

Äthinierungsreaktionen II [*]

von Prof. Dr. W. RIED

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT FRANKFURT/MAIN

I. Teil

I. Einleitung

II. Allgemeines zur Chinon-Äthinierung

III. Äthinierungen

1. p-Chinone

- a) p-Benzochinon
- b) Chloranil
- c) 2-Methylsubstituierte 1,4-Chinone
- d) 1,4-Naphthochinon
- e) 9,10-Anthrachinon
- α) X = Substituent 1. Ordnung
- β) X = Substituent 2. Ordnung
- f) Anthrachinon-monoanil
- g) 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon-4-monoanil
- h) 6,13-Pentacenchinon

2. o-Chinone und verwandte Verbindungen

- a) o-Chinone aus der Benzolreihe
- b) 1,2-Naphthochinon
- c) Acenaphthochinon
- d) 9,10-Phenanthrenchinon
- e) 1,2-Chrysenchinon
- f) Isatin
- g) 2,3-Thionaphthochinon

V. Folgereaktionen der Äthinierungsprodukte

Die bei den Äthinierungsreaktionen erhaltenen Alkinole und die Alkindiole führen in interessanten Folgereaktionen zu einer Reihe bisher unbekannter Substanzen. Über einige dieser Möglichkeiten orientiert Schema 1.

1. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren

a) Salzsäure

Während das bei der Äthinierung von p-Benzochinon erhaltene Diäthinylchindiol (8a) im neutralen und schwach alkalischen Medium sehr beständig ist, reagiert es leicht mit Säuren. Dies ist bedingt durch die Tendenz, aus der Cyclohexadien-Struktur in das energetisch günstigere aromatische System überzugehen.

Bei 12-stündigem Stehen des 1,4-Diäthinyl-1,4-dihydroxy-2,5-cyclohexadiens (8a) mit 2 N HCl bei Raumtemperatur tritt allmählich unter schwacher Erwärmung eine Umlagerung ein, die auch erreicht wird, wenn man die Substanz mit 2 N HCl 2 min auf 80 °C erwärmt. Dabei wird so viel Energie frei, daß es je nach der angewendeten Menge zum Sieden des Reaktionsgemisches kommen kann [23]. Es bildet sich das p-Äthinyl- ω -chlor-acetophenon (48a) vom Fp = 92 °C [23].

[*] Teil I: Angew. Chem. 76, 933 (1964). Dort findet man auch die Formeln (1)–(47d) und die Fußnoten [1]–[47].

3. Äthinierung weiterer Systeme mit Carbonylfunktionen

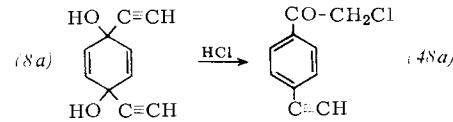
- a) N-substituierte Phthalimide
- b) Xanthon
- c) Thioxanthon
- d) Thioxanthon-S-dioxyd
- e) Benzotropon
- f) weitere Ketone
- g) Thioketone

IV. Arbeitsvorschriften für Äthinierungen

II. Teil

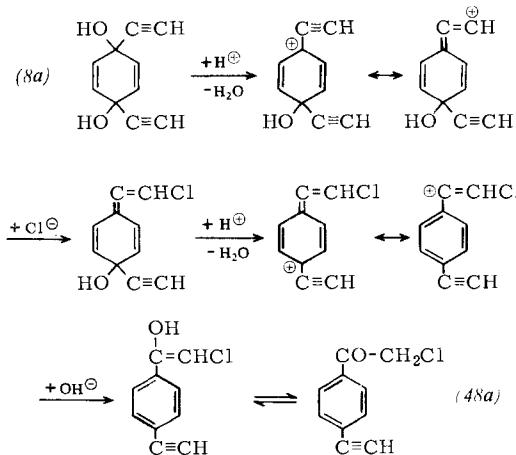
V. Folgereaktionen der Äthinierungsprodukte

- 1. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure
- 2. Einwirkung von Schwefelsäure
- 3. Einwirkung organischer Säuren
- 4. Reduktion mit Zinn(II)-chlorid
- 5. Katalytische Hydrierung
- 6. Synthese von Chino-Kumulenen
- 7. Hydratation
- 8. Mannich-Reaktion
- 9. Einwirkung von Natronlauge
- 10. Glykolspaltung
- 11. Oxydation
- 12. Oxydative Kupplung

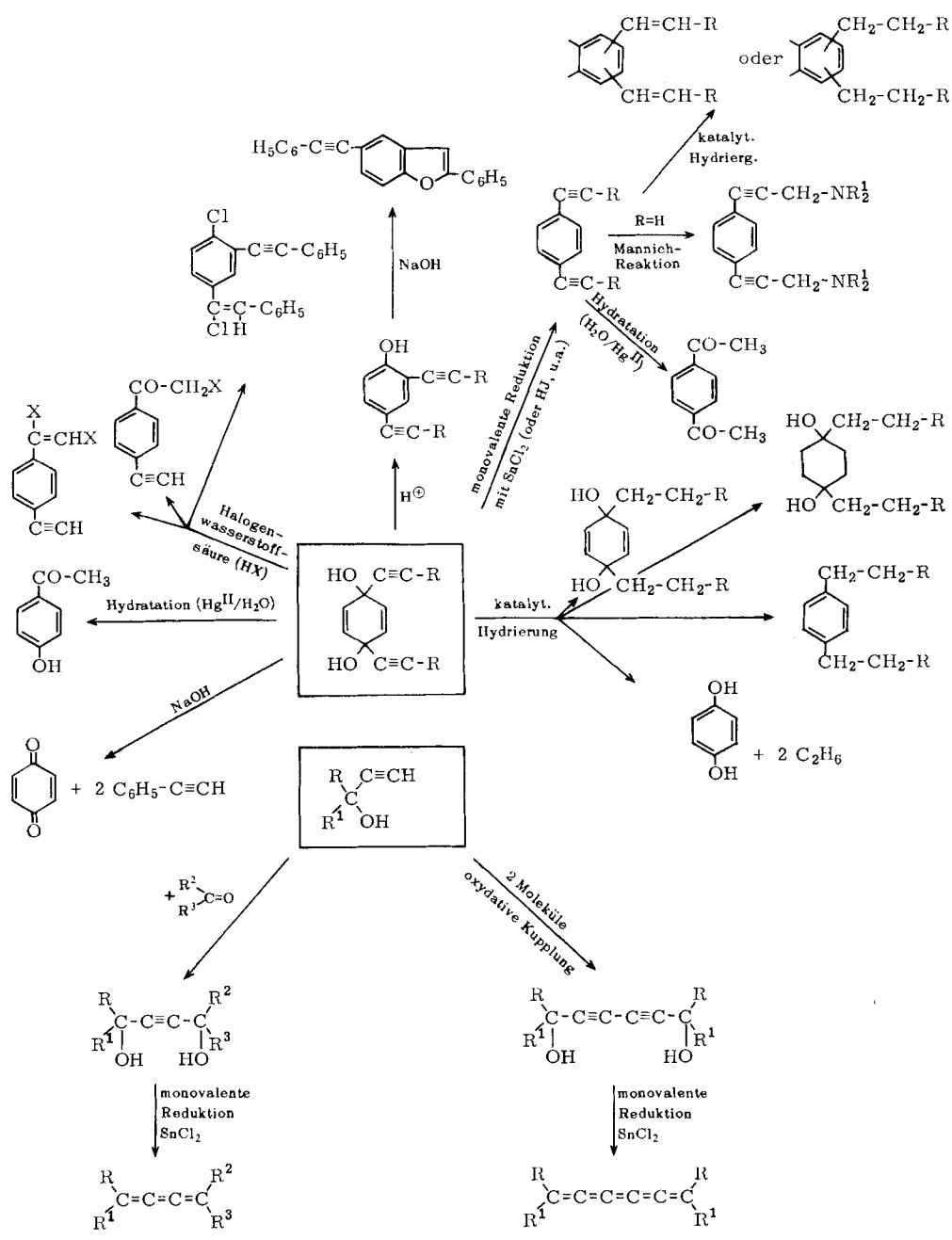


Bei der Umlagerung von (8a) in (48a) handelt es sich formal um die Abspaltung von einem Mol Wasser und Anlagerung von einem Mol HCl. Sehr wahrscheinlich läuft der erste Teil dieser Reaktion im Sinne einer Meyer-Schuster-Umlagerung ab [48].

Die Chlorvinyliden-Stufe kann nicht gefaßt werden; sie stabilisiert sich zum Produkt (48a).



[48] K. H. Meyer u. K. Schuster, Ber. dtsch. chem. Ges. 55B, 819 (1922).



Schema 1

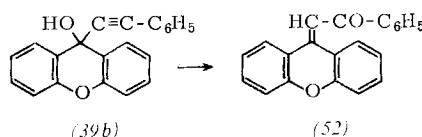
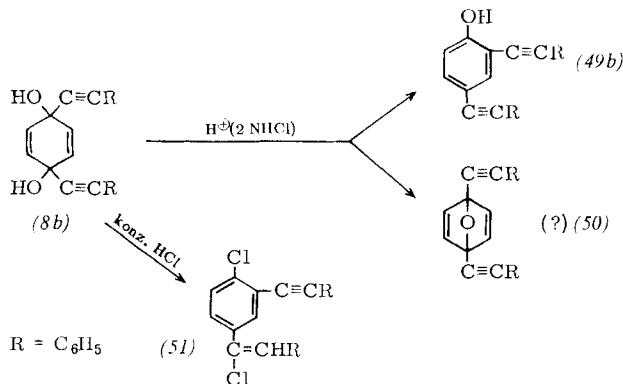
Bei einer analogen Reaktion mit Äthinylfluorenol konnte Hennion Chlorvinylidenfluoren in Substanz isolieren [49].

Abweichend vom Verhalten des Diäthinylchindiols (8a) gegenüber Salzsäure werden bei anderen Alkinolen folgende Reaktionen beobachtet:

Di-phenyläthinyl-chindiol (8b) ergibt mit 2 N HCl unter Wasserabspaltung zwei Produkte gleicher Summenformel

die sich aber in ihrem chemischen Verhalten weitgehend unterscheiden. Die Bildung des Phenols (49b) entspricht einer vinylogen Pinakolin-Umlagerung. Die zweite Verbindung ist wahrscheinlich ein innerer Äther (50) [27].

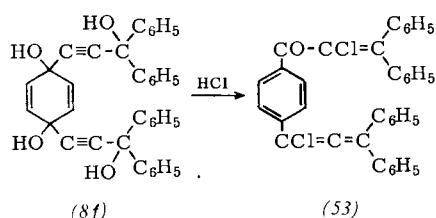
Läßt man die Verbindung (8b) lange in konzentrierter Salzsäure suspendiert stehen, so wird (51) erhalten, dessen Chloratome nicht verseifbar sind, da sie am doppelt-gebundenen Kohlenstoff sitzen [27].



Erhitzt man die Verbindung (39b) in methanolischer Lösung mit Spuren Salzsäure, so bildet sich im Sinne einer „Meyer-Schuster-Umlagerung“ [48a] das 9-Xanthyldienacetophenon (52) [41].

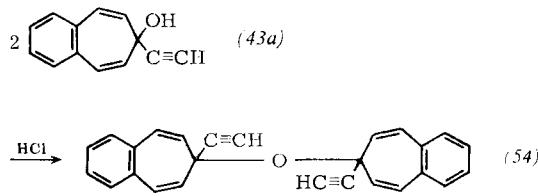
[49] *G. F. Hennion u. B. R. Fleck, J. Amer. chem. Soc.* 77, 3253 (1955).

Wird das Dialkinyl-chindiol (8f) in alkoholischer Lösung mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure erwärmt, so resultiert die intensiv gelbe, stabile Verbindung (53) [28].



1,4-Dihydroxy-1,4-bis-[2-(9-hydroxy-fluoren-9-yl)-äthinyl]-1,4-dihydrobenzol (8g) reagiert mit Salzsäure analog [28].

Wird bei der Darstellung des 3-Äthinyl-benztopols (43a) nach beendeter Reaktion nicht mit Ammoniumchlorid, sondern mit Chlorwasserstoff neutralisiert, so entsteht der Äther (54) [44].



Darstellungsmethoden

p-Äthinyl- ω -chlor-acetophenon (48a)

Man erwärmt 1 g (8a) mit 10 ml 2 N HCl 2 min auf 80 °C, filtriert das nach dem Abkühlen und Reiben kristallisierende Produkt ab und trocknet auf Ton. Statt zu erwärmen kann man das Reaktionsgemisch auch 12 Std. bei Raumtemperatur stehen lassen. Umkristallisation aus Ligroin unter Zugabe von Aktivkohle liefert farblose, strahlenartig angeordnete Nadeln, Fp = 92 °C, Ausbeute 0,4 g (36 %).

4. α -Dichlor-3-phenyläthinyl-stilben (51)

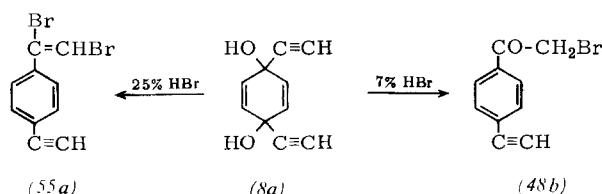
2 g (8b) werden in 100 ml konz. HCl suspendiert und eine Woche stehen gelassen. In dieser Zeit verfärbt sich das Produkt. Die feste Substanz wird abfiltriert, gewaschen und aus viel Alkohol umkristallisiert. Es ist schwer, das Produkt vollkommen rein zu erhalten. Der ungefähre Schmelzpunkt liegt bei 155–160 °C. (51) ist gut löslich in Cyclohexan und Ligroin, fast unlöslich in Methanol.

4-(1-Chlor-3,3-diphenyl-propadienyl)-1-(2-chlor-3,3-diphenylacryloyl)-benzol (53)

Die Lösung von 1,5 g (8f) in 75 ml heißem Alkohol versetzt man tropfenweise mit 2 ml konz. HCl unter Rühren. Nach 2 Std. wird die heiße Lösung filtriert. Goldgelbe Nadelchen aus Benzol/Alkohol, Fp = 253 °C (Zers.). (53) ist leicht löslich in Benzol und Chloroform. Ausbeute 0,6 g (41 %).

b) Bromwasserstoffsäure

Bromwasserstoffsäure wirkt z.T. analog der Chlorwasserstoffsäure. Aus Diäthinylchindiol (8a) wird mit 7-proz. HBr p-Äthinyl- ω -brom-acetophenon (48b) vom



Fp = 46–48 °C und mit 25-proz. HBr p-Äthinyl- α , β -dibromstyrol (55a) erhalten [31].

Darstellungsmethoden

p-Äthinyl- α , β -dibrom-styrol (55a)

Ein Gemisch von 3,2 g (8a) und 40 ml 25-proz. HBr wird unter Rühren 5 min bei 80 °C erwärmt. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen und eingeengt. Den Rückstand erwärmt man mit 90-proz. Methanol unter Zugabe von Aktivkohle und filtriert. Farblose bis schwach gelbe Nadeln, Fp = 64–65 °C, Ausbeute 1,7 g (38 %).

p-Äthinyl- ω -brom-acetophenon (48b)

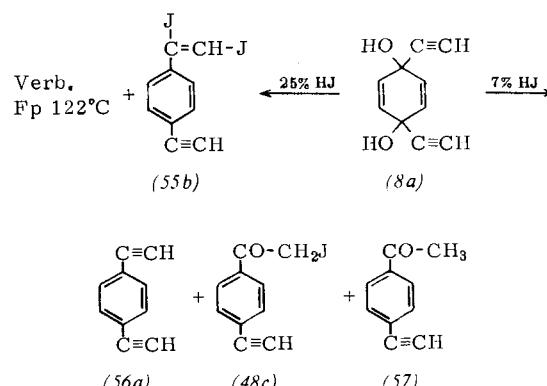
Man lässt die Lösung von 5 g (8a) in 70 ml Methanol zu 150 ml 7-proz. HBr unter Rühren zutropfen, röhrt 10 min bei Raumtemperatur und 30 min bei 60–70 °C. Das ausgeschiedene Öl wird abgetrennt und die wässrige Schicht mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gut gewaschen und mit Kohle gereinigt. Beim Absaugen des Äthers an der Wasserstrahlpumpe fällt (48b) kristallin aus. Es wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Farblose, feine Nadeln, Fp = 46–48 °C, Ausbeute 50–60 %.

c) Jodwasserstoffsäure

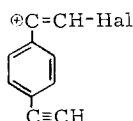
Die bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diäthinylchindiol (8a) entstehenden Reaktionsprodukte sind abhängig von der Konzentration der Jodwasserstoffsäure [31]. Durch Reduktion des Diäthinylchindiols mit HJ wird kein reines 1,4-Diäthinylbenzol (56a) erhalten, im Unterschied zu der einheitlich verlaufenden Reduktion mit SnCl₂ (vgl. Abschnitt V, 4).

7-proz. HJ führt zu etwa 10 % 1,4-Diäthinylbenzol (56a) neben 60–70 % p-Äthinyl-acetophenon (57). Gelegentlich wird auch noch p-Äthinyl- ω -jod-acetophenon (48c) erhalten (als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen). Diese Verbindung dürfte das primäre Umwandlungsprodukt sein, aus dem mit überschüssiger HJ unter Reduktion und Jodabspaltung (57) entsteht.

Mit 2 N HJ (etwa 25-proz.) entsteht als Hauptprodukt p-Äthinyl- α , β -dijod-styrol (55b) neben einer noch unbekannten Verbindung vom Fp = 122 °C [31].



Die Bildung der Folgeprodukte (48b) sowie (48c) und (57) bei der Einwirkung von HJ bzw. HBr lässt sich wie die Bildung von (48a) bei der Einwirkung von 2 N HCl beschreiben. Diese Vorstellungen erklären auch, warum mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren (25 %) bevorzugt ein zweites Halogenid-Ion an das intermediär entstehende Halogenstyryl-Kation



zum p-Äthinyl- α . β -dihalogen-styrol (55) angelagert wird, während in Gegenwart verdünnter Säuren (7-proz.) die Anlagerung eines Hydroxyd-Ions an das Kation zum p-Äthinyl- α -hydroxy- β -halogen-styrol den Vorrang hat, das sich als Vinylalkohol zum p-Äthinyl- ω -halogen-acetophenon (48) stabilisiert.

Darstellungsmethoden

p-Äthinyl- α . β -dijod-styrol (55b)

2 g (8a) werden in 40 ml Wasser bei 80 °C gelöst. Zu der Lösung gibt man 10 ml 25-proz. HJ und hält noch 5 min bei 80 °C. Nach dem Abkühlen wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Na₂S₂O₃-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung gewaschen und nach dem Trocknen eingeengt. Den Ätherrückstand erwärmt man mit 20 ml Petroläther, lässt wieder abkühlen und filtriert. Beim Verdunsten des Petroläthers scheidet sich (55b) kristallin ab; farblose bis blaßgelbe Nadeln (aus 80-proz. Alkohol), Fp = 75 °C.

1.4-Diäthinyl-benzol (56a) und p-Äthinyl-acetophenon (57)

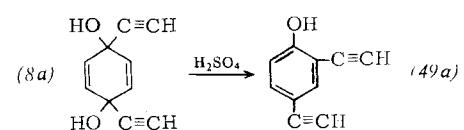
Eine Lösung von 4 g (8a) in 30 ml Methanol gibt man tropfenweise zu 130 ml 7-proz. HJ, die vorher mit Na₂S₂O₃-Lösung entfärbt wurde. Es scheidet sich ein Öl ab, während gleichzeitig freies Jod auftritt. Man erwärmt noch 20 min auf 60–70 °C, trennt das Öl ab, äthert die wäßrige Schicht aus und wäscht die vereinigten organischen Schichten mit Na₂S₂O₃-Lösung jodfrei. Nach dem Einenigen wird das Öl auf dem Wasserbad bei 12 Torr erwärmt, wobei (56a) sublimiert; Ausbeute etwa 10 %. Der ölige Rückstand ist p-Äthinyl-acetophenon, Ausbeute 60–65 %; 2,4-Dinitropheylhydrazon von (57), dunkelrote Kristalle, Fp = 210 °C.

2,3-Dichlor-1,4-diäthinyl-naphthalin (56h)

1,5 g (13b) (vgl. Abschnitt III, 1d) werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 10 ml 2 N HJ 5 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt mit Äther isoliert, die ätherische Schicht mit Na₂S₂O₃-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung gewaschen und eingeengt. Rohausbeute etwa 80 %. Die Substanz wird erst aus Benzin (Kp = 70–90 °C), dann aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert. Dabei treten stets größere Verluste auf. Farblose, stark lichtempfindliche und auch im Dunkeln schnell violett werdende Nadeln, Zersetzungspunkt der frisch dargestellten Verbindung etwa 135 °C (unter Feuererscheinung).

2. Einwirkung von Schwefelsäure

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf 1,4-Diäthinylhindiol (8a) wird 2,4-Diäthinylphenol (49a) gebildet [23].



Auch hier tritt wieder Aromatisierung ein, jedoch wird, im Unterschied zur Umsetzung mit HCl, ein trisubstituiertes Benzol erhalten. Die mit Schwefelsäure ein-

treitende Reaktion entspricht einer vinylogen Pinakolin-Umlagerung, wie sie von Wessely [22] bei anderen p-Dichinolen zu 2,4-substituierten Phenolen [22] beschrieben wurde (vgl. Abschnitt II).

Darstellungsmethode

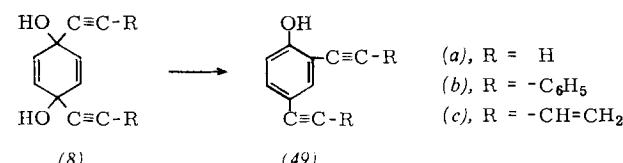
2,4-Diäthinyl-phenol (49a)

7 g (8a), 50 ml Wasser und 50 ml Benzol werden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit 5 ml 1 N H₂SO₄ versetzt. Man röhrt noch 10 min auf dem Wasserbad, lässt erkalten, trennt die Benzolschicht ab, extrahiert die wäßrige Schicht nochmals mit 50 ml Benzol und engt die vereinigten Benzolextrakte ein. Der Rückstand wird auf Ton getrocknet und aus Petroläther (Kp = 40–80 °C) umkristallisiert. Farblose Nadeln, Fp = 60 °C, Kp = 108–110 °C/12 Torr, Ausbeute 3 g (49 %).

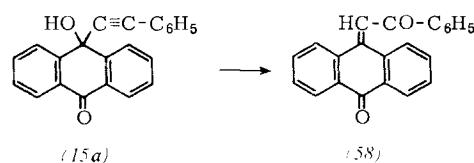
Mit ammoniakalischer AgNO₃-Lösung gibt die Substanz einen orangefarbenen Niederschlag. Wäßrige FeCl₃-Lösung liefert keine Färbung.

3. Einwirkung organischer Säuren

Organische Säuren, z. B. kalte konzentrierte Ameisensäure oder verdünnte Essigsäure, wirken wie verdünnte Schwefelsäure [23]. Aus (8a) wird (49a) gebildet. Bei diesen Säuren greift also im Gegensatz zu HCl das Anion nicht in das Reaktionsgeschehen ein; es sind nur die Protonen an der Umsetzung beteiligt. Beispielsweise entsteht aus (8b) mit kalter konzentrierter Ameisensäure (49b) und aus (8c) mit verdünnter Essigsäure (49c).



Läßt man auf das Monoaddukt von Phenylacetylen an Anthrachinon (15a) konzentrierte Ameisensäure einwirken, so erfolgt „Meyer-Schuster-Umlagerung“ [48a] von (15a) zu Anthrachinon-9-benzoylmethid (58) [27].



Diese Umlagerung entspricht der Bildung des 9-Xanthyliden-acetophenons (52) (vgl. Abschnitt V, 1a).

Darstellungsmethode

2,4-Bis-phenyläthinyl-phenol (49b)

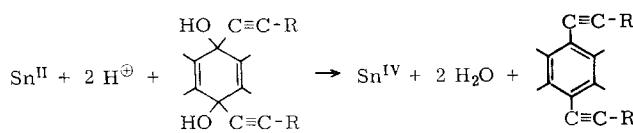
3 g (8b) werden in kalter 85-proz. Ameisensäure zerrieben. Das darin unlösliche Produkt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin schmilzt es bei 112–113 °C.

Anthrachinon-9-benzoylmethid (58)

0,5 g (15a) werden mit 70 ml 85-proz. Ameisensäure 2–4 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten abfiltriert und der Filterrückstand gut mit Wasser gewaschen. (58) ist schwer löslich in Alkohol, CCl_4 und Dioxan. Eine Umkristallisation ist nicht gelungen. $\text{Fp} = 285^\circ\text{C}$ (Zers.).

4. Reduktion mit Zinn(II)-chlorid

Durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid (in Essigsäure oder in Salzsäure) werden – im Unterschied zur Reduktion mit HJ – in einheitlicher Reaktion aus den Diäthinylichindiolen die aromatischen Diäthinylkohlenwasserstoffe gebildet, wie von uns [50] und unabhängig von *W. Chodkiewicz, P. Cadiot* und *A. Willemart* [24] gezeigt wurde.



Als Reduktionsmittel kommen in besonderen Fällen auch Natriumdithionit oder Titan(III)-chlorid in Frage. Es wurden die in Tabelle 20 aufgeführten Diäthinylkohlenwasserstoffe synthetisiert.

Tabelle 20. Diäthinyl-substituierte Aromaten des allgemeinen Typs.

Verb.	R^1	R^2	R^3	$\text{Fp} [\text{ }^\circ\text{C}]$	Ausb. [%]	Lit.
(56a) – (56f)		–H	–H	95	58	[50, 31, 51]
(56b)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	–H	–H	181–182	50–60	[31, 52]
(56c)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	–H	–H	55	40	[31]
(56d)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	–H	–H	42–43	70	[31]
(56e)	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	–Cl	–Cl	130–140	23	[31]
(56f)	–H	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{CH}_3$	109		[37]
(56g)	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	H		60	49	[31]
(56h)	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	–Cl		135–151	23	[31]
(56i)	–H	–H		86–88		[50, 31]
(56k)	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$		249–250	82	[33, 53]
(56l)	$-\text{Cyclohex-1-en-1-yl}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$		226–228	75	[33]
(56m)	–H	$-\text{C}_6\text{H}_5$		130	27	[31]
(56n)	$-\text{C}_6\text{H}_5$			157	80	[31]
(56o)				173–175	66	[38]
(56p)				202–204	58	[38]

[50] *W. Ried, H. J. Schmidt u. K. Wesselborg*, Angew. Chem. 70, 270 (1958).

[51] Auf anderem Weg dargestellt von *R. Deluchat*, Ann. Chim. [11] I, 181 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 3936.

[52] Auf anderem Weg dargestellt von *G. Drefahl u. G. Plötner*, Chem. Ber. 91, 1280 (1958).

[53] Vgl. *G. Rio*, Ann. Chimie [12] 9, 182 (1954); Chem. Zbl. 1956, 14341.

Die aromatischen Diäthinylkohlenwasserstoffe sind größtenteils hitze- und lichtempfindlich und fluoreszieren in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Besonders 1,4-Diäthinylnaphthalin und 9,10-Diäthinyl-anthracen zeigen schon in sehr geringer Konzentration in Petroläther oder Chloroform intensive blauviolette Fluoreszenz. Die Diäthinylkohlenwasserstoffe mit freien Methingruppen geben mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gelbe Silbersalze. Sie eignen sich ferner zur erneuten Äthinylierung von Carbonylverbindungen sowie durch Umsetzung mit Formaldehyd und sekundären Aminen zur Darstellung symmetrischer Di-Manich-Basen (vgl. Abschnitt V, 8).

Die 1,4-diäthinyl-substituierten Aromaten lagern sich nun durch Licht oder Wärme unter zunehmender Verfärbung zu rotbraunen bis braunschwarzen, hochmolekularen, spröden, unschmelzbaren Körpern um. Bei höherer Temperatur tritt die Umwandlung plötzlich und beim Erhitzen über die Schmelztemperatur in manchen Fällen sogar explosionsartig ein.

Die in reinstem Zustand farblosen oder wenig gefärbten 1,4-Diäthinyl-aromatene verfärbten sich meist schon durch Lichteinwirkung während der Darstellung, wozu – mit Ausnahme des stabileren 1,4-Diäthinyl-benzols – bereits diffuses Sonnenlicht ausreicht.

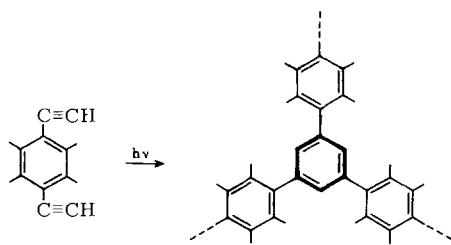
Hinsichtlich der Lichtempfindlichkeit gilt beispielsweise folgende Reihenfolge, in der das 2,3-Dichlor-1,4-diäthinylnaphthalin (56h) am empfindlichsten ist [54]:



Infolge der Lichtempfindlichkeit ließen sich einige Diäthinyl-aromatene zur Herstellung von Offset-Druckplatten [54] verwenden.

Wir vermuten, daß die Umwandlung der äthinylierten Aromaten durch Energieaufnahme ausschließlich über Additionsreaktionen der Äthinylgruppen bewirkt wird, wobei die Reaktion unter Entstehen neuer Benzolkerne als Brückenglieder nach Art der Benzol-Synthese aus Acetylenen zur Bildung hocharylierter Systeme führen könnte [54].

[54] *W. Ried u. K. H. Wesselborg*, J. prakt. Chem. (4) 12, 306 (1961).



Die völlige Röntgenamorphie schließt jedoch einen einheitlichen Reaktionsverlauf aus [54].

Darstellungsmethoden

1.4-Diethynyl-benzol (56a)

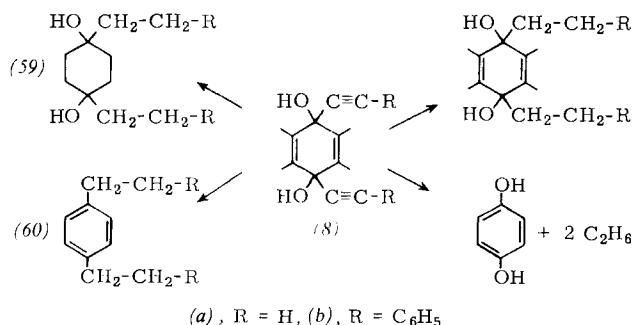
Eine Lösung von 16 g (0,1 Mol) (8a) gibt man bei 40–45 °C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 45 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 Mol) in 50 ml 50-proz. Essigsäure, wobei 45 °C nicht überschritten werden sollen, röhrt noch 10 min bei dieser Temperatur und kühlt dann in Eiswasser ab. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und aus verdünntem Alkohol oder Petroläther umkristallisiert. Etwas gelbstichige Blättchen, $\text{Fp} = 95^\circ\text{C}$, Ausbeute 5,6 g. Durch Verdünnen des ersten essigsauren Filtrats mit 2 N HCl, Ausäthern und Einengen der ätherischen Lösung lassen sich noch 1,7 g etwas unreineres (56a) erhalten; Gesamtausbeute 58 %.

2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-diethynyl-benzol (56e)

Man gibt zu einer Lösung von 10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml konz. HCl bei 70 °C unter Rühren eine Lösung von 5 g 2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-dihydroxy-1.4-diethynyl-2.5-cyclohexadien (9) in 25 ml Methanol, röhrt noch 10 min bei 70 °C und kühlt in Eiswasser ab. Die isolierten Kristalle werden nach dem Auswaschen mit Wasser in 70 ml 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 °C werden sie allmählich braun; bei 130–140 °C wandeln sich die Kristalle um; kein definierter Schmelzpunkt. Ausbeute 1 g (23 %).

5. Katalytische Hydrierung

Bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel- oder Palladium-Kohle-Katalysator können die durch Äthinierung erhaltenen Chindiole nach Schema 2 reagieren.

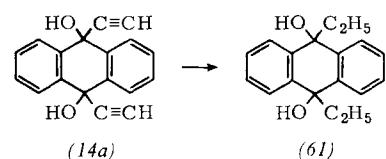


Schema 2

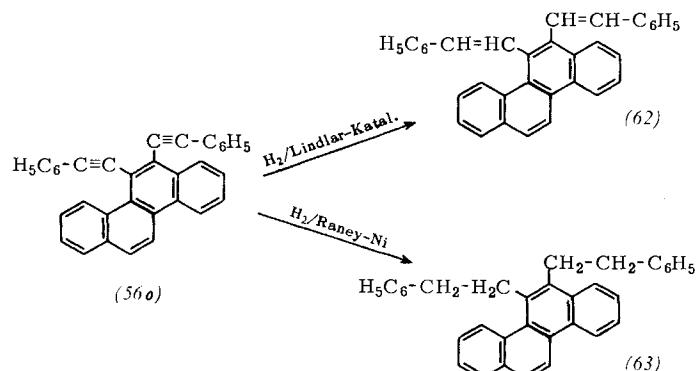
Dafür seien einige Beispiele genannt: Diethynylchindiol (8a) wird in Gegenwart von Palladium-Kohle zu 1.4-Diethylcyclohexan-1.4-diol (59a) hydriert. Dagegen wirkt der aktiveren Raney-Nickel-Katalysator bei der Hydrierung bereits aroma-

tisierend auf (8a) ein; es bilden sich Äthan und Hydrochinon [23].

Aus (8b) entstehen mit beiden Katalysatoren [27] (60b) als Haupt- [55] und (59b) als Nebenprodukt.



Das Anthrachinon-Diaddukt (14a) geht bei der Hydrierung mit Raney-Nickel-Katalysator [23] in die Verbindung (61) [32] über. Bei der katalytischen Hydrierung der durch SnCl_2 - oder HJ-Reduktion erhaltenen Alkinyl-Aromaten wie (56o) werden mit Lindlar-Katalysator [56] Alkenyl- (62) und mit Raney-Nickel Alkyl-Aromaten (63) erhalten [38].



Darstellungsmethoden

1.4-Diethyl-cyclohexan-1.4-diol (59a)

Durch Hydrierung von (8a) mit Palladium-Kohle in Alkohol entsteht (59a). Farblose, etwas verfilzte Nadeln (aus Chloroform), $\text{Fp} = 143^\circ\text{C}$.

9.10-Dihydroxy-9.10-bis-(2-phenyl-äthyl)-9.10-dihydrophenanthren (32c)

Durch Hydrierung von 9.10-Dihydroxy-9.10-bis-(2-phenyl-äthyl)-9.10-dihydrophenanthren (32b) mit Raney-Nickel in Alkohol bildet sich die Verbindung (32c). Beim Einengen der alkoholischen Lösung fallen die Kristalle aus und werden aus Ligroin umkristallisiert, $\text{Fp} = 138\text{--}139^\circ\text{C}$.

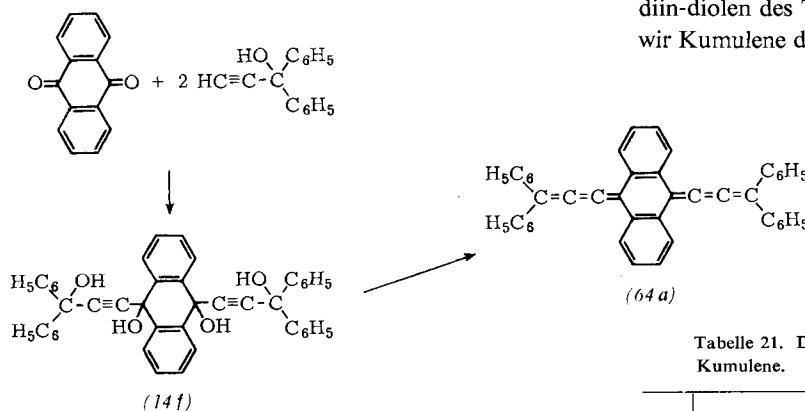
6. Synthese von Chino-Kumulenen

Als eine der interessantesten Folgereaktionen der Äthinierungsprodukte kann man wohl ihre Umwandlung in Kumulene bezeichnen. Ähnlich wie mit Acetylen und dessen monosubstituierten Derivaten setzen sich Chinoone, wie bereits erwähnt, mit Alkinolen vom Typ $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ um. Diese Äthinierung gelingt unter den üblichen Bedingungen (Methode C oder Methode E). Es werden dabei Alkindiole bzw. Dialkintetraole (Acetylenglykole bzw. Diacetylenglykole) erhalten.

[55] Bereits bekannt: K. Shishido, J. Soc. chem. Ind., Japan, suppl. Binding 45, 117 (1942); Chem. Abstr. 45, 2919i (1951).

[56] H. Lindlar, Helv. chim. Acta 35, 446 (1952).

Durch Reduktion lassen sich diese Acetylenglykol-Verbindungen in stabile Kumulene überführen. Sie gelingt in Äther oder Dioxan mit einer Lösung von Zinn(II)-chlorid in 50-proz. HCl oder auch mit Stephen-



Schema 3

Reagens [57] (bei 180 °C entwässertes $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in absolutem Äther + Chlorwasserstoff) in guten Ausbeuten (ca. 60 %) [58, 28]. (Die Reduktion mit Diphosphortetrajodid führt nur zu mäßigen Ausbeuten. Die Kumulene können auch durch Reduktion mit Chrom(II)-chlorid aus den Diolen erhalten werden [45].

Dieses Syntheseprinzip sei durch Schema 3 erläutert.

Es werden somit „Bis-Kumulene“ erhalten.

Zu (14f) gelangt man auch durch Äthinierung des Benzophenons mit 9,10-Dihydroxy-9,10-diethyl-9,10-dihydroanthracen [58].

Bei der Reduktion der Diole treten die intensiven Farben der Kumulene sofort auf. Nach kurzer Zeit scheiden sich die Kumulene kristallin ab. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln ist eine Reinigung nicht leicht und mit erheblichen Verlusten verbunden.

Die Kumulene, deren Kumulenketten über ein chinoide System in Konjugation und Resonanz stehen, kristallisieren in blauvioletten bis dunkelroten Nadelchen mit metallischem Oberflächenglanz. Trotz ihrer geringen Löslichkeit treten intensive rote bis blauviolette Lösungsfarben auf. Beim trocknen Erhitzen über 200 °C oder auch bei längerem Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln verfärbten sich die Kumulene langsam unter Verharzung. Unter normalen Bedingungen sind sie jedoch nicht sauerstoff- und lichtempfindlich und zeigen auch nach Monaten keine Veränderung [28, 59].

In der p-Benzochinon-Reihe lassen sich die Tetraole durch Reduktion nicht in Kumulene überführen, weil sie sich mit Salzsäure umlagern. Auch blieben Versuche, die Verbindungen (8f) und (8g) in alkalischen Medium mit Dithionit zu reduzieren, ohne Erfolg [28]. Tabelle 21 zeigt einige charakteristische Kumulene.

Nach R. Kuhn und Mitarbeitern können Butadiin- und Hexadiin-diole durch monovalente Reduktion mit

Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Dioxan [60] oder mit Chrom(II)-chlorid in absolutem Äther [61] in Kumulene übergeführt werden.

Auch aus den von uns erhaltenen Butadiin- und Hexadiin-diole des Typs (47) (s. Abschnitt III, 3f) konnten wir Kumulene darstellen [45]. Tabelle 22 zeigt Beispiele.

Tabelle 21. Durch Reduktion von Acetylenglykolen dargestellte Kumulene.

Verb.	Kumulen	Fp [°C]	Ausb. [%]	Lit.
(64a)		> 365	65	[28]
(64b)				[28]
(64c)		278 (Zers.)	76	[28]
(64d)		329		[35]
(64e)		> 370	61	[28]
(64f)				[28]

Tabelle 22. Kumulene aus Butadiin- und Hexadiin-diole.

Verb.	Kumulen	Diin-diol	Fp [°C]	Ausb. [%]
(65a)		(47b)	> 300	65
(65b)		(47c)	298	80

[60] R. Kuhn u. H. Krauch, Chem. Ber. 88, 309 (1955).

[61] R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1510. (1938).

Darstellungsmethoden

9.10-Bis-(3,3-diphenyl-propadienyliden)-9,10-dihydroanthracen (64a)

Durch Reduktion von 2 g (14f) mit 50-proz. HCl und SnCl₂ in Äther erhält man blauviolette Nadelchen mit grünem, metallischem Oberflächenglanz (aus Dioxan oder Xylo) Fp > 365 °C (ab 220 °C langsam Zers.). Ausbeute 1,2 g (65 %).

9.10-Bis-(2-fluorenylidene-äthenyliden)

9.10-dihydroanthracen (64b)

(64b) erhält man durch Reduktion von (14g) in Äther/Essigester mit Stephen-Reagens oder 50-proz. HCl und SnCl₂. (64b) ist in feiner Verteilung blau, in kompakter Form dunkelgrün. Die Verbindung konnte jedoch nicht rein isoliert werden, da sie sich beim Reinigungsversuch sehr leicht zerstört.

10-Oxo-9-(2-fluorenylidene-äthenyliden)-

9.10-dihydroanthracen (64c)

(64c) entsteht analog dem vorigen Beispiel durch Reduktion von 2 g (15c) in Dioxan. Aus Dioxan blauviolette weiche Nadeln, mit grünem, metallischem Oberflächenglanz, Fp = 278 °C (Zers.), Ausbeute 1,4 g (76 %).

Reduktion der Diole zu Kumulenen mit Zinn(II)-chlorid

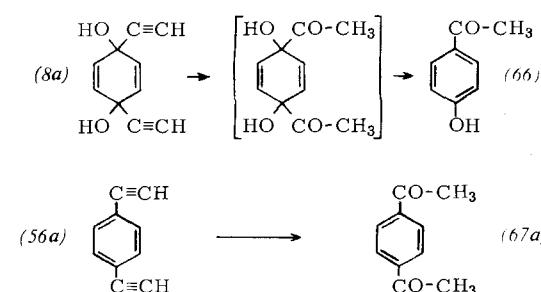
Zu einer Lösung von 1 g SnCl₂ in 10 ml konz. HCl und 5 ml Eisessig gibt man unter Rühren die Lösung von 0,5 g Diol in 10 ml Dioxan. Es fällt eine gelbe oder rote Verbindung aus, die häufig aus Dimethylformamid oder Chloroform/Eisessig umkristallisiert werden kann.

Reduktion der Diole zu Kumulenen mit Chrom(II)-chlorid

10 g Chrom(II)-acetat werden in 50 ml mit Salzsäure gesättigtem Äther gelöst; dazu lässt man 0,05 Mol des Diols im gleichen Lösungsmittel unter Stickstoff eintropfen. Nach 90 min Rühren wird noch 30 min HCl eingeleitet. Dann wird mit 25 ml Wasser hydrolysiert, abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, danach umkristallisiert.

7. Hydratation

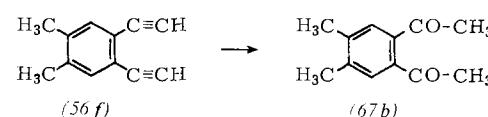
Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd in Gegenwart eines Borfluorid-Äther-Komplexes auf (8a) entsteht in der Kälte ein instabiles, nicht isolierbares Zwischenprodukt. Dieses geht bei Raumtemperatur langsam, bei gelindem Erwärmen schneller, unter Essigsäureabspaltung in das p-Hydroxy-acetophenon (66) über, das so-



fort erhalten wird, wenn man die Hydratation bei Raumtemperatur durchführt [23].

Das durch SnCl₂-Reduktion aus (8a) erhaltene 1,4-Diethynyl-benzol (56a) wird zu 1,4-Diacetyl-benzol (67a) hydratisiert [31].

Aus 4,5-Dimethyl-1,2-diethynyl-benzol (56f) wird 4,5-Dimethyl-1,2-diacetyl-benzol (67b) erhalten [37].



Darstellungsmethoden

p-Hydroxy-acetophenon (66)

Eine Lösung von 2 g (8a) in 20 ml Methanol gibt man unter mechanischem Rühren und Eiskühlung zu einer Katalysatorlösung, die durch schwaches Erwärmen von 0,5 g Quecksilberoxyd, 0,02 g Trichloressigsäure, 0,5 ml Borfluorid-Äther-Komplex und 2 ml Methanol hergestellt wird. Man führt 10 min unter Eiskühlung und 30 min bei Raumtemperatur, wobei sich der anfangs gebildete gelbe Niederschlag unter schwacher Erwärmung des Reaktionsgemisches allmählich löst, gießt dann in NaHCO₃-Lösung und isoliert mit Essigester. Farblose Nadeln (aus Benzol), Fp = 107 °C, Ausbeute 1,3 g (77 %).

1,4-Diacetyl-benzol (67a)

Zu einer Lösung von 0,5 g 1,4-Diethynyl-benzol (56a) in 20 ml 90-proz. Essigsäure gibt man 250 mg Quecksilber(II)-acetat und 0,1 ml konz. H₂SO₄, kocht 4 Std. unter Rückfluß, versetzt nach dem Abkühlen mit 40 ml Wasser und neutralisiert mit Na₂CO₃-Lösung. Das ausgefallene Produkt wird mit Äther isoliert und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Fp = 108–110 °C, Ausbeute 0,5 g (80 %).

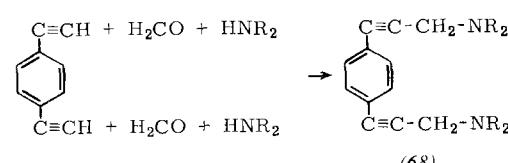
4,5-Dimethyl-1,2-diacetyl-benzol (67b)

Zu einer Lösung von 0,15 g (56f) in 10 ml Essigsäure gibt man 0,08 g Hg-Aacetat und 2 Tropfen konz. H₂SO₄ und erwärmt 5 Std. unter Rückfluß bei 130 °C. Die schwach gelbe Lösung versetzt man nach dem Abkühlen mit 40 ml Wasser und neutralisiert mit verdünnter Na₂CO₃-Lösung. Die ausgefallene weiße Substanz wird mit Äther isoliert. Nach Umkristallisieren aus wenig Methanol erhält man farblose Prismen, Fp = 98 °C.

8. Mannich-Reaktion

Die durch Reduktion mit SnCl₂ erhältlichen aromatischen Diethynylkohlenwasserstoffe mit freien Methin-Gruppen lassen sich mit Formaldehyd und sekundären Aminen zu symmetrischen Di-Mannich-Basen kondensieren [50, 31, 41, 62].

Die Reaktion folgt dem Schema 4.

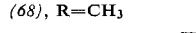
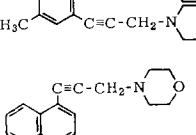


Schema 4

[62] W. Ried u. K. Wesselborg, Liebigs Ann. Chem. 635, 97 (1960).

In Tabelle 23 sind einige Beispiele [62] genannt.

Tabelle 23. Di-Mannich-Basen aus Diäthinylkohlenwasserstoffen.

Verb.		Fp [°C]	Ausb. [%]
(68a)	(68), R=CH ₃	49-50	96
(68b)		98	46
(68c)		122-123	59

Darstellungsmethode

1,4-Bis-(3-dimethylamino-1-propin-1-yl)-benzol (68a)

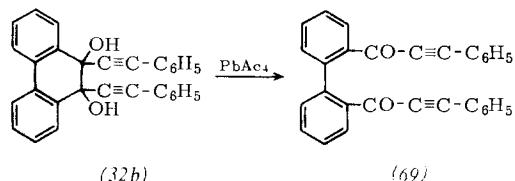
(68a) wird aus 1,3 g 1,4-Diäthylol-benzol durch 80 Std. Erwärmung mit 1 g Paraformaldehyd und überschüssiger Dimethylamin-Lösung in 10 ml Dioxan auf 100 °C erhalten. Aus der orangefarbenen Reaktionslösung kann man die Verbindung durch Verdünnen mit reichlich Eiswasser nach längereem Stehenlassen bei 0 °C kristallin abscheiden. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. Ausbeute 2,3 g (96 %), $F_p = 40-44$ °C. Zur Reinigung löst man heiß in Petroläther, trocknet nochmals über K_2CO_3 und klärt mit Aktivkohle. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man Rhomben, die man aus wenig Benzol umkristallisiert. Reines (68a) schmilzt bei 49-50 °C.

9. Einwirkung von Natronlauge

Bei Einwirkung von 2 N NaOH wird 1,4-Dihydroxy-1,4-bis-phenyläthinyll-2,5-cyclohexadien (*8b*) in die Ausgangskomponenten Phenylacetylen und Chinon gespalten, wobei das letztere zu Chinhydron oder Hydrochinon weiter reagiert [27].

10. Glykolspaltung

Die o-ständige Anordnung der beiden tertären Hydroxylgruppen in dem Dichinol (32b) der Phenanthrenchinon-Reihe ermöglicht eine glatt verlaufende Glykolspaltung mit Bleitetraacetat zum schwach gelben Diketon (69) [27].



Darstellungsmethode

o,o'-Bis-(1-oxo-3-phenyl-prop-2-inyl)-biphenyl (69)

309 mg (32b) werden in 70 ml absol. Benzol mit 330 mg Bleitetraacetat eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung schüttelt man mit Wasser, trennt die Benzol-

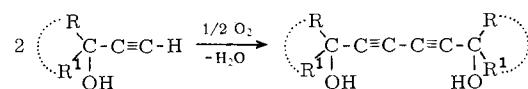
schicht ab, verdampft das Benzol im Vakuum und versetzt den Rückstand mit wenig Methanol. Nach kurzem Stehenlassen kristallisiert (69) aus, $F_p = 117^\circ\text{C}$.

11. Oxydation

Durch Oxydation der Di- und Tetraole der Anthra-, Phenanthren- und Pentacen-chinon-Reihe erhält man die stabilen Chinone (Anthra-, Phenanthren- bzw. Pentacen-chinon) und Fluorenon oder Benzophenon zurück. In der p-Benzochinon-Reihe sind nur Fluorenon und Benzophenon isolierbar [28].

12. Oxydative Kupplung

Alkinole mit freier Methingruppe können durch oxydative Kupplung [63] mit Sauerstoff und Kupfer(I)-chlorid als Katalysator in Butadiindiole oder Hexadiindiole überführt werden [45, 41], die wieder in Kumulene umgewandelt werden können.



Beispiele finden sich in Abschnitt V, 6.

Die oxydative Kupplung ist stark pH-abhangig [64,45].

Darstellungsmethode

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 ml) gibt man bei Raumtemperatur 10 g Cu₂Cl₂. Unter Rühren lässt man 100 bis 150 ml Pyridin oder 100 ml 30-proz. NH₄Cl-Lösung mit 3–5 ml konz. NH₃ oder 100 ml 30-proz. NH₄Cl-Lösung mit 1–2 ml konz. HCl schnell zulaufen. Nun leitet man unter Rühren 2–3 Std. Sauerstoff durch die Reaktionslösung. Die Lösung wird dann mit Methylenchlorid oder Äther extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase fällt das Reaktionsprodukt kristallin aus; es kann umkristallisiert werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen meinen Mitarbeitern, die mir in vorbildlicher Weise bei der Bearbeitung des Äthinierungsgebietes geholfen haben, sehr herzlich zu danken

Die Arbeit wurde wesentlich gefördert durch den Fonds der Chemischen Industrie und durch großzügige Chemikalien-Spenden der Farbwerke Hoechst AG., der Chemischen Werke Hüls AG., der BASF, der Farbenfabriken Bayer AG. und der Riedel de Haen AG.

Mein besonderer Dank gilt meinem bewährten Mitarbeiter Dr. H. Mengler für die unermüdliche Mitwirkung bei der Manuskriptabschluss.

Eingegangen am 28. April 1964 [A 413]

[63] Vgl. [45], dort Zitat [8] sowie [41], dort Zitat [8].

[64] *J. B. Armitage, C. L. Cook, N. Entwistle, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1952, 1998.*