

Analyse ihrer Methylester. Andererseits wurde eine Probe dieser Festprodukte in Wasser gelöst und mit Lauge titriert. Durch Differenzbildung ergab sich der Anteil der nicht umgesetzten Salpetersäure.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure im heterogenen, flüssigen System bei erhöhtem Druck studiert. Die Anwendung eines Druckes von ca. 10 atü ist einerseits nötig, um die Reaktionskomponenten flüssig zu halten; andererseits ergibt sie bis zu einem gewissen Grad eine Reaktionsbeschleunigung. Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur sowie Salpetersäurekonzentration und molares Verhältnis von Salpetersäure zu Cyclohexan stehen in Wechselwirkung zueinander. Während mit zunehmender Reaktionsdauer Nitrocyclohexan abgebaut wird, begünstigt eine Temperaturerhöhung die Bildung dieser Verbindung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist u. a. direkt proportional zur Salpetersäurekonzentration und indirekt proportional zum Volumen der wässrigen Phase.

Technisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 283. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

4. Mitteilung

### Über Dienaddukte des Hexaäthylidencyclohexans

von H. Hopff und G. Kormany

Herrn Professor Dr. TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(31. VIII. 63)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über die Bildung eines neuen Kohlenwasserstoffes  $C_{18}H_{24}$  berichtet, dem nach seinen Reaktionen und dem Kernresonanzspektrum die Struktur eines Hexaäthylidencyclohexans (Hexamethylradialen<sup>2)</sup>) zukommt. Diese Struktur zeigt drei konjugierte Doppelbindungssysteme, so dass sie mit Philodienen Additionsprodukte geben müsste. Unsere diesbezüglichen Versuche ergaben seinerzeit aber neben unverändertem Ausgangsmaterial nur undefinierbare Harze. Vermutlich ist dies auf die drastischen Versuchsbedingungen (20stündiges Kochen in Xylol) zurückzuführen.

Führt man die Umsetzung von Hexaäthylidencyclohexan mit Philodienen in niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Äther, Tetrahydrofuran oder Benzol durch, so erhält man mit ausgezeichneter Ausbeute die entsprechenden Dienaddukte. Wir haben die Addition von Maleinsäureanhydrid, Tetracyanäthylen, *p*-Benzochinon, 1,4-Naphtochinon und Acetylendicarbonsäure näher untersucht. Auf die Reaktion des Hexaäthylidencyclohexans mit Tetracyanäthylen hat uns A. S. BAILEY<sup>3)</sup> freundlicherweise aufmerksam gemacht. Die Dienaddukte bilden sich sehr leicht; es genügt,

<sup>1)</sup> H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **44**, 380 (1961).

<sup>2)</sup> E. WELTIN, F. GERSON, J. N. MURELL & E. HEILBRONNER, *Helv.* **44**, 1400 (1961).

<sup>3)</sup> The DYSON PERRINS Laboratory, University of Oxford.

die Komponenten wenige Stunden mit dem Lösungsmittel unter Rückfluss zu erwärmen, wobei Temperaturen zwischen 25 und 80° genügen. Einige Philodiene wie Acrolein, Crotonaldehyd und Acrylsäure-äthylester geben beim Arbeiten unter Druck (120–170°) unter Verwendung von Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor höhere Ausbeuten.

Überraschenderweise reagieren in allen untersuchten Fällen nur 2 Mol des Philodiens mit 1 Mol des Hexaäthylidencyclohexans. Dies dürfte auf sterische Verhältnisse zurückzuführen sein, da dem Hexaäthylidencyclohexan keine ebene, sondern eine verdrehte Struktur zukommt<sup>2)</sup>. Es gelang nicht, Mono- oder Tri-Additionsprodukte herzustellen.

Für das Umsetzungsprodukt mit Maleinsäureanhydrid von der Formel  $C_{26}H_{28}O_6$  kommt eine der folgenden Formeln (Ia oder Ib) in Frage:

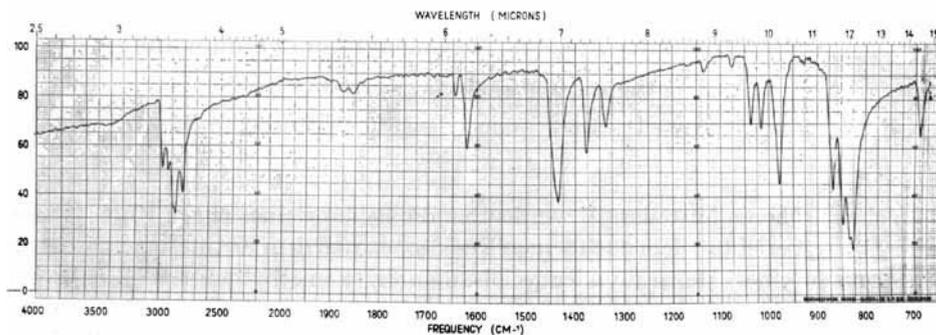
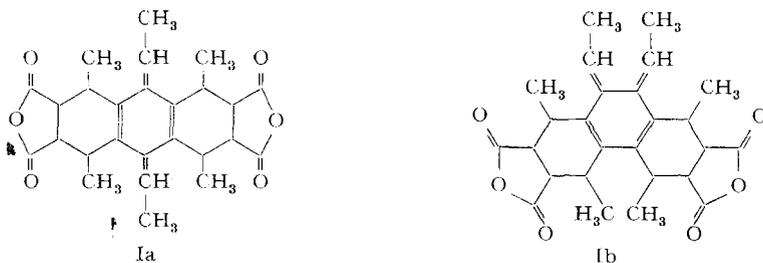


Fig. 1. Hexaäthylidencyclohexan, in KBr

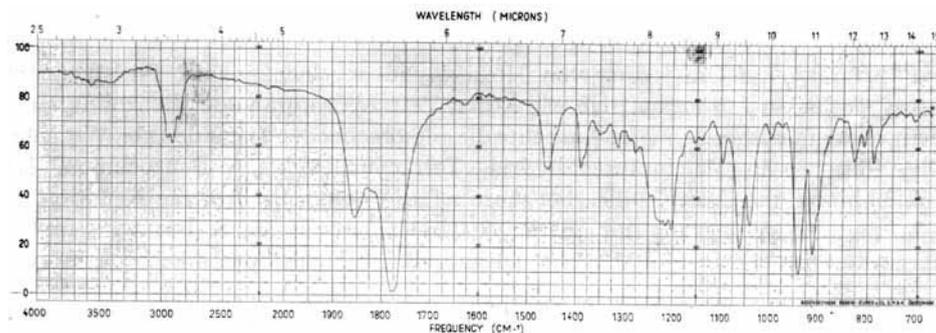


Fig. 2. Maleinsäureanhydrid-Addukt, in KBr

Die IR.-Spektren des Hexaäthylidencyclohexans (Fig. 1) und des Maleinsäureanhydrid-Adduktes (Fig. 2) sind deutlich verschieden. Das IR.-Absorptionsspektrum des Additionsproduktes mit 2 Molekeln Maleinsäureanhydrid zeigt eine schwache Bande bei  $1628\text{ cm}^{-1}$ , die auf ein konjugiertes Doppelbindungssystem hinweist. Die mittlere Bande bei  $830\text{ cm}^{-1}$  dürfte von einer  $=\text{CH}$ -Waggingschwingung herrühren. Ein Dublett mit stärkeren Banden bei  $1775$  und  $1855\text{ cm}^{-1}$  und weitere Banden zwischen  $1200$  und  $1313\text{ cm}^{-1}$  zeigen ein cyclisches 5-Ring-Anhydrid an.

Das neue Dianhydrid lässt sich durch Verseifung mit 5-proz. Natronlauge mit guter Ausbeute in die entsprechende Tetracarbonsäure überführen. Die Säure (IR.-Spektrum s. Fig. 3) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Titration mit Natronlauge stimmt mit der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8$  ( $M = 472,55$ ) überein. Mit Methanol (Bortrifluorid als Katalysator) liefert die Säure einen gut kristallisierenden Tetramethylester (IR.-Spektrum s. Fig. 4). Neben den für die Estergruppe typischen Banden bei  $1725$  und  $1190\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  finden sich eine weitere für das konjugierte Doppelbindungssystem typische Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , eine für die  $=\text{CH}$ -Gruppe typische bei  $823\text{ cm}^{-1}$  und eine auf die  $=\text{CH}-\text{CH}_3$ -Gruppe deutende starke Bande bei  $1435\text{ cm}^{-1}$ .

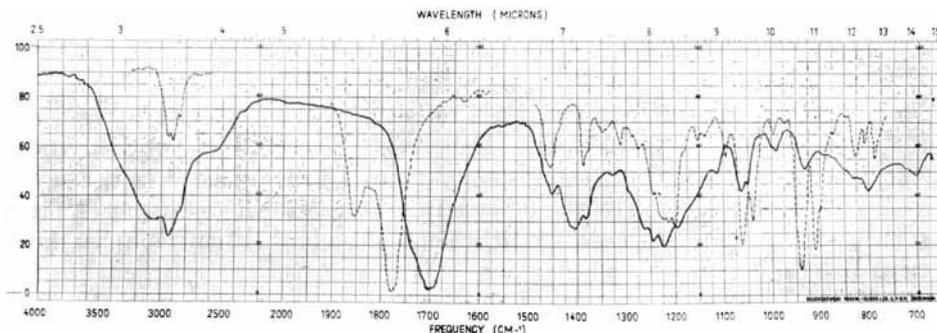


Fig. 3. *Tetracarbonsäure des Maleinsäureanhydrid-Diadduktes* (ausgezogene Linie) und *Maleinsäureanhydrid-Diaddukt* (gestrichelte Linie)

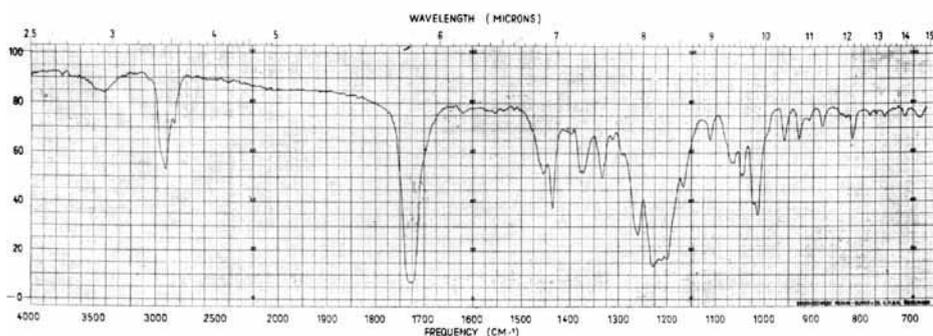


Fig. 4. *Tetra-(carbonsäure-methylester)-Verbindung von Maleinsäureanhydrid-Diaddukt*

Das Additionsprodukt mit Tetracyanäthylen bildet sich sehr leicht in verschiedenen Lösungsmitteln bei  $50\text{--}60^\circ$  nach 5–10 Minuten. Das IR.-Spektrum (s. Fig. 5) des schneeweißen Produktes  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_8$  zeigt, mit Ausnahme einer schwachen auf die

-CN-Schwingung deutenden Bande bei  $2240\text{ cm}^{-1}$ , sämtliche Banden des Hexaäthylidencyclohexans.

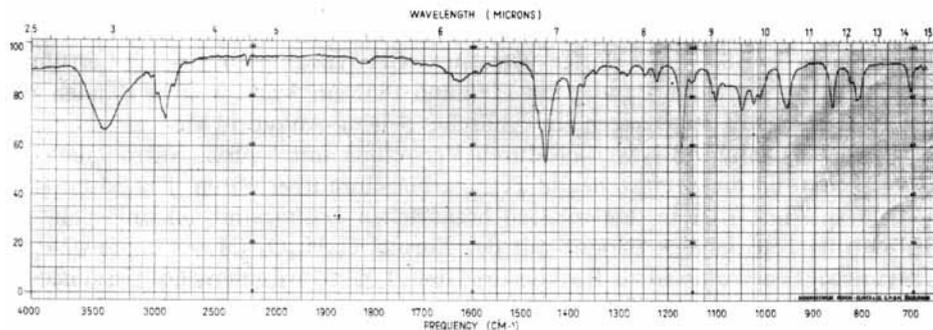


Fig. 5. Tetracyanäthylen-Diaddukt, in KBr

Chinone, wie Benzochinon und 1,4-Naphtochinon, reagieren mit Hexaäthylidencyclohexan erst bei  $110\text{--}120^\circ$  und längerem Erwärmen. Dabei lassen sich Verharzungen nicht vermeiden, was die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte sehr erschwert. Über diese Produkte wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Auch  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Aldehyde wie Crotonaldehyd und Acrolein zeigen eine stark verminderte Reaktionsfähigkeit. Dabei sind Zusätze von Polymerisationsinhibitoren notwendig. Das Reaktionsprodukt aus Hexaäthylidencyclohexan und Acrolein der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_2$  ist ebenfalls ein Diaddukt. Sein IR.-Spektrum (s. Fig. 6) zeigt neben den für Aldehyde charakteristischen Banden bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen Banden des Hexaäthylidencyclohexans.

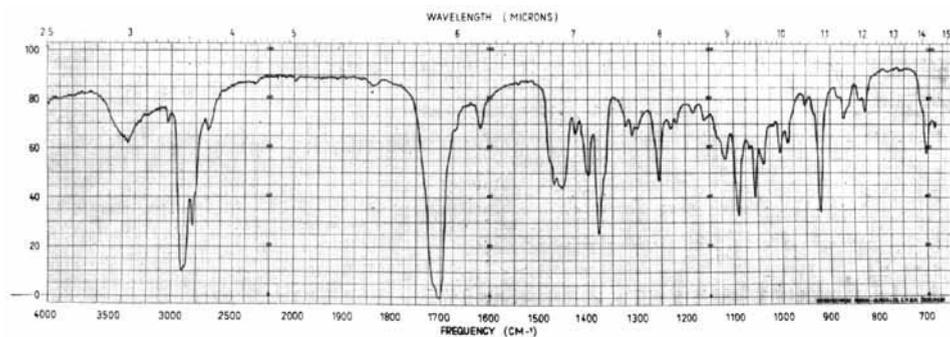


Fig. 6. Hexaäthylidencyclohexan-Diaddukt mit Acrolein

### Experimenteller Teil

1. Kondensation von Hexaäthylidencyclohexan mit Maleinsäureanhydrid. – a) in Benzollösung: 4,8 g (20 mMol) Hexaäthylidencyclohexan und 6,3 g (65 mMol) sublimiertes Maleinsäureanhydrid werden in 50 ml Benzol  $3\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung trübt. Sie wird warm filtriert und im Vakuum auf 10 ml eingengt, wobei sich beim Erkalten schneeweisse Nadeln ausscheiden, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Dioxan oder Dimethylformamid bei

238,5° schmelzen. Ausbeute: 7 g (80%). Die Kristalle färben sich am Licht allmählich gelb bis braun. Die Acetonlösung gibt auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine hellgelbe Färbung.

$C_{26}H_{28}O_6$  Ber. C 71,54 H 6,47 O 21,99% M.-G. 436,48  
Gef. „ 71,19 „ 6,54 „ 21,88% „ 434<sup>4)</sup>

b) in Ätherlösung: 1,2 g (5 mMol) Hexaäthylidencyclohexan werden mit 1,96 g (20 mMol) subl. Maleinsäureanhydrid in 70 ml wasserfreiem Äther 4 Tage bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehengelassen, wobei das Addukt in grossen prismatischen Kristallen anfällt. Nach dem Einengen der Lösung auf 20 ml werden die schneeweissen Kristalle abgenutscht, mit Äther gewaschen und bei Lichtabschluss getrocknet: 1,25 g (57,2%). Smp. 238,9° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid.

2. *Tetracarbonsäure des Maleinsäureanhydrid-Diadduktes*. 1,0 g (25 mMol) Natriumhydroxid in 20 ml dest. Wasser werden mit 2,18 g (5 mMol) des Maleinsäureanhydrid-Diadduktes 1 Std. auf 80–90° erwärmt, wobei eine klare, gelbe Lösung entsteht. Nach Ansäuern mit 10-proz. Salzsäure auf pH 3 und Aufkochen wird die ausgeschiedene weisse Säure abgesaugt, zweimal mit je 50 ml Wasser ausgekocht, mit Aceton und Äther gewaschen: 2,18 g (93%). In den meisten Lösungsmitteln wie Essigsäure, Aceton, Äther, Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran und Chloroform unlöslich, dagegen in Dimethylformamid gut löslich. Aus Dimethylformamid schneeweisse Kristalle, Smp. 289–289,5° (Zers.).

3. *Tetramethylester der Tetracarbonsäure*. In die Suspension von 2,1 g (4,5 mMol) Tetracarbonsäure in 250 ml Methanol wurde 5 Min. lang Bortrifluorid-Gas eingeleitet, anschliessend 50 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei in Abständen von 5 Std. jeweils wieder Borfluorid in die abgekühlte Lösung eingeleitet wurde. Die Tetracarbonsäure ging dabei vollständig in Lösung. Nach dem Einengen auf 25 ml und 12stdg. Stehen wurden die ausgeschiedenen weissen Kristalle abgesaugt: 1,9 g (81%) grosse, weisse Prismen. Smp. 255,6–256,6°.

$C_{30}H_{40}O_8$  (528,65) Ber. C 68,16 H 7,63 O 24,21% Gef. C 68,31 H 7,27 O 24,53%

4. *Kondensation von Hexaäthylidencyclohexan mit Tetracyanäthylen*. – a) in Tetrahydrofuran<sup>5)</sup>: 1,2 g (5 mMol) Hexaäthylidencyclohexan wurden in 10 ml Tetrahydrofuran mit 1,8 g (15 mMol) Tetracyanäthylen, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, warm gemischt und anschliessend 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach 12 Std. wurde das ausgeschiedene schneeweisse Pulver abgesaugt. 1,9 g (76%). Smp. 301–303° (Zers.). In Ligroin, Benzol, Xylol, Chloroform, Äther, Dioxan, Äthanol und Essigsäure unlöslich, etwas löslich in Dimethylsulfoxid. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man weisse Kristalle vom Smp. 325° (Zers.).

$C_{30}H_{24}N_8$  (496,59) Ber. C 72,56 H 4,89 N 22,57% Gef. C 72,59 H 5,00 N 22,40%

b) in Äther: 1 g (4,16 mMol) Hexaäthylidencyclohexan wurde mit 1,5 g (11,7 mMol) Tetracyanäthylen in 140 ml Äther unter Rückfluss gelöst, wobei schon nach 5–10 Min. die Ausscheidung des Additionsproduktes beginnt. Nach 30 Min. Sieden wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Smp. 325° (Zers.).

5. *Kondensation von Hexaäthylidencyclohexan mit 1,4-Naphtochinon*. 6,7 g (28 mMol) Hexaäthylidencyclohexan und 13,3 g (84 mMol) sublimiertes Naphtochinon wurden mit 56 g Toluol 4½ Std. unter Rückfluss gekocht, die gelbe Lösung warm filtriert und im Vakuum cingedampft. Die harzige Substanz wurde mit 300 ml Petroläther ½ Std. gekocht, der Rückstand in 40 ml warmem Benzol gelöst und mit 40 ml Petroläther gefällt. Die Umfällung wurde mit der gleichen Menge Benzol wiederholt: 4,6 g (30%) blassgelbes Pulver vom Smp. 229–231°. Die Acetonlösung des Produkts färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure braunschwarz.

$C_{38}H_{36}O_4$  (556,71) Ber. C 81,98 H 6,52 O 11,50% Gef. C 81,70 H 6,38 O 11,73%

6. *Kondensation von Hexaäthylidencyclohexan mit Acrolein*. 1,2 g (5 mMol) Hexaäthylidencyclohexan wurden mit 0,85 g (15 mMol) frisch destilliertem Acrolein und 20 mg Hydrochinon in einem Autoklaven 3½ Std. auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein glasklares, hartes Harz, geht beim

4) Bestimmung nach RAST in Campher.

5) Privatmitteilung von Herrn A. S. BAILEY, The DYSON PERRINS Laboratory, University of Oxford.

Versetzen mit Äther zum Teil in Lösung unter Bildung eines weissen Niederschlags (0,5 g) vom Smp. 233–237°. Durch Lösen in 15 g Dioxan und Abkühlung der eingedampften Lösung erhält man 0,44 g weisses Pulver vom Smp. 236–242°. Umkristallisieren aus Dioxan liefert weisse Kristalle vom Smp. 246–248°.

$C_{24}H_{32}O_2$	Ber. C 81,77	H 9,15	O 9,38%	M.-G. 352,52
	Gef. „ 81,70	„ 9,03	„ 0,08%	„ 350 <sup>4)</sup>

## SUMMARY

Condensed with some philodienes: maleic acid anhydride, tetracyano-ethylene, naphthoquinone and acrolein, hexaethylidene-cyclohexane yielded the corresponding diene addition products. Only two of the three conjugated double bonds of the hexaethylidene-cyclohexane react with two molecules of the philodiene.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

### 284. Isomerisierung eines Zuckerderivates bei der Dehydrierung mit $CrO_3$ -Pyridin<sup>1)</sup>

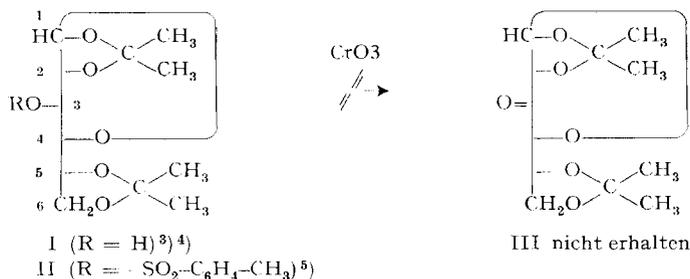
Zucker, 105. Mitteilung<sup>2)</sup>

von Anna F. Krasso, Ek. Weiss und T. Reichstein

Herrn Professor Dr. TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(2. IX. 63)

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden ursprünglich unternommen, um einen einfachen Weg zur Gewinnung von 3-O-Methyl-D-allose aufzufinden. Ein scheinbar gutes Ausgangsmaterial stellt Diaceton-D-glucose (I) dar. Die direkte



<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. A. F. KRASSO, Universität Basel 1963.

<sup>2)</sup> 104. Mitt.: T. REICHSTEIN, *Chimia* 17, 164 (1963).

<sup>3)</sup> E. FISCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1145 (1895).

<sup>4)</sup> E. FISCHER & CH. RUND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 49, 88 (1916).

<sup>5)</sup> K. FREUDENBERG & O. IVERS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 55, 929 (1922).