Acetylen-Bindung die Bestimmung der Doppelbindung durch Titration mit Benzopersäure nicht.

Hrn. Prof. Dr. R. Kuhn danke ich herzlich für das Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Arbeit und für viele anregende Diskussionen. Hrn. Dr. W. Otting habe ich für die Aufnahmen und Deutungen der Ultrarot-Spektren zu danken.

Beschreibung der Versuche

Isolierung des Decen-(6)-ons-(5): 10 g Dibutyl-acetylen werden mit 0.8 Mol einer 12-proz. Peressigsäure-Lösung versetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 25° gehalten. Oft ist es notwendig, anfänglich zu kühlen. Nach 3-4 Tagen ist die Peressigsäure verbraucht. Die überschüss. Essigsäure wird i. Vak. abgedampft. Der Rückstand

¹⁵⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci 70, 256 [1870]; Bull. Soc. chim. France [2] 14, 113 [1870]. ¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 490, 201 [1931]. ¹⁷⁾ J. Amer. Soc. 74, 2082 [1952].

¹⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 208 [1935]. ¹⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 536, 29 [1938].

²⁰⁾ N. Demjanow u. M. Dojarenko, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2200 [1923].

²¹⁾ J. Nunn, J. chem. Soc. [London] 1952, 313.

²²⁾ D. Cram u. J. Hatch, J. Amer. chem. Soc. 75, 38 [1953].

wird mit $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$ durchgeschüttelt. Danach gibt man 15 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge hinzu und läßt über Nacht stehen. Durch Zugeben von Wasser wird das Methanol abgetrennt. Die organ. Schicht kann durch Destillation in drei Fraktionen geteilt werden. Zuerst destilliert unverbrauchtes Dibutyl-acetylen über, danach beim Sdp_{10} 90–92° das Decen-(6)-on-(5). Der Rückstand reduziert Fehlingsche Lösung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.3) Ber. C 77.92 H 11.69

Gef. C 77.72 H 11.60 Mol.-Gew. 156 (Beckmann)

n_D^{20} 1.4438. Mit Fuchsin-schwefliger Säure tritt beim Schütteln Rotfärbung auf. Das Reagens nach Wearn⁶⁾ gibt starke Gelbfärbung. Aus methanol. Harnstoff-Lösung fällt eine Additions-Verbindung aus.

Hydrierung des Decen-(6)-ons-(5): 9.6 g Decen-(6)-on-(5) werden in 10 ccm Äthanol mit 100 mg Platinoxid hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme beträgt 1 Mol. (ber. 1396 ccm, gef. 1370 ccm). Nach Abfiltrieren des Katalysators wird mit Wasser versetzt und die organ. Schicht abgetrennt. Sie siedet bei $204^{\circ}/760$ Torr ($90^{\circ}/13$ Torr); n_D^{20} 1.4234.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.4) Ber. C 76.92 H 12.82 Gef. C 77.00 H 12.80

Reduktion des Decen-(6)-ons-(5) mit Lithiumaluminiumhydrid: Zur äther. Lösung von 0.1 Mol LiAlH_4 läßt man 15 g Decen-(6)-on-(5) in 50 ccm Äther unter Rühren zutropfen. Anschließend wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der Hydrolyse mit verd. Salzsäure wird die äther. Schicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergibt eine bei $97^{\circ}/10$ Torr siedende Flüssigkeit; n_D^{20} 1.4430.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.4) Ber. C 76.92 H 12.82 Gef. C 76.98 H 12.60

Alkal. Permanganat-Lösung wird sofort entfärbt; Tetranitromethan ergibt Gelbfärbung.

Reduktion des Decanon-(5) mit Lithiumaluminiumhydrid: Zu einer äther. Lösung von 0.1 Mol LiAlH_4 läßt man 10 g Decanon-(5) in 30 ccm Äther zutropfen. Dann wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure und Abdestillieren des Äthers erhält man eine farblose Flüssigkeit vom Sdp_8 98°; n_D^{20} 1.4320.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ (158.4) Ber. C 75.95 H 13.92 Gef. C 75.97 H 13.63

Acetylieren mit Essigsäureanhydrid + Pyridin ergibt einen Ester vom Sdp_9 99°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (200.4) Ber. C 72.00 H 12.00 Gef. C 72.05 H 11.75

Bei der Umsetzung mit *p*-Nitro-benzoylchlorid entsteht lediglich ein flüssiger Ester. Phenylisocyanat gibt ein nicht kristallisierendes Urethan.

Hydrierung des Decen-(6)-ols-(5): 0.8 g Decen-(6)-ol-(5) werden in 10 ccm Eisessig mit 50 mg Platinoxid hydriert. Wasserstoff-Aufnahme: 112 ccm (ber. für 1 Mol. 118 ccm). Durch Zugeben von Wasser wird das Hydrierungsprodukt abgeschieden; Sdp_{10} 97°; n_D^{20} 1.4318.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ (158.4) Ber. C 75.95 H 13.92 Gef. C 76.20 H 13.93

Chromsäure-Oxydation gibt Decanon-(5).

Synthese des Decen-(6)-ol-(5): Aus 15 g Butylbromid und 2.4 g Magnesium wird die Grignard-Verbindung dargestellt. Unter Eiskühlung und Rühren läßt man 9.8 g Hexen-(2)-al²³⁾ in 50 ccm Äther zutropfen. Man rührt dann weitere 4 Stunden. Die Zersetzung erfolgt mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung bei Zimmertemperatur. Nach dem Trocknen des Äthers wird destilliert. Sdp_{12} 98°; n_D^{20} 1.4429; Ausb. 10.2 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.4) Ber. C 76.92 H 12.82 Gef. C 76.80 H 12.59

Oxydation des Decen-(6)-ols-(5): 10 g Decen-(6)-ol-(5) werden in 50 ccm Hexan gelöst und 3 Tage mit 20 g Mangandioxyd (BASF) geschüttelt. Man filtriert vom Mangandioxyd ab. Die Destillation ergibt Decen-(6)-on-(5); Sdp_{10} 92°; n_D^{20} 1.4438.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.3) Ber. C 77.92 H 11.69 Gef. C 77.81 H 11.53

²³⁾ Dtach. Bundes-Pat., Anm. U 1390 (1950); R. Hoaglin u. O. Hirsh, Union Carbide Carbon Corp.; vergl. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 7, S. 120 (Georg Thieme Verlag 1954).

Umsetzung von Decen-(6)-on-(5) mit Peressigsäure: 10 g des Ketons werden mit 3 Mol einer 12-proz. Peressigsäure-Lösung bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der Reaktionsverlauf wird durch Titration verfolgt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Rückstand siedet bei 186°/760 Torr: *n*-Valeriansäure, identifiziert als *S*-Benzyl-thiuronium-Salz vom Schmp. 156°.

Umsetzung von Decen-(6)-on-(5) mit Phenylmagnesiumbromid: Unter Kühlen und Rühren läßt man zu einer Lösung von 0.1 Mol Phenylmagnesiumbromid in 150 ccm Äther 15.4 g (0.1 Mol) Decen-(6)-on-(5) in 50 ccm Äther zutropfen. Anschließend wird 3 Stdn. erhitzt. Mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung wird die Grignard-Verbindung zersetzt. Bei der Destillation siedet bei 140–155°/3.2 Torr eine farblose Flüssigkeit. Es ist ein Gemisch eines Alkohols mit einem Keton. Diese Fraktion wird erneut, wie beschrieben, mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach der Hydrolyse erhält man einen einheitlich bei 148–150°/3 Torr siedenden Alkohol.

$C_{16}H_{24}O$ (232.5) Ber. C 82.75 H 10.11 Gef. C 82.66 H 10.35

Spaltung von 5-Phenyl-decen-(6)-ol-(5): 7.5 g 5-Phenyl-decen-(6)-ol-(5) werden mit 50 ccm 12-proz. Peressigsäure-Lösung versetzt. Nach 24 Stdn. ist der Verbrauch von Peressigsäure beendet (Titration). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 20 ccm 30-proz. methanol. Kalilauge unter Rückfluß verseift. Das Methanol wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit $2nH_2SO_4$ versetzt und ausgeäthert. Das gebildete Triol siedet im Kugelrohr bei Sdp._{0.02} 120–125°.

$C_{16}H_{26}O_3$ (266.5) Ber. C 72.18 H 9.77 Gef. C 71.96 H 9.98

2.5 g Triol werden in 30 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 12.2 g Blei(IV)-acetat in 50 ccm Eisessig zugegeben. Der Verbrauch an Blei(IV)-acetat beträgt 10.25 g (ber. 9.95 g für 2 Moll.). Die Essigsäure wird weitgehend abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Ätherschicht wird mit $2nNa_2CO_3$ durchgeschüttelt und getrocknet. Beim Destillieren siedet bei 155–160°/15 Torr *n*-Valerophenon, welches als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 166° identifiziert wird.

$C_{17}H_{18}O_4N_4$ (342.4) Ber. C 59.65 H 5.26 N 16.38 Gef. C 59.67 H 5.29 N 16.70

Aus der abdestillierten Essigsäure läßt sich mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin das Hydrazon des *n*-Butyraldehyds vom Schmp. und Misch-Schmp. 123° gewinnen.

$C_{10}H_{12}N_4O_4$ (252.3) Ber. N 22.22 Gef. N 22.09

Umsetzung von Diäthyl-acetylen mit Peressigsäure: 10 g Diäthyl-acetylen werden mit 90 ccm 12-proz. Peressigsäure versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. In dieser Zeit ist die Peressigsäure verbraucht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 100 mg Platinoxid hydriert. Ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet, so werden die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation getrennt. Die erste Fraktion (Methanol und Hexan) geht bis 75° über, die zweite Fraktion siedet bei 125–130°. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin ergibt diese Fraktion ein hellgelbes Hydrazon vom Schmp. 130°.

$C_{12}H_{16}O_4N_4$ (280.4) Ber. C 51.43 H 5.71 N 20.00 Gef. C 51.03 H 5.65 N 20.18

Isolierung des 5.6-Diketo-decan-osazons: 2 g des Rückstandes aus den Ansätzen zur Isolierung des Decen-(6)-ons-(5) werden mit 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, 10 ccm Methanol und 1 ccm konz. Salzsäure versetzt. Es wird $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt, dann werden 2 ccm Wasser zugegeben. Sofort entsteht eine Trübung; am Boden setzt sich ein Öl ab. Nach 5 Wochen haben sich tiefrote Kristalle abgeschieden. Mit Natronlauge geben sie Blaufärbung (spezif. Nachweis für Osazon²⁴); Schmp. 214° (Zers.) aus Eisessig. Die Verbindung ist identisch mit dem synthet. Osazon aus 5.6-Diketo-decan.

$C_{22}H_{26}O_8N_8$ (530.7) Ber. C 49.81 H 4.91 N 21.13 Gef. C 49.59 H 4.80 N 21.30

Darstellung des 5.6-Diketo-decans: 5 g Dibutyl-acetylen werden in 15 ccm Essigester bei 0° ozonisiert. Nach beendeter Reaktion wird der Essigester i. Vak. abgezogen. Zum Ozonid gibt man 10 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser. Durch Erwärmen

²⁴) N. Ariyama, J. biol. Chemistry 77, 398 [1928].

auf dem Wasserbad wird das Ozonid zersetzt. Beim Zugeben von mehr Wasser scheidet sich eine organ. Schicht ab. Sie wird abgenommen, die wäBr. Schicht ausgeäthert und beides mit $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$ durchgeschüttelt. Die Destillation ergibt 0.9 g 5.6-Diketo-decan; gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 107°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.59 H 10.59 Gef. C 70.45 H 10.75

Umsetzung von Dibutyl-acetylen mit Blei(IV)-acetat: 30 ccm Dibutyl-acetylen werden mit 100 g Blei(IV)-acetat 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Man überzeugt sich, daß das Blei(IV)-acetat verbraucht ist (Kaliumjodid), andernfalls wird länger erhitzt. Danach wird die Essigsäure i. Vak. zur Hälfte abgedampft und der Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Man hebt die organ. Schicht ab und destilliert. Nach unverändertem Dibutyl-acetylen siedet bei 99°/12 Torr Decin-(5)-ol-(4)-acetat.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (196.4) Ber. C 73.47 H 10.23 Gef. C 73.21 H 10.39

0.5045 g Decin-(5)-ol-(4)-acetat nahmen bei der katalyt. Hydrierung mit Platin-oxyd in Methanol 117 ccm Wasserstoff auf (ber. 114.2 ccm für 2 Moll.).

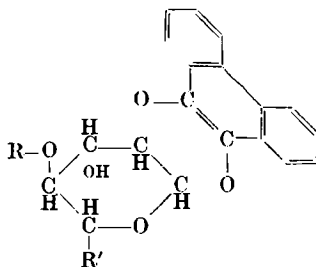
235. Burekhardt Helferich und Munir Gindy: Additionsprodukte von Phenanthrenchinon an Glykale (III. Mittel. *)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 30. Juli 1954)

Es wurden die Additionsprodukte von Phenanthrenchinon an *d*-Xylal und an Cellobial hergestellt.

Im Anschluß an frühere Versuche*) konnte nunmehr auch das Additionsprodukt von Phenanthrenchinon an ein Pental, das *d*-Xylal, unter dem Einfluß von UV-Licht gewonnen werden. Aus dem Verhalten der Substanz, die Fehlingsche Lösung nicht reduziert und sich auch mit Säuren so gut wie nicht spalten läßt, kann man auf die Struktur eines Phenanthren-hydrochinon-*d*-xylopyranosid-anhydrids-(1.2) schließen (I). In ihm sind nur noch zwei Oxygruppen frei, während die Oxygruppen 1 und 2 alkalifest und weitgehend



I: R = H; R' = H

II: R = β -Glucosyl-($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$), R' = $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

säurefest maskiert sind, wie dies bei den Derivaten der Glucose und der Galaktose beschrieben ist*). Da auch in dieser Verbindung, die durch ihr Diacetat

*) II. u. I. Mittel.: B. Helferich, E. N. Mulcahy u. H. Ziegler, Chem. Ber. 87, 233 [1954], und B. Helferich u. E. von Gross, Chem. Ber. 85, 531 [1952].