

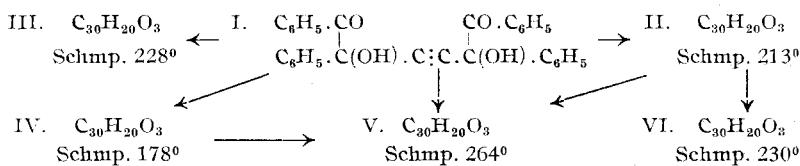
44. Hans Kleinfeller: Zur Kenntnis der Dehydratisierung von Acetylglykolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar 1939.)

Der früher mitgeteilte Befund¹⁾, wonach das aus Benzil und Acetylen-bismagnesiumbromid entstehende 1.2.5.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-diol-(2.5)-dion -(1.6) (I) leicht in ein Dehydratisierungsprodukt $C_{30}H_{20}O_3$ (II) umgewandelt werden kann, und die Deutung des Reaktionsverlaufes als eine „Pinakolin-Umlagerung“ über die dreifache Bindung hinweg legten die Untersuchung der Frage nahe, ob die konstitutionellen Eigentümlichkeiten der Ausgangssubstanz nicht die Isolierung definierter Zwischenstufen und damit einen näheren Einblick in den Reaktionsmechanismus gestatteten.

Es ist nun gelungen, bei der Wasserabspaltung aus dem Ketonalkohol I eine Reihe mit dem früher beschriebenen Dehydratisierungsprodukt II isomeren Verbindungen aufzufinden und sie — wenigstens teilweise — in einen genetischen Zusammenhang zu bringen, der durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht wird.



Während die Substanz II mit Hilfe von Halogenwasserstoff und — neben Benzil — bei der Halogenierung des Acetylglykols I gebildet wird, führt die Einwirkung von konz. Schwefelsäure zu den Isomeren III, IV und V. Substanz II lagert sich bei gleichartiger Behandlung in einen mit keinem der übrigen Stoffe identischen Körper VI um, wird dagegen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung — unter gleichzeitiger Entstehung von Benzil — zu etwa 50% in das Isomere V verwandelt. Auch die Substanz IV erfährt eine Umlagerung in Verbindung V durch Hydroxylamin-chlorhydrat in sodaalkalischer Lösung.

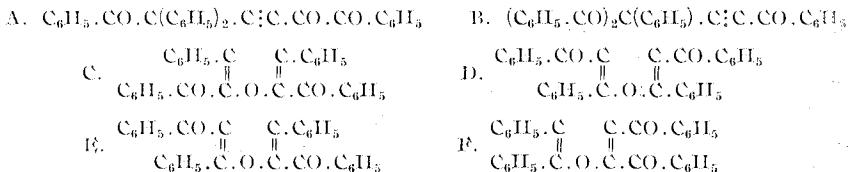
Von den strukturellen Möglichkeiten für die Dehydratisierungsprodukte sind sowohl diejenigen zu erwägen, die sich durch Umlagerung unter Erhaltung der dreifachen Bindung ergeben, als auch jene in Betracht zu ziehen, die durch Gruppenwanderung unter Verlagerung der dreifachen Bindung in zwei Doppelbindungen zustande kommen²⁾. Aus Mechanismen der ersten Art, die als besondere Fälle der Pinakolin-Umlagerung anzusehen sind, gehen die Konstitutionen A und B, aus Umlagerungen der zweiten Art die Furan-Derivate C, D und E, aus einer Kombination beider Möglichkeiten das Furan-Derivat F hervor.

Die Auffindung eines formal dem Trioxim entsprechenden Derivates führte seinerzeit dazu, der Substanz II die Konstitution des 1,2,2,6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1,5,6) (A) zuzuweisen; in der Stabilität gegen

¹⁾ H. Kleinfeller u. F. Eckert, B. 62, 1598 [1929].

²⁾ Beispiele f. analoge Umlagerungen d. zweiten Art finden sich bei: W. Krestinsky, B. 59, 1930 [1926]; J. Salkind u. A. Kruglow, B. 59, 1936 [1926]; H. Wieland u. H. Kloss, A. 470, 201 [1929].

wäßrige Alkalilauge wurde ein Argument gesehen, die Formulierung als dibenzoyliertes Furan ($\text{C}-\text{I}'$) auszuschließen. Die Bemühungen, die drei Ketogruppen noch in anderer Weise zu charakterisieren, haben unter allen Umständen nur zu einem Mono-semicarbazon geführt, und der Nachweis der 1,2-Diketon-Gruppierung durch ein Chinoxalin-Derivat ist negativ verlaufen. Weiterhin hat sich gezeigt, daß das Dehydratisierungsprodukt II



durch alkoholische Kalilauge unter Verbrauch von zwei Mol. Alkali glatt gespalten wird. Kann man für diese Beobachtungen auch in den besonderen Merkmalen der Konstitution A eine Erklärung finden, so zwingen sie doch andererseits zu gewissen Vorbehalten gegenüber der aus dem „Trioixim“ gezogenen Schlußfolgerung.

Mit Sicherheit lassen sich freilich die Formulierungen D—F ausschließen. Das kürzlich untersuchte³⁾ β,β' -Dibenzoyl- α,α' -diphenyl-furan (D) ist mit keinem der Isomeren II—VI identisch. Aus dem Verhalten dieses Furans sowie des β -Monobenzoyl- α,α' -diphenyl-furans ergibt sich, daß β -ständige Benzoylgruppen durch Verseifung nicht vom Furan-Ring abgespalten werden können. Wohl ist dies aber möglich, wenn sie sich in α -Stellung befinden, wie dies im Versuchsteil am Beispiel des α -Monobenzoyl- β,β' -diphenyl-furans (aus β,β' -Diphenyl-furan- α -carbonsäure⁴⁾ über das Säurechlorid gewonnen) beschrieben wird. Von den Furanstrukturen kann demzufolge gegebenenfalls für Verbindung II nach dem Ergebnis der hydrolytischen Spaltung nur diejenige mit zwei α -ständigen Benzoylgruppen (C) in Frage kommen. Die Synthese des α,α' -Dibenzoyl- β,β' -diphenyl-furans ist bisher nicht gelungen⁵⁾, so daß die unmittelbare Vergleichsmöglichkeit fehlt.

Der Abbau mit Oxydationsmitteln, wie Bleitetraacetat, Hypobromit, Ozon, hat ebensowenig wie die Verseifung durch Alkali zu definierten Abbauprodukten geführt, deren Isolierung durch die stets in überreichlicher Menge anfallende Benzoësäure außerordentlich gestört wird. Die Entstehung von Benzil bei der Permanganat-Oxydation läßt gleichfalls keine bindenden Schlüsse zu, jedoch ist die hierbei sich abspielende Umlagerung in den isomeren Körper V bemerkenswert. Im Zusammenhang mit den für dieses Dehydratisierungsprodukt erhaltenen Befunden ist sie kaum mit der Annahme furoider Struktur für Substanz II vereinbar. In der Konstitution A finden deinnach die Eigenschaften dieses Stoffes bislang ihren besten Ausdruck.

Zur hydrolytischen Spaltung des Dehydratisierungsproduktes V sind drei Mol. Alkali erforderlich. Diese Beobachtung deutet mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Formulierung als 1,1,3-Tribenzoyl-1-phenyl-propin-(2) (B) hin, die einzige von den angegebenen Möglichkeiten, die

³⁾ H. Kleineller u. H. Trommsdorff, B. **71**, 2448 [1938].

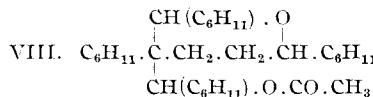
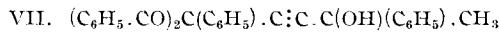
⁴⁾ O. Hinsberg, B. **45**, 2413 [1912].

⁵⁾ vergl. d. nachfolgende Arbeit.

dieses Ergebnis voraussehen läßt. Eine eindeutige Identifizierung des bei der Spaltung neben Benzoesäure zu erwartenden Benzyl-acetylens ist freilich nicht gelungen, und — wie im Falle der Verbindung II — haben auch Oxydationsversuche keine Auswertung zugelassen.

Der Bildung von Keton-Derivaten setzt der Körper V noch größeren Widerstand entgegen als Substanz II. So wird kein Semicarbazone gebildet. Einwirkung von Hydroxylamin führt, neben viel unveränderter Substanz, zu einem unentwirrbaren Gemisch verschiedener Reaktionsstufen; die an sich geringe Neigung zur Oximbildung geht auch aus der Möglichkeit hervor, das Dehydratisierungsprodukt IV mit Hilfe von Hydroxylamin in das freie Keton V umzulagern. Durch Methyl-magnesiumbromid wird nur eine Ketogruppe unter Bildung eines entsprechenden Carbinols (VII) erfaßt.

Bei der katalytischen Hydrierung werden insgesamt 17 Mol. Wasserstoff verbraucht; der völlig gleichmäßige Verlauf der Hydrierkurve, der die Erfassung partiell reduzierter Stufen unmöglich macht, läßt auf weitgehende Abschirmung der dreifachen Bindung wie auch der Ketogruppen schließen und bestätigt bis zu einem gewissen Grade die bei der Suche nach Keton-derivaten gemachten Erfahrungen. Die Isolierung des (in Eisessig hergestellten) Hydrierungsproduktes als Monoacetat eines inneren Anhydrids (VIII) stelt in guter Übereinstimmung mit der angenommenen Formulierung B und schließt — wie schon das Ergebnis der Verseifung — eine der Furanstrukturen aus. Im Vergleich zum Phenyl-dibenzoyl-methan besitzt das Dehydratisierungsprodukt V eine auffallende Beständigkeit.



Vollzieht sich die Dehydratisierung des Acetylenglykols I einerseits zur Substanz II unter Austausch von Phenyl und Hydroxyl, andererseits zur Verbindung V unter Austausch von Benzoyl und Hydroxyl, so entspricht die Umlagerung von II nach V einem nochmaligen Platzwechsel zwischen Benzoyl und Phenyl.

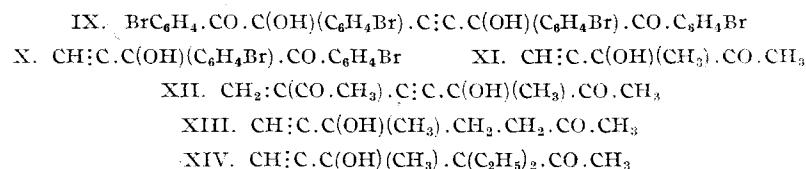
Die Reindarstellung der Isomeren III, IV und VI ist mit recht großen Verlusten verbunden. Die Beobachtungen über diese bisher nur in geringer Menge verfügbaren Verbindungen erscheinen infolgedessen nicht ausreichend, schon jetzt strukturelle Erörterungen daran zu knüpfen, wenngleich die Tatsache, daß das — wie Substanz II gelbe — Dehydratisierungsprodukt IV ebenfalls eine Zwischenstufe auf dem Wege zur Verbindung V vorstellt, gewisse Spekulationen nahelegt.

Da die nach der *meso-racem*-Isomerie zu erwartende, mit dem Acetylenglykol I stereomere Verbindung bisher nicht aufgefunden worden ist, müssen auch die bei der Dehydratisierung sich ergebenden Fragen sterischer Natur zurückgestellt werden.

Es sei noch bemerkt, daß die Umsetzung von Acetylen-bismagnesiumbromid mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Diketonen, wie Diacetyl, Acetylbenzoyl, Furil, soweit überhaupt die Isolierung definierter Stoffe möglich gewesen ist, nur im Falle des 4,4'-Dibrom-benzils ein dem Ketonalkohol I analog konstituiertes Reaktionsprodukt, das 1,2,5,6-Tetra-

[*p*-brom-phenyl]-hexin-(3)-diol-(2.5)-dion-(1.6) (IX), liefert hat. Jedoch hat sich eine Wasserabspaltung aus dieser Verbindung merkwürdigweise nicht bewerkstelligen lassen, so daß die an der bromfreien Verbindung erhaltenen Ergebnisse vorläufig auf diesen einen Fall beschränkt sind.

Von den in diesem Zusammenhang erhaltenen Ketonalkoholen der Acetylen-Reihe sind im Versuchsteil aufgeführt: 1.2-Di-[*p*-brom-phenyl]-butin-(3)-ol-(2)-on-(1) (X), 3-Methyl-pentin-(4)-ol-(3)-on-(2) (XI), das als Dehydratisierungsprodukt des entsprechenden Acetylenglykols aufzufassende 6-Acetyl-3-methyl-hepten-(6)-in-(4)-ol-(3)-on-(2) (XII), 5-Methyl-heptin-(6)-ol-(5)-on-(2) (XIII), 4-Methyl-3,3-diäthyl-hexin-(5)-ol-(4)-on-(2) (XIV).



Beschreibung der Versuche.

1.2.2.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trion-(1.5.6) (II).

Versetzt man die Lösung von 1.2.5.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-diol-(2.5)-dion-(1.6) (I) in Chloroform oder Eisessig mit Brom, überläßt die Mischung einige Zeit sich selbst und entfernt dann das Lösungsmittel, so hinterbleibt eine sirupöse, beträchtliche Menge Bromwasserstoff abgebende Masse. Man löst diese in Alkohol, und nach längerem Stehenlassen krystallisiert die gelbe Verbindung II mit den früher angegebenen Eigenschaften aus. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man Benzil.

Verseifung des Triketons II mit alkohol. Kalilauge:

0.0932 g Sbst.: 4.2 ccm n_{10} -KOH.

Ber. f. 2 Mol. Benzoësäure: 4.3 ccm n_{10} -KOH.

Monosemicarbazone: Wird Substanz II in Eisessig⁶⁾ mit Semicarbazid-chlorhydrat 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, so schlägt die Farbe der Lösung allmählich von Gelb nach Rot um. Durch Eingießen in Wasser erhält man ein festes gelbes Produkt, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol zunächst unverändertes Ausgangsmaterial, nach Einengen der Mutterlauge das Semicarbazone in gelben derben Krystallen liefert. Schmp. 242° (Zers.).

2.651 mg Sbst.: 7.310 mg CO₂, 1.16 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₃N₂. Ber. C 76.1, H 4.9. Gef. C 76.1, H 5.0.

1.1.3-Tribenzoyl-1-phenyl-propin-(2) (V) und Isomere III und IV.

Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure geht das Acetylenglykol I unter starker Erwärmung in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit noch einige Zeit auf etwa 80° erwärmt worden ist, gießt man sie unter gutem Rühren in Wasser. Das ausfallende Isomeren-Gemisch wird aus viel Benzol umkrystallisiert, wobei zunächst die Substanz V als voluminöse Masse farbloser, verfilzter Nadelchen vom Schmp. 264° erhalten wird. Engt man die Mutterlauge nicht zu stark ein, so erhält man weitere Anteile des gleichen

⁶⁾ H. Biltz, A. 339, 243 [1905].

Körpers, dessen Trennung von schmutzig-orangefarbigen Beimengungen durch mehrmaliges Umlösen aus Benzol unter Zugabe von etwas Tierkohle gelingt. Die Substanz erscheint nunmehr meist in einer zweiten Modifikation von bläulich schimmernden, farblosen, undeutlich begrenzten Blättchen, die den gleichen Schmp. wie die zuerst genannten Nadeln aufweisen und beim Misch-Schmp. keine Depression hervorrufen.

4.347 mg Sbst.: 13.410 mg CO₂, 1.86 mg H₂O. — 0.0044 g Sbst. in 0.100 g Campher:
 $\Delta = 4.5^\circ$.

C₃₀H₂₀O₃. Ber. C 84.1, H 4.7, Mol.-Gew. 428. Gef. C 84.1, H 4.8, Mol.-Gew. 390.
 Verseifung (mit alkohol. Kalilauge): 0.0346 g Sbst.: 22.8 ccm n/100-KOH.
 Ber. f. 3 Mol. Benzoesäure: 24.2 ccm n/100-KOH.

Durch weiteres Einengen der Benzol-Mutterlauge wird in sehr geringen Mengen die Substanz III zur Krystallisation gebracht. Ihre Reinigung erfolgt durch Umlösen aus Benzol unter mikroskopischer Kontrolle, bis die anfangs bemerkbaren Blättchen der Verbindung V verschwunden sind. Die reine Substanz III krystallisiert in vorzüglich ausgebildeten farblosen rhombischen Platten. Schmp. 228°.

4.772 mg Sbst.: 14.300 mg CO₂, 2.04 mg H₂O.

C₃₀H₂₀O₃. Ber. C 84.1, H 4.7. Gef. C 84.2, H 4.9.

Die letzte, intensiv gelbe Benzol-Mutterlauge enthält, neben geringen Resten Ausgangsmaterial, das Isomere IV. Zweckmäßig dampft man zur Trockne ein und zieht das leicht lösliche Produkt mit wenig Benzol aus. Stark gelbe Pyramiden. Schmp. 178° (aus Benzol).

3.561 mg Sbst.: 10.920 mg CO₂, 1.58 mg H₂O. — 0.0059 g Sbst. in 0.065 g Campher:
 $\Delta = 8.5^\circ$.

C₃₀H₂₀O₃. Ber. C 84.1, H 4.7, Mol.-Gew. 428. Gef. 83.6, H 5.0, Mol.-Gew. 427.

Umlagerung von Verbindung II in Verbindung VI.

Man löst das Triketon II in konz. Schwefelsäure und erwärmt die Flüssigkeit etwa 1 Stde. auf 80°. Die beim Eingießen in Wasser erhaltenen Fällung, Verbindung VI, lässt sich aus Alkohol umlösen. Farblose vierseitige Blättchen vom Schmp. 230°. Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Körper III: 218°.

4.956 mg Sbst.: 15.170 mg CO₂, 2.08 mg H₂O.

C₃₀H₂₀O₃. Ber. C 84.1, H 4.7. Gef. C 83.8, H 4.7.

Umlagerung von Verbindung II in Verbindung V.

0.428 g Substanz II, in 150 ccm Aceton gelöst, werden unter schwachem Erwärmen mit einer 1/2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung in Aceton so lange versetzt, bis die Permanganat-Farbe nach Verbrauch von etwa 95 ccm (etwa 9 Äquiv. Sauerstoff) deutlich wahrnehmbar bestehen bleibt. In dem nach Abfiltrieren des Mangandioxyds und Verdampfen des Acetons erhaltenen Rückstand sind die beiden verschieden krystallisierenden Reaktionsprodukte bereits deutlich erkennbar. Durch Digerieren mit einem aus gleichen Teilen bestehenden Alkohol-Äther-Gemisch wird Benzil herausgelöst. Der aus Benzol umgelöste Rückstand schmilzt bei 264° und erweist sich als identisch mit dem Dehydratisierungsprodukt V.

Umlagerung von Verbindung IV in Verbindung V.

Substanz IV wird in wenig Benzol gelöst, mit einer Lösung von Hydrazylamin-chlorhydrat und Soda in wenig Wasser versetzt und schließlich

viel Alkohol hinzugefügt. Man kocht die Mischung 3 Stdn., gießt sie in Wasser und löst die entstandene Fällung aus Benzol um. Die so erhaltenen farblosen feinen Nadeln vom Schmp. 264° sind identisch mit dem Dehydratisierungsprodukt V.

1.1-Dibenzoyl-1,4-diphenyl-pentin-(2)-ol-(4) (VII).

Zu einer Aufschlämmung des Ketons V in absol. Äther wird ätherische Methyl-magnesiumbromid-Lösung im Überschuß hinzugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht das Keton allmählich in Lösung. Nach der in üblicher Weise vorgenommenen Zersetzung der Flüssigkeit sammelt sich zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht ein fester Stoff, der sich nach Abheben des Äthers mit Chloroform ausziehen lässt. Äther-Lösung und Chloroform-Auszug liefern beim Eindampfen die gleiche Substanz, den Ketonalkohol VIII. Farblose, kurze Stäbchen vom Schmp. 218° (aus Alkohol).

4.889 mg Sbst.: 15.025 mg CO₂, 2.39 mg H₂O.

C₃₁H₂₄O₃. Ber. C 83.8, H 5.4. Gef. C 83.8, H 5.5.

Katalytische Hydrierung von 1.1.3-Tribenzoyl-1-phenyl-propin-(2).

0.5265 g Acetylenketon V werden in 150 ccm reinem Eisessig gelöst und nach Zugabe von Platindioxyd mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme geht außerordentlich langsam vor sich, und es ist notwendig, von Zeit zu Zeit frischen Katalysator hinzuzufügen. Nach 64 Stdn. erreicht die Reduktion ihr Ende mit 515 ccm Wasserstoff (18°, 760 mm), entspr. 17 Mol. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. hinterbleibt das Hydrierungsprodukt VIII als farbloser, klarer, glasharter Lack, der bei 30° zu erweichen beginnt und allen Krystallisationsversuchen widersteht.

4.940 mg Sbst.: 14.400 mg CO₂, 4.940 mg H₂O.

C₃₂H₅₄O₃. Ber. C 79.0, H 11.1. Gef. C 79.5, H 11.1.

α -Benzoyl- β,β' -diphenyl-furan.

7.1 g β,β' -Diphenyl-furan- α -carbonsäure werden in 40 ccm Benzol suspendiert und nach Zugabe von 5.6 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis die mit großer Heftigkeit einsetzende Reaktion beendet ist. Nach Filtration und Eindampfen der Flüssigkeit wird das Säurechlorid aus Ligroin umkrystallisiert. Gelbe Nadeln. Schmp. 155—156°.

5.027 mg Sbst.: 13.210 mg CO₂, 1.830 mg H₂O. — 10.278 mg Sbst.: 5.160 mg AgCl.
C₁₇H₁₄O₂Cl. Ber. C 72.2, H 3.9, Cl 12.6. Gef. C 71.7, H 4.1, Cl 12.3.

2.1 g Säurechlorid werden in 25 ccm Benzol suspendiert und mit 2 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 3 Stdn. ist die Reaktion beendet. Nach der in üblicher Weise vorgenommenen Zersetzung wird die abgehobene Benzol-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch Waschen mit Äther, Lösen in Methanol und Ausfällen mit Petroläther erfolgt Vorreinigung des Reaktionsproduktes. Umlösen aus Alkohol liefert das α -Benzoyl- β,β' -diphenyl-furan in nahezu farblosen, sternförmig vereinigten Drusen. Schmp. 128°.

4.800 mg Sbst.: 14.915 mg CO₂, 2.140 mg H₂O.

C₂₃H₁₆O₂. Ber. C 85.2, H 4.9. Gef. C 84.8, H 4.9.

Verseifung (mit alkohol. Kalilauge): 5.63 mg Sbst.: 1.69 ccm n_{100} -KOH.

Ber. f. 1 Mol. Benzoesäure: 1.74 ccm n_{100} -KOH.

1.2.5.6-Tetra-[*p*-brom-phenyl]-hexin-(3)-diol-(2.5)-dion-(1.6) (IX);
1.2-Di-[*p*-brom-phenyl]-butin-(3)-ol-(2)-on-(1) (X).

Zu einer Lösung von Acetylen-bismagnesiumbromid in Chloroform⁷⁾ läßt man 2 Mol. 4.4'-Dibrom-benzil im gleichen Lösungsmittel unter sehr starker Kühlung hinzufließen. Bereits nach kurzer Zeit ist Farbveränderung und Abscheidung eines Niederschlages bemerkbar. Nach 24 Stdn. wird die Zersetzung mit Chlorammonium-Lösung vorgenommen und dabei so viel Äther zugesetzt, daß die wäßrige Phase sich unter der Äther-Chloroform-Schicht absetzt. Nach Abheben und Abdestillieren der Lösungsmittel wird der zähe Rückstand in Benzol gelöst und zur Krystallisation mehrere Tage sich selbst überlassen. Zunächst scheidet sich das Acetylenglykol IX in farblosen, miteinander verfilzten Nadeln aus. Schmp. 232° (aus Benzol).

4.830 mg Sbst.: 8.450 mg CO₂, 1.17 mg H₂O. — 3.304 mg Sbst.: 1.367 mg Br.
C₃₀H₁₈O₄Br₄. Ber. C 47.3, H 2.4, Br 41.9. Gef. C 47.7, H 2.7, Br 41.4.

Gegen alkohol. Salzsäure ist die Substanz völlig beständig. Einwirkung von konz. Schwefelsäure wirkt nicht dehydratisierend, sondern umlagernd; man erhält, analog wie zur Darstellung der Verbindungen III, IV und V verfahren, eine in gelben Stäbchen krystallisierende Substanz vom Schmp. 206°.

4.472 mg Sbst.: 7.710 mg CO₂, 1.10 mg H₂O.

C₃₀H₁₈O₄Br₄. Ber. C 47.3, H 2.4. Gef. C 47.0, H 2.7.

Durch Kochen mit wärmerer Natronlauge wird das Acetylenglykol IX in 1.4-Di-[*p*-brom-phenyl]-butin-(2)-diol-(1,4) übergeführt. Farblose, dünne Blättchen. Schmp. 181° (aus Alkohol).

4.450 mg Sbst.: 7.865 mg CO₂, 1.23 mg H₂O. — 3.118 mg Sbst.: 1.273 mg Br.
C₁₆H₁₂O₂Br₂. Ber. C 48.5, H 3.0, Br 40.4. Gef. C 48.2, H 3.1, Br 40.9.

Beim Ansäuern des alkalischen Filtrats fällt *p*-Brom-benzoësäure aus.

Die von der Darstellung des Acetylenglykols IX herführende Benzol-Mutterlauge scheidet beim vorsichtigen Einengen den Ketonalkohol X ab. Große gelbe Blättchen (aus Benzol). Schmp. 208° (die Substanz ist nicht identisch mit der oben beschriebenen, aus dem Acetylenglykol IX mit konz. Schwefelsäure gewonnenen Verbindung vom Schmp. 206°).

4.790 mg Sbst.: 8.580 mg CO₂, 1.15 mg H₂O. — 3.125 mg Sbst.: 1.188 mg Br.
C₁₆H₁₀O₂Br₂. Ber. C 48.7, H 2.5, Br 40.7. Gef. C 48.9, H 2.7, Br 38.0.

3-Methyl-pentin-(4)-ol-(3)-on-(2) (XI); 6-Acetyl-3-methyl-hepten-(6)-in-(4)-ol-(3)-on-(2) (XII).

Man läßt eine Chloroform-Lösung molekularer Mengen von Acetylen-bismagnesiumbromid und von Diacetyl 24 Stdn. stehen. Die entstandene feste Abscheidung wird getrennt von der Chloroform-Lösung verarbeitet. Letztere wird nach Zersetzung mit Chlorammonium-Lösung eingedampft und das zurückbleibende Öl, Substanz XI, im Vak. fraktioniert. Gelbstichige Flüssigkeit von eigenständlichem Geruch. Sdp.₁₈ 95°.

4.989 mg Sbst.: 11.895 mg CO₂, 3.40 mg H₂O. — 0.0020 g Sbst. in 0.069 g Campher: Δ = 9°.

C₆H₈O₂. Ber. C 64.3, H 7.1, Mol.-Gew. 112. Gef. C 65.0, H 7.6, Mol.-Gew. 128.

⁷⁾ Man läßt die nach Journ. prakt. Chem. (N. F.) 119, 66 [1928] hergestellte Grignard-Verbindung unter Abtrennung der darüber befindlichen Ätherschicht und unter Feuchtigkeitsausschluß und Schütteln in Chloroform einfließen, welches zur Vermeidung einer Disproportionierung des Acetylen-bismagnesiumbromids sehr stark gekühlt sein muß; vergl. hierzu: H. Kleineller, B. 62, 2736 [1929].

Das feste Reaktionsprodukt wird gleichfalls zersetzt, darauf die wäßrige Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Nach Verjagen des Äthers erstarrt der Rückstand teilweise krystallin, und die so gewonnene Verbindung XII wird aus Alkohol umgelöst. Schmp. 179°.

4.889 mg Sbst.: 11.865 mg CO₂, 2.91 mg H₂O. — 0.0024 g Sbst. in 0.063 g Campher: Δ_D = 8°.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 66.7, H 6.7, Mol.-Gew. 180. Gef. C 66.2, H 6.6, Mol.-Gew. 190.

5-Methyl-heptin-(6)-ol-(5)-on-(2) (XIII).

Aus Acetylen-bismagnesiumbromid und Acetonylaceton. Farblose Flüssigkeit. Sdp.₁₅ 75°.

4.627 mg Sbst.: 11.597 mg CO₂, 3.48 mg H₂O.

C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.5, H 8.6. Gef. C 68.3, H 8.4.

4-Methyl-3,3-diäthyl-hexin-(5)-ol-(4)-on-(2) (XIV).

Aus Acetylen-bismagnesiumbromid und Diäthyl-acetylacetone. Schwach gelbes schweres Öl. Sdp.₇₆₀ 135°.

3.799 mg Sbst.: 10.187 mg CO₂, 3.38 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.6, H 9.9. Gef. C 73.2, H 9.9.

45. Hans Kleinfeller und Hermuth Trommsdorff: Abweichungen vom Furan-Ringschluß bei der Dehydratisierung von 1,4-Diketonen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar 1939.)

Aus den in der voranstehenden Arbeit dargelegten Gründen war es erwünscht, α,β'-Dibenzoyl-α',β-diphenyl-furan (I) sowie α,α'-Dibenzoyl-β,β'-diphenyl-fura'n (II) darzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren. Ihre Synthese sollte sich — dem üblichen Weg der Furan-Bildung folgend — aus 1,3-Diphenyl-4,4-dibenzoyl-butan-dion-(1,2) (III) bzw. 1,3,4,6-Tetraphenyl-hexan-tetron-(1,2,5,6) (IV) bewerkstelligen lassen. Die Herstellung des Tetraketons III gelang durch Umsetzung des Phenyl-brombenzyl-glyoxals mit Dibenzoylmethan-natrium in Aceton-Lösung; es ist im Vergleich zum Phenyl-benzyl-glyoxal auffallend beständig. Überraschenderweise ist — im Gegensatz zum Verhalten des Tetrabenzoyl-äthans¹⁾ — die Überführung in das zugehörige Furanderivat unter keinen Umständen zu erreichen.

Wir haben naturgemäß die Frage geprüft, ob das von uns erhaltene Kondensationsprodukt III tatsächlich die angenommene Struktur besitzt, zumal E. P. Kohler und R. P. Barnes²⁾ gefunden haben, daß das Phenyl-benzyl-glyoxal leicht O-Acyl- und O-Alkyl-Derivate bildet. Die beiden Chinoxalin-Derivate V und VI beweisen jedoch, daß weder die Bromierung des Phenyl-benzyl-glyoxals noch die Umsetzung des Bromids mit Dibenzoylmethan-natrium mit einer Veränderung der 1,2-Diketon-Gruppierung verbunden ist; weiterhin stellt die Spaltung des Chinoxalin-Derivates VI in ein Mol. Benzoesäure und Verbindung VII die Konstitution des Tetraketons III im angenommenen Sinne außer Zweifel.

Die Beobachtung, daß der Ringschluß zum Furan-Derivat nicht möglich ist, läßt verschiedene Deutungen zu. Da das Tetrabenzoyl-äthan mit seinen

¹⁾ H. Kleinfeller u. H. Trommsdorff, B. 71, 2448 [1938].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 211 [1934].