

die abfiltriert und mehrfach mit Äthanol gewaschen wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol mit Zusatz von Aktivkohle silberglänzende Blättchen mit bläulicher Fluoreszenz vom Schmp. 142°; Ausb. 0.8 g (17% d.Th.).

$C_{22}H_{38}N_2$ (322.3) Ber. C 81.90 H 9.32 N 8.70 Gef. C 81.08 H 9.36 N 8.79.

Die Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen einen dunkelroten Sirup, der nicht kristallisierte.

3-Dodecylamino-carbazol wurde entsprechend dem 3-Decylamino-carbazol aus 1.85 g 3-Amino-carbazol und 2.05 g *n*-Dodecylchlorid (1:1 Mol.) dargestellt. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 140°; Ausb. 0.9 g (25% d.Th.).

$C_{24}H_{34}N_2$ (350.3) Ber. N 8.00 Gef. N 8.00.

3-[Bis-dodecyl-amino]-carbazol kristallisierte aus der Mutterlauge des 3-Dodecylamino-carbazols nach Einengen i. Vak. und längerem Stehen in langen, strahlensförmigen Nadelbüscheln aus. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol grauweiße Nadeln vom Schmp. 151°; Ausb. 0.81 g (15% d.Th.).

$C_{36}H_{68}N_2$ (518.4) Ber. N 5.40 Gef. N 5.15.

3-Tetradecylamino-carbazol entsteht analog dem 3-Dodecylamino-carbazol aus 2.73 g 3-Amino-carbazol und 2.33 g *n*-Tetradecylchlorid. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 137°; Ausb. 1.6 g (28% d.Th.).

$C_{38}H_{70}N_2$ (578.3) Ber. N 7.4 Gef. N 7.46.

3-[Bis-tetradecyl-amino]-carbazol schied sich aus der Mutterlauge des 3-Tetradecylamino-carbazols in Nadelbüscheln vom Schmp. 141° ab; Ausb. 1.21 g (14% d.Th.).

$C_{40}H_{72}N_2$ (574.5) Ber. N 4.88 Gef. N 4.95.

3-Cetylamino-carbazol wurde entsprechend dem 3-Dodecylamino-carbazol aus 5 g 3-Amino-carbazol und 4.5 g *n*-Cetylchlorid erhalten. Weiße Kristallchen vom Schmp. 134°; Ausb. 3.42 g (31% d.Th.).

$C_{22}H_{44}N_2$ (406.3) Ber. N 6.90 Gef. N 6.76.

3-[Bis-cetyl-amino]-carbazol kristallisierte aus der Mutterlauge des 3-Cetylamino-carbazols in farblosen Pyramiden vom Schmp. 137°; Ausb. 2.13 g (12% d.Th.).

$C_{34}H_{56}N_2$ (630.6) Ber. N 4.44 Gef. N 4.35.

13. Hans Herloff Inhoffen, Horst Pommer, Klaus Winkelmann und Hans-Joachim Aldag: Synthese des Octadien-(3.5)-dions-(2.7)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 25. Juli 1950)

Es wird eine Synthese von Octadien-(3.5)-dion-(2.7), welche von Butin-(1)-ol-(3) ausgeht, beschrieben.

Kürzlich berichteten wir über einige Arbeiten, die zum totalsynthetischen Aufbau von verschiedenen Carotinoid-Kohlenwasserstoffen führten¹⁻⁸). Dabei

¹⁾ H. H. Inhoffen, H. Pommer u. E. G. Meth, Chem.-Ztg. 74, 211 [1950].

²⁾ H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram u. H. Pommer, Abhandlungen der Braunschw. Wiss. Ges. 1950 II, 76.

³⁾ H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram u. H. Pommer, Chem.-Ztg. 74, 285 [1950].

⁴⁾ H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, Chem.-Ztg. 74, 309 [1950].

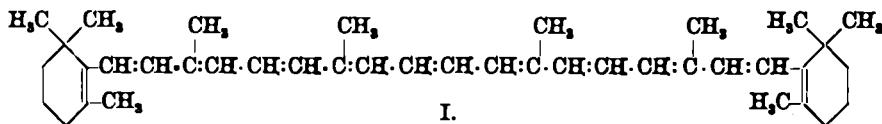
⁵⁾ H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, A. 569, 237 [1950].

⁶⁾ H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Westphal, A. 570, 69 [1950].

⁷⁾ H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram, G. Rummert u. H. Pommer, A. 570, 54 [1950].

⁸⁾ H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, A. 569, 226 [1950].

konnten wir den wichtigsten Vertreter dieser in der Natur weitverbreiteten Körperklasse, das β -Carotin (I), auf drei verschiedenen Wegen²⁻⁷ gewinnen und damit seine angenommene Konstitution eindeutig beweisen⁸).



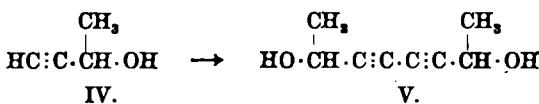
Für zwei dieser Synthesen diente uns das Octen-(4)-dion-(2.7) (III) als zentrales Bauelement. Es ist leicht durch Reduktion von Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (II) zugänglich.



Beide Verbindungen wurden kürzlich von P. Karrer und C. H. Eugster¹⁰) beschrieben, die das Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (II) in geringer Ausbeute durch Kondensation von Glyoxal mit Acetessigsäure unter genau einzuhaltenden Bedingungen darstellen konnten.

Im folgenden soll eine neue, von uns seit längerer Zeit verfolgte und benutzte Synthese des Octadien-(3.5)-dions-(2.7) (II) bekanntgegeben werden.

Als Ausgangsmaterial diente Butin-(1)-ol-(3) (IV), das nach der eleganten Methode von Reppe¹¹) durch Äthinylierung des Acetaldehyds technisch in jeder Menge zugänglich ist. Durch Dimerisierung des Butin-(1)-ols-(3) mittels Luftsauerstoffs in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Ammoniumchlorid entsteht das schon bekannte Octadiin-(3.5)-diol-(2.7) (V)¹².



Wegen seiner zwei asymmetrischen C-Atome wird V als Gemisch der Meso- und Racemform erhalten. J. Heilbron und Mitarbeitern¹³) gelang die Auf-trennung mittels der chromatographischen Adsorptionsmethode. Wir haben auf eine solche Auf-trennung verzichtet und an die beiden Acetylengruppen je ein Mol. Wasserstoff angelagert. Als Katalysator benutzten wir Palladium-Kohle, an die Chinolin adsorbiert war. Das Hydrierungsprodukt war ein Öl,

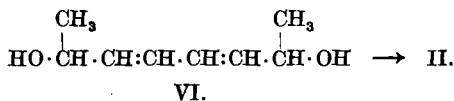
⁸) Wie wir durch Privatmitteil. erfuhren, haben inzwischen auch P. Karrer u. Mitarb. mit Hilfe des Octen-(4)-dions-(2.7) das β -Carotin (I) darstellen können.

¹⁰) Helv. chim. Acta **32**, 1934 [1949]; vergl. auch P. Karrer, C. H. Eugster u. S. Perl, Helv. chim. Acta **32**, 1013 [1949].

¹¹) S. W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds, 1949, Springer-Verlag, S. 52.

¹²) K. Bowden, J. Heilbron, H. Jones u. H. Sargent, Journ. chem. Soc. London 1947, 1579; vergl. auch R. Lespieau, Ann. Chim. **27**, 137 [1912]; J. S. Salkind u. J. M. Gwerdtstiel, Journ. Gen. chem. Russ. **9**, 971 [1939].

das auch nach Destillation im Hochvakuum nicht kristallin erhalten werden konnte. Erst nach Reinigung über das Dibenzoat fiel das Octadien-(3.5)-diol-(2.7) (VI) kristallin mit einem Schmp. von 99–100° an.



Die letzte Stufe, die Oxydation der beiden sekundären Oxygruppen, bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Schließlich fanden wir im *tert*-Butyl-chromat¹³⁾ das geeignete Oxydationsmittel, das sowohl aus dem kristallisierten als auch aus dem ölichen Octadien-(3.5)-diol-(2.7) (VI) das gesuchte Diketon (II) ergab.

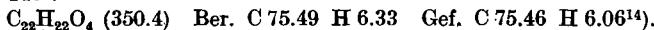
Nach Destillation im Hochvakuum und Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir das Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (II) in schwach gelbstichigen derben Nadeln vom Schmp. 126°. Ein Vergleich mit einem Präparat, das nach dem Verfahren von P. Karrer¹⁰⁾ dargestellt worden war, zeigte im Misch-Schmelzpunkt keine Erniedrigung. Das außerordentlich schwer lösliche Disemicarbazons hatte einen Schmp. von 248° (Zers.).

Analog der von P. Karrer und C. H. Eugster¹⁰⁾ angegebenen Methode führten wir das Dien-diketon II durch Reduktion mittels Zinks und Eisessigs in das Octen-(4)-dion-(2.7) (III) über, das gut kristallisiert in blättrigen Kristallen vom Schmp. 30–31° anfiel. Der Misch-Schmelzpunkt des Disemicarbazons aus Präparaten von III, die nach unserem Verfahren und nach den Angaben von Karrer¹⁰⁾ gewonnen worden waren, zeigte keine Erniedrigung.

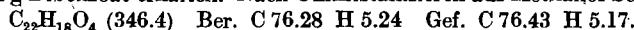
Beschreibung der Versuche

Octadien-(3.5)-diol-(2.7) (VI): 25 g Octadiin-(3.5)-diol-(2.7) (V) wurden in 250 ccm Methanol gelöst und 2 Stdn. mit 5 g 5-proz. Platinkohle geschüttelt. Nach Filtration wurde das Filtrat auf etwa 150 ccm eingeengt und nach Zugabe von 2 g partiell mit Chinolin vergifteter Palladium-Kohle hydriert. Im Verlaufe von 2 Stdn. wurden 7 l Wasserstoff aufgenommen; dann kam die Hydrierung zum Stillstand. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit 10-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach Waschen der äther. Lösung mit Hydrogen-carbonat-Lösung und Wasser wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der dunkle ölige Rückstand wurde im Kugelrohr bei 10⁻³ Torr und 90–100° Luftbadtemperatur destilliert. Das Destillat bestand aus 17 g eines hellgelben Öles.

Octadien-(3.5)-diol-(2.7)-dibenzoat: 1 g des vorstehend erhaltenen Öles wurde in 8 ccm Pyridin gelöst und bei 0° mit 2.3 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde mit Äther versetzt, filtriert und mit 5-proz. Schwefelsäure, mit 5-proz. Kalilauge und mit Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der ölige Rückstand mit Aceton angereichert wobei 150 mg weißer Nadeln ausfielen. Diese wurden aus Aceton umkristallisiert und zeigten den Schmp. 140°.



Octadiin-(3.5)-diol-(2.7)-dibenzoat und Hydrierung zum Dienester: Das Dibenzoat wurde analog wie das Octadien-(3.5)-diol-(2.7)-dibenzoat dargestellt. Aus 11 g V wurden 14 g Dibenzoat erhalten. Nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 96°.



¹³⁾ Privatmitteil. R. V. Oppenauer; vergl. Ann. asoc. quim. argentina 37, 246 [1949].

¹⁴⁾ Die Analysen wurden von Hrn. Dr. A. Schoeller, Kronach, ausgeführt.

Die vorstehend erhaltenen 14 g Octadien-(3.5)-diol-(2.7)-dibenzoat wurden in 30 ccm absol. Benzol und 120 ccm absol. Alkohol gelöst. Nach Zusatz von 2 g partiell mit Chinolin vergifteter Palladium-Kohle wurde hydriert. Innerhalb 45 Min. wurden bis zum Stillstand 2000 ccm Wasserstoff aufgenommen. Beim Abfiltrieren des Katalysators fielen im Filtrat farblose Nadeln aus. Sie wurden aus Aceton umkristallisiert und zeigten den Schmp. 140°; Ausb. 3 g. Der Misch-Schmelzpunkt mit den oben erhaltenen Kristallen des Octadienolesters zeigte keine Erniedrigung.

Verseifung des Octadien-(3.5)-diol-(2.7)-dibenzoats: 5 g des Dienesters wurden in 20 ccm Benzol gelöst, mit 20 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung konnte 1 g Octadien-(3.5)-diol-(2.7) (VI) vom Schmp. 99–100° (aus Benzol) erhalten werden.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.56 H 9.93 Gef. C 67.74 H 9.76.

Oxydation von VI zum Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (II): 4 g Octadien-(3.5)-diol-(2.7) (VI) vom Schmp. 99–100° wurden in 7 ccm *tert.* Butylalkohol und 10 ccm absol. Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 30 Min. eine Lösung von *tert.* Butyl-chromat (38 ccm enthalten 3.8 g CrO_3) zugetropft. Die Temperatur stieg dabei ohne äußere Wärmezuführung von 20 auf 50°. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom Rückstand abfiltriert, etwas Methanol zugesetzt, mit Essigester nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedunstet. Dieser Rückstand wurde nun im Kugelrohr bei 10^{-3} Torr und einer Luftbadtemperatur von 70–90° destilliert. Das Destillat erstarrte beim Stehen. Nach Waschen mit einem Gemisch von kaltem Äther + Petroläther (4 : 1) wurden 500 mg blaßgelber Kristalle erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol oder Pyridin zeigten sie den Schmp. 126°.

$C_8H_{10}O_2$ (138.2) Ber. C 69.44 H 7.30 Gef. C 69.77 H 7.30.

Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Präparat, das nach P. Karrer¹⁰) dargestellt worden war, zeigte keine Erniedrigung.

Aus 14 g öligem Octadien-(3.5)-diol-(2.7) (VI) wurden analog 900 mg Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (II) erhalten.

Disemicarbazone von II: Gelbliche Kristalle, fast unlöslich in den gebräuchl. Lösungsmitteln. Die Reinigung erfolgte durch 1-stdg. Auskochen mit absol. Alkohol; Schmp. 248° (Zers.).

Octen-(4)-dion-(2.7) (III)¹⁰): 500 mg Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (II) wurden in 5 ccm Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 500 mg Zinkgries (Korngröße 0.2 mm) und 1 ccm Eisessig wurde das Reaktionsgemisch im verschlossenen Gefäß solange geschüttelt, bis die aufgetretene Wärmetönung abgeklungen war. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde mit 5-proz. Schwefelsäure gewaschen und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Auszug wurde mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei 70–80°/10⁻² Torr Luftbadtemperatur destilliert. Das Destillat erstarrte bei kurzem Stehen im Eisschrank zu blättrigen Kristallen. Sie zeigten einen Schmp. von 30–31°; Ausb. 300 mg.

Disemicarbazone von III: 0.1 g III wurden in 1 ccm Alkohol gelöst und mit 3 ccm einer Lösung von Semicarbazid-acetat in 50-proz. Alkohol versetzt. Bei kurzem Kochen auf dem Wasserbad fiel das Disemicarbazone aus. Es wurde durch 1-stdg. Auskochen mit absol. Alkohol gereinigt und zeigte dann den Schmp. 225–226° (Zers.). Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat, das aus Octendion gewonnen war (dargestellt aus Octadiendion nach Karrer¹⁰), zeigte keine Erniedrigung.

$C_{10}H_{18}O_2N_6$ (254.1) Ber. C 47.22 H 7.10 N 33.10 Gef. C 47.52 H 7.19 N 31.30.

Darstellung des *tert.*-Butyl-chromats¹⁹): 50 g trockene Chromsäure wurden allmählich in 100 g unterkühlten *tert.* Butylalkohol unter Umschütteln eingetragen. Dabei ist äußerste Vorsicht nötig, da es bei zu schnellem Eintragen leicht zu einer Verpuffung kommt. Die Lösung wurde über Nacht stehengelassen und in über Natrium dest. Benzol langsam eingegossen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde auf 500 ccm mit Benzol aufgefüllt und die Lösung über Natriumsulfat aufbewahrt.