

### 3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Azulen-carbonsäureester

Zu der Toluol-Lösung des Azulen-carbonsäurechlorids wird unter Eiskühlung ca. das Sechsfache der theoret. Menge Äthanol zugegeben. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung und ist nach ungefähr 10–20 Min. beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt und alkalisch ausgeäthert. Die äther. Lösung wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers an Aluminiumoxyd chromatographiert. Als Elutionsmittel wurde Cyclohexan verwendet (Tab. 3).

### 4. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Azulen-carbonsäure-amide und -anilide

Die nach Vorschrift 1. erhaltenen Toluol-Lösungen der Säurechloridlösungen werden mit 25ccm trockenem Äther versetzt und auf schnellstem Wege in 50ccm einer mit Ammoniak gesättigten Ätherlösung unter ständigem Einleiten von Ammoniak-Gas — dieses soll sich stets im Überschuß befinden — eingetragen. Nach ungefähr 20 Min. wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die äther. Schicht abgetrennt und mit überschüssiger verd. Salzsäure geschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man die Säureamide. Die Anilide werden analog dargestellt (Tab. 4).

Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN in der mikroanalytischen Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Leipzig angefertigt.

WALTER RIED und GERHARD DANKERT<sup>1)</sup>

Äthinierungsreaktionen, XI<sup>2)</sup>

## Umsetzung von Alkinolen mit Chinonen und Synthesen neuer Chino-Kumulene

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

(Eingegangen am 28. Januar 1959)

Äthynylbenzhydrol und Äthynylfluorenol reagieren mit *p*-Benzochinon, Anthrachinon, Pentacenchinon und Phenanthrenchinon zu Di- bzw. Tetraolen, von denen sich die Vertreter der Anthrachinon- und Pentacenchinonreihe zu stabilen Kumulenen reduzieren lassen.

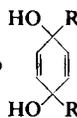
Die Chinone setzen sich, wie mit Acetylen und dessen Monosubstitutionsderivaten, auch mit Alkinolen vom Typ  $R_2C(OH) \cdot C \equiv CH$  um. Die Anlagerungen werden mit Lithiumamid in flüssigem Ammoniak (Methode a) oder mit Lithiumamid in Xylol bei höheren Temperaturen (Methode b) ausgeführt.

<sup>1)</sup> G. DANKERT, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1959.

<sup>2)</sup> X. Mittel.: W. RIED und K. WESSELBORG, Naturwissenschaften **46**, 142 [1959]; IX. Mittel.: W. RIED, H. J. SCHMIDT und A. URSCHEL, Chem. Ber. **91**, 2472 [1958].

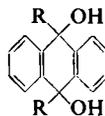
Die auf diesen Wegen erhaltenen Di- bzw. Tetraole sind in den Tabellen 1–6 aufgeführt.

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



Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Meth.	Schmp.
I		1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-1.4-dihydrobenzol	a	232°
II		1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl]-1.4-dihydrobenzol	a	226°
III		1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[2-(1-hydroxy-cyclohexyl)-äthynyl]-1.4-dihydrobenzol	a	166°

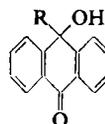
Tab. 2. Bis-Reaktionsprodukte des Anthrachinons vom Typ



Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Meth.	Schmp.
IV		9.10-Dihydroxy-9.10-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-9.10-dihydro-anthracen	a und b	196°
V		9.10-Dihydroxy-9.10-bis-[2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl]-9.10-dihydro-anthracen	b	241°

Die Verbindung IV erhält man auch, wenn man 9.10-Dihydroxy-9.10-diäthynyl-9.10-dihydro-anthracen in flüssigem Ammoniak als Lithium- oder als Grignard-Verbindung in Äther mit Benzophenon umsetzt<sup>3)</sup>.

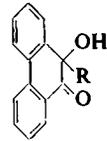
Tab. 3. Mono-Reaktionsprodukt des Anthrachinons vom Typ



Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Meth.	Schmp.
VI		9-Hydroxy-10-oxo-9-[2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl]-9.10-dihydro-anthracen	b	240° (Zers.)

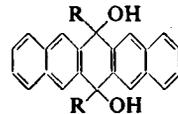
<sup>3)</sup> Vgl. IV. Mitteil.: W. RIED und G. DANKERT, Angew. Chem. 69, 614 [1957].

Tab. 4. Mono-Reaktionsprodukt des Phenanthrenchinons vom Typ



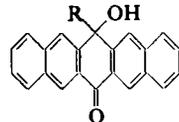
Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Meth.	Schmp.
VII	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \\   \\ \text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	9-Hydroxy-10-oxo-9-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-9.10-dihydro-phenanthren	b	170°

Tab. 5. Bis-Reaktionsprodukt des Pentacenchinons vom Typ



Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Meth.	Schmp.
VIII	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \\   \\ \text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	13.14-Dihydroxy-13.14-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-13.14-dihydro-pentacen	b	125°

Tab. 6. Mono-Reaktionsprodukte des Pentacenchinons vom Typ



Verb.	R	Bezeichnung	Darst.-Meth.	Schmp.
IX	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \\   \\ \text{C}\equiv\text{C}- \end{array}$	13-Hydroxy-14-oxo-13-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-13.14-dihydro-pentacen	b	229 bis 230° (Zers.)
X		13-Hydroxy-14-oxo-13-{2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl}-13.14-dihydro-pentacen	b	261° (Zers.)

Die katalytische Hydrierung einiger ungesättigter Glykole mit Raney-Nickel oder Palladium/Tierkohle in den üblichen Lösungsmitteln führt zu den in Tab. 7 aufgeführten Hydrierungsprodukten. Dabei werden in den Verbindungen I, II und III sowohl die Dreifachbindungen als auch die Cyclohexadienringe hydriert. Die Hydrierung von X verläuft unter Aromatisierung. Dabei wird die Carbonylgruppe in eine Hydroxylgruppe umgewandelt. Dagegen bleibt bei der Hydrierung von VII die Ketogruppe erhalten.

Die Carbonylgruppen in VI, IX und X können nicht mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden. Nur VII gibt mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin ein Hydrazon. Durch Oxydation der Di- und Tetraole mit Kaliumpermanganat erhält man die stabilen Chinone (Anthra-, Phenanthren- und Pentacenchinon) und Fluorenon bzw.

Benzophenon zurück, während in der *p*-Benzochinonreihe von den Abbauprodukten nur Fluorenon und Benzophenon identifiziert werden können.

Tab. 7. Hydrierungsprodukte einiger Acetylen-glykole

Bezeichnung	Schmp. °C	erhalten aus Verb.
1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propyl]-cyclohexan	268	I
1.4-Dihydroxy-1.4-bis-{2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthyl}-cyclohexan	301	II
1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[2-(1-hydroxy-cyclohexyl)-äthyl]-cyclohexan	185 – 187	III
9.10-Dihydroxy-9.10-bis-{2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthyl}-9.10-dihydro-anthracen	289 – 290 (Zers.)	V
9-Hydroxy-10-oxo-9-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propyl]-9.10-dihydro-phenanthren	94 – 96 (Zers.)	VII
14-Hydroxy-13-{2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthyl}-pentacen	240	X

Mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid erleiden die ungesättigten Glykole I bis X sehr leicht Zersetzung. Es können nur die Verbindungen V und VI in die entsprechenden Tetra- bzw. Diacetyl-derivate übergeführt werden.

Durch monovalente Reduktion kann man die Acetylen-glykole der Anthra-chinon- und Pentacenchinonreihe in stabile Kumulene überführen. Während die Reduktion mit Diphosphortetrajodid nur zu mäßigen Ausbeuten führt, lassen sich die Lösungen dieser Glykole in Äther oder Dioxan mit einer Lösung von Zinn(II)-chlorid in 50-proz. Salzsäure oder auch mit Stephen-Reagenz<sup>4)</sup> (bei 180° entwässertes SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in absol. Äther + Chlorwasserstoff) in guten Ausbeuten (ca. 60%) reduzieren. Die intensiven Farben der entsprechenden Kumulene treten sofort auf. Nach kurzer Zeit scheiden sich die Kumulene sogleich kristallin ab. Wegen der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in allen organischen Lösungsmitteln ist eine Reinigung nicht einfach und jeweils mit nennenswerten Verlusten verbunden.

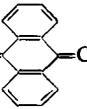
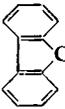
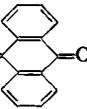
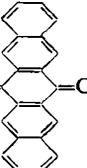
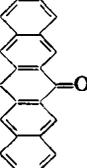
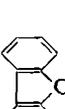
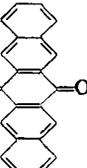
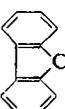
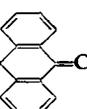
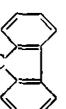
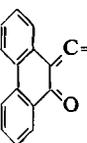
Die Kumulene, deren Kumulenketten über ein chinoides System in Konjugation und Resonanz stehen, kristallisieren in blauvioletten bis dunkelroten Nadelchen mit metallischem Oberflächenglanz. Beim trockenen Erhitzen über 200° oder auch bei längerem Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln verfärben sie sich langsam unter Verharzung. Unter normalen Bedingungen sind die Kumulene jedoch nicht sauerstoff- und lichtempfindlich und zeigen auch nach Monaten keine Veränderung.

Die Spektren im UV und im sichtbaren Bereich der Verbindungen XI bis XV wurden in Chloroform, die der Verbindungen XVII und XXVII in Dioxan aufgenommen. Dabei konnten die Dioxanlösungen von 300 bis 700 m $\mu$ , die Chloroformlösungen von 230 bis 700 m $\mu$  vermessen werden.

Bei der Reduktion von VII mit Stephen-Reagenz oder SnCl<sub>2</sub>/HCl erhält man ebenfalls die tiefrote Farbe des Kumulens, jedoch zersetzt sich die Verbindung

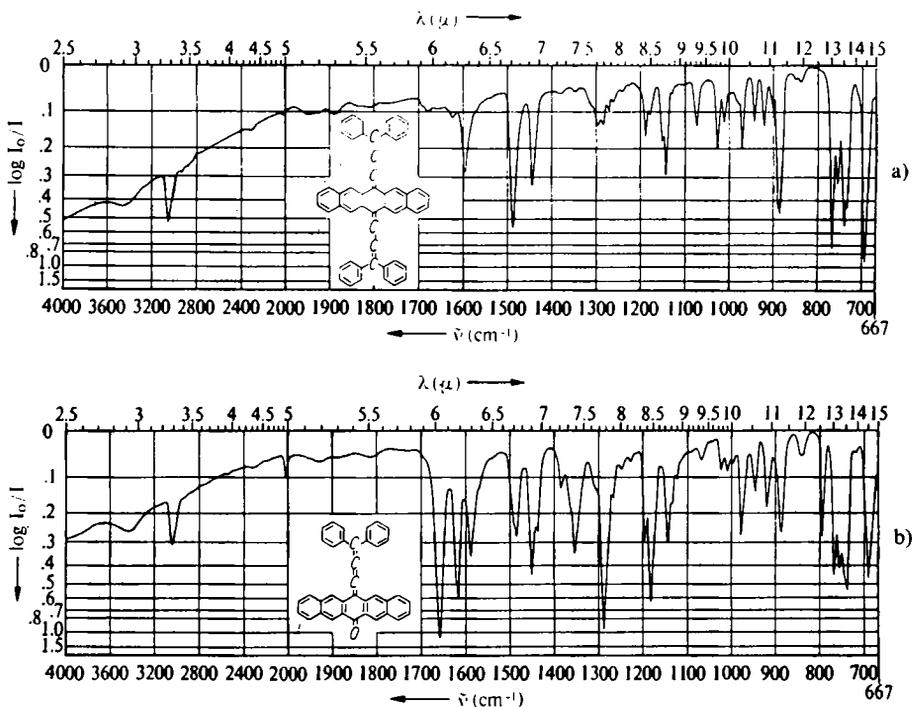
<sup>4)</sup> H. STEPHEN, J. chem. Soc. [London] 127, 1874 [1925].

Tab. 8. Durch Reduktion von Acetylen-glykolen dargestellte Kumulene

		Absorpt.- Max. in m $\mu$	erhal- ten aus Verb.
XI	$(C_6H_5)_2C=C=C$  $=C=C(C_6H_5)_2$	257.5 293.5 *) 540.0 *) 583.0	IV
XII	 $=C=C=C$  $=O$	247.5 276.5 338.5 487.5 *) 515.0	VI
XIII	$(C_6H_5)_2C=C=C$  $=C=C(C_6H_5)_2$	280.0 346.5 362.5 528.0 565.0	VIII
XIV	$(C_6H_5)_2C=C=C$  $=O$	283.0 325.0 376.0 *) 493.5 529.5	IX
XV	 $=C=C=C$  $=O$	243.5 284.0 325.0 515.0 553.0	X
XVI	 $=C=C=C$  $=C=C$ 	nicht in reiner Form isolier- bar	V
XVII	 $=C=C=C(C_6H_5)_2$	342.0 520.5	VII
XXVII	$(C_6H_5)_2C=C=C$  $=C=C(C_6H_5)_2$	333.0 539.5	XXVI

\*) schwach

innerhalb weniger Minuten unter Abscheidung eines amorphen, braunen Harzes. Auf Grund des unmittelbar nach der Reduktion in Dioxan aufgenommenen Spektrums schreiben wir dieser Verbindung jedoch ebenfalls Kumulenstruktur zu (XVII). Unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre hält sich die tiefrote Farbe von XVII längere Zeit.



IR-Spektren der Kumulene XIII (a) und XIV (b) (2 mg Subst. in 300 mg KBr gepreßt)\*)

#### IR-SPEKTREN DER KUMULENE XI BIS XV

Die für Kumulene charakteristischen Banden sollten im Absorptionbereich der Allene, und zwar bei ca. 1900–2000/ $\text{cm}$  und  $\lesssim 1000/\text{cm}$  zu suchen sein<sup>5)</sup>. Jedoch sind die Banden bei ca. 1000/ $\text{cm}$  infolge Überlagerung durch die Banden des Molekülrestes nicht zu identifizieren. Dagegen findet man zwischen 1935 und 1950/ $\text{cm}$  bei allen Verbindungen zwar schwache, aber charakteristische Banden, die dem kumulierten System zugeordnet werden können. Die Banden sind nicht sehr intensiv, da durch den symmetrischen Molekülbau und infolge der geringen inneren Polarität der Kumulenkette bei beiden Verbindungstypen keine stärkere Dipolmomentänderung entlang der Kumulenkette auftreten kann. Die gleichen Beobachtungen machte W. OTTING<sup>6)</sup> bei der Untersuchung der spektralen Gesetzmäßigkeiten der Tetraphenyl- und Bis-diphenyl-kumulene.

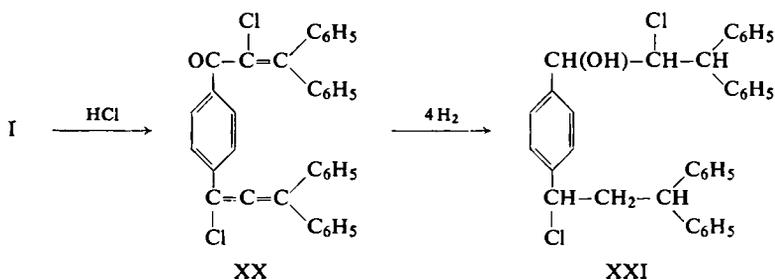
\*) Die IR-Spektren der Kumulene XI, XII und XV sollen in die Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., aufgenommen werden.

<sup>5)</sup> R. C. LORD und P. VENKATESWARLU, J. chem. Physics 20, 1237 [1952].

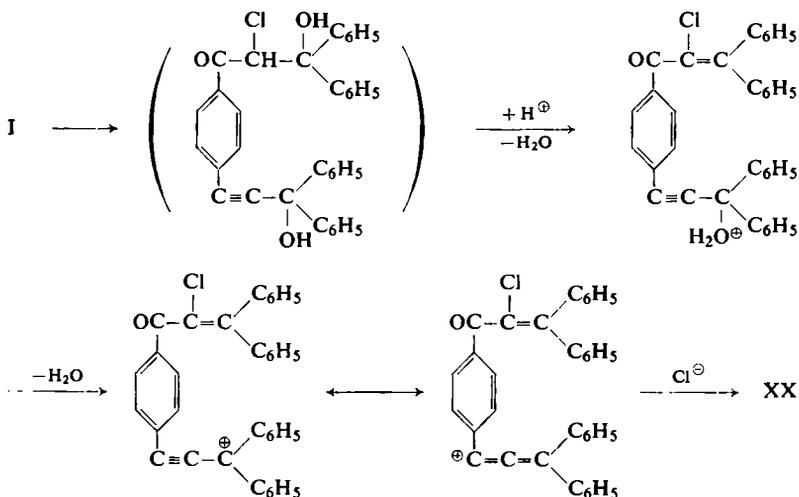
<sup>6)</sup> Chem. Ber. 87, 611 [1954].



Auf Grund unserer Untersuchungen nehmen wir an, daß es sich hier um einen Verbindungstyp mit Allen-Struktur handelt, und zwar um das 4-[1-Chlor-3.3-diphenyl-propadienyl]-1-[2-chlor-3.3-diphenyl-acryloyl]-benzol (XX). Die Carbonylgruppe dieser Verbindung läßt sich nur auf spektroskopischem Wege nachweisen.



Der Mechanismus der Umlagerung von I in XX entspricht zunächst der Umlagerung des 1.4-Diäthynyl-1.4-dihydroxy-cyclohexadiens-(2.5) zum *p*-Äthynyl- $\omega$ -chlor-acetophenon<sup>9)</sup>. Aus dieser nicht faßbaren Zwischenverbindung bildet sich durch weitere Abspaltung von zwei Moll. Wasser und Addition eines Chloranions XX:



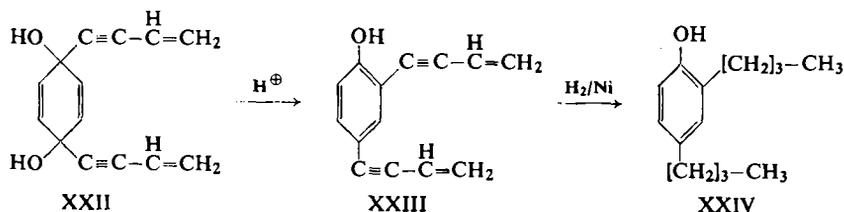
Das Tetraol II reagiert mit Salzsäure analog zum 4-[1-Chlor-2-fluorenyliden-äthenyl]-1-[2-chlor-2-fluorenyliden-acetyl]-benzol.

Im Rahmen dieser Umlagerungsreaktionen wurde das von A. URSCHEL<sup>10)</sup> dargestellte 1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-cyclohexadien-(2.5) (XXII) näher untersucht. Durch verd. Essigsäure wird XXII in 2.4-Bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-phenol (XXIII) umgelagert. Diese Reaktion entspricht einer vinylogenen Pinakolin-Umlagerung. XXIII ist eine viskose Flüssigkeit, die wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht destilliert

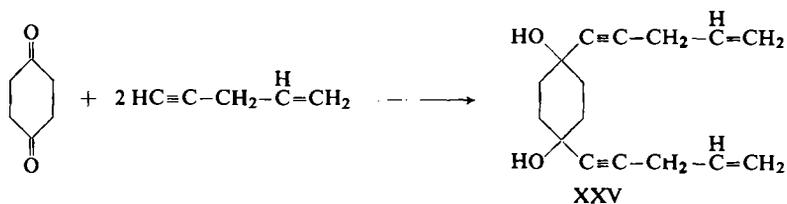
<sup>9)</sup> W. RIED und H. J. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 2553 [1957].

<sup>10)</sup> W. RIED und A. URSCHEL, Äthinierungsreaktionen, VIII. Chem. Ber. **91**, 2459 [1958].

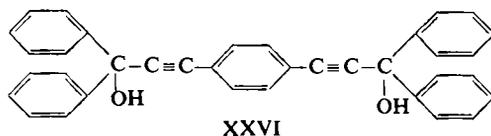
werden kann; sie läßt sich aber durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel leicht in das stabile 2.4-Dibutyl-phenol (XXIV) überführen.



Ein weiteres monosubstituiertes Acetylderivat, das Allylacetylen, ergibt mit *p*-Benzochinon keine definierten Reaktionsprodukte. Dagegen entsteht bei der Umsetzung des Allylacetylens mit Cyclohexandion-(1.4) in guter Ausbeute das 1.4-Bis-[penten-(4)-in-(1)-yl]-cyclohexandiol-(1.4) (XXV).



Wenn man dagegen 1.4-Bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-benzol (XXVI), erhältlich durch Umsetzung von Diäthynylbenzol in flüss. Ammoniak mit Benzophenon, mit  $SnCl_2/HCl$  oder Stephen-Reagenz behandelt, erhält man sofort eine dunkelrote Lösung, die unter  $CO_2$ -Atmosphäre ebenfalls längere Zeit bestehen bleibt. Wir vermuten, daß sich hier unter Aufhebung des aromatischen Zustandes das Kumulen XXVII (s. Tab. 8) bildet.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung der Arbeit, den FARBWERKEN HOECHST AG. und den FARBENFABRIKEN BAYER AG., insbesondere den Herren Prof. Dr. Dr. G. EHRHART, Dr. H. RUSCHIG, Dr. P. HARTMANN, Prof. Dr. Dr. h. c. O. BAYER und Dr. R. WEGLER für die Überlassung von Chemikalien und die Anfertigung der Spektren.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Allgemeine Vorschriften für die Umsetzung der Chinone mit Alkinolen

*Methode a:* Unter der katalyt. Wirkung von einigen Milligramm kristallwasserhaltigem Eisen(III)-nitrat wird aus 0.5 Mol Lithium in ca. 500 ccm flüssigem Ammoniak bei  $-40^{\circ}$  das *Lithiumamid* hergestellt. Sobald die Reaktion beendet ist, was leicht am Verschwinden der Blaufärbung zu erkennen ist, läßt man die Lösung von 0.2 Mol des *Acetylderivates* in Äther langsam zutropfen, rührt noch 1–2 Stdn. und gibt dann bei ca.  $-40^{\circ}$  0.1 Mol des *Chinons*, wenn möglich als Lösung, zu. Nach Ablauf der Reaktionsdauer (bis zu 20 Stdn.) neutralisiert man mit  $\frac{1}{2}$  Mol festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und läßt das Ammoniak verdunsten. Der Rückstand wird, wie bei den einzelnen Präparaten angegeben, aufgearbeitet.

*Methode b:* Die Li-Salze der Acetylenverbindungen stellt man, wie unter Methode a beschrieben, dar. Unter Rühren läßt man etwa 500 ccm Toluol oder Xylol in das kalte Reaktionsgefäß tropfen und darauf das Ammoniak verdunsten. Auf diese Art bleibt das Li-acetylid in feiner Verteilung. Anschließend wird die Toluol- bzw. Xylol-Lösung so lange erwärmt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar und evtl. noch vorhandener Äther abdestilliert ist. Erst jetzt gibt man das feste *Chinon* zu und kocht die Reaktionsmischung i. Vak. etwa 8 Stdn. Nach beendeter Reaktion wird mit wäbr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zersetzt, filtriert und die wäbr. Schicht abgetrennt und verworfen. Der Filtrerrückstand und die organ. Lösung werden getrennt aufgearbeitet.

*1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-1.4-dihydro-benzol (I), Methode a:* Ansatz 3.5 g Lithium, 42 g *Äthynylbenzhydrol* und 11 g *p-Benzochinon* (letzteres in 200 ccm Äther gelöst). Reaktionsdauer 3 Stdn. Der Rückstand wird mit Essigester extrahiert und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Zur Entfernung des nicht umgesetzten Äthynylbenzhydrols wird die so erhaltene Masse mehrmals mit Ligroin ausgekocht. Aus Alkohol farblose Blättchen, aus verd. Pyridin farblose Nadeln. Schmp.  $232^{\circ}$ . *I* ist unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther. Ausb. 7 g (13 % d. Th.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_4$  (524.6) Ber. C 82.4 H 5.4 Gef. C 82.7 H 5.4

*1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propyl]-cyclohexan:* Durch Hydrierung von *I*. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Essigester und Äther. Farblose Nadelbüschel (aus verd. Pyridin), Schmp.  $268^{\circ}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4$  (536.7) Ber. C 80.1 H 7.5 Gef. C 79.8 H 7.7

*4-[1-Chlor-3.3-diphenyl-propadienyl]-1-[2-chlor-3.3-diphenyl-acryloyl]-benzol (XX):* Die Lösung von 1.5 g *I* in 75 ccm heißem Alkohol versetzt man tropfenweise mit 2 ccm konz. *Salzsäure* unter Rühren. Nach 2 Stdn. wird die heiße Lösung filtriert. Goldgelbe Nadelchen aus Benzol/Alkohol, Schmp.  $253^{\circ}$  (Zers.). *XX* ist leicht löslich in Benzol und Chloroform. Ausb. 0.6 g (41 % d. Th.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}$  (542.9) Ber. C 79.6 H 4.4 Cl 13.1 Gef. C 79.7 H 4.8 Cl 13.1

*4-[1-Chlor-3.3-diphenyl-propyl]-1-[2-chlor-1-hydroxy-3.3-diphenyl-propyl]-benzol (XXI):* Durch Hydrierung von *XX* erhält man farblose, derbe hygroskopische Prismen (aus verd. Methanol). Schmp.  $59^{\circ}$  (Zers.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}$  (550.9) Ber. C 78.4 H 5.8 Gef. C 78.8 H 6.1

*1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl]-1.4-dihydro-benzol (II), Methode a:* Ansatz 3.5 g Lithium, 42 g *Äthynylfluorenenol* und 11 g *p-Benzochinon* (letzteres in 200 ccm Äther gelöst). Reaktionsdauer 20 Stdn. bei  $-35^{\circ}$ . Der Rückstand wird mit Essigester extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückbleibende zähe, braune Masse

wird mit Benzol ausgekocht und dann in der Kälte abfiltriert. Die Benzol-Lösung enthält nicht umgesetztes Äthinylfluorenol. Farblose, derbe Nadeln aus verd. Alkohol oder Xylol. Schmp. 226°. Als Nebenprodukt fällt noch in geringer Menge eine Verbindung vom Schmp. 254° an, die nicht näher untersucht wurde. // ist lichtempfindlich und unlöslich in Äther. Ausb. 5 g (10 % d. Th.).

$C_{36}H_{24}O_4$  (520.5) Ber. C 83.1 H 4.7 Gef. C 82.9 H 4.7

*1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[2-(9-hydroxy-fluorenyl-(9))-äthyl]-cyclohexan*: Durch Hydrierung von // . Farblose, rhombische Kristalle. Schmp. 301° (Zers.).

$C_{36}H_{36}O_4$  (532.6) Ber. C 81.2 H 6.8 Gef. C 81.4 H 6.3

*4-[1-Chlor-2-fluorenyliden-äthenyl]-1-[2-chlor-2-fluorenyliden-acetyl]-benzol*: Analog XX aus 1.5 g // in 100 ccm heißem Alkohol. Kleine, hellrote Nadelchen (aus Isoamylalkohol/ Methanol oder aus Aceton/Äthanol), Schmp. 254–256° (Zers.); leicht löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin. Ausb. 0.9 g (ca. 60 % d. Th.).

$C_{36}H_{20}Cl_2O$  (538.9) Ber. C 80.1 H 3.7 Gef. C 80.4 H 3.9

*1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[2-(1-hydroxy-cyclohexyl)-äthinyl]-1.4-dihydro-benzol (III)*, *Methode a*: Ansatz 3.5 g Lithium, 25 g Äthinylcyclohexanol und 11 g *p*-Benzochinon (letzteres in 400 ccm Äther gelöst). Reaktionsdauer 12 Stdn. Die Äthinylcyclohexanol enthaltende Ätherlösung wird abgetrennt und der Rückstand mit Essigester extrahiert. Beim Einengen der Essigesterlösung auf wenige ccm fällt III kristallin aus. Große, farblose Nadeln aus Wasser, Schmp. 166°. III ist schwer löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Ausb. 3.5 g (10 % d. Th.).

$C_{22}H_{28}O_4$  (356.4) Ber. C 74.1 H 7.9 Gef. C 73.6 H 7.7

*1.4-Dihydroxy-1.4-bis-[2-(1-hydroxy-cyclohexyl)-äthyl]-cyclohexan*: Durch Hydrierung von III. Aus Benzol oder Essigester farblose Nadeln. Schmp. 185–187°.

$C_{22}H_{40}O_4$  (368.5) Ber. C 71.7 H 10.9 Gef. C 72.4 H 10.9

*9.10-Dihydroxy-9.10-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-9.10-dihydro-anthracen (IV)*, *Methode a*: Ansatz 2 g Lithium, 21 g Äthinylbenzhydrol und 10.5 g Anthrachinon (letzteres wird fest zugegeben). Reaktionsdauer 24 Stdn. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung angespritzt. Rosettenartig verwachsene, farblose Nadeln aus wenig Alkohol oder Benzol/Alkohol, Schmp. 196°. IV ist leicht löslich in Äther, löslich in Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Ausb. 8 g (25 % d. Th.).

*Methode b*: Das Reaktionsgemisch aus vorstehendem Ansatz wird in 500 ccm absol. Xylol 8 Stdn. i. Vak. gekocht und der Filtrerrückstand mit Äther extrahiert. Die Äther- und Xylol-lösungen werden dann eingeengt. Ausb. 9–10 g (ca. 30 % d. Th.).

$C_{44}H_{32}O_4$  (624.7) Ber. C 84.6 H 5.2 Gef. C 84.3 H 5.1

*9.10-Bis-[3.3-diphenyl-propadienyliden]-9.10-dihydro-anthracen (XI)*: Durch Reduktion von 2 g IV mit 50-proz. Salzsäure und  $SnCl_2$  in Äther. Blauviolette Nadelchen mit grünem, metallischem Oberflächenglanz aus Dioxan oder Xylol, Schmp. >365° (ab 220° langsam Zers.). Ausb. 1.2 g (65 % d. Th.).

$C_{44}H_{28}$  (556.7) Ber. C 94.9 H 5.1 Gef. C 95.0 H 5.0

*9.10-Bis-[3.3-diphenyl-propyl]-anthracen (XVIII)*: Durch Hydrierung von XI in Dioxan/ Benzol im Verhältnis 2:1. Gelbe, prismatische Kristalle aus Benzol/Petroläther, Schmp. 250–252°.

$C_{44}H_{38}$  (566.7) Ber. C 93.2 H 6.7 Gef. C 93.4 H 6.7

*9.10-Bis-[1.2-dibrom-3.3-diphenyl-propen-(2)-yliden]-9.10-dihydro-anthracen (XIX)*: Eine Suspension von 2 g XI in 50 ccm Chloroform wird tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Chloroform bei 40° versetzt, bis die blaurote Farbe verschwunden ist. Die gelbliche Lösung wird mit Thiosulfat geschüttelt und die abgetrennte Chloroformlösung verdampft. Gelbbraune Kristalle aus Benzol/Methanol oder Benzol/Petroläther. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 132—134°.

$C_{44}H_{28}Br_4$  (876.3) Ber. C 60.2 H 3.2 Gef. C 59.8 H 3.8

*9.10-Dihydroxy-9.10-bis-{2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl}-9.10-dihydro-anthracen (V)*, Methode b: Ansatz 2 g Lithium, 21 g Äthynylfluorenenol und 10.5 g Anthrachinon (letzteres wird fest zugegeben). Das Reaktionsgemisch wird in 400 ccm absol. Toluol oder Xylol 6 Stdn. i. Vak. gekocht. Der Filtrückstand wird mit Essigester extrahiert (das in Essigester unlösliche Produkt ist Verb. VI (siehe dort)). Die Toluol- bzw. Xylollösung enthält nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen. Die Essigesterlösung wird bis zur Abscheidung der braunen, krist. Masse eingeengt. Die braunen Verunreinigungen lösen sich leicht in Benzol, Dioxan oder in einem Gemisch von Dioxan/Benzol/Ligroin im Verh. 1:1:1. Aus Alkohol oder verd. Pyridin farblose, gekreuzte Nadelchen. Schmp. 241° (Zers.). V ist leicht löslich in Essigester, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Benzol, Dioxan und Chloroform. Die Verbindung bräunt sich am Licht. Ausb. 7.5 g (24 % d. Th.). Da V stets mit Lösungsmittel auskristallisiert und deshalb nicht analysenrein zu erhalten ist, wurde die Verbindung durch die zwei folgenden Derivate charakterisiert.

*Tetraacetylderivat von V*: Durch Umsetzung von V mit Acetanhydrid in Pyridin bei 10 bis 20°. Nach 3 Tagen werden die ausgeschiedenen gelbbraunen Kristalle abgesaugt und aus Pyridin umkristallisiert, Schmp. ca. 220° (Zers.). Schwer löslich in allen org. Lösungsmitteln und lichtempfindlich.

$C_{52}H_{36}O_8$  (788.5) Ber. C 79.3 H 4.6 Gef. C 79.1 H 4.8

*9.10-Dihydroxy-9.10-bis-{2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl}-9.10-dihydro-anthracen*: Durch Hydrierung von V in Essigester. Farblose Nadelchen aus verd. Pyridin, Schmp. 289—290° (Zers.); schwer löslich in Essigester, Alkohol und Benzol.

$C_{44}H_{36}O_4$  (628.7) Ber. C 84.1 H 5.8 Gef. C 84.0 H 5.7

*9.10-Bis-[2-fluorenyliden-äthenyliden]-9.10-dihydro-anthracen (XVI)* erhält man durch Reduktion von V in einem Äther/Essigester-Gemisch mit Stephen-Reagenz oder 50-proz. Salzsäure und  $SnCl_2$ . XVI ist in feiner Verteilung blau, in kompakter Form dunkelgrün. Die Verbindung konnte jedoch noch nicht rein isoliert werden, da sie sich beim Reinigen sehr leicht zersetzt.

*9-Hydroxy-10-oxo-9-{2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-äthynyl}-9.10-dihydro-anthracen (VI)*: Der bei der Darstellung von V anfallende, in Essigester unlösliche Rückstand wird aus verd. Pyridin umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 240° (Zers.). VI ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester. Ausb. 5.5 g.

$C_{29}H_{18}O_3$  (414.4) Ber. C 84.0 H 4.4 Gef. C 83.7 H 4.4

*Diacylderivat von VI*: Durch Umsetzung von VI mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid bei 20°. Bräunliche Blättchen aus Toluol/Ligroin, Schmp. 190° (Zers.).

$C_{33}H_{22}O_5$  (495.5) Ber. C 79.5 H 4.5 Gef. C 79.9 H 4.6

*10-Oxo-9-[2-fluorenyliden-äthenyliden]-9.10-dihydro-anthracen (XII)*: Analog XI durch Reduktion von 2 g VI in Dioxan. Aus Dioxan bläuviolette, weiche Nadeln mit grünem, metallischem Oberflächenglanz, Schmp. 278° (Zers.). Ausb. 1.4 g (76 % d. Th.).

$C_{29}H_{16}O$  (380.3) Ber. C 91.5 H 4.2 Gef. C 91.0 H 4.2

9-Hydroxy-10-oxo-9-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-9.10-dihydro-phenanthren (VII), Methode b: Ansatz 2 g Lithium, 21 g Äthinylbenzhydrol und 10.5 g Phenanthrenchinon (letzteres wird fest zugegeben). Das Reaktionsgemisch wird in 500 ccm Toluol 12 Stdn. bei Raumtemp., dann 8 Stdn. bei 80° gerührt. Die Toluollösung wird bis zum Beginn einer krist. Abscheidung i. Vak. eingeengt. Farblose Nadelchen aus Benzol oder verd. Methanol, Schmp. 170°. VII ist schwer löslich in Äther, löslich in Essigester, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 3.5 g (11 % d. Th.).

$C_{29}H_{20}O_3$  (416.5) Ber. C 83.6 H 4.8 Gef. C 83.8 H 5.0

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Gelbrote Prismen, Schmp. 210–211°.

$C_{35}H_{24}N_4O_6$  (596.6) Ber. N 9.4 Gef. N 9.4

9-Hydroxy-10-oxo-9-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propyl]-9.10-dihydro-phenanthren: Durch Hydrierung von VII in Essigester/Alkohol. Gelbe Kristalle (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 94–96° (Zers.).

$C_{29}H_{24}O_3$  (420.5) Ber. C 82.8 H 5.8 Gef. C 82.3 H 6.1

13.14-Dihydroxy-13.14-bis-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-13.14-dihydro-pentacen (VIII), Methode b: Ansatz 2 g Lithium, 21 g Äthinylbenzhydrol und 15.5 g Pentacenchinon (letzteres wird fest zugegeben). Die Reaktionsmischung wird in 500 ccm absol. Xylol 16 Stdn. i. Vak. gekocht. Die Xylollösung enthält das Tetraol VIII. Der feste Rückstand besteht aus Pentacenchinon und der Verb. IX (siehe dort). Farblose Nadelchen aus Benzol, Schmp. 125°. VIII ist löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform. Ausb. 3 g (8.5 % d. Th.).

$C_{52}H_{36}O_4$  (724.5) Ber. C 86.1 H 5.0 Gef. C 85.8 H 5.2

13.14-Bis-[3.3-diphenyl-propadienyliden]-13.14-dihydro-pentacen (XIII): Analog XI aus 1.5 g VIII in Essigester. Aus Xylol oder Pyridin blauviolette Nadelbüschel mit dunkelgrünem, metallischem Oberflächenglanz, Schmp. >370° (ab 250° langsam Zers.). Ausb. 0.8 g (61 % d. Th.).

$C_{52}H_{32}$  (656.8) Ber. C 95.1 H 4.9 Gef. C 94.7 H 5.3

13-Hydroxy-14-oxo-13-[3-hydroxy-3.3-diphenyl-propin-(1)-yl]-13.14-dihydro-pentacen (IX): Der bei der Darstellung von VIII anfallende feste Rückstand wird mit kaltem Pyridin geschüttelt (Abtrennung von Pentacenchinon), die Pyridinlösung sodann mit Wasser verdünnt. Gelbe Nadelchen aus Xylol oder Dioxan, Schmp. 229–230° (Zers.). IX ist schwer löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol. Ausb. 2.5 g.

$C_{37}H_{24}O_3$  (516.6) Ber. C 86.0 H 4.7 Gef. C 86.2 H 4.8

14-Oxo-13-[3.3-diphenyl-propadienyliden]-9.10-dihydro-pentacen (XIV): Analog XI aus 1.5 g IX. Dunkelrote Nadelchen mit metallischem Oberflächenglanz aus Dioxan oder Chloroform, Schmp. 234° (Zers.). Ausb. 0.7 g (50 % d. Th.).

$C_{37}H_{22}O$  (482.5) Ber. C 91.9 H 4.6 Gef. C 91.5 H 4.7

13-Hydroxy-14-oxo-13-[2-(9-hydroxy-fluorenyl-(9))-äthinyl]-13.14-dihydro-pentacen (X), Methode b: Ansatz 2 g Lithium, 20.5 g Äthinylfluorenol und 15.5 g Pentacenchinon (letzteres wird fest zugegeben). Die Reaktionsmischung wird in 700 ccm absol. Xylol ca. 48 Stdn. i. Vak. gekocht, die Xylollösung auf 100 ccm eingeengt und der Rückstand mit Dioxan/Benzol im Verh. 1:1 extrahiert. Gelbe, monokline Kristalle aus wenig Dioxan, Schmp. 261° (Zers.). X ist schwer löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Benzol. Ausb. 3 g (8.5 % d. Th.).

$C_{37}H_{22}O_3$  (514.6) Ber. C 86.3 H 4.3 Gef. C 85.9 H 4.2

*14-Oxo-13-[2-fluorenyliden-äthnyliden]-13,14-dihydro-pentacen (XV)*: Analog XI aus 1.2 g X in Dioxan. Blauviolette Nadelchen mit tiefgrünem, metallischem Oberflächenglanz aus Pyridin. Schmp. 296° (Zers.). Ausb. 0.4g (37 % d. Th.).

$C_{37}H_{20}O$  (480.5) Ber. C 92.4 H 4.2 Gef. C 92.0 H 4.4

*14-Hydroxy-13 {2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)-äthyl]-pentacen*: Durch Hydrierung von X in Dioxan. Farblose Prismen aus Benzol, Schmp. 240°.

$C_{37}H_{26}O_2$  (502.6) Ber. C 88.6 H 5.2 Gef. C 88.7 H 5.4

*2,4-Dibutyl-phenol (XXIV)*: Die Lösung von 5 g *1,4-Dihydroxy-1,4-bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-cyclohexadien-(2,5)* (XXII)<sup>10)</sup> in 100 ccm warmem Methanol wird mit ca. 100 ccm 50-proz. Essigsäure 30 Min. bei 50° gehalten. Dann verdünnt man mit 300 ccm Wasser und schüttelt mit Äther aus. Das so erhaltene *2,4-Bis-[buten-(3)-in-(1)-yl]-phenol* (XXIII) ist eine leicht zersetzliche, viskose Flüssigkeit. Durch Hydrierung mit Raney-Nickel in Alkohol wandelt sich XXIII in das stabile *2,4-Dibutyl-phenol* (XXIV) um. Sdp.<sub>15</sub> 156–158°; Ausb. 40–50 % d. Th.

$C_{14}H_{22}O$  (206.3) Ber. C 81.4 H 10.6 Gef. C 81.2 H 10.7

*1,4-Bis-[penten-(4)-in-(1)-yl]-cyclohexandiol-(1,4)* (XXV): In äther. Lösung werden 1.0 Mol *Allylacetylen* in die Grignard-Verbindung übergeführt und mit 0.5 Mol *Cyclohexandion-(1,4)* 3–4 Stdn. bei 60° gerührt. Farblose Prismen aus Toluol, Schmp. 111°. Ausb. 27 % d. Th.

$C_{16}H_{20}O_2$  (244.2) Ber. C 78.8 H 8.2 Gef. C 79.1 H 8.4

*1,4-Bis-[3-hydroxy-3,3-diphenyl-propin-(1)-yl]-benzol (XXVI)*: Aus 0.8 g Lithium wird in üblicher Weise (Eisen(III)-nitrat als Katalysator) Lithiumamid dargestellt. Nach der Zugabe von 5 g *p-Diäthynyl-benzol*<sup>11)</sup> in 100 ccm absol. Äther wird 2½ Stdn. bei –40° gerührt. Dann werden 14.5 g *Benzophenon* in 100 ccm absol. Äther tropfenweise in die Reaktionslösung gegeben. Nach 12stdg. Rühren bei –40° wird mit 10 g  $NH_4Cl$  (fest) neutralisiert. Nach Verdunsten des Ammoniaks nimmt man den Rückstand mit 300 ccm Äther und etwas Wasser auf. Die Ätherlösung wird abdestilliert und der krist. Rückstand mit ca. 100 ccm Alkohol erwärmt und dann in der Kälte abfiltriert (Abtrennung von Ausgangsmaterial und Nebenprodukten). Der in Alkohol unlösliche Anteil wird aus wenig Aceton umkrist. Farblose Blättchen, Schmp. 226°. Ausb. 11.0 g (56 % d. Th.). XXVI ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Äther. Schwer löslich in Chloroform und Alkohol.

$C_{36}H_{26}O_2$  (490.6) Ber. C 88.1 H 5.3 Gef. C 87.9 H 5.6

Auf anderem Wege wurde diese Verbindung bereits von M. Ch. DUFRAISSE und Mitarbb.<sup>12)</sup> mit einem Schmp. von 220° dargestellt.

*1,4-Bis-[3,3-diphenyl-propadienylyliden]-1,4-dihydro-benzol (XXVII)*: Durch Reduktion von XXVI in Dioxan mit konz.  $HCl/SnCl_2$  oder Stephen-Reagenz, indem man die Dioxanlösung mit festem  $CO_2$  sättigt. Die sofort auftretende dunkelrote Farbe bleibt unter  $CO_2$ -Atmosphäre bestehen, während die sich abscheidenden dunkelroten, derben Kristalle bei der Abtrennung sogleich zersetzt werden. Zur Aufnahme des Spektrums von XXVII wird die so hergestellte Lösung gegen eine mit festem  $CO_2$  gesättigte Vergleichslösung aus Dioxan und konz.  $HCl/SnCl_2$  bzw. Stephen-Reagenz vermessen. Die Absorptionsmaxima zeigt Tab. 8.

<sup>11)</sup> Vgl. IX. Mitteil.: W. RIED, H. J. SCHMIDT und A. URSCHEL, Chem. Ber. 91, 2472 [1958].

<sup>12)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 245, 2061 [1957].