

**143. Ferdinand Bohlmann und Heinz-Günter Viehe: Polyacetylenverbindungen, IX. Mitteil.<sup>1)</sup>: Alkalische und saure Addition an Polyine**

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

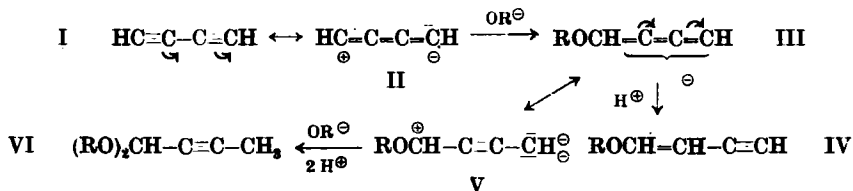
(Eingegangen am 19. März 1955)

Bei der Methanolanlagerung an Polyine in alkalischem Medium bilden sich die Monoenoläther, wobei die Geschwindigkeit der Reaktion mit steigender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen zunimmt. Bei der Wasseranlagerung in saurem Medium entstehen Ketone; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt hier mit steigender Dreifachbindungszahl ab. Die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen werden unter Hinzuziehung des Materials über einfache Acetylenverbindungen aus der Literatur diskutiert.

Nachdem in den letzten Jahren das Gebiet der Polyine durch Synthese der Grundkörper weitgehend erschlossen ist<sup>2)</sup>, war es von Interesse, ihre Reaktionen einmal etwas näher zu untersuchen. Wenn man die von einfachen Acetylenverbindungen bekannten Reaktionen auf die Polyine überträgt, so erhebt sich die Frage, ob die Reaktionen in ihrer Art und Geschwindigkeit entscheidend verändert werden. Diese Untersuchungen sind vor allem darum von Interesse, weil zu hoffen ist, daß man auf diese Weise einen tieferen Einblick in den inneren Aufbau der Polyine bekommen wird.

**Alkalische Anlagerung von Methanol**

Die beim unsubstituierten Acetylen als „Vinylierung“ bekannte Reaktion<sup>3)</sup> erfordert bei einfachen Acetylenverbindungen relativ energische Bedingungen. Schon beim Diacetylen verläuft die Alkoholaddition wesentlich leichter<sup>4)</sup>. Je nach Alkalikonzentration und Temperatur gelingt es, ein oder zwei Moll. Alkohol zu addieren:



Durch Einwirkung der Alkoholationen wird zunächst eine polare, kumulenartige Struktur (II) gebildet<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: F. Bohlmann u. H.-J. Mannhardt, Chem. Ber. 88, 429 [1955].

<sup>2)</sup> E. R. H. Jones, M. C. Whiting u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1950, 754; 1952, 2010, 2014, 2883; 1954, 147; H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116; 573, 105 [1951]; F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785; 86, 63, 657 [1953].

<sup>3)</sup> W. Reppe, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, Springer Verlag, 1949.

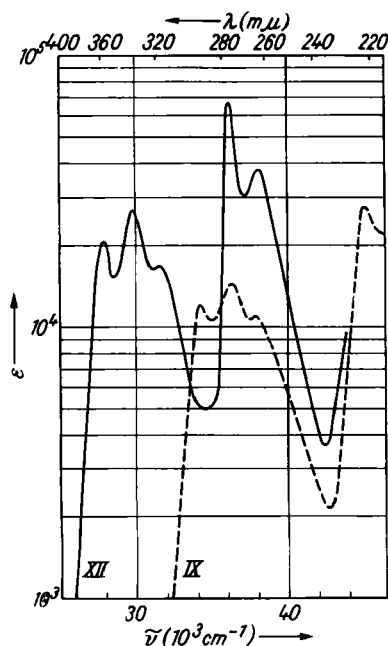
<sup>4)</sup> W. Franke u. Mitarbb., Chem. Ber. 86, 793 [1953].

<sup>5)</sup> Vergl. hierzu auch J. Nieuwland u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 56, 1786 [1934].

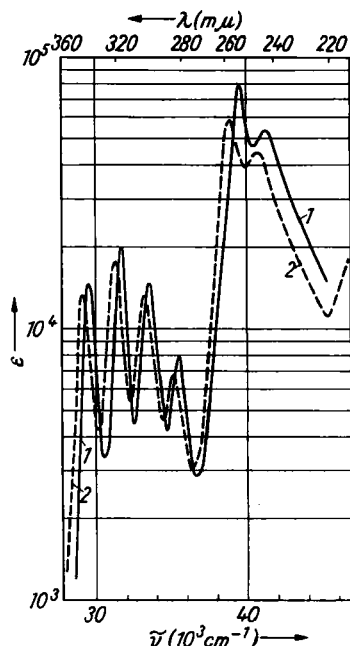
Beim Übergang zum Dimethyl-diacetylen (VII) wird die-Methanoladdition deutlich verlangsamt. Während Diacetylen in siedendem Methanol in Gegenwart von Alkali schnell ein Mol. Alkohol addiert, reagiert das Dimethyl-diacetylen praktisch gar nicht. Erst bei höherer Alkalikonzentration und Temperaturen über 100° erhält man den Enoläther VIII:



Da die Methylgruppen infolge der Hyperkonjugation als Elektronendonatoren fungieren, werden offenbar Grenzstrukturen wie II und somit die Alko-

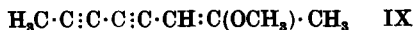


Abbild. 1. UV-Spektren von Octadiin-(2.4)-en-(6)-ol-(7)-methyläther,  $\text{H}_3\text{C} \cdot [\text{C} : \text{C}]_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_3$ , (IX) und 2.2.13.13-Tetramethyl-tetradecatetraen-(3.5.7.9)-en-(11)-ol-(12)-methyläther,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} \cdot [\text{C} : \text{C}]_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , (XII)



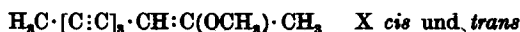
Abbild. 2. UV-Spektren von Decatriin-(2.4.6)-en-(8)-ol-(9)-methyläther,  $\text{H}_3\text{C} \cdot [\text{C} : \text{C}]_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_3$ , (X) vom Schmp. 71° (1) und 61° (2)

holanlagerung erschwert. Dimethyl-triacetylen reagiert unter gleichen Bedingungen schon wesentlich schneller. Man erhält hier glatt den Monoenoläther IX:

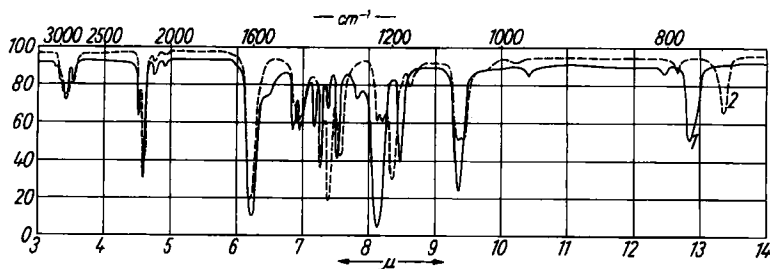


Das UV-Spektrum zeigt deutlich die Diin-en-Struktur (Abbild. 1); die Enoläthergruppierung bewirkt die bekannte Verschiebung ins Langwellige.

Ebenso ergibt Dimethyl-tetraacetylen noch erheblich schneller einen Enoläther. In diesem Falle gelang es, die beiden *cis-trans*-isomeren Verbindungen, die bei der Addition entstehen, zu trennen:

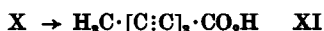


Nach zweimaliger Chromatographie und fraktionierter Kristallisation konnte eine Verbindung mit dem Schmp.  $71^\circ$  und eine vom Schmp.  $61^\circ$  isoliert werden. Die beiden Substanzen unterscheiden sich etwas im UV-Spektrum (vergl. Abbild. 2). Auch im IR-Spektrum sind deutliche Unterschiede festzustellen (Abbild. 3). Auffällig ist hier die intensive C=C-Schwingung, die bei



Abbild. 3. IR-Spektren entspr. Abbild. 2 (ab  $11\mu$  in KBr)

allen hier dargestellten Enoläthern zu beobachten war. Im Licht werden beide Enoläther schnell polymerisiert, wobei die bei  $71^\circ$  schmelzende Verbindung ein rotes und die bei  $61^\circ$  schmelzende Verbindung ein grünes Polymerisat gibt. Beide Enoläther geben beim Ozonabbau Octatriinsäure XI, so daß eine Stellungsisomerie (2- oder 3-methoxy) nicht in Betracht kommt:



Eine ähnliche Isomerie beobachteten E. R. H. Jones und Mitarbb.<sup>6)</sup> bei der Anlagerung von Anilin an Acetylenketone.

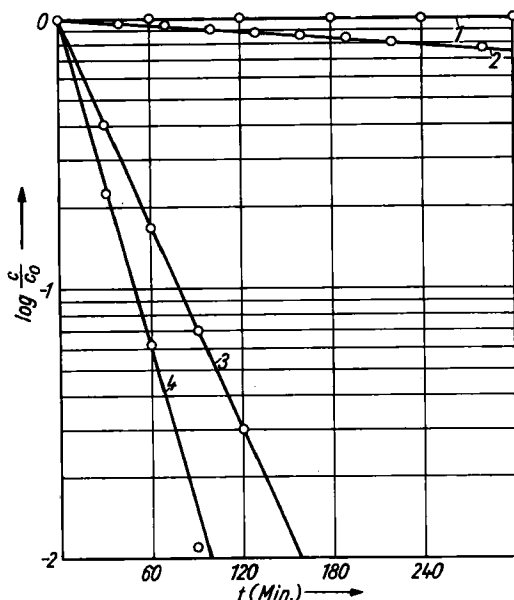
Aus Di-*tert.*-butyl-pentaacetylen konnte ebenfalls ein Monoenoläther XII erhalten werden.



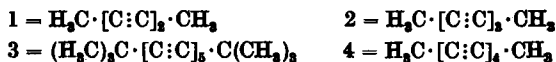
Das Isomerengemisch wurde hier nicht getrennt, das UV-Spektrum ist daher nicht so scharf wie beim Triin-enoläther X. Die Maxima zeigen die zu erwartende Lage. Die Anlagerungsgeschwindigkeit wird durch die *tert.* Butylgruppen etwas verlangsamt, eine Tatsache, die allgemein beobachtet wurde. In Abbild. 4 sind die Umsetzungen in Abhängigkeit von der Zeit graphisch

<sup>6)</sup> K. Bowden, E. A. Braude u. E. R. H. Jones, J. chem. Soc. [London] 1946, 945.

aufgetragen. Es zeigt sich, daß hier pseudomonomolekulare Reaktionen vorliegen. Aus der Neigung der Geraden kann die relative Geschwindigkeit der Anlagerung bei verschiedenen Polyinen entnommen werden. Es ergibt sich



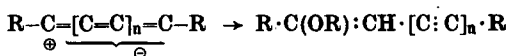
Abbild. 4. Alkalische Methanolanlagerung an verschiedene Polyine;  $c = 0.02$  Mol/l in 0.5% Natrium enthaltendem Methanol bei  $65^\circ$



eindeutig, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen zunimmt.

Dieses Ergebnis läßt sich am besten folgendermaßen deuten: Die für die Alkoholaddition wichtige Grenzformel II stellt einen Übergang von einer Polyin- in eine Kumulenstruktur dar. Die Ausbildung derartiger Strukturen wird offenbar mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen immer leichter, bedingt durch die Tendenz der  $\pi$ -Elektronenwolken, in Wechselwirkung miteinander zu treten. Mit anderen Worten, mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen wird eine gleichmäßige Verteilung der  $\pi$ -Elektronen über das gesamte ungesättigte System immer mehr angenähert und damit der Acetylencharakter der einzelnen Bindung immer kleiner. Bei den Acetylenverbindungen stehen die Symmetrieebenen der  $\pi$ -Elektronenwolken senkrecht aufeinander, das gleiche gilt für die Kumulene, mit dem Unterschied, daß hier die Elektronen in der einen Ebene gegen die in der anderen versetzt sind. Mit wachsender Kettenlänge müßten sich diese Unterschiede mehr und mehr verwischen. Bei den Polyinen verbleiben allerdings immer

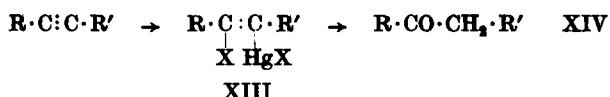
noch Restvalenzen (vergl. II), die bei der Methanoladdition von Bedeutung sind:



Reine Kumulene addieren unter gleichen Bedingungen keinen Alkohol, was am Beispiel eines aliphatischen, kumulierten Pentaens gezeigt werden konnte.

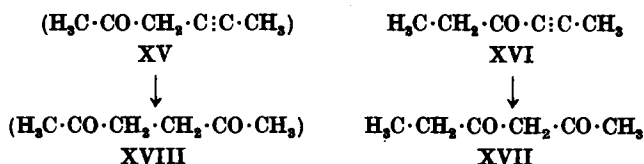
### Saure Addition von Wasser

Schon einfache Acetylenverbindungen addieren in saurem Medium, besonders unter der katalytischen Wirkung von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen, leicht Wasser<sup>7,8)</sup>. Von J. Nieuwland und Mitarbb.<sup>8)</sup> ist der Mechanismus diskutiert worden. Demnach addiert sich zunächst das Quecksilbersalz, und durch Hydrolyse entsteht das Keton:



Diese Reaktion erfordert offenbar beim Diacetylen etwas energischere Bedingungen<sup>9)</sup> und gibt Diacetyl.

Auch ohne Katalysator kann man mit konz. Schwefelsäure bei tiefer Temperatur z.B. an Dimethyl-diacetylen Wasser anlagern. Diese Reaktion wurde schon von G. Griner beschrieben<sup>10)</sup>. Er gibt an, daß dabei das Keton XV entsteht:



Eine Überprüfung der Reaktion durch Aufnahme der UV-Spektren des Ketons und des Dinitrophenylhydrazons sowie des IR-Spektrums ergab jedoch für das Keton eindeutig die Konstitution XVI. Das zweite Molekül Wasser wird im Gegensatz zum Diacetylen unter Bildung eines 1.3-Diketons (XVII) angelagert. Diese Beobachtung wurde auch schon bei anderen Acetylenketonen gemacht<sup>11)</sup>.

Falls kleine Mengen XV entstehen sollten, würde dieses sicher gleich weiter reagieren und das 1.4-Diketon, (XVIII), durch Furanbildung und weitere Re-

<sup>7)</sup> R. N. Hazeldine u. K. Leedham, J. chem. Soc. [London] 1952, 3483; Th. Jacobs u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 62, 1849 [1940]; 64, 223 [1942].

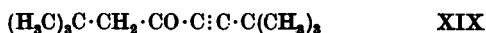
<sup>8)</sup> J. Nieuwland u. Mitarbb., J. org. Chemistry 1, 159 [1936].

<sup>9)</sup> K. Krüger u. Th. Gösse, Angew. Chem. 65, 558 [1953].

<sup>10)</sup> Ann. Chimie 6 [26], 359 [1892].

<sup>11)</sup> J. Yvon, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 180, 748 [1925]; J. Nef, Liebigs Ann. Chem. 308, 264 [1899]; R. Fuson, G. Ulliot u. J. Hickson, J. Amer. chem. Soc. 61, 410 [1939].

aktion im sauren Medium, dem Nachweis entzogen. Das Di-*tert.*-butyl-diacetylen reagiert ebenfalls langsamer infolge sterischer Hinderung. Mit Schwefelsäure entsteht auch hier ein konjugiertes Acetylenketon:



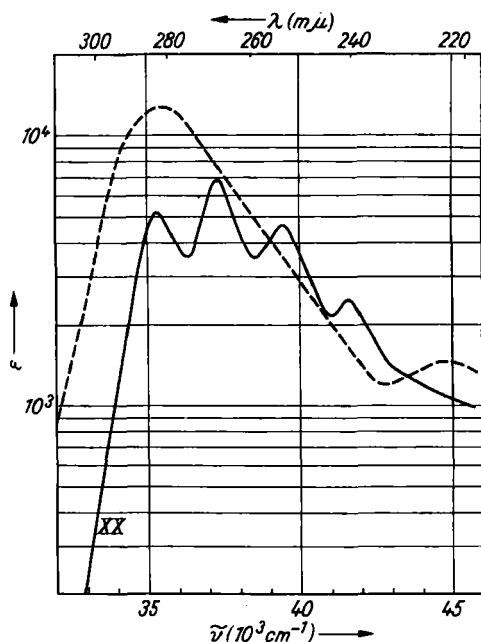
Dimethyl-triacetylen reagiert gleichfalls langsamer. Neben Zersetzungsprodukten entsteht das Diinketon XX:



Das UV-Spektrum (Abbild. 5) zeigt, daß auch hier die CO-Gruppe in Konjugation steht.

Beim Dimethyl-tetraacetylen konnte keine Wasseranlagerung erreicht werden. Das empfindliche Tetrain wird völlig zerstört. Das stabilere Di-*tert.*-butyl-pentaacetylen kann mit konz. Schwefelsäure längere Zeit auf 50° erhitzt werden, ohne daß das Pentaïn zerstört wird; ein Keton konnte nicht erhalten werden.

Grundsätzlich die gleichen Verhältnisse werden auch bei der Mitwirkung von Quecksilbersalzen als Katalysatoren beobachtet. Beim Dimethyl-diacety-



Abbild. 5. UV-Spektren von Octadiin-(2.4)-on-(6),  $\text{H}_3\text{C}\cdot[\text{C}:\text{C}]_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ , (XX) (—) und des Ketons vom Sdp.<sub>0,2</sub> 50° (----)

len wurden ca. 80 % 1.3-Diketon XVII neben 20 % 1.4-Diketon XVIII und Spuren vom 1.2-Diketon XXI erhalten:

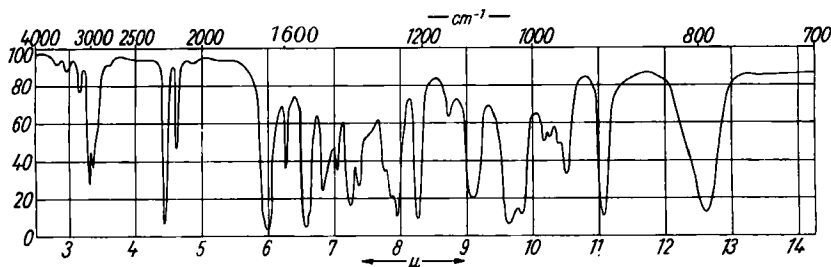


XVIII wurde als Dinitrophenylhydrazon und XXI als Disemicarbazon isoliert, während XVII als Kupfersalz abgetrennt wurde. In gleicher Weise wurde das Di-*tert.*-butyl-diacetylen zu 90 % in das 1.3-Diketon XXII vom Schmp. 28° übergeführt. Das Maximum dieses Ketons liegt bei 279 m $\mu$  ( $\epsilon=12300$ ).



Zu 10 % wurde daneben das entsprechende 1.4-Diketon erhalten und als Bis-dinitrophenylhydrazon isoliert. Die Reaktion verläuft hier allerdings wieder als Folge sterischer Hinderung etwa 4 mal langsamer.

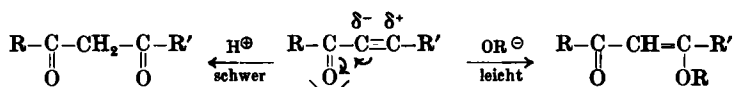
Noch erheblich langsamer reagiert Dimethyl-triacetylen, während die höheren Polyine überhaupt nicht mehr reagieren. Die Konstitution des aus dem Triin erhaltenen Ketons vom Sdp.<sub>0,2</sub> 50° ist noch nicht ganz sicher geklärt. Aus der Analyse ergibt sich ein Gehalt von 2 Sauerstoffatomen pro Mol., von denen das eine als CO-Gruppe im IR-Spektrum (vergl. Abbild. 6) und als Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen wurde. Das Dinitrophenylhydrazon zeigt ein Maximum bei 397 m $\mu$ , während das Keton selbst bei 282 m $\mu$  absorbiert (vergl. Abbild. 5).



Abbild. 6. IR-Spektrum des Ketons vom Sdp.<sub>0,2</sub> 50°

Aus der Reaktion im sauren Medium ergibt sich also, daß mit zunehmender Zahl an C=C-Bindungen die Wasseranlagerung mehr und mehr erschwert wird, umgekehrt wie bei der alkalischen Alkoholanlagerung. Wenn man die oben angestellten Betrachtungen über die alkalische Addition heranzieht, so ergibt sich, daß der dort vermutete abnehmende Acetylencharakter bei den höheren Polyinen vielleicht für dieses Verhalten verantwortlich zu machen ist. Für die katalytische Wasseranlagerung ist das Vorliegen einer echten C=C-Bindung zweifellos notwendig, da die Reaktion über einen Hg-Komplex mit der C=C-Bindung verläuft. Bei der Anlagerung von Schwefelsäure müssen offenbar ähnliche Verhältnisse vorliegen. Auch aus der Literatur ist zu entnehmen, daß Monoacetylenverbindungen durch Konjugation mit einer elek-

tronenanziehenden Gruppe im sauren Medium viel schwerer Wasser anlagern<sup>6,7)</sup>. Offenbar wird die Anlagerung durch jede Polarisierung erschwert, während die alkalische Anlagerung erleichtert wird:



Zusammenfassend ergibt sich also aus den beschriebenen Reaktionen, daß bei den Polyinen mit wachsender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen der Unterschied zwischen Dreifachbindung und Einfachbindung immer mehr verwischt wird. Durch andere, vergleichende Reaktionen soll versucht werden, weitere Einblicke in die Struktur der Polyine zu erlangen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie möchten wir an dieser Stelle für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit ergebenst danken.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. über 50° wurden auf der Kofler-Bank bestimmt. Die UV-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurde Methanol als Lösungsmittel benutzt. Die IR-Spektren wurden im Leitz-IR-Gerät aufgenommen. Die Analysen wurden von Dr. Ing. A. Schöeller, Kronach, ausgeführt.

2.2.13.13-Tetramethyl-tetradecatetrain-(3.5.7.9)-en-(11)-ol-(12)-methyläther (XII): 0.234 g (0.001 Mol) Di-*tert.*-butyl-pentaacetylen wurden in 33 ccm Methanol, in dem 0.33 g Natrium gelöst waren, 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther konnte die gesuchte Verbindung eluiert werden. Aus der Mittelfraktion wurden 50 mg Kristalle erhalten, die aus Petroläther bei -50° umkristallisiert wurden. Schmp. 114–115°.

$$\lambda_{\text{max}} = 262, 276.5, 318.5, 335, 357.5 \text{ m}\mu$$

$$(\epsilon = 37200, 67500, 17000, 26500, 21000)$$

$$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O} \text{ (266.4) Ber. C 85.67 H 8.37 Gef. C 85.68 H 8.48}$$

Decatriin-(2.4.6)-en-(8)-ol-(9)-methyläther (X): 0.97 g Dimethyl-tetraacetylen wurden in 175 ccm Methanol, in dem 0.9 g Natrium gelöst waren, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther isoliert und der Eindampfrückstand durch Chromatographie gereinigt. Es wurden 800 mg eines kristallisierten Isomeren-Gemisches erhalten, das durch nochmalige Chromatographie getrennt werden konnte. Aus den ersten Petroläther-Eluaten wurden 500 mg Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 71° schmolzen. Im Licht bildete sich ein rotes Polymerisat.

$$\lambda_{\text{max}} = 242.5, 253, 281, 298.5, 317, 339.7 \text{ m}\mu$$

$$(\epsilon = 53800, 79000, 8000, 14800, 20200, 14800)$$

$$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O} \text{ (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.78 H 6.66}$$

Aus den nächsten Petrolätherfraktionen wurden insgesamt 250 mg Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 61° schmolzen.

Die Kristalle sind außerordentlich lichtempfindlich und geben schnell ein dunkelgrünes Polymerisat.

$$\lambda_{\text{max}} = 245, 256.5, 283.5, 301, 320, 342.5 \text{ m}\mu$$

$$(\epsilon = 44500, 58500, 6500, 12700, 17800, 13400)$$

IR-Spektren s. Abbild. 3.

$$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O} \text{ (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.54 H 6.47}$$



Ozonisierung der beiden Isomeren: 0.1 g Enoläther vom Schmp. 71° wurden in 20 ccm Essigester bei -60° ozonisiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde mit einem Gemisch von 10-proz. Wasserstoffperoxyd und Tetrahydrofuran 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ätherauszug wurde mit Hydrogencarbonat ausgeschüttelt und die sauren Anteile nach dem Ansäuern erneut in Äther aufgenommen. Die rohe Säure zeigte die für die Octatriensäure XI charakteristischen Maxima bei 220/270/286/304.5/324.5 m $\mu$ <sup>12)</sup>.

Zur Reinigung wurde die Säure mit Diazomethan verestert und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Benzol-Petroläther wurde der Ester eluiert, die Kristalle wurden aus Petroläther bei -100° umkristallisiert. Die weißen Nadeln schmolzen bei 157°.

$$\lambda_{\max} = 224, 257.5, 272.5, 288.5, 307, 328.5 \text{ m}\mu$$
$$(\epsilon = 72000, 900, 1700, 3200, 3900, 2500)$$

Unter gleichen Bedingungen wurde der bei 61° schmelzende Enoläther ozonisiert. Es wurde ebenfalls Octatriensäure erhalten. In den Neutralteilen konnte bei beiden Ozonisierungen kein Octatriensäureester gefunden werden.

Octadiin-(2.4)-en-(6)-ol-(7)-methyläther (IX): 0.5 g Dimethyl-triacetylen wurden in 75 ccm Methanol, in dem 0.375 g Natrium gelöst waren, in einer Druckflasche 3 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther isoliert. Der teilweise kristallisierte Eindampfrückstand wurde bei -50° mehrfach aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. unscharf 43-46°.

$$\lambda_{\max} = 222, 264.5, 277, 292.5 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 27400, 10700, 15000, 12000)$$

IR-Spektrum: C $\equiv$ C: 2230, 2155, 2050; C=C: 1635; OR: 1207 cm<sup>-1</sup>.

$$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O} \quad (134.2) \quad \text{Ber. C } 80.56 \text{ H } 7.59 \quad \text{Gef. C } 81.25 \text{ H } 7.45$$

Hexin-(2)-en-(4)-ol-(5)-methyläther (VIII)<sup>10)</sup>: 3 g Dimethyl-diacetylen wurden in 50 ccm Methanol, in dem 10 g Kaliumhydroxyd gelöst waren, 14 Stdn. im Bombenrohr auf 120° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 3.9 g einer zwischen 160 und 170° siedenden Flüssigkeit erhalten.

$$\lambda_{\max} = 236.5 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 10400)$$

IR-Spektrum: C=C: 2210, 2075, 2035; C=C: 1630; OR: 1240 cm<sup>-1</sup>.

Hexin-(2)-on-(4) (XVI)<sup>10)</sup>: 5 g Dimethyl-diacetylen wurden unter starkem Rühren und Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung in 30 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 45 Min. wurde auf viel Eis gegossen und ausgeäthert. Geringe Mengen 1.3-Diketon wurden mit 20-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers wurde destilliert. Sdp. 145-146°; Ausb. 45%.

$$\lambda_{\max} = 220 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 7000); \text{ IR-Spektrum: C=C: } 2200; \text{ CO: } 1660 \text{ (1700) cm}^{-1}.$$

Dinitrophenylhydrazon: 0.5 g Keton wurden mit 1.2 g Dinitrophenylhydrazin in 50 ccm Methanol und 0.5 ccm Salzsäure 10 Min. gekocht. Es wurden 1.3 g orangefarbene Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 164° schmolzen.

$$\lambda_{\max} = 367 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 27000)$$

$$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 \quad (276.2) \quad \text{Ber. C } 52.17 \text{ H } 4.57 \quad \text{Gef. C } 51.86 \text{ H } 4.38$$

Hydratisierung von Dimethyl-diacetylen mit Quecksilbersulfat: 0.5 g Dimethyl-diacetylen wurden in 10 ccm Methanol und 10 ccm 10-proz. wäbr. Schwefelsäure mit 250 mg Quecksilbersulfat 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Wasserdampf destilliert.

Ein Drittel des Destillates wurde mit Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. Das erhaltene schwerlösliche Bis-dinitrophenylhydrazon des Acetonylacetons wog nach dem Auskochen mit Methanol 150 mg. Schmp. 275°, mit einem authent. Präparat keine Depression. Das entspricht einem Gehalt von 18.5% Acetonylaceton (XVIII). Das zweite Drittel des Destillates wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit gesättigter Kupferacetat-Lösung versetzt. Mit Chloroform konnten 180 mg des Kupfersalzes von Propionylaceton (XVII) isoliert werden, entspr. einem Gehalt von 81.5%.

<sup>12)</sup> E. R. H. Jones, M. C. Whiting u. Mitarbb., *Nature* [London] **168**, 900 [1951].

Aus einer weiteren Probe konnte in sehr geringer Menge das Disemicarbazon des Dipropionyls isoliert werden.

$$\lambda_{\max} = 282.5 \text{ m}\mu$$

Insgesamt wurde aus dem Wasserdampfdestillat unter gleichen Bedingungen 0.49 g Diketon-Gemisch isoliert.

Octadiin-(2.4)-on-(6) (XX): 0.5 g Dimethyl-triacetylen in 6 ccm Tetrahydrofuran wurden unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung vorsichtig in 15 ccm konz. Schwefelsäure einlaufen gelassen. Anschließend wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 20° gerührt und auf Eis gegossen. Nach Isolierung mit Äther wurde der ölige Rückstand chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (1:4) wurden 134 mg Monoketon eluiert. Sdp.<sub>0.5</sub> 30°. Schmp. -10°.

$$\lambda_{\max} = 240.5, 253.5, 267.5, 282.7 \text{ m}\mu$$

$$(\epsilon = 2500, 4700, 6800, 5200)$$

Dinitrophenylhydrazon: Das Keton gab in guter Ausbeute ein Dinitrophenylhydrazon, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 149° schmolz.  $\lambda_{\max} = 370 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 30400$ ).

$$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 \text{ (303.3) Ber. C 55.96 H 4.03 Gef. C 56.10 H 3.99}$$

2.2.7.7-Tetramethyl-octin-(3)-on-(5) (XIX): 1 g Di-*tert.*-butyl-diacetylen wurde in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 10 Min. auf 60° erwärmt. Die klare braune Lösung wurde auf Eis gegossen und das erhaltene Keton nach üblicher Isolierung i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.05</sub> 60° (Badtemperatur); Ausb. 0.5 g.

$$\lambda_{\max} = 225 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 6900)$$

$$\text{IR-Spektrum: C=C } 2230, 2150; \text{ C=O } 1660 \text{ cm}^{-1}.$$

Dinitrophenylhydrazon: Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 137–138°,  $\lambda_{\max} = 368 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 28700$ ).

$$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4 \text{ (360.4) Ber. C 59.95 H 6.71 Gef. C 60.30 H 6.65}$$

Diketone aus Di-*tert.*-butyl-diacetylen: 1 g Di-*tert.*-butyl-diacetylen in 20 ccm Methanol und 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurden im Bombenrohr mit 1 g Quecksilbersulfat 15 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und der Rückstand in 25 ccm Methanol gelöst. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der erhaltenen Mischung von 1.3- und 1.4-Diketon wurde zunächst mit Kupferacetat aus 10 ccm der obigen Lösung das Kupfersalz dargestellt. Die erhaltenen Kristalle schmolzen bei 144–146°. Ausb. 450 mg. Der Komplex wurde mit 20-proz. Schwefelsäure gespalten und das 1.3-Diketon XXII i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>15</sub> ca. 90° (Badtemperatur); Schmp. 28°,  $\lambda_{\max} = 279 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 12300$ ).

$$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 \text{ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 73.42 H 11.08}$$

Weitere 5 ccm der Methanollösung wurden mit 500 mg Dinitrophenylhydrazin und 0.5 ccm Salzsäure in 50 ccm Methanol 20 Min. gekocht. Es wurden 65 mg eines schwerlöslichen Bis-dinitrophenylhydrazons erhalten, entspr. einem Gesamtanteil von 115 mg 1.4-Diketon. Das Hydrazon wurde aus Chloroform-Methanol mehrfach umkristallisiert. Schmp. 260–270° (Zers.).

$$\lambda_{\max} = 367.5 \text{ m}\mu \quad (\epsilon = 44200) \text{ (in Chloroform)}$$

$$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_8 \text{ (558.5) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.00 H 5.07}$$

Demnach waren etwa 90% 1.3-Diketon und 10% 1.4-Diketon entstanden. Gesamtausb. 1.07 g.

Versuche zur Hydratisierung von Di-*tert.*-butyl-pentaacetylen: 0.1 g Pentain wurden  $2\frac{1}{2}$  Stdn. in 10 ccm konz. Schwefelsäure auf 50° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte nur Pentain zurückerhalten werden.

Das gleiche Ergebnis brachte der Versuch, in wäßrig-saurer Methanollösung mit Quecksilbersalz Wasser anzulagern. Nach 8stdg. Kochen war noch keine Reaktion eingetreten.

Hydratisierung von Dimethyl-triacetylen mit Quecksilbersulfat: 1 g Dimethyl-triacetylen in 20 ccm Methanol und 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurde mit 2.5 g Quecksilbersulfat 3 Stdn. gekocht. Anschließend wurde mit Wasserdampf destil-

liert und das Destillat mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Ausb. 250 mg Keton vom  $Sdp_{0.2}$  50° (Badtemperatur).

Zur Reinigung wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert, die Fraktionen mit den reinsten UV-Spektren wurden vereinigt und die Eindampfrückstände nochmals destilliert.  $\lambda_{max} = 282.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 12800$ ); IR-Spektrum (s. Abbild. 6).

Dinitrophenylhydrazon: 50 mg Destillat wurden mit 200 mg Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. Es wurden 100 mg Kristalle erhalten, die nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol bei 250° schmolzen.  $\lambda_{max} = 397.5 \text{ m}\mu$ .

Hydrazon: Gef. C 52.26 H 4.34 Keton: Gef. C 71.08 H 7.48

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der Methanol-Anlagerung im alkalischen Medium: Die einzelnen Polyine wurden unter genau den gleichen Bedingungen in 0.02 *m* Lösung umgesetzt. Die Konzentrationsbestimmung in bestimmten Zeitabständen wurde durch Messung der Extinktionen der Ausgangs- und Endprodukte an geeigneten Stellen des Spektrums durchgeführt.

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der sauren Hydratisierung mit Quecksilbersulfat: Auch hier wurden die einzelnen Polyine unter genau vergleichbaren Bedingungen umgesetzt, in bestimmten Zeitabständen einzelne Proben mit Dinitrophenylhydrazin behandelt und die Nichtketonanteile mit Petroläther extrahiert. Der Gehalt der Extrakte wurde nach Chromatographie durch Messung des Spektrums bestimmt. Ferner wurde die Menge des Hydrazons ausgewogen. Dabei ergab sich für die Reaktionsgeschwindigkeit die ungefähre Halbwertszeit, die für das Dimethyl-diacetylen etwa 45 Min. beträgt, für das Di-*tert*.-butyl-diacetylen 3 Stdn. und für das Dimethyl-triacetylen ca. 6 Stdn., während das Dimethyl-tetraacetylen unter gleichen Bedingungen praktisch nicht reagierte.

#### 144. Jan Thesing, Alfred Müller und Gerd Michel: Eine neue Methode zur Überführung von Mannich-Basen in Aldehyde<sup>1)</sup>

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 19. März 1955)

Tertiäre Mannich-Basen des Indols, Acetophenons, Cyclohexanons,  $\beta$ -Naphthols und Nitromethans bzw. deren quartäre Salze reagieren mit Phenylhydroxylamin unter Aminogruppen-Austausch zu *N*-substituierten Phenylhydroxylaminen. Diese Hydroxylamine lassen sich nach bekannten Methoden leicht zu Phenylnitronen dehydrieren, die man weiter zu Aldehyden verseifen kann.

Wie der eine von uns vor kurzem gezeigt hat, kann man aus dem quartären Salz IIa ( $X^{\ominus} = \text{OSO}_3\text{CH}_3$ ) der Mannich-Base Gramin (Ia) über *N*-Phenyl-*N*-skatyl-hydroxylamin (IIIa) und  $\beta$ -Indolaldehyd-phenylnitron (IVa) in sehr guter Ausbeute  $\beta$ -Indolaldehyd (Va) darstellen<sup>2)</sup>. Die Übertragung dieser Methode, die die Überführung einer Mannich-Base in den entsprechenden

<sup>1)</sup> Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate, III. Mitteil.; II. Mitteil.: J. Thesing, H. Uhrig u. A. Müller, Angew. Chem. 67, 31 [1955].

<sup>2)</sup> Vortragsreferat Angew. Chem. 65, 263 [1953]; J. Thesing, Chem. Ber. 87, 507 [1954].