

WALTER RIED, WOLFGANG SCHLEGELMILCH¹⁾ und STEFFEN PIESCH²⁾

Äthinierungsreaktionen, XX³⁾

Über Alkindiole und Kumulene

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

(Eingegangen am 3. November 1962)

Bei der Umsetzung von Alkinolen mit Ketonen in flüssigem Ammoniak oder Dioxan werden Alkindiole, bei der oxydativen Kupplung von Alkinolen mit Kupfer(I)-chlorid und Sauerstoff werden Butadiin- bzw. Hexadiindiole erhalten, deren monovalente Reduktion zu Kumulenen führt.

Die bei der Umsetzung von Acetylen mit Ketonen (z. B. Benzophenon, Fluorenon, 2.3;6.7-Dibenzsuberon, 2.3;6.7-Dibenzsuberenon⁴⁾) erhaltenen Alkinole⁵⁾ setzten wir mit Carbonylverbindungen in flüssigem Ammoniak oder Dioxan bzw. Toluol bei Siedetemperatur um und erhielten dabei Alkindiole. E. BERGMANN und Mitarbb.⁶⁾ stellten aus Fluorenon und der Di-Grignard-Verbindung des Acetylen⁷⁾ Bis-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-acetylen, ein symmetrisches Alkin-diol, her, während bei der oben erwähnten Umsetzung von Alkinolen mit Carbonylverbindungen auch un-symmetrische Alkindiole gebildet werden können. Die als Ausgangssubstanzen verwandten Äthinylverbindungen sind in Tab. 1 und die Alkin-diole in Tab. 2 aufgeführt.

Die Butadiin- bzw. Hexadiin-diole wurden durch oxydative Kupplung⁸⁾ (Methode a) oder durch Umsetzung von Di-natrium-diacetylen⁹⁾ in flüssigem Ammoniak bei -35° (Methode b) hergestellt. R. KUHN und K. WALLENFELS¹⁰⁾ erhielten z. B. Bis-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-butadiin über die Di-Grignard-Verbindung des Diacetylen.

Wie JONES und Mitarbb.¹¹⁾ stellten auch wir bei der oxydativen Kupplung eine starke pH-Abhängigkeit der durchzuführenden Reaktion fest. Als Lösungsmittel der Äthinylverbindungen diente Methanol oder Dioxan. Der pH-Wert des Reaktionsmediums wurde variiert durch Verwendung von wahlweise Pyridin oder 30-proz.

1) W. SCHLEGELMILCH, Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt/M. 1962.

2) St. PIESCH, Teil der Diplomarb., Univ. Frankfurt/M. 1962.

3) XIX. Mittel.: W. RIED und W. FASTABEND, Chem. Ber. **95**, 1562 [1962].

4) O. TREIBS und H. J. KLEINHAMMER, Chem. Ber. **84**, 678 [1951].

5) K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL und L. T. EVY, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2882 [1938].

6) E. BERGMANN, H. HOFFMANN und D. WINTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 46 [1933].

7) F. STRAUS, L. KOLLEK und H. HAUPTMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1886 [1930].

8) K. BOWDEN, J. HEILBRON, E. R. H. JONES und K. H. SARGENT, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1579; F. BOHLMANN, Angew. Chem. **65**, 385 [1953]; W. REPPE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 51 [1955]; A. L. KLEBANSKI, J. V. GRACHEV und O. M. KUSNETZOVA, J. Gen. Chem. (USSR) **27**, 2977 [1957]; C. A. **52**, 8034e [1958]; I. S. ZAL'KIND und B. M. FUNDYLER, ebenda **9**, 1725 [1939]; C. A. **34**, 3719^s [1940].

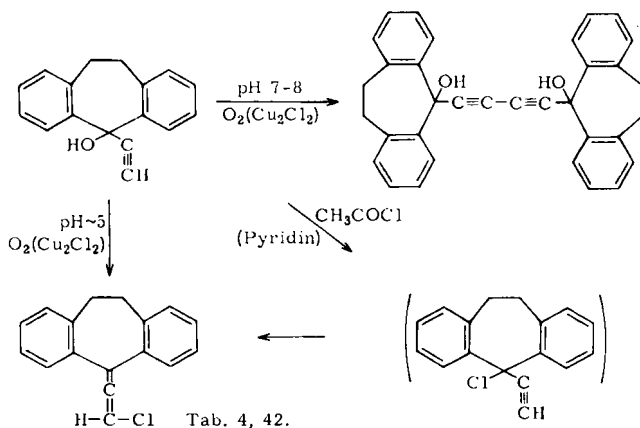
9) J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1951**, 44.

10) W. RIED und E. H. KÖTTER, Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt/M. 1962; R. KUHN und K. WALLENFELS, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 783 [1938].

11) J. B. ARMITAGE, C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1998.

Ammoniumchloridlösung, die mit Ammoniak schwach alkalisch oder mit Salzsäure schwach sauer gestellt wurde.

Wird die oxydative Kupplung von 1-Äthynyl-2.3;6.7-dibenzuberol-(1) bei einem pH-Wert von etwa 5 durchgeführt, so erhält man ein Produkt, welches identisch ist mit dem aus 1-Äthynyl-2.3;6.7-dibenzuberol-(1) und Acetylchlorid in Pyridin erhaltenen 1-[Dibenzo-10.11-dihydro-cycloheptyliden]-2-chlor-äthylen. Seine Entstehung läßt sich nach Art einer Meyer-Schuster-Umlagerung erklären¹²⁾.



Bei einem pH-Wert von 7–8 wird das gewünschte Kupplungsprodukt erhalten. Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Butadiin- und Hexadiin-diole können durch monovalente Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Dioxan¹³⁾ oder mit Chrom(II)-chlorid in absol. Äther¹⁴⁾ in Kumulene übergeführt werden. Sie sind tiefdunkel, meistens rot, und in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die von uns hergestellten Kumulene sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Das bei der Reduktion von unreinem Bis-[5-hydroxy-10.11-dihydro-dibenzo-cyclohepten]-octatetraen erhaltene tiefblaue Kumulen konnte nicht in Substanz isoliert werden. Nach kurzer Zeit hatte sich die benzolische Lösung wieder entfärbt. Offenbar polymerisierte die Kumulenkette. Entsprechende Beobachtungen machten R. KUHN und H. ZAHN¹⁵⁾ bei ähnlich gebauten höhergliedrigen Kumulenen.

Für die Förderung der Arbeit haben wir dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, für die Überlassung von Chemikalien den FARBWERKEN HOECHST, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK und den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS herzlich zu danken. Der eine von uns dankt den FARBWERKEN HOECHST für ein gewährtes Stipendium.

¹²⁾ K. H. MEYER und K. SCHUSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 819 [1922].

¹³⁾ R. KUHN und H. KRAUCH, Chem. Ber. **88**, 309 [1955].

¹⁴⁾ R. KUHN und K. WALLENFELS, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1510 [1938].

¹⁵⁾ R. KUHN und H. ZAHN, Chem. Ber. **84**, 566 [1951].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Arbeitsvorschriften

1. *Darstellung der Alkinole*: Zu einer Lösung von 0.1 Mol *Natriumacetylid* in 250 ccm flüss. Ammoniak gibt man 0.1 Mol *Keton*, in absol. Äther oder absol. Toluol gelöst. Nach einer Reaktionszeit von 6–10 Stdn. bei -35° bis -40° wird mit 0.15 Mol Ammoniumchlorid neutralisiert und das Ammoniak verdampft. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Es wird aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

2. *Darstellung der Alkindiole in flüss. Ammoniak*: Unter Rühren wird aus 0.1 g-Atom Natrium in flüss. Ammoniak bei -40° unter der katalytischen Wirkung von etwa 200 mg kristallwasserhaltigem Eisen(III)-nitrat das Natriumamid hergestellt. Nachdem die Blaufärbung verschwunden ist, läßt man 0.05 Mol eines *Alkinols*, in Äther gelöst, zutropfen, rührt etwa 2 Stdn. und gibt dann bei -40° 0.05 Mol eines *Ketons*, in absol. Äther gelöst, dazu. Die erhaltene Suspension wird 20 Stdn. bei -35 bis -40° gerührt. Dann wird mit 0.15 Mol festem Ammoniumchlorid neutralisiert und das Ammoniak verdampft. Der Ätherextrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Es wird aus einem geeigneten Lösungsmittel (meistens Dioxan/Petroläther) umkristallisiert.

3. *Darstellung der Alkindiole in Dioxan oder Toluol*: Aus 0.02 Mol des Alkinols wird in flüss. Ammoniak das Natriumsalz hergestellt, das Ammoniak verdampft und 0.02 Mol des Ketons, in Dioxan oder Toluol gelöst, zugegeben. Es wird 35 Stdn. bis 3 Tage bei Siedetemperatur des Lösungsmittels gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 10 ccm Wasser tropfenweise unter starkem Rühren neutralisiert. Bei Verwendung von Dioxan gibt man dann so lange Wasser dazu, bis alle organ. Substanz ausgefallen ist. Im Vak. wird die abgetrennte und mit Natriumsulfat getrocknete Toluolschicht eingeengt, das Reaktionsprodukt mit Petroläther gefällt und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

4. *Oxydative Kupplung der Alkinole mit Sauerstoff und Kupfer(I)-chlorid als Katalysator*: Zu einer Lösung von 0.02 Mol *Alkinol* in Methanol oder Dioxan (etwa 100 ccm) gibt man bei Raumtemperatur 10 g Cu_2Cl_2 . Unter Rühren läßt man 100–150 ccm Pyridin oder 100 ccm 30-proz. Ammoniumchloridlösung mit 3–5 ccm konz. Ammoniak oder 100 ccm 30-proz. Ammoniumchloridlösung mit 1–2 ccm konz. HCl schnell zulaufen. Nun leitet man 2–3 Stdn. Sauerstoff durch die gerührte Reaktionslösung. Nun wird die Lösung mit Methylchlorid oder Äther extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase fällt das Reaktionsprodukt kristallin aus. Umkristallisiert wird aus einem geeigneten Lösungsmittel.

5. *Monoanlagerung von Diacetylen an Ketone*⁶⁾: 0.3 g-Atom Natrium werden in 300 ccm flüss. Ammoniak zu Natriumamid gelöst, dann werden 0.1 Mol *Dichlorbutin*, in wenig Äther gelöst, dazugegeben. Man rührt 1 Stde. bei -35° und kühlt dann bis auf -70° . Nun wird 0.01 bis 0.02 Mol des *Ketons*, in 50 bis 60 ccm Äther oder Toluol tropfenweise innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. zugegeben. Man läßt noch 10 Min. bei dieser Temperatur rühren und neutralisiert dann mit 2 Moll. Ammoniumchlorid. Nach Verdampfen des Ammoniaks unter Feuchtigkeitsausschluß wird mit Äther aufgenommen und das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur so weit als möglich abgezogen. Mitgebildetes Diprodukt fällt zuerst aus. Ist sehr viel Polymerisat entstanden, so kann dies durch kurzes Kochen mit Aktivkohle in Äther entfernt werden. Zur Umkristallisation eignet sich besonders säurefreies Methanol.

6. *Darstellung der Alkindiole mit Diacetylen*: Wie Vorschrift 5. Nur kann hier mit äquivalenten Mengen *Dichlorbutin* und *Keton* gearbeitet werden (4 g-Atom Natrium auf 1 Mol

¹⁶⁾ J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 1993.

Tab. I. Äthynylverbindungen

Verb.	Bezeichnung	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
1.	4,4'-Dimethyl-äthynyl- benzhydrol	farblose Prismen (aus Petroläther)	87—88	86	C ₁₇ H ₁₆ O (236.3)	C 86.40 86.35 H 6.83 6.94
2.	4-Chlorphenyl-äthynyl- benzhydrol	feine Nadeln (aus Benzol)	94—96	70	C ₁₅ H ₁₁ ClO (242.7)	C 74.22 73.84 H 4.57 4.32
3.	1-Äthynyl-2,3;6,7-dibenz- suberol-(1)	farblose Kristalle (aus Methanol/Wasser)	72—74	85	C ₁₇ H ₁₄ O (234.3)	C 87.15 87.05 H 6.02 5.79
4.	1-Äthynyl-2,3;6,7-dibenz- suberol-(1)	farblose Kristalle (aus Methanol)	115—116	75	C ₁₇ H ₁₂ O (232.3)	C 87.90 88.00 H 5.21 5.31
5.	1-Butadiänyl-2,3;6,7- dibenzsuberol-(1)	farblose Kristalle lichtempfindlich	~105—115	roh: 70	C ₁₉ H ₁₄ O (258.3)	C 88.34 H 5.46
6.	1-Butadiänyl-2,3;6,7- dibenzsuberol-(1)	farblose Kristalle (aus Benzol/Petroläther)	125—126 (Zers.)	roh: 70	C ₁₉ H ₁₂ O (256.3)	C 89.04 87.75 H 4.72 4.71

Tab. 2. Alkindiole. Erhalten bei der Umsetzung von Alkinolen mit Carbonylverbindungen

Verb.	Bezeichnung	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
7.	1.2-Bis-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-acetylen	farblose Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff)	238	78	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ (386.4)	C 87.02 86.76 H 4.69 4.82
8.	1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-(2)-diol-(1.4)	farblose Rhomben (aus Benzol/Petroläther)	194 -- 195	81	C ₂₈ H ₂₂ O ₂ (390.5)	C 86.12 86.02 H 5.68 5.74
9.	1-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-3-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-propin-(2)-ol-(1)	feine Stäbchen (aus Benzol/Petroläther)	135 -- 136	75	C ₂₈ H ₁₉ ClO ₂ (422.9)	C 79.52 79.72 H 4.53 4.60
10.	1.1-Bis-[4-chlor-phenyl]-3-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-propin-(2)-ol-(1)	farblose Nadeln (aus Benzol/Petroläther)	148 -- 149	76	C ₂₈ H ₁₈ Cl ₂ O ₂ (457.3)	C 73.50 73.50 H 3.96 4.12
11.	1.1-Diphenyl-3-[1-hydroxy-2.3;6.7-dibenzsuberyl-(1)]-propin-(2)-ol-(1)	farblose Blättchen (aus Dioxan) mit einem Kristall-Dioxan	137 -- 139	67	C ₃₀ H ₂₄ O ₂ · Dioxan (504.6)	C 80.91 81.22 H 6.40 6.30
12.	1.2-Bis-[1-hydroxy-2.3;6.7-dibenzsuberyl-(1)]-acetylen	farblose Nadeln (aus Dioxan/Petroläther)	unscharf	70	C ₃₂ H ₂₆ O ₂ · Dioxan (530.6)	C 81.48 81.60 H 6.46 6.42 O 12.06 12.20
13.	1-[1-Hydroxy-2.3;6.7-dibenzsuberyl-(1)]-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-acetylen	perlmutterartige Kristalle (aus Dioxan)	237 -- 242	80	C ₃₀ H ₂₂ O ₂ · 2 Dioxan (590.7)	C 77.26 77.30 H 6.48 6.24
14.	1-[1-Hydroxy-2.3;6.7-dibenzsuberyl-(1)]-2-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-acetylen	perlmutterartige Kristalle (aus Dioxan)	227 -- 229	75	C ₃₀ H ₂₀ O ₂ · 1/2 Dioxan (456.5)	C 84.19 84.42 H 5.30 4.63

Tab. 3. Butadiin- bzw. Hexadiiin-diole

Verb.	Bezeichnung	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
15.	1.4-Bis-[1-hydroxy-cyclopentyl]-butadiin	farblose Nadeln (aus Petroläther)	136	82	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218.3)	C 77.48 77.30 H 8.31 8.60
16.	1.4-Bis-[1-hydroxy-cycloheptyl]-butadiin	farblose Nadeln (aus Benzol/Petroläther)	166--167	80	C ₁₈ H ₂₆ O ₂ (274.4)	C 78.78 78.34 H 9.18 9.30
17.	1.4-Bis-[1-hydroxy-cyclooctyl]-butadiin	farblose, verfilzte Nadeln (aus Benzol/Petroläther)	167--168	72	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (302.4)	C 79.42 79.50 H 9.99 10.03
18.	1.4-Bis-[1-hydroxy-2.5-dimethyl-cyclohexyl]-butadiin	farblose Prismen (aus Benzol/Petroläther)	150--151	64	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (302.4)	C 79.42 79.64 H 9.99 9.72
19.	1.4-Bis-[1-hydroxy-3.5-dimethyl-cyclohexyl]-butadiin	farblose Prismen (aus Benzol/Petroläther)	165--167	84	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (302.4)	C 79.42 79.22 H 9.99 9.92
20.	1.4-Bis-[1-hydroxy-3.4-dimethyl-cyclohexyl]-butadiin	farblose Blättchen (aus Benzol/Petroläther)	184--186	80	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (302.4)	C 79.42 79.40 H 9.99 9.84
21.	1.4-Bis-[1-hydroxy-2-methyl-cyclohexyl]-butadiin	farblose Prismen (aus Benzol/Petroläther)	146--148	62	C ₁₈ H ₂₆ O ₂ (274.4)	C 78.78 78.75 H 9.55 9.62
22.	1.4-Bis-[1-hydroxy-2.3:6.7-dibenzubereryl-(1)]-butadiin	Methode a, Methode b farblose Kristalle (aus Benzol/Petroläther)	232--235	85	C ₃₄ H ₃₆ O ₂ (466.6)	C 87.52 87.39 H 5.62 5.80
23.	1.4-Bis-[1-hydroxy-2.3:6.7-dibenzubereryl-(1)]-butadiin	Methode a: pH 7-8 Methode a, Methode b farblose Kristalle (aus Benzol/Petroläther)	249 (Zers.)	73	C ₃₄ H ₂₂ O ₂ (462.5)	C 88.29 88.18 H 4.79 4.90
24.	1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)	farblose Nadeln (aus Benzol/Petroläther)	150--151	84	C ₃₀ H ₂₂ O ₂ (414.5)	C 86.91 86.62 H 5.36 5.51
25.	1.1.6.6-Tetraäthyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)	farblose Nadeln (aus Benzol/Petroläther)	205--206	72	C ₃₄ H ₃₀ O ₂ (470.6)	C 86.77 86.44 H 6.42 6.82
26.	1.6-Diphenyl-1.6-bis-[4-chlorophenyl]-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)	farblose Blättchen (aus Benzol/Petroläther)	161--162	65	C ₃₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₂ (483.4)	C 74.70 74.25 H 4.34 4.12
27.	1.6-Diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)	farblose Nadeln (aus Benzol/Petroläther)	106--107	80	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ (262.3)	C 82.34 82.40 H 5.37 5.70
28.	1.1.6.6-Tetraäthyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)	farblose Prismen (Petroläther)	119--120	78	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ (222.3)	C 75.63 75.72 H 9.97 10.10

Tab. 4. Kumulene

Verb.	Bezeichnung	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
29.	1.4-Bis-fluorenylidene-tetraatrien	grüne, glänzende Blättchen (aus Chloroform)	440 (Zers.)	60	C ₃₀ H ₁₆ (376.4)	C 95.50 95.50 H 4.50 4.60
30.	1.1.6.6-Tetraphenyl-hexapentaen	tiefrote Blättchen (aus Chloroform/Eisessig)	298	80	C ₃₀ H ₂₀ (380.5)	C 94.70 94.60 H 5.30 5.20
31.	1.1.6.6-Tetraatolyl-hexapentaen	rote Nadeln (aus Chloroform/Eisessig)	318—320	60	C ₃₄ H ₂₈ (436.6)	C 93.52 93.10 H 6.48 6.30
32.	1.6-Diphenyl-1.6-bis-[4-chlorphenyl]-hexapentaen	blutrote Stäbchen (aus Chloroform/Eisessig)	222—223	66	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ (449.4)	C 80.04 80.40 H 4.03 4.20
33.	1-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-3-fluorenylidene-allen	rote, verfilzte Nadeln (aus Chloroform/Eisessig)	225—226	79	C ₂₈ H ₁₇ Cl (388.9)	C 86.50 86.50 H 4.40 4.50
34.	1.1-Bis-[4-chlor-phenyl]-3-fluorenylidene-allen	rote Nadeln (aus Chloroform/Eisessig)	259—260	79	C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ (423.3)	C 79.43 79.52 H 3.80 3.80
35.	1.1-Diphenyl-3-[2.3;6.7-dibenzsuberylidene]-allen	gelbe Nadeln (aus Chloroform/Petroläther)	162—164	50	C ₃₀ H ₂₀ (382.5)	C 94.23 93.85 H 5.77 5.58
36.	1.2-Bis-[2.3;6.7-dibenzsuberylidene]-äthylene	gelbe Blättchen (aus Chloroform oder Dimethylformamid)	235—237	50	C ₃₂ H ₂₄ (408.5)	C 94.08 92.30 H 5.92 5.93
37.	1-[2.3;6.7-dibenzsuberylidene]-2-fluorenylidene-äthylene	rote, lange Nadeln (aus Dimethylformamid)	300—301	70	C ₃₀ H ₂₀ (380.5)	C 94.70 95.49 H 5.30 4.61
38.	1-[2.3;6.7-dibenzsuberylidene]-2-fluorenylidene-äthylene	rote, lange Nadeln (aus Dimethylformamid)	302—305	70	C ₃₀ H ₁₈ (378.5)	C 95.21 95.29 H 4.79 4.80
39.	1.4-Bis-[2.3;6.7-dibenzsuberylidene]-tetraatrien	dunkelrote Kristalle (aus Chloroform)	über 300	65	C ₃₄ H ₂₄ (432.5)	C 94.41 91.29 H 5.59 5.79
40.	1.4-Bis-[2.3;6.7-dibenzsuberylidene]-tetraatrien	rote Kristalle (aus Chloroform)	über 300	30	C ₃₄ H ₂₂ (430.5)	C 94.85 93.09 H 5.15 5.17
41.	1.8-Bis-[2.3;6.7-dibenzsuberylidene]-octapentaen	tiefblaue Lösung, kurze Zeit in Benzol beständig			C ₃₈ H ₂₄ (480.6)	
42.	1-[Dibenzo-(0.11-dihydro-cycloheptylidene)-2-chlor-äthylene]	Methode a: pH 5 Pyridin/CH ₃ COCl weiße Prismen (aus absol. Äther)	222 (Zers.)	85	C ₁₇ H ₁₃ Cl (252.7)	C 80.79 80.54 H 5.19 5.47 Cl 14.02 13.78

Dichlorbutin zur Bildung des Dinatriumsalzes). Reaktionstemperatur -35° bis -40° , Reaktionszeit 1 bis 2 Stdn. Nach dem Neutralisieren wird wie unter 1. aufgearbeitet.

7. *Monovalente Reduktion der Diole zu Kumulenen mit Zinn(II)-chlorid:* Zu einer Lösung von 1 g *Zinn(II)-chlorid* in 10 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Eisessig gibt man unter Rühren die Lösung von 0.5 g *Diol* in 10 ccm Dioxan. Es fällt eine gelbe oder rote Verbindung aus, die häufig aus Dimethylformamid oder Chloroform/Eisessig umkristallisiert werden kann.

8. *Monovalente Reduktion der Diole zu Kumulenen mit Chrom(II)-chlorid:* 10 g *Chrom(II)-acetat* werden in 50 ccm mit Salzsäure gesättigtem Äther gelöst; dazu läßt man 0.05 Mol des *Diols*, in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther gelöst, unter Stickstoff eintropfen. Nach $1\frac{1}{2}$ stdg. Rühren wird noch $\frac{1}{2}$ Sde. Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird mit 25 ccm Wasser hydrolysiert, abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel.