

WALTER RIED und ADAM URSCHEL¹⁾Äthinierungsreaktionen²⁾, VIII³⁾

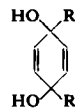
Umsetzungen monosubstituierter Acetylenverbindungen mit Chinonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 20. Juni 1958)

Die Anlagerung monosubstituierter Acetylenverbindungen an *p*-Benzochinon und mehrkernige Chinone mit Hilfe der Lithiumsalze der Acetylen-derivate in flüssigem Ammoniak oder absol. Toluol führt je nach den Versuchsbedingungen zu Mono- oder Dichinolen, die im sauren Medium leicht Umlagerungen erleiden.

In Fortsetzung unserer Versuche, Acetylen an Chinone anzulagern⁴⁾, untersuchten wir auch die Anlagerungsfähigkeit monosubstituierter Acetylen-derivate an Chinone. Während die Anlagerung von Phenylacetylen, Methoxybutenin, Methyl-propargyl-äther und Vinylacetylen an *p*-Benzochinon mittels Lithiumamids in flüssigem Ammoniak bei -41° mit guten Ausbeuten zu den in Tab. 1 aufgeführten Dichinolen

Tab. 1. Reaktionsprodukte des *p*-Benzochinons vom Typ

	R	Bezeichnung	Schmp.
I	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	1.4-Dihydroxy-1.4-bis-phenyläthynyl-cyclohexadien-(2.5)	178°
II	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$	1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[4-methoxybuten-(3)-in-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5)	$168 - 170^\circ$
III	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$	1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[3-methoxypropin-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5)	105°
IV	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$	1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5)	167° (Zers.)

¹⁾ A. URSCHEL, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1958.

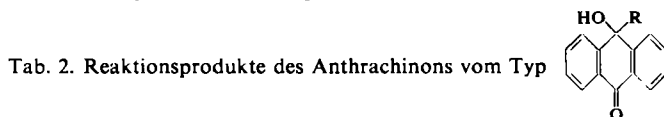
²⁾ Der von uns (Chem. Ber. **90**, 2499 [1957]) geprägte Begriff „Äthinierung“, der sich auch schon bei D. PAPA, F. J. VILLANI und H. F. GINSBERG (J. Amer. chem. Soc. **76**, 4446 [1954]) findet, führte zu einer Diskussion mit Herrn Dr. PFEIFFER, in die sich auch Herr Prof. RICHTER vom Beilstein-Institut einschaltete. Da der Begriff „Äthinylierung“ von REPPE für die von ihm bearbeiteten verschiedenartigen katalytischen Acetylen-Reaktionen unter Erhaltung der Dreifachbindung verwendet wird und -ylierungen vorwiegend Ersatz von Wasserstoff durch ein Radikal bezeichnen (Methylierung, Vinylierung, Benzoylierung usw.), benutzten wir den Terminus „Äthinierung“ als allgemeinen Begriff für die Anlagerung von Acetylen an Doppelbindungen. Die englische Übersetzung hätte, gemäß der internationalen Bezeichnung ethyne für Acetylen, „ethynation“ zu lauten. Herrn Prof. RICHTER sind wir für die terminologische Beratung zu Dank verpflichtet.

³⁾ VII. Mittel.: W. RIED und H. MÜLLER, Angew. Chem. **70**, 271 [1958].

⁴⁾ W. RIED und H.-J. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 2553 [1957].

führt, gelingt es weder nach dieser noch nach der Favorski-⁵⁾ oder Grignard-Methode, Propargylalkohol und Allylacetylen an Benzochinon anzulagern.

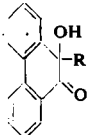
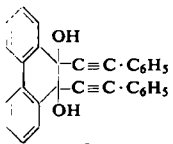
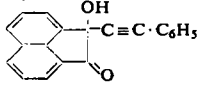
Anthrachinon reagiert mit den Li-Salzen des Phenylacetylen und Methoxybutenins in flüss. Ammoniak nur zu den in Tab. 2 aufgeführten Monoäthinierungsprodukten V und VI. Auch bei Reaktionszeiten bis zu 24 Stdn. gelang es nicht, so die entsprechenden Dichinole zu erhalten. Letztere lassen sich jedoch mit guten Ausbeuten nach der Grignard-Methode gewinnen⁶⁾.



	R	Bezeichnung	Schmp.
V	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	9-Hydroxy-10-oxo-9-phenyläthynyl-9.10-dihydro-anthracen	196 – 197°
VI	$-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$	9-Hydroxy-10-oxo-9-[4-methoxybuten-(3)-in-(1)-yl]-9.10-dihydro-anthracen	126°

Zwei weitere Chinone gaben bei der Äthinierung in flüss. Ammoniak nicht die gewünschten Anlagerungsprodukte. Phenanthrenchinon reagiert mit Ammoniak zu dem bekannten Phenanthrenchinon-monoimid⁷⁾ und Acenaphthenchinon zum Acenaphthylen-1.2-azin⁴⁾. In einem absoluten organischen Lösungsmittel erfolgt eine Äthinierung zu den in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen VII bis IX.

Tab. 3. Reaktionsprodukte des Phenanthren- und Acenaphthenchinons

		Bezeichnung	Schmp. (Zers.)
VII	 $\text{R} = -\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$	9-Hydroxy-10-oxo-9-[4-methoxybuten-(3)-in-(1)-yl]-9.10-dihydro-phenanthren	166 – 167°
VIII		9.10-Dihydroxy-9.10-bis-phenyläthynyl-9.10-dihydro-phenanthren	159 – 160°
IX		1-Hydroxy-2-oxo-1-phenyläthynyl-1.2-dihydro-acenaphthen	158 – 159°

⁵⁾ A. FAVORSKI und M. SKOSSAREWSKI, C. 1905 II, 1018.

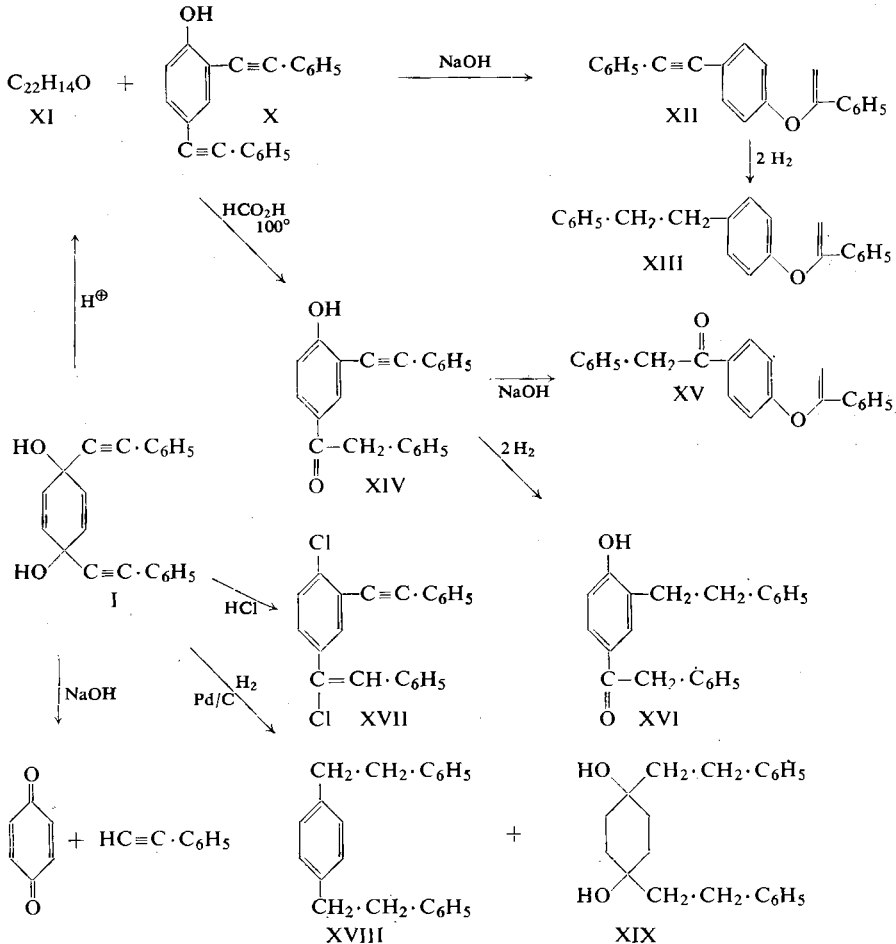
⁶⁾ C. DUFRAISSE, J. MATHIEU und G. RIO, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227, 937 [1948].

⁷⁾ R. ANSCHÜTZ und G. SCHULTZ, Liebigs Ann. Chem. 196, 51 [1879]; TH. ZINCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 1642 [1879].

Die Reaktionsdauer zur Darstellung der beständigen Produkte VII, VIII und IX beträgt 20 bis 30 Stdn.

UMLAGERUNGSREAKTIONEN EINIGER CHINOLE UND DEREN FOLGEPRODUKTE

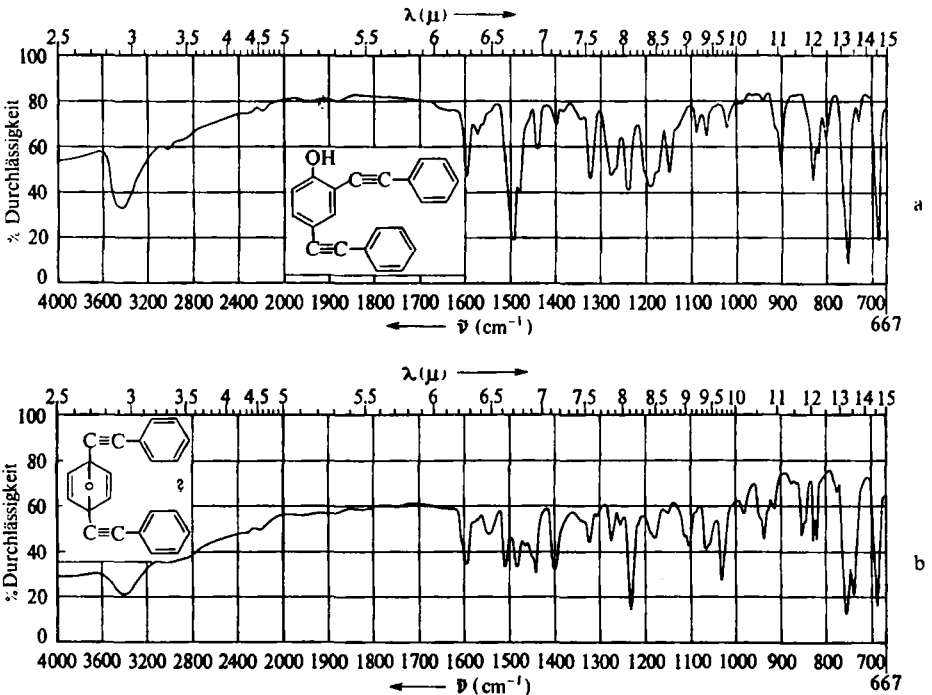
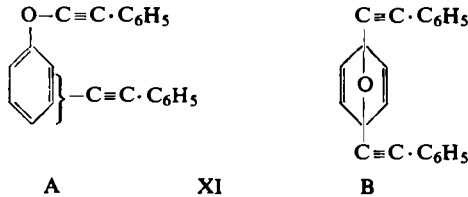
Aus I erhält man unter dem Einfluß von $2n$ HCl unter Wasserabspaltung zwei verschiedene Produkte X und XI, die die gleiche Summenformel $C_{22}H_{14}O$ besitzen,



sich aber in ihrem chemischen Verhalten weitgehend unterscheiden. So gibt X mit Eisen(III)-chlorid eine blaue Enolreaktion sowie einen Benzoylester. Außerdem erfolgt in alkalischer Lösung eine Protonenwanderung an die Acetylen-Dreifachbindung, und es bildet sich unter Ringschluß das 2,5-disubstituierte Cumaron XII, das sich mit Raney-Nickel zum 2-Phenyl-5-[2-phenyl-äthyl]-cumaron (XIII) hydrieren läßt. Durch diese Reaktionen ist die Struktur des Phenols X gesichert. Seine Bildung entspricht einer vinylogenen Pinakolinumlagerung, wie sie in ähnlichen Fällen

auch bereits von O. POLANSKY, E. SCHINZEL und F. WESSELY⁸⁾ sowie von W. RIED und H.-J. SCHMIDT⁴⁾ beobachtet wurde.

Das bei der Umlagerung I \rightarrow X gleichzeitig entstehende Produkt XI ist gegenüber chemischen Einwirkungen jedoch weitgehend beständig. Es bildet keinen Ester und reagiert auch nicht mit Carbonylreagenzien, so daß das O-Atom vermutlich ätherartig gebunden ist. Von den beiden Formeln A und B, die dem chemischen Verhalten

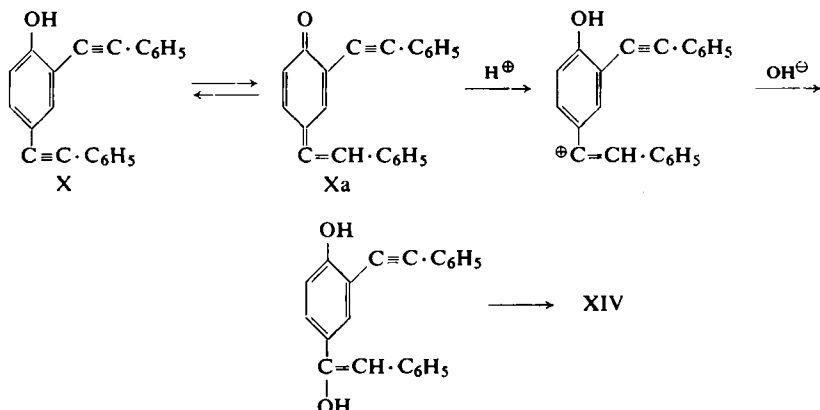


Abbild. 1. IR-Spektren a) des 2,4-Bis-phenyläthynyl-phenols (X) und b) des Produktes $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}$ (XI); gepreßt in KBr

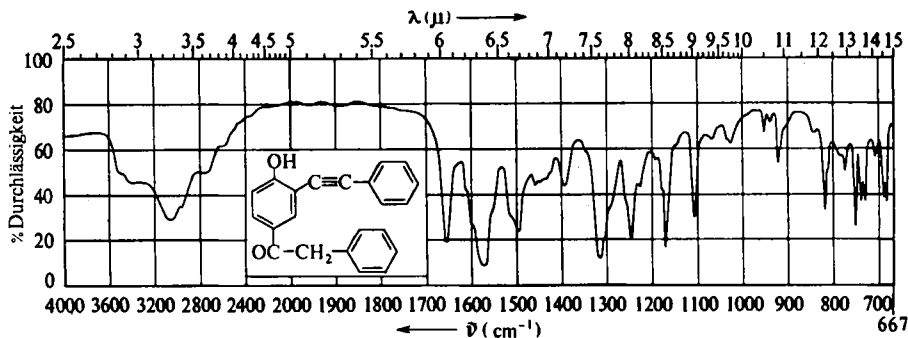
am besten gerecht werden, ist auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen die Formel B für Verb. XI als die wahrscheinlichere anzusehen. Daß in Verbindung XI keine freie OH-Gruppe vorliegt, zeigt auch der spektroskopische Vergleich von X und XI.

⁸⁾ Mh. Chem. 87, 25 [1956].

Kalte konz. Ameisensäure lagert I ebenfalls zu X um, das in der Hitze ein Mol. Wasser zu XIV addiert, wahrscheinlich nach folgendem Chemismus:



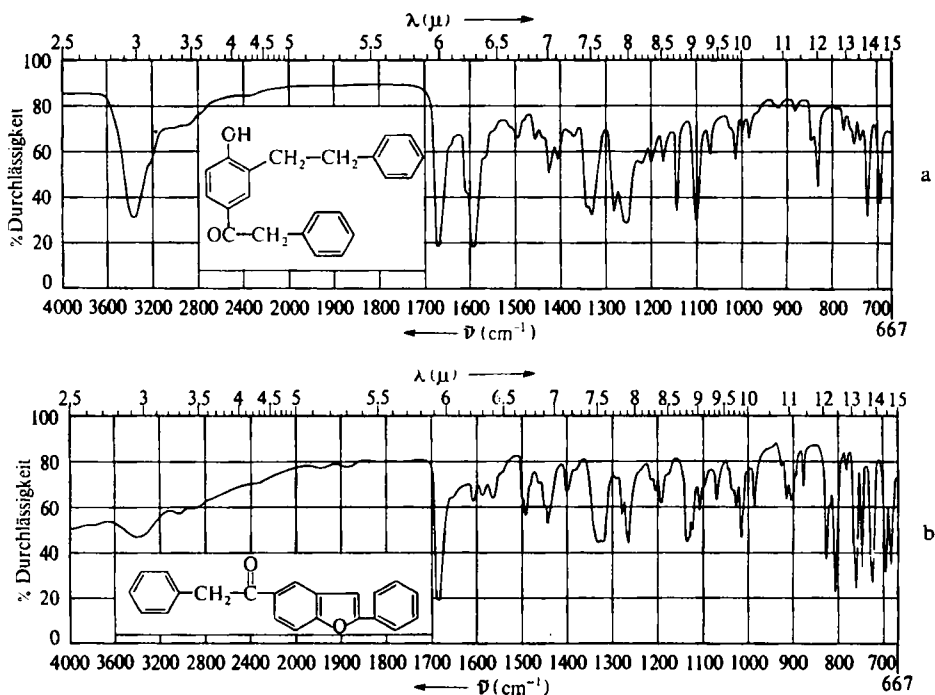
Da die Wasseranlagerung unter tiefer Violett-färbung vor sich geht, ist durchaus denkbar, daß ein chinonartiges Zwischenprodukt Xa entsteht. XIV gibt keine Enolreaktion, liefert jedoch ein Benzoat und ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Bei längerem Erhitzen mit $2n$ NaOH entsteht aus XIV in Analogie zur Bildung von XII das Cumaron XV. Durch diese Cumaronbildung, die auch IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, glauben wir bewiesen zu haben, daß die Wasseranlagerung an X tatsächlich in der zur OH-Gruppe *p*-ständigen Äthinylgruppe erfolgt. Hydriert man XIV mit Raney-Nickel, so entsteht das 2-[2-Phenyl-äthyl]-4-phenacetyl-phenol (XVI), das entsprechend der Ausgangssubstanz ebenfalls keine Enolreaktion zeigt, aber leicht ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon bildet. Vergleicht man die IR-Spektren der beiden Phenole XIV und XVI mit dem Spektrum des aus XIV gebildeten Cumarons XV, so zeigt sich, daß im letzteren die starke Bande bei 1550 cm^{-1} nicht mehr vorhanden ist.



Abbild. 2. IR-Spektrum von 2-Phenyläthinyl-4-phenacetyl-phenol (XIV); gepreßt in KBr

Läßt man auf XVI Blei(IV)-acetat in der Kälte einwirken, so tritt eine tintenblaue Färbung auf, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet, wobei eine zähe Masse entsteht, die noch nicht näher untersucht wurde. Das Verblässen der Farbe ist nicht auf Luft einfluß zurückzuführen.

Läßt man I, in konz. Salzsäure suspendiert, lange Zeit stehen, so bildet sich die Verbindung XVII, welche 2 Chloratome, aber keinen Sauerstoff mehr enthält. Vermutlich liegt hier derselbe Chemismus zugrunde wie oben. Da in dieser Verbindung beide



Abbild. 3. IR-Spektren von a) 2-[2-Phenyl-äthyl]-4-phenacetyl-phenol (XVI) und b) 2-Phenyl-5-phenacetyl-cumaron (XV); gepreßt in KBr

Cl-Atome mit C=C-Doppelbindungen verknüpft sind, gelingt es nicht, mit wäßriger $2n$ NaOH oder mit Kaliumalkoholat die Chloratome durch Verseifung abzuspalten.

Nicht nur die Einwirkung von Säuren auf die Verbindung I ergibt interessante Reaktionsergebnisse. Hydriert man z. B. I unter normalen Bedingungen mit Raney-Nickel oder Palladium/Tierkohle, so entsteht unter Aromatisierung als Hauptprodukt das bekannte 1.4-Bis-[2-phenyl-äthyl]-benzol⁹⁾ (XVIII) und als Nebenprodukt 1.4-Bis-[2-phenyl-äthyl]-cyclohexandiol-(1.4) (XIX). Die Konstitution XIX ist durch unsere frühere Arbeit¹⁰⁾ bewiesen.

Bei Einwirkung von $2n$ NaOH auf I erfolgt rückläufige Spaltung in die Ausgangskomponenten Phenylacetylen und Chinon, wobei das letztere zu Chinhydron bzw. Hydrochinon weiterreagiert.

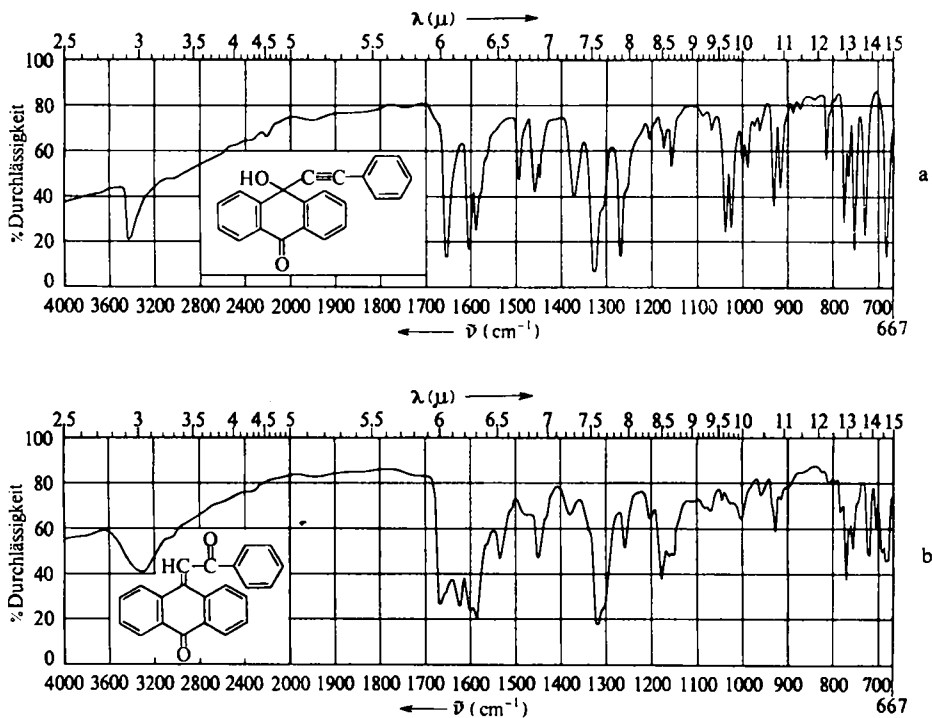
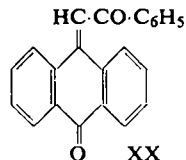
Die Dichinolverbindung II ist wegen der beiden säureempfindlichen Methoxybutenin-Seitenketten chemisch nicht so leicht zu handhaben. Durch Säureeinfluß

⁹⁾ K. SHISHIDO, C. A. 45, 2919 i [1951].

¹⁰⁾ W. RIED und A. URSCHEL, Chem. Ber. 90, 2504 [1957].

erfolgt Polymerisation. Durch Alkalien wird sie in ihre Ausgangskomponenten Chinon und Methoxybutenin zerlegt, am charakteristischen Geruch des Methoxybutenins leicht erkennbar. Bei dem Versuch, mit Natrium in flüss. Ammoniak in den Seitenketten die Acetylen-Dreifachbindung partiell zur Doppelbindung zu hydrieren, um zu einem Diensystem zu kommen, entstand Hydrochinon. Bei der Hydrierung mit Pd/Kohle bilden sich nebeneinander eine feste und eine zähflüssige Komponente. Die feste Substanz wurde als das perhydrierte 1,4-Bis-[4-methoxybutyl]-cyclohexandiol-(1,4) identifiziert und ist durch unsere frühere Arbeit bewiesen¹⁰. Die flüssige Komponente stellt ein bei Sdp.₁₄ 195–200° siedendes Gemisch von 1,4-Bis-[4-methoxybutyl]-cyclohexandiol-(1,4) und dem unter Aromatisierung gebildeten 1,4-Bis-[4-methoxybutyl]-benzol dar. Letzteres konnte nicht rein erhalten werden.

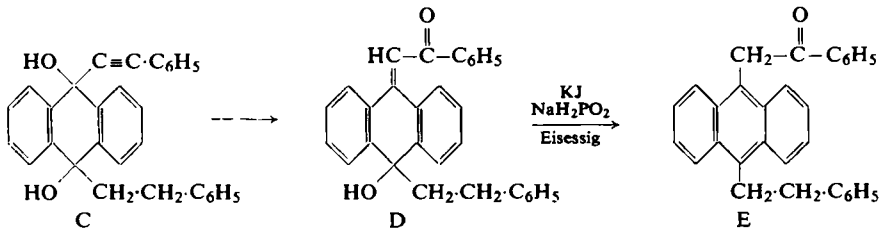
Die Monochinole V und VI der Anthrachinonreihe bilden erst nach langem Kochen dunkelrote 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Die Einwirkung von konz. Ameisensäure auf V führt zum Isomerenprodukt XX, das vollkommen andere Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln als V aufweist. In Essigester lösen sich Spuren unter starker Fluoreszenz. Auf Grund des IR-Spektrums konnte diese Verbindung als Anthrachinon-9-benzoylmethid identifiziert werden, das



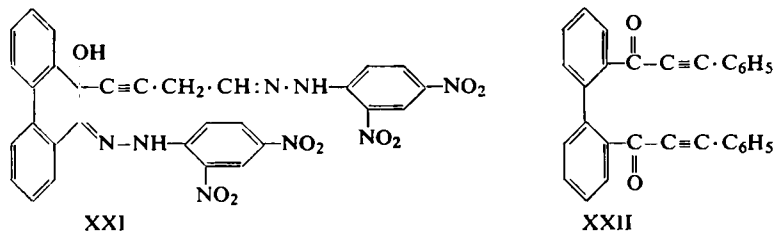
Abbild. 4. IR-Spektren von a) 9-Hydroxy-10-oxo-9-phenyläthynyl-9,10-dihydro-anthracen (V) und b) von Anthrachinon-9-benzoylmethid (XX); gepreßt in KBr

aus V durch MEYER-SCHUSTER-Umlagerung¹¹⁾ entsteht. Wird das Spektrum von XX mit dem von V verglichen, so zeigt das erstere gegenüber der Ausgangssubstanz V keine OH- und keine Acetylenbande, dagegen die Andeutung zweier verschiedener Carbonylbanden.

Mit diesem Umlagerungsbeispiel bestätigen wir auch den von G. RIO¹²⁾ angenommenen Reaktionsmechanismus, daß die Darstellung von E aus C über das Äthylenketon D verläuft.



In Verbindung VII, dem Monochinolin der Phenanthrenchinonreihe, gelingt es nicht, die freie Carbonylgruppe mit einer salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in Reaktion zu bringen, ohne daß in der Methoxybutenin-Seitenkette der Vinyl-äther gleichzeitig zum Aldehyd verseift wird, welcher ebenfalls ein Hydrazone bildet, so daß als Endprodukt die Verbindung XXI entsteht.

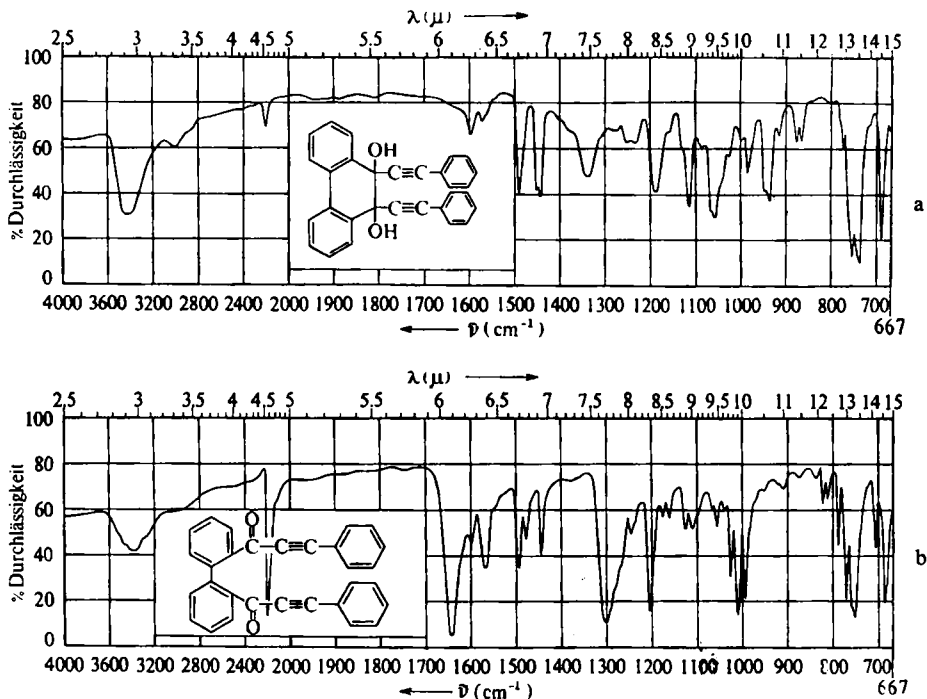


Die *o*-ständige Anordnung der beiden tertiären Hydroxylgruppen in dem Dichinolin VIII der Phenanthrenchinonreihe ermöglicht eine glatt verlaufende Glykolspaltung mit $Pb(Ac)_4$ zum schwach gelben Diketon XXII. Es zeigte sich, daß in dem IR-Spektrum dieser Verbindung die Acetylenbanden durch die benachbarten Carbonylgruppen mindestens um das Zehnfache stärker hervortreten als üblich. Wird aber VIII hydriert und dann der Glykolspaltung unterworfen, so erhält man kein definiertes Produkt.

Die Monoäthinierungsprodukte der Anthrachinonreihe V und VI geben mit konz. Schwefelsäure eine intensive blaue bzw. blauviolette Halochromie. Nach Verdünnen mit Wasser konnte hierbei aus V das Umlagerungsprodukt XX isoliert werden, welches auch aus V durch Behandlung mit Ameisensäure erhalten wurde. IX gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Halochromie.

¹¹⁾ K. H. MEYER und K. SCHUSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 B, 819 [1922].

¹²⁾ Ann. Chimie [12] 9, 182 [1954].



Abbild. 5. IR-Spektren von a) 9.10-Dihydroxy-9.10-bis-phenyläthynyl-9.10-dihydro-phenanthren (VIII) und von b) *o,o'*-Bis-[1-oxo-3-phenyl-propin-(2)-yl]-biphenyl (XXII); gepreßt in KBr

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Den FARBENFABRIKEN BAYER AG., insbesondere den Herren Prof. Dr. Dr. h. c. O. BAYER, Prof. Dr. M. PESTEMER, Dr. habil. R. WEGLER und Dr. P. KURTZ, danken wir herzlich für die gewährte großzügige Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS AG., insbesondere Herrn Dr. W. FRANKE, sind wir für die Überlassung von Methoxybutenin, den FARBERWERKEN HOECHST AG., besonders Herrn Direktor Dr. O. HORN, für das Vinylacetylen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der Chinone mit monosubstituierten Acetylen-derivaten in flüssigem Ammoniak mittels Lithiumamids

Unter Rühren wird aus einem Mol Lithium in 1 l flüss. Ammoniak bei -40° unter der katalyt. Wirkung von etwa 200 mg kristallwasserhaltigem Eisen(III)-nitrat das Lithiumamid hergestellt¹³⁾. Ist die Blaufärbung verschwunden, so läßt man 1.2 Mole des Acetylen-derivates langsam zutropfen, rührt noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. und gibt dann bei -40 bis -42° etwa 0.4 Mol des Chinons, in Äther oder Toluol gelöst, in 15 bis 20 Min. zu. Nach Ablauf der Reaktionsdauer, welche bei den einzelnen Präparaten angegeben ist, wird auf -50° abgekühlt und mit 3 Mol NH_4Cl (fest) neutralisiert. Das Ammoniak läßt man verdunsten, nimmt den Rück-

¹³⁾ T. H. VAUGHN, R. R. VOGT und J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2120 [1934].

stand — sofern nicht anders angegeben — mit $\frac{3}{4}$ l Wasser auf, filtriert sofort ab und wäscht gut mit kaltem Wasser nach. Der trockene Filtrerrückstand wird nach der jeweils angegebenen Vorschrift weiter aufgearbeitet.

1.4-Dihydroxy-1.4-bis-phenyläthiny-l-cyclohexadien-(2.5) (I): Ansatz: 7 g Lithium, 88 g Phenylacetylen und 40 g *p*-Benzochinon (letzteres in $1\frac{1}{2}$ l Äther gelöst). Reaktionsdauer 5 Stdn. Das isolierte und getrocknete Rohprodukt wird dreimal mit je 500 ccm Toluol ausgekocht. Nach der Reinigung mit Aktivkohle wird die Lösung i. Vak. eingengt. Das Produkt I kristallisiert in derben, farblosen Nadeln, Schmp. 177—178°. Es ist gut löslich in heißem Benzol und kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Ausb. 28 g (50—55 % d. Th.).

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.4) Ber. C 84.58 H 5.16 Gef. C 83.71 H 5.22

1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5) (II): Ansatz: 7 g Lithium, 95 g Methoxybutenin und 40 g *p*-Benzochinon (in Äther gelöst). Reaktionsdauer 5 Stdn. Das isolierte Rohprodukt wird aus Pyridin umkristallisiert. Außerdem kristallisiert es gut aus Toluol bzw. Benzol oder aus Alkohol/Essigester. Ausb. 20 % d. Th., Schmp. 168 bis 170°.

$C_{16}H_{16}O_2$ (272.3) Ber. C 70.59 H 5.92 Gef. C 70.27 H 5.72

1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[3-methoxy-propin-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5) (III): Ansatz: 7 g Lithium, 80 g Methylpropargyläther und 40 g *p*-Benzochinon (in Äther gelöst). Reaktionsdauer 3—4 Stdn. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks wird nicht mit Wasser aufgenommen, sondern der feste Kolbenrückstand zweimal mit Essigester auf dem Wasserbad extrahiert. Beim Einengen der Lösung kristallisiert III aus. Nach dem Abfiltrieren wird durch Ligroinzusatz zum Filtrat das restliche Produkt ausgefällt. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, heißem Benzol, heißem Toluol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. Ausb. 27 % d. Th., Schmp. 105°.

$C_{14}H_{16}O_4$ (248.3) Ber. C 67.72 H 6.50 Gef. C 67.75 H 6.85

1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5) (IV): Ansatz: 8 g Lithium, 55 g Vinylacetylen (in 100 ccm Äther) und 40 g *p*-Benzochinon (in Äther gelöst). Reaktionsdauer 17 Stdn. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand mit Essigester auf dem Wasserbad extrahiert. Der Essigesterextrakt wird zur Trockne eingengt und der feste Rückstand aus Toluol oder Chlorbenzol unter Zugabe von A-Kohle umkristallisiert. Ausb. 47 g (60 % d. Th.), Schmp. 167° (Zers., der Schmp. ist nur erkennbar bei vorherigem Erhitzen des Schmelzpunktsapparates auf 162—164°).

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.3) Ber. C 79.22 H 5.69 Gef. C 78.55 H 5.61

9-Hydroxy-10-oxo-9-phenyläthiny-l-9.10-dihydro-anthracen (V): Ansatz: 0.7 g Lithium, 10 g Phenylacetylen und 10 g festes, fein gepulvertes Anthrachinon. Reaktionsdauer 7—8 Stdn. Das nach der Aufnahme mit Wasser erhaltene feste Reaktionsprodukt wird mit 200 ccm Alkohol unter Rückfluß extrahiert. Die sich zuerst abscheidenden Kristalle werden verworfen. Die alkohol. Lösung wird auf etwa 70 bis 100 ccm eingengt. Nach längerem Stehenlassen fällt V fast vollständig aus. Ausb. 80—90 % d. Th., Schmp. 196—197°.

$C_{22}H_{14}O_2$ (310.3) Ber. C 85.13 H 4.55 Gef. C 84.88 H 4.38

2.4-Dinitrophenylhydrazon, rote Kristalle, Schmp. 232—233°.

$C_{28}H_{18}N_4O_5$ (490.5) Ber. N 11.42 Gef. N 11.50

9-Hydroxy-10-oxo-9-[4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl]-9.10-dihydro-anthracen (VI): Ansatz: 0.7 g Lithium, 9 g Methoxybutenin und 10 g fein gepulvertes Anthrachinon. Reaktionsdauer 7—8 Stdn. Das feste Reaktionsprodukt wird mit heißem Toluol aufgenommen, aus

dem es nach dem Einengen farblos auskristallisiert. Ausb. 50–60 % d. Th., Schmp. 126 bis 127°.

$C_{19}H_{14}O_3$ (290.3) Ber. C 78.61 H 4.86 Gef. C 78.47 H 4.62

2.4-Dinitrophenylhydrazon, violette Kristalle, Schmp. 210–215° (Zers.).

$C_{25}H_{18}N_4O_6$ (470.4) Ber. N 11.97 Gef. N 12.75

9.10-Dihydroxy-9.10-bis-phenyläthynyl-9.10-dihydro-phenanthren (VIII): Zu der Lösung von $LiNH_2$ (aus 1 g Li) in $1/2$ l flüss. Ammoniak gibt man 16 g Phenylacetylen tropfenweise zu, rührt noch $1/2$ Stde., versetzt mit 300 ccm absol. Toluol und läßt das Ammoniak verdampfen. Der Rückstand wird durch kurzes Erwärmen an der Wasserstrahlpumpe möglichst weitgehend von Resten Ammoniak befreit. Zu der erhaltenen Suspension läßt man eine Lösung von 10 g Phenanthrenchinon in 200 ccm Toluol zutropfen, rührt die Reaktionslösung 24 Stdn. bei 50°, gießt dann in verd. Schwefelsäure, trennt die Toluolphase ab und reinigt sie mit verd. $NaHCO_3$ -Lösung und Aktivkohle. Das Toluol wird fast abgedampft und der zähe Rückstand mit Ligroin und sehr wenig Toluol lange Zeit unter Rückfluß gekocht, wobei VIII fest ausfällt. Rohausb. 2 g. Die Substanz läßt sich gut aus *o*-Xylol umkristallisieren. VIII ist leicht löslich in Aceton und heißem CCl_4 , unlöslich in Ligroin und Cyclohexan. Schmp. 159–160°. Farblose Kristalle.

$C_{30}H_{20}O_2$ (412.5) Ber. C 87.15 H 4.89 Gef. C 87.14 H 4.78

9-Hydroxy-10-oxo-9-[4-methoxy-buten-(3)-in-(1)-yl]-9.10-dihydro-phenanthren (VII) wurde analog VIII erhalten (siehe vorhergehenden Versuch). Ansatz: 1 g Lithium, 12 g Methoxybutenin und 10 g Phenanthrenchinon. Ausb. 3 g. VII läßt sich gut aus Toluol sowie Essigester umkristallisieren, Schmp. 166–167°.

$C_{19}H_{14}O_3$ (290.3) Ber. C 78.61 H 4.86 Gef. C 78.62 H 5.03

Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon XXI, rotbraunes Kristallpulver, Zers.-P. 170°.

$C_{30}H_{20}N_8O_9$ (636.5) Ber. N 17.61 Gef. N 16.74

1-Hydroxy-2-oxo-1-phenyläthynyl-1.2-dihydro-acenaphthen (IX) wurde analog VIII erhalten. Ansatz: 1.4 g Lithium, 22 g Phenylacetylen und 16 g Acenaphthenchinon (fest). IX läßt sich aus Xylol umkristallisieren. Es ist in Alkohol und CCl_4 gut löslich, Schmp. 158 bis 159°.

$C_{20}H_{12}O_2$ (284.3) Ber. C 84.55 H 4.25 Gef. C 85.23 H 4.33

2.4-Bis-phenyläthynyl-phenol (X) und Nebenprodukt $C_{22}H_{14}O$ (XI): 3 g I werden in 100 ccm Methanol gelöst und auf 50° erwärmt. Zu der Lösung läßt man unter Rühren 100 ccm 2*n* HCl zutropfen, trennt das abgeschiedene Öl ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Äther. Öl und Extrakte werden vereinigt und die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene zähe Masse mit wenig Alkohol versetzt. Nach längerem Stehenlassen fällt das Nebenprodukt XI aus, das aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Ausb. etwa 30 % d. Th., Schmp. 117–118°.

$C_{22}H_{14}O$ (294.3) Ber. C 89.86 H 4.80 Gef. C 89.41 H 5.21

Das alkohol. Filtrat wird wieder vollständig eingeeengt und mit wenig Toluol versetzt. Nach längerem Aufbewahren fällt X aus. Das Produkt ist gut löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Eisessig. Außerdem löst es sich auch in warmem Ligroin, Cyclohexan, Toluol und Petroläther. Derbe Kristalle (aus Ligroin), Schmp. 112–113°.

$C_{22}H_{14}O$ (294.3) Ber. C 89.86 H 4.80 Gef. C 89.25 H 5.02

X kann ohne wesentliche Nebenprodukte erhalten werden, wenn man I in kalter 85-proz. Ameisensäure zerreibt. Das in kalter Ameisensäure unlösliche Produkt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Weitere Aufarbeitung wie oben.

Benzoat von X, Schmp. 105—106°.

$C_{29}H_{18}O_2$ (398.4) Ber. C 87.43 H 4.55 Gef. C 87.05 H 4.66

2-Phenyl-5-phenyläthynyl-cumaron (XII) fällt nach kurzem Kochen unter Rückfluß von 2 g *X* mit 50 ccm 2*n* NaOH aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. XII ist in Alkohol unlöslich. Schmp. 185°.

$C_{22}H_{14}O$ (294.3) Ber. C 89.86 H 4.80 Gef. C 89.27 H 4.60

2-Phenyl-5-[2-phenyl-äthyl]-cumaron (XIII): 0.5 g *XII* werden in Alkohol suspendiert und mit Raney-Nickel unter normalen Bedingungen hydriert. Das hydrierte Produkt ist in Alkohol unlöslich. Daher wird die Suspension abfiltriert und der Rückstand mit heißem Essigester übergossen. Im Filtrat kristallisiert *XIII* aus. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 169 bis 170°.

$C_{22}H_{18}O$ (298.4) Ber. C 88.54 H 6.08 Gef. C 88.35 H 5.86

2-Phenyläthynyl-4-phenacetyl-phenol (XIV): 5 g *I* werden in 100 ccm 85-proz. Ameisensäure suspendiert und dann langsam auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach 8—10stdg. Erhitzen läßt man die Reaktionslösung etwa 10 Stdn. stehen. Es scheidet sich eine feste, oft auch zähe Masse ab. Farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 174° (aus Toluol). Ausb. 30 % d. Th.

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.4) Ber. C 84.58 H 5.18 Gef. C 84.40 H 5.05

2,4-Dinitrophenylhydrazon, rote Schuppen, Schmp. 214°.

$C_{28}H_{20}N_4O_5$ (492.5) Ber. N 11.38 Gef. N 11.32

Benzoat von XIV, filzige Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 143°.

$C_{29}H_{20}O_3$ (416.4) Ber. C 83.65 H 4.85 Gef. C 83.16 H 4.93

2,4-Dinitrophenylhydrazon des vorstehenden Benzylesters, gelbe Kristalle, Schmp. 200°.

$C_{35}H_{24}N_4O_6$ (596.6) Ber. N 9.44 Gef. N 9.60

2-Phenyl-5-phenacetyl-cumaron (XV): 0.3 g *XIV* werden in 30 ccm 2*n* NaOH unter Rühren 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 158°.

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.4) Ber. C 84.58 H 5.18 Gef. C 84.10 H 5.08

2,4-Dinitrophenylhydrazon, gelborange Kristalle, Schmp. 232°.

$C_{28}H_{20}N_4O_5$ (492.5) Ber. N 11.38 Gef. N 11.48

2-[2-Phenyl-äthyl]-4-phenacetyl-phenol (XVI): Durch Hydrierung der Verbindung *XIV* mit Raney-Nickel in Alkohol. Der nach dem Abdampfen des Alkohols erhaltene Rückstand wird aus einem Toluol/Ligroin-Gemisch (2:1) umkristallisiert. Glänzende Blättchen, Schmp. 112°.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) Ber. C 83.50 H 6.37 Gef. C 83.52 H 6.46

2,4-Dinitrophenylhydrazon, dunkelrote Kristalle, Schmp. 211—212°.

$C_{28}H_{24}N_4O_5$ (496.5) Ber. N 11.28 Gef. N 11.18

4.α-Dichlor-3-phenyläthynyl-stilben (XVII): 2 g *I* werden in 100 ccm konz. Salzsäure suspendiert und eine Woche stehengelassen. In dieser Zeit verfärbt sich das Produkt. Die feste Substanz wird abfiltriert, gewaschen und aus viel Alkohol umkristallisiert. Es ist schwer, das Produkt vollkommen rein zu erhalten. Ungefährer Schmp. 155—160°. *XVII* ist gut löslich in Cyclohexan und Ligroin, fast unlöslich in Methanol.

$C_{22}H_{14}Cl_2$ (349.3) Ber. C 75.63 H 4.04 Cl 20.33 Gef. C 76.63 H 4.39 Cl 21.5

Anthrachinon-9-benzoylmethid (XX): 0.5 g *V* werden mit 70 ccm 85-proz. Ameisensäure 2–4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten abfiltriert und der Filtrerrückstand gut mit Wasser gewaschen. *XX* ist schwer löslich in Alkohol, CCl_4 und Dioxan. Eine Umkristallisation ist nicht gelungen. Schmp. 285° (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (310.3) Ber. C 85.13 H 4.55 Gef. C 85.52 H 4.44

o.o'-Bis-[1-oxo-3-phenyl-propin-(2)-yl]-biphenyl (XXII): 309 mg *VIII* werden in 70 ccm absol. Benzol mit 330 mg $\text{Pb}(\text{Ac})_4$ 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung schüttelt man mit Wasser, trennt die Benzolschicht ab, verdampft das Benzol i. Vak. und versetzt den Rückstand mit wenig Methanol. Nach kurzem Stehenlassen kristallisiert *XXII* aus. Schmp. 117° .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (410.4) Ber. C 87.80 H 4.42 Gef. C 87.52 H 4.49

Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon, rote Kristalle, Schmp. oberhalb von 250° .

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_8$ (770.7) Ber. N 14.54 Gef. N 14.34

9.10-Dihydroxy-9.10-bis-[2-phenyl-äthyl]-9.10-dihydro-phenanthren: Durch Hydrierung von *VIII* mit Raney-Nickel in Alkohol. Beim Einengen der alkohol. Lösung fällt die Verbindung aus und wird aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. $138-139^\circ$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (420.5) Ber. C 85.69 H 6.71 Gef. C 83.37 H 6.91
