

WALTER RIED, HANS-JOACHIM SCHMIDT und ADAM URSCHEL<sup>1)</sup>

(Unter Mitarbeit von K. WESSELBORG)

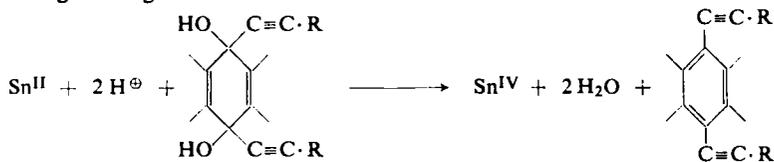
Äthinierungsreaktionen, IX<sup>2)</sup>**Über aromatische Diäthynylkohlenwasserstoffe<sup>3)</sup> und über die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Diäthynyl-*p*-benzochindiol**

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

(Eingegangen am 4. August 1958)

Diäthynylchindiole lassen sich mit Zinn(II)-chlorid oder Jodwasserstoffsäure zu aromatischen Diäthynylkohlenwasserstoffen reduzieren, die lichtempfindlich sind und teilweise fluoreszieren. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Diäthynyl-*p*-benzochindiol entstehen je nach den Versuchsbedingungen außer dem Diäthynylbenzol noch verschiedene halogenhaltige Umlagerungsprodukte, die analog auch mit Bromwasserstoffsäure erhalten werden konnten.

Wie von W. RIED und G. DANKERT<sup>4)</sup> gefunden, werden die aus Anthrachinon und Äthynylbenzhydrol bzw. anderen Alkinolen darstellbaren Tetraole mit Zinn(II)-chlorid zu Anthrachinon-bis-kumulenen reduziert. In Fortsetzung dieser Versuche prüften wir auch die Einwirkung von Zinn(II)-chlorid (Methode a) bzw. Jodwasserstoffsäure (Methode b) auf die durch Anlagerung von Acetylen<sup>5)</sup> oder monosubstituierten Alkinen<sup>2)</sup> an Chinone darstellbaren Diäthynylchindiole und erhielten dabei gemäß der Reaktionsgleichung



die in folgender Tabelle aufgeführten aromatischen Diäthynylkohlenwasserstoffe.

Von diesen Substanzen sind das 1.4-Diäthynyl-benzol (neben dem *o*- und *m*-Isomeren) bereits früher von R. DELUCHAT<sup>6)</sup> und das 1.4-Bis-phenyläthynyl-benzol in jüngster Zeit von G. DREFAHL und G. PLÖTNER<sup>7)</sup> auf anderem Wege synthetisiert worden. Ferner gelang

<sup>1)</sup> A. URSCHEL, Teil der Dissertat., Universität Frankfurt a. M. 1958.

<sup>2)</sup> VIII. Mitteil.: W. RIED und A. URSCHEL, Chem. Ber. **91**, 2459 [1958], vorstehend.

<sup>3)</sup> Vgl. W. RIED, H. J. SCHMIDT und K. WESSELBORG, Angew. Chem. **70**, 270 [1958]. Während der Durchführung unserer Versuche erhielten wir Kenntnis von einer kurzen Mitteilung von W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT und A. WILLEMART, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **245**, 2061 [1957], die das 1.4-Diäthynyl-benzol sowie das 9.10-Diäthynyl-anthracen ebenfalls durch Reduktion der entsprechenden Chindiole mit SnCl<sub>2</sub> erhalten haben.

<sup>4)</sup> W. RIED und G. DANKERT, Angew. Chem. **69**, 614 [1957].

<sup>5)</sup> W. RIED und H. J. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 2553 [1957].

<sup>6)</sup> Ann. Chimie [11] **1**, 181 [1934]; C. **1934** II, 3936. <sup>7)</sup> Chem. Ber. **91**, 1280 [1958].

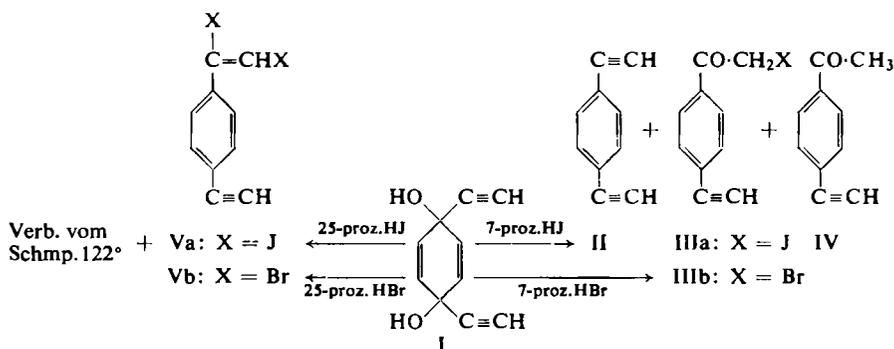
G. RIO<sup>8)</sup> die Reduktion des 9.10-Dihydroxy-9.10-bis-phenyläthynyl-9.10-dihydro-anthracens mit Jodwasserstoffsäure zum 9.10-Bis-phenyläthynyl-anthracen.

Aromatische Diäthynylkohlenwasserstoffe

	Darst. nach Methode	Schmp. bzw. Zers.-P.
1.4-Diäthynyl-benzol (II)	a und b	95°
2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-diäthynyl-benzol	a	130—140°
1.4-Diäthynyl-naphthalin	a	60°
2.3-Dichlor-1.4-diäthynyl-naphthalin	a und b	135—151°
9.10-Diäthynyl-anthracen	a und b	86—88°
9.10-Diäthynyl-phenanthren	a	130°
1.4-Bis-phenyläthynyl-benzol	a	181—182°
1.4-Bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-benzol	a	55°
1.4-Bis-[3-methoxy-propin-(1)-yl]-benzol (VII)	a	42—43°
9.10-Bis-phenyläthynyl-phenanthren	a	157°

Bei dem Versuch, die Reduktion des Diäthynyl-*p*-benzochindiols (I) zum 1.4-Diäthynyl-benzol (II) ebenfalls nach Methode b mit Jodwasserstoffsäure durchzuführen, entstanden jedoch in Abhängigkeit von der Konzentration der angewandten Jodwasserstoffsäure außer 1.4-Diäthynyl-benzol (II) noch verschiedene jodhaltige Umwandlungs- bzw. deren Folgeprodukte.

So bildet sich bei der Einwirkung von 7-proz. HJ auf I etwa 10% II neben 60—70% *p*-Äthynyl-acetophenon (IV). Gelegentlich kann bei dieser Umsetzung auch noch eine jodhaltige Verbindung als 2.4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden, bei der es sich vermutlich um das *p*-Äthynyl- $\omega$ -jod-acetophenon (III a) handelt. III a dürfte aus Analogiegründen (vgl. unten bei III b) als das primäre Umwandlungsprodukt aufzufassen sein, und erst die Einwirkung überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf III a führt unter weiterer Reduktion und Jodabspaltung zu IV. Mit 2 *n* HJ (etwa 25-proz. Lösung) entsteht aus I als Hauptprodukt das *p*-Äthynyl- $\alpha,\beta$ -dijod-styrol (V a) neben einer weiteren, noch nicht identifizierten Verbindung vom Schmp. 122°.

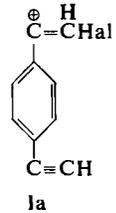


In Analogie zu den obigen Umsetzungen erhält man mit 7-proz. Bromwasserstoffsäure das *p*-Äthynyl- $\omega$ -brom-acetophenon (III b) und mit 25-proz. HBr das *p*-Äthynyl- $\alpha,\beta$ -dibrom-styrol (V b).

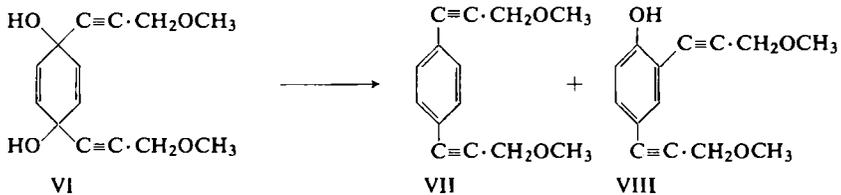
<sup>8)</sup> Ann. Chimie [12] 9, 182 [1954]; C. 1956, 14 341.

Die Struktur der Umwandlungsprodukte III b, Va und Vb konnte durch oxydativen Abbau zur Terephthalsäure, durch Nachweis der freien Acetylengruppe mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sowie im Falle des *p*-Äthinyl- $\omega$ -brom-acetophenons durch Bildung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons und Umsetzung mit Kaliumcyanid zum *p*-Äthinyl- $\omega$ -cyan-acetophenon sichergestellt werden. Die Bildung von III und V (jeweils a und b) läßt sich mittels desselben Reaktionsmechanismus erklären, der bereits früher (l. c.<sup>5)</sup>, S. 2554/55) im Zusammenhang mit der Bildung des *p*-Äthinyl- $\omega$ -chlor-acetophenons bei der Einwirkung von  $2n$  HCl auf das Diäthinyl-*p*-benzochindiol diskutiert wurde.

Der Mechanismus gibt auch eine Erklärung dafür, daß bei Anwendung von konzentrierteren Halogenwasserstoffsäuren (25-proz.) bevorzugt die Anlagerung eines zweiten Halogenidions an das intermediär entstehende Halogenstyrylkation (Ia) zum *p*-Äthinyl- $\alpha,\beta$ -dihalogen-styrol (V) erfolgt, während in Gegenwart verdünnterer Säuren (7-proz.) die Anlagerung eines Hydroxylions an Ia zum *p*-Äthinyl- $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -halogen-styrol den Vorrang hat, das sich als Vinylalkohol zum *p*-Äthinyl- $\omega$ -halogen-acetophenon (III) stabilisiert.



Eine weitere Abweichung in der Reaktionsweise wird bei der Reduktion des 1,4-Bis-[3-methoxy-propin-(1)-yl]-1,4-dihydroxy-cyclohexadiens-(2,5) (VI) zum 1,4-Bis-[3-methoxy-propin-(1)-yl]-benzol (VII) beobachtet, bei dem neben dem Reduktionsprodukt auch das durch vinyloge Pinakolinumlagerung entstehende 2,4-Bis-[3-methoxy-propin-(1)-yl]-phenol (VIII) erhalten wird:



Die in der Tabelle aufgeführten aromatischen Diäthinylkohlenwasserstoffe sind größtenteils hitze- und lichtempfindlich und fluoreszieren in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Letztere Eigenschaft ist besonders stark ausgeprägt beim 1,4-Diäthinyl-naphthalin und 9,10-Diäthinyl-anthracen, die schon in sehr geringen Konzentrationen in Petroläther oder Chloroform intensive blauviolette Fluoreszenz zeigen. Die Diäthinylkohlenwasserstoffe mit freien Methingruppen geben mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gelbe Niederschläge. Sie eignen sich ferner zur erneuten Äthinierung von Carbonylverbindungen sowie durch Umsetzung mit Formaldehyd und sekundären Aminen zur Darstellung symmetrischer Di-Mannich-Basen. Über diese Reaktionen und ihre Folgeprodukte soll in Kürze berichtet werden, ebenso auch über verschiedene andere Eigenschaften der Verbindungen, die im Zusammenhang mit den vorliegenden Arbeiten aufgefunden wurden.

Einige einfache Derivate, die aus den Diäthinylkohlenwasserstoffen durch Hydratisierung bzw. Hydrierung hergestellt wurden und die zum Teil als Konstitutionsbeweis

dienten, zum Teil auch zu bisher nicht beschriebenen Verbindungen führten, sind in der Versuchsbeschreibung erwähnt.

Dem FONDS DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST AG., insbesondere den Herren Prof. Dr. Dr. G. EHRHART, Dr. H. RUSCHIG und Dr. O. HORN, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.4-Dihydroxy-1.4-diäthynyl-cyclohexadien-(2.5)* (I): In Abänderung der früher angegebenen Vorschrift<sup>5)</sup> läßt sich I wesentlich reiner erhalten, wenn man Lithiumacetylid statt Natriumacetylid verwendet und das *p*-Benzochinon in äther. Lösung zu dem Reaktionsgemisch gibt, z. B.:

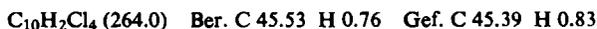
Eine Lösung von 40 g *p*-Benzochinon in 1 l absol. Äther wird unter Rühren bei  $-35$  bis  $-40^{\circ}$  zu einer Lösung von  $\text{LiC}\equiv\text{CH}$  (aus 6 g Li) in 500 ccm flüss. Ammoniak gegeben. Nach 5- bis 8-stdg. Reaktionsdauer neutralisiert man mit 60 g festem Ammoniumchlorid und filtriert nach dem Verdunsten des Ammoniaks den Äther ab. Der Kolbenrückstand wird dreimal mit je 300 ccm Essigester auf dem Wasserbad extrahiert und jeweils filtriert. Nach dem Einengen der Äther- und Essigesterlösungen auf dem Wasserbad<sup>\*)</sup> wird der Trockenrückstand aus Benzol/Ligroin/Dioxan (1:1:1) oder wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren  $192-195^{\circ}$ , Ausb. etwa 16 g (27% d. Th.).

*1.4-Diäthynyl-benzol* (II; Methode a): Eine Lösung von 16 g (0.1 Mol) I gibt man bei  $40-45^{\circ}$  tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 45 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.2 Mol) in 50 ccm 50-proz. Essigsäure, wobei die Temperatur  $45^{\circ}$  nicht übersteigen soll, rührt noch 10 Min. bei dieser Temp. und kühlt dann in Eiswasser ab. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und aus verd. Alkohol oder Petroläther umkristallisiert. Etwas gelbstichige Blättchen, Schmp.  $95^{\circ}$ , Ausb. 5.6 g. Durch Verdünnen des ersten essigsauren Filtrats mit 2 n HCl, Ausäthern und Einengen der äther. Lösung lassen sich noch 1.7 g der Verbindung in etwas unreinerer Form erhalten. Gesamtausb. 58% d. Th.



*1.4-Diacetyl-benzol*: Zu einer Lösung von 0.5 g *1.4-Diäthynyl-benzol* in 20 ccm 90-proz. Essigsäure gibt man 250 mg Quecksilber(II)-acetat und 0.1 ccm konz. Schwefelsäure, kocht 4 Stdn. am Rückflußkühler, versetzt nach dem Abkühlen mit 40 ccm Wasser und neutralisiert mit Natriumcarbonatlösung. Das ausgefallene Produkt wird mit Äther isoliert und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Schmp.  $108-110^{\circ}$  (Lit.<sup>9)</sup>  $110-111^{\circ}$ ; Ausb. 0.5 g (80% d. Th.).

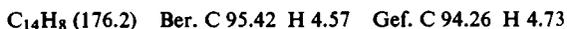
*2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-diäthynyl-benzol*: Man gibt zu einer Lösung von 10 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 20 ccm konz. HCl bei  $70^{\circ}$  unter Rühren eine Lösung von 5 g *2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-dihydroxy-1.4-diäthynyl-cyclohexadien-(2.5)*<sup>5)</sup> in 25 ccm Methanol, rührt noch 10 Min. bei  $70^{\circ}$  und kühlt in Eiswasser ab. Die isolierten Kristalle werden nach dem Auswaschen mit Wasser in 70 ccm Methanol in der Hitze gelöst und filtriert. Das Filtrat versetzt man in der Siedehitze mit Wasser bis zur Trübung, worauf sich beim Erkalten farblose Nadeln abscheiden. Oberhalb von  $100^{\circ}$  allmählich Braunfärbung, bei  $130-140^{\circ}$  Kristallumwandlung, kein definierter Schmelzpunkt. Ausb. 1 g (23% d. Th.).



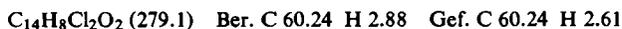
<sup>\*)</sup> Die Lösungen dürfen niemals über freier Flamme eingeeengt werden, da bei Überhitzung Explosionsgefahr besteht. Auch die Diäthynylkohlenwasserstoffe zersetzen sich bei Temperaturen über  $100^{\circ}$  oft spontan. Es ist daher zweckmäßig, nur mit Wasserbädern zu arbeiten und Temperaturen über  $100^{\circ}$  zu vermeiden.

<sup>9)</sup> P. PFEIFFER, K. KOLLBACH und E. HAACK, Liebigs Ann. Chem. 460, 138 [1928].

*1.4-Diäthynyl-naphthalin*: Zu einer Lösung von 9 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.04 Mol) in 25 ccm 50-proz. Essigsäure gibt man bei 30–35° eine Lösung von 4.2 g (0.02 Mol) *1.4-Dihydroxy-1.4-diäthynyl-1.4-dihydro-naphthalin*<sup>5)</sup> in 25 ccm Alkohol, rührt noch 10 Min. bei dieser Temp., versetzt mit 40 ccm 2 n HCl und kühlt im Eisbad. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Petroläther unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Verdunsten bzw. Einengen des Petroläthers i. Vak. wird der Rückstand in Methanol bei 50° gelöst, mit Kohle geklärt und das Filtrat in der Wärme mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbliche, stark lichtempfindliche Nadeln ab, Schmp. 60°. Ausb. 49% d. Th.

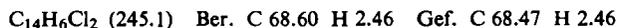


*2.3-Dichlor-1.4-dihydroxy-1.4-diäthynyl-1.4-dihydro-naphthalin*: Man gibt zu einer Lösung von *Lithiumacetylid* (aus 3 g Li) in 300 ccm flüss.  $\text{NH}_3$  bei –40° unter Rühren 100 ccm absol. Toluol und 40 g festes *2.3-Dichlor-naphthochinon*. Nach 18 stdg. Reaktionszeit neutralisiert man mit 30 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und extrahiert nach dem Verdunsten des Ammoniaks den Rückstand auf dem Wasserbad dreimal mit je 300 ccm Essigester. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen i. Vak. eingengt. Den Rückstand kristallisiert man erst aus Benzol/Ligroin/Dioxan (1:1:1), dann aus verd. Alkohol oder verd. Aceton unter Zugabe von A-Kohle um. Farblose Prismen, Schmp. 184–185°.



*2.3-Dichlor-1.4-diäthynyl-naphthalin*. Methode a): 5 g der vorstehenden Verbindung, in 25 ccm Methanol gelöst, gibt man unter Rühren bei 50° zu einer Lösung von 10 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 30 ccm 50-proz. Essigsäure, erwärmt nach beendeter Zugabe noch 10 Min. auf 65° und kühlt dann in Eiswasser. Die abfiltrierten Kristalle werden erst aus Benzin (Sdp. 70–90°), dann aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert. Farblose, stark lichtempfindliche und auch im Dunkeln schnell violett werdende Nadeln. Zers.-P. der frisch dargestellten Verbindung etwa 135° (unter Feuererscheinung). Nach längerem Liegen steigt der Zers.-P. bis auf 151° (nur sichtbar bei Vorheizen des Schmelzpunktsapparates auf 145–149°; andernfalls erfolgt nur Braunfärbung bereits unterhalb von 100°). Ausb. 1 g (23% d. Th.).

Methode b): 1.5 g *2.3-Dichlor-1.4-dihydroxy-1.4-diäthynyl-1.4-dihydro-naphthalin* werden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm 2 n HJ 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt mit Äther isoliert, die äther. Schicht mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung gewaschen und eingengt. Rohausb. etwa 80% d. Th. Die Umkristallisation (vgl. unter Methode a)) ist stets von größeren Verlusten begleitet.



*2.3-Dichlor-1.4-diäthyl-naphthalin*: Durch Hydrierung der vorstehenden Verbindung mit Raney-Nickel in Essigester. Schwach gelbliche Prismen (aus verd. Aceton), Schmp. 92–93°.



*9.10-Diäthynyl-anthracen*. Methode a): 2.6 g (0.01 Mol) *9.10-Dihydroxy-9.10-diäthynyl-9.10-dihydro-anthracen*<sup>5)</sup>, in 25 ccm Alkohol gelöst, gibt man unter Rühren bei 5–10° zu einer Lösung von 5 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm 50-proz. Essigsäure, wobei die Temperatur durch gute Eiskühlung unterhalb von 10° gehalten werden muß. Nach 10 Min. saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit Wasser aus und löst ihn in 100–150 ccm Aceton bei 50°. Nach dem Filtrieren wird durch Zugabe von Wasser die Verbindung wieder ausgefällt. Gelbe, feinkristalline Nadeln, die bei Belichtung erst goldgelb, dann schwarzbraun werden. Löslich in Essigester und Aceton, schwer in Alkohol und Benzin. Umwandlungspunkt 86–88° unter Bildung einer braunschwarzen, bis oberhalb von 300° unschmelzbaren Substanz.

Methode b): Eine Lösung von 2.6 g *9.10-Dihydroxy-9.10-diäthynyl-9.10-dihydro-anthracen* in 25 ccm Methanol versetzt man unter Rühren bei 5–10° mit 10 ccm 2*n*HJ und rührt nach beendeter Zugabe noch 10 Min. unter Eiskühlung. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und nach der oben beschriebenen Methode weiter aufgearbeitet; man erhält jedoch eine weniger saubere Substanz als bei der Anwendung der Methode a).

$C_{18}H_{10}$  (226.3) Ber. C 95.54 H 4.45 Gef. C 94.88 H 4.82

*9.10-Diäthyl-anthracen*: Durch Hydrierung der vorstehenden Verbindung mit Raney-Nickel in Essigester. Gelbe Prismen (aus Methanol/Aceton), Schmp. 145°<sup>10</sup>).

*9.10-Diäthynyl-phenanthren*: 22.5 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (0.1 Mol) werden in einem Gemisch von 45 ccm konz. HCl und 30 ccm Wasser gelöst und unter Rühren bei 60° mit einer erhitzten Lösung von 13 g (0.05 Mol) *9.10-Dihydroxy-9.10-diäthynyl-9.10-dihydro-phenanthren*<sup>5</sup>) in 100 ccm Alkohol versetzt. Es fällt zunächst wieder ein Teil des Phenanthrendichinols aus. Hält man 1 Stde. genau bei 60–65°, so entsteht ein Niederschlag, der am Boden des Reaktionsgefäßes braune Kristalle oder eine zähe, braune Masse bildet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag isoliert, nach kurzem Trocknen auf Ton mit 5 bis 10 ccm  $CCl_4$  digeriert und schließlich aus wenig  $CCl_4$  oder Benzol im Wasserbad umkristallisiert. Dunkelbraune Nadeln oder Blättchen, oberhalb von 100° zunehmende Braunfärbung, bei 130° spontane Zersetzung. Umkristallisation aus Ligroin (Sdp. 100–120°) liefert ein sehr sauberes, nur schwach gelb gefärbtes Produkt, doch ist dieses Verfahren stets von größeren Verlusten begleitet. Ausb. 3 g (27% d. Th.).

$C_{18}H_{10}$  (226.3) Ber. C 95.54 H 4.45 Gef. C 95.0 H 5.1

*1.4-Bis-phenyläthynyl-benzol*: Eine Lösung von 2 g *1.4-Dihydroxy-1.4-bis-phenyläthynyl-cyclohexadien-(2.5)*<sup>2</sup>) in 30 ccm Methanol gibt man zu einer Lösung von 3 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  in 100 ccm 50-proz. Essigsäure. Man rührt 1 Stde. bei Raumtemperatur und dann 2 Stdn. bei 50–60°, versetzt nach dem Abkühlen mit 200 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure und äthert aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 181–182°, Ausb. 50–60% d. Th.

$C_{22}H_{14}$  (278.3) Ber. C 94.92 H 5.07 Gef. C 94.6 H 5.30

*1.4-Bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-benzol*: Zu einer auf 50–60° erwärmten Lösung von 75 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  in 250 ccm 50-proz. Essigsäure läßt man unter Rühren eine Lösung von 40 g *1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5)*<sup>2</sup>) in 200 ccm Methanol zutropfen, rührt 2 Stdn. bei der angegebenen Temp., verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Essigester. Nach dem Abdestillieren des Essigesters wird der Rückstand aus Methanol und wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. etwa 55°. Die Substanz ist nicht beständig. Ausb. 40% d. Th.

$C_{14}H_{10}$  (178.2) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 93.68 H 5.67

*1.4-Bis-[3-methoxy-propin-(1)-yl]-benzol (VII)*: Eine Lösung von 100 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  in 250 ccm 50-proz. Essigsäure wird bei 60° unter Rühren mit einer Lösung von 50 g *1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[3-methoxy-propin-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5)* (VI)<sup>2</sup>) in Methanol versetzt. Man rührt 2 Stdn. bei 60° und filtriert ein im Reaktionsgemisch evtl. entstandenes festes Produkt ab. Das Filtrat wird i. Vak. von Methanol befreit und mit 700 ccm Essigester versetzt. Durch Zusatz von  $CaCl_2$  (etwa 100 g) bilden sich zwei Schichten, nach deren Trennung die Essigesterschicht mit  $NaHCO_3$  neutralisiert wird. Die ausgefallene Zinnsäure wird abfiltriert, der Filtrerrückstand mit Essigester gewaschen und das Filtrat nach dem Trocknen eingeeengt. Der ölige Rückstand wird beim Reiben teilweise kristallin. Man saugt die Kri-

<sup>10</sup>) B. M. MIKHAILOV und A. N. BLOKHINA, Izvest. Akad. Nauk SSSR., Otdel. Khim. Nauk 1949, 164; C. A. 44, 2963a.

stalle ab und destilliert das viskose Filtrat i. Hochvak. unter Stickstoff. Sdp.<sub>0.7</sub> 145–155°. Aus dem Destillat kristallisiert wiederum eine große Menge eines reinen Produktes aus, das nach seiner Isolierung mit den vorher abfiltrierten Kristallen vereinigt und mit wenig Methanol digeriert wird. Die Umkristallisation kann mit Cyclohexan oder Ligroin mit großem Substanzverlust durchgeführt werden. Schmp. 42–43°. Rohausbeute 70 % d. Th.

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.3) Ber. C 78.46 H 6.58 Gef. C 78.83 H 6.44

*2.4-Bis-[3-methoxy-propin-(1-yl)-]phenol (VIII)*: Bei der Reduktion von VI konnte nach dem Digerieren mit Methanol in dem methanol. Filtrat eine geringe Menge des Umlagerungsproduktes VIII festgestellt werden. Schmp. 94° (aus Ligroin).

$C_{14}H_{14}O_3$  (230.3) Ber. C 73.00 H 6.13 Gef. C 72.46 H 6.16

In guten Ausbeuten erhält man VIII bei der Behandlung von VI mit 50-proz. Essigsäure in der Wärme.

*9.10-Bis-phenyläthynyl-phenanthren*: Eine Lösung von 1 g *9.10-Dihydroxy-9.10-bis-phenyl-äthynyl-9.10-dihydro-phenanthren*<sup>2)</sup> in Methanol gibt man zu einer Lösung von 3 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  in 100 ccm 50-proz. Essigsäure. Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad fällt die Verbindung aus, die abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert wird. Farblose Nadelchen, leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Methanol; Schmp. 157°. Ausb. 80 % d. Th.

$C_{30}H_{18}$  (378.4) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 95.0 H 5.0

*1.4-Diäthynyl-benzol (II; nach Methode b)* und *p-Äthynyl-acetophenon (IV)*: Eine Lösung von 4 g I in 30 ccm Methanol gibt man tropfenweise zu 130 ccm 7-proz. HJ, die vorher mit  $Na_2S_2O_3$ -Lösung entfärbt worden ist. Es scheidet sich ein Öl ab, während gleichzeitig freies Jod auftritt. Man erwärmt noch 20 Min. auf 60–70°, trennt das Öl ab, äthert die wäßrige Schicht aus und wäscht die vereinigten organischen Schichten mit  $Na_2S_2O_3$ -Lösung jodfrei. Nach dem Einengen wird das Öl auf dem Wasserbad bei 12 Torr erwärmt, wobei II sublimiert; Ausb. etwa 10 % d. Th. Der ölige Rückstand ist *p-Äthynyl-acetophenon*, Ausb. 60–65 % d. Th.

*2.4-Dinitrophenylhydrazon von IV*, dunkelrote Kristalle, Schmp. 210°.

$C_{16}H_{12}N_4O_4$  (324.3) Ber. N 17.27 Gef. N 17.20

*p-Äthynyl- $\alpha,\beta$ -dijod-styrol (Va)*: 2 g I werden in 40 ccm Wasser bei 80° gelöst. Zu der Lösung gibt man 10 ccm 25-proz. HJ und hält noch 5 Min. bei 80°. Nach dem Abkühlen wird mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Schicht mit  $Na_2S_2O_3$ -Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung gewaschen und nach dem Trocknen eingeeengt. Den Ätherrückstand erwärmt man mit 20 ccm Petroläther, läßt wieder abkühlen und filtriert. Beim Verdunsten des Petroläthers scheidet sich Va kristallin ab. Farblose bis blaßgelbe Nadeln (aus 80-proz. Alkohol), Schmp. 74–75°.

$C_{10}H_6J_2$  (380.0) Ber. C 31.60 H 1.59 J 66.78 Gef. C 31.80 H 2.00 J 66.50

*p-Äthynyl- $\omega$ -brom-acetophenon (IIIb)*: Man läßt die Lösung von 5 g I in 70 ccm Methanol zu 150 ccm einer 7-proz. HBr unter Rühren zutropfen, rührt 10 Min. bei Raumtemperatur und 30 Min. bei 60–70°. Das ausgeschiedene Öl wird abgetrennt und die wäßr. Schicht mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser und  $NaHCO_3$ -Lösung gut gewaschen und mit Kohle gereinigt. Beim Absaugen des Äthers an der Wasserstrahlpumpe fällt IIIb kristallin aus, das aus einem Methanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert wird. Farblose, feine Nadeln, Schmp. 46–48°. Ausb. 50–60 % d. Th.

$C_{10}H_7BrO$  (223.1) Ber. C 53.83 H 3.16 Gef. C 47.70 H 3.20

*2.4-Dinitrophenylhydrazon*, gelbe Kristalle, Zers.-P. 180–190°.

$C_{16}H_{11}BrN_4O_4$  (403.2) Ber. N 13.90 Gef. N 13.80

*p*-Äthynyl- $\omega$ -cyan-acetophenon: 1 g IIIb wird in 10 ccm Methanol gelöst und zu 30 ccm einer 10-proz. KCN-Lösung gegeben. Man kocht 2 Stdn. unter Rückfluß und destilliert den Alkohol ab. Beim Ansäuern fällt das *p*-Äthynyl- $\omega$ -cyan-acetophenon aus. Ausb. quantitativ. Schmp. 184°.

$C_{11}H_7NO$  (169.2) Ber. C 78.08 H 4.17 Gef. C 78.1 H 4.7

2.4-Dinitrophenylhydrazon, orangegelbe Kristalle, Zers.-P. etwa 160°.

*p*-Äthynyl- $\alpha,\beta$ -dibrom-styrol (Vb): Ein Gemisch von 3.2 g I und 40 ccm 25-proz. HBr wird unter Rühren 5 Min. bei 80° erwärmt. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, mit Wasser und  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und eingeengt. Den Rückstand erwärmt man mit 90-proz. Methanol unter Zugabe von A-Kohle und filtriert. Farblose bis schwach gelbe Nadeln, Schmp. 64–65°, Ausb. 1.7 g (38 % d. Th.).

$C_{10}H_6Br_2$  (286.0) Ber. C 41.99 H 2.11 Gef. C 41.9 H 2.1

WALTER RIED, HEINZ BODEM<sup>1)</sup>, URSULA LUDWIG<sup>2)</sup>  
und HELMUT NEIDHARDT<sup>3)</sup>

## Di- und Trialdehyde des Naphthalins

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

(Eingegangen am 4. August 1958)

Ausgehend von in den Seitenketten bromierten Di- und Trimethyl-naphthalinen wird die Darstellung von 8 Dialdehyden und 4 Trialdehyden des Naphthalins beschrieben. Die Reaktion dieser Aldehyde mit *o*-Amino-thiophenol führt zu Bis- und Tris-[benzthiazolyl-(2)]-naphthalinen.

Von den mehrfachen Aldehyden des Naphthalins sind bisher nur wenige bekannt: Der 1.8-Dialdehyd wurde durch Glykolspaltung des Dihydroxy-acenaphthens erhalten<sup>4)</sup>, der 2.7-Dialdehyd entstand aus dem entsprechenden Dinitril durch Reduktion in geringer Ausbeute<sup>5)</sup> und der 2.3-Dialdehyd<sup>6)</sup> konnte von uns aus dem 2.3-Dimethyl-naphthalin über das 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin in präparativen Mengen gewonnen werden<sup>7)</sup>.

Zur Synthese der Dialdehyde des Naphthalins sind wir von den Bis-brommethyl-naphthalinen ausgegangen. Über deren Darstellung wurde bereits berichtet<sup>8)</sup>. Die weitere Synthese kann auf verschiedenen Wegen verlaufen. Wir verwendeten:

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1958.

<sup>2)</sup> Diplomarbeit Univ. Frankfurt a. M. 1958.

<sup>3)</sup> Teil der Diplomarbeit Univ. Frankfurt a. M. 1958.

<sup>4)</sup> R. CRIEGEE, L. KRAFT und B. RANK, Liebigs Ann. Chem. **507**, 194 [1933]; B. K. BLOUNT und A. WEISSBERGER, J. chem. Soc. [London] **1936**, 336.

<sup>5)</sup> J. H. WOOD und J. A. STANFIELD, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2343 [1942].

<sup>6)</sup> J. W. COOK, L. HUNTER und R. SCHOENTAL, J. chem. Soc. [London] **1949**, Suppl. Issue, 228; F. WEYGAND, K. KINKEL und D. TIETJEN, Chem. Ber. **83**, 394 [1950].

<sup>7)</sup> W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **89**, 708 [1956].

<sup>8)</sup> W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **91**, 1981 [1958].