

b) In Einschlußrohren wurden zu drei Kaliumcyanid-Proben von etwa 1 bis 2 g je 5 ccm flüssiges Schwefeldioxyd kondensiert und die Rohre abgeschmolzen. Sobald sich ihr Inhalt auf Raumtemperatur erwärmt hatte, färbte sich die Flüssigkeit schmutziggelb und das ungelöste Salz wurde braunschwarz. Nach einigen Tagen wurden die Rohre aufgesprengt und das nicht umgesetzte Schwefeldioxyd wurde abkondensiert. Es hinterließ in jedem Rohr ein bröckeliger, brauner Rückstand, der mehr wog als das eingesetzte Kaliumcyanid. Die Gewichtszunahme entsprach einer Aufnahme von 93.8, 106.3 und 101.3 Mol-%  $\text{SO}_2$ . Die braune Substanz entwickelte beim Übergießen mit Mineralsäuren reichlich  $\text{SO}_2$ ; in Wasser war sie völlig löslich, jedoch schieden sich aus der Lösung nach längerem Stehenlassen schwarze Flocken ab. Offensichtlich handelte es sich hierbei um ein Kolloid, da die Flocken beim Auswaschen mit Wasser wieder in Lösung gingen. Nach sorgfältigem Waschen mit Ammoniumchlorid-Lösung konnte die schwarze Substanz in fester Form isoliert werden. Sie enthielt nur C und N und hatte alle Eigenschaften des sog. Paracyans. (Z. B. trat beim Erhitzen Depolymerisation zu Dicyan ein.) Durch Kochen mit Tierkohle ließ sich das kolloid gelöste Paracyan aus der braunen Lösung abscheiden. Die nunmehr farblose Lösung reduzierte Jod, nicht aber Fehling'sche Lösung (Abwesenheit von  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ );  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  fällte einen reduzierenden, in Salpetersäure nicht völlig löslichen Niederschlag ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ),  $\text{CuSO}_4$  einen farblosen Niederschlag, der sich mittels  $\text{Na}_2\text{S}$  in eine Rhodanid-Lösung umwandeln ließ ( $\text{CuSCN} \rightarrow \text{SCN}^-$ ); das Filtrat der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Fällung reduzierte Jod nicht mehr (Abwesenheit von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), jedoch fällte  $\text{AgNO}_3$  auch nach Zusatz von reichlich  $\text{HNO}_3$  einen farblosen Niederschlag, welcher sich rasch gelb, braun und schließlich schwarz färbte ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ). Röntgendiagramme des braunen Umsetzungsproduktes von KCN und  $\text{SO}_2$  sowie einzelner, daraus isolierbarer Kristalle bestätigten schließlich, daß ein Gemisch von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , KSCN und  $(\text{CN})_x$  vorlag.

c) In einem zerlegbaren Kondensationsgefäß wurden auf 0.123 g (= 1.889 mMol) Kaliumcyanid etwa 5 ccm flüssiges Schwefeldioxyd kondensiert. Nach 3stdg. Aufbewahren bei  $-80^\circ$  wurde bei  $-25^\circ$  das nicht umgesetzte Schwefeldioxyd abkondensiert und anschließend bei der gleichen Temperatur noch 2 Stdn. hochevakuiert. Dann wurde Stickstoff in das Gefäß eingelassen und mit 30 ccm vorgekühlter 1 n methanol. Kalilauge hydrolysiert. Die entstandene Lösung enthielt nur  $\text{CN}^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$ . Die Liebig'sche Titration ergab 1.888 mMol Cyanid und die jodometrische Bestimmung 1.892 mMol Sulfit. Dieser Versuch zeigt also, daß bei tiefen Temperaturen aus KCN und  $\text{SO}_2$  zunächst ein Additionsprodukt entsteht, welches die Komponenten im Mol.-Verh. 1:1 enthält.

4. Hydrolyse des Dirhodans: Im Gegensatz zu Lecher<sup>15)</sup> hydrolysierten wir festes Dirhodan mit gekühlter methanol. Kalilauge. Das Hydrolysat wurde mittels üblicher analytischer Verfahren untersucht.

## 251. Ferdinand Bohlmann: Polyacetylenverbindungen, XIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Konstitution des Phenyl-triin-diens aus Coreopsis-Arten

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

(Eingegangen am 16. August 1955)

Zur Klärung der Struktur des von J. S. Sørensen und N. A. Sørensen<sup>2)</sup> aus verschiedenen Coreopsis-Arten isolierten Phenylpolyins wird das *trans,trans*-1-Phenyl-undecatriin-(1.3.5)-dien-(7.9) (X) synthetisch dargestellt. Ein Vergleich der Eigenschaften des synthetischen und des natürlichen Kohlenwasserstoffs ergibt, daß dem Naturstoff wahrscheinlich die Struktur eines Mono- oder Di-*cis*-Isomeren von X zukommt.

Im vorigen Jahr haben J. S. Sørensen und N. A. Sørensen<sup>2)</sup> aus verschiedenen Gartenblumen – vor allem Coreopsis-Arten – vier neue Polyine

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. 88, 1347 [1955].

<sup>2)</sup> Acta chem. scand. 8, 1741 [1954].

isoliert. Neben einem Tetraacetylen-dien<sup>3)</sup> und einem Diacetylen-tetraen, das kürzlich von F. Bohlmann und H.-J. Mannhardt<sup>4)</sup> synthetisch erhalten wurde, finden sich in den Pflanzen zwei phenylsubstituierte Polyine: ein Ester, dessen Konstitution ebenfalls durch Synthese bewiesen ist<sup>5)</sup>, und ein Kohlenwasserstoff, dem folgende Struktur als wahrscheinlichste zugeordnet wurde:



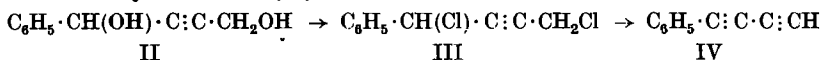
Die Verbindung, die bei Zimmertemperatur flüssig ist, zeigt ein UV-Spektrum, das etwas kürzerwellig liegt als das einer entsprechenden Verbindung, die an Stelle des Phenylrestes eine C=C-Doppelbindung enthält<sup>6)</sup>. Normalerweise wird dagegen der Ersatz einer C=C-Bindung durch einen Phenylrest mit einer Verschiebung ins Langwellige begleitet, wie aus Tafel 1 an einigen Beispielen zu entnehmen ist:

Tafel 1. UV-Absorptionsmaxima in  $\mu$  einiger Phenyl-polyin-ene und entsprechender En-in-ene

$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot [\text{C}:\text{C}]_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}^7)$ ...		230		276	293	312
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C}:\text{C}]_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OAc}^2)$ .....	245	253		281	298	317.5
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot [\text{C}:\text{C}]_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3^8)$ .....	259	269	289	305	325	349
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C}:\text{C}]_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (VI) .....	261	275.5	291	309.5	331	355.5
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{C}:\text{CH}^9)$ .....	210	230	238	251	264	280
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{C}:\text{CH}$ (IV) .....	219	230.5	242	254	268	283
$\text{AcOCH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot [\text{C}:\text{C}]_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2^6)$	272.5	289	300	319.5	342	368.5
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C}:\text{C}]_3 \cdot [\text{CH}:\text{CH}]_2 \cdot \text{CH}_3$ natürlich <sup>2)</sup> (I) .	275.5	287.5	299	318.6	340.5	367
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C}:\text{C}]_3 \cdot [\text{CH}:\text{CH}]_2 \cdot \text{CH}_3$ synthet. (X) ..	279	298	311	324	347	373.5
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C}:\text{C}]_3 \cdot \text{CH}_3$ .....	239	251	273.5	290.5	310	331.5
Maleinsäure-anhydrid-Addukt von X .....	241	253	276	293	312	333.5
Addukt aus Coreopsis-Kohlenwasserstoff <sup>2)</sup> ..	233	245	275	292	310.5	332
Addukt aus En-triin-dien <sup>6)</sup> .....		245	274	291	310.8	332

Die beim Kohlenwasserstoff I aus Coreopsis fehlende Verschiebung deutet darauf hin, daß hier *cis*-Bindungen vorliegen könnten. Um diese Frage zu klären, wurde zunächst die *trans*-Verbindung synthetisch aufgebaut.

Als Ausgangsmaterial dient Phenyl-diacetylen (IV), das nach einer Vorschrift von J. Armitage, N. Entwistle, E. R. H. Jones und M. C. Whiting<sup>9)</sup>, die etwas vereinfacht wurde, in 85-proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Phenyl-butindiol (II), erhalten wird:



<sup>3)</sup> Die Struktur ist inzwischen durch Synthese bewiesen. Privatmittel. von M. C. Whiting u. L. Skatteböl, Manchester. <sup>4)</sup> Chem. Ber. 88, 1330 [1955].

<sup>5)</sup> T. Bruun, L. Skatteböl u. N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 8, 1757 [1954].

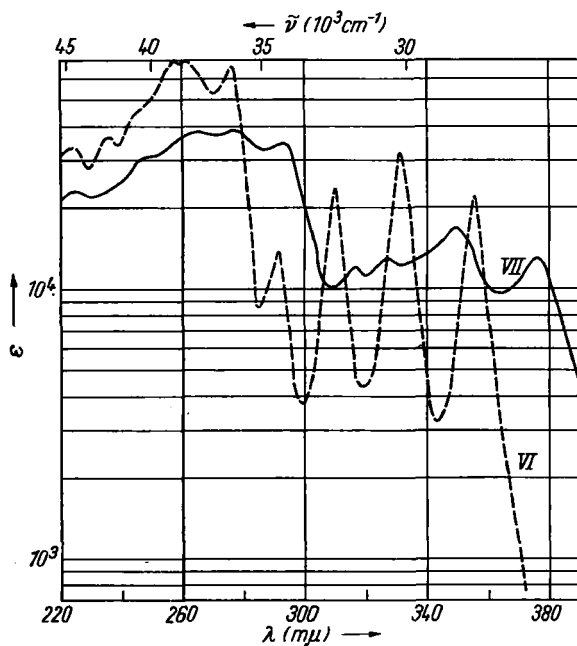
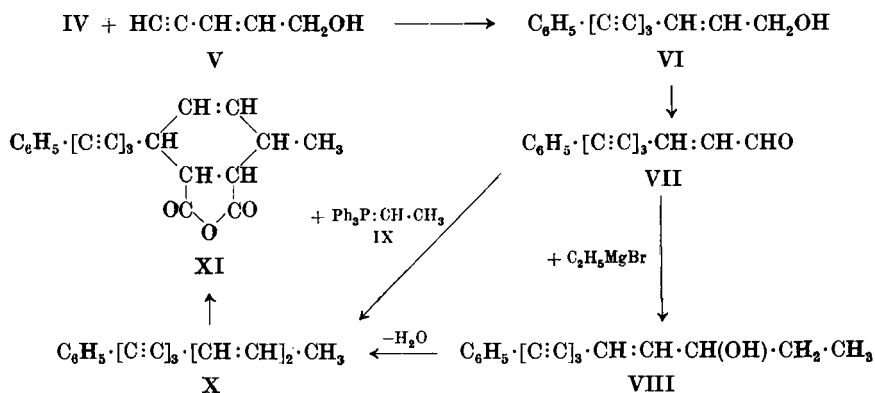
<sup>6)</sup> J. S. Sørensen u. N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 8, 1763 [1954].

<sup>7)</sup> T. Bruun, P. Christensen, C. Haug, J. S. Sørensen u. N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 5, 1244 [1951].

<sup>8)</sup> E. R. H. Jones, M. C. Whiting u. Mitarbb., Nature [London] 168, 900 [1952].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1954, 147.

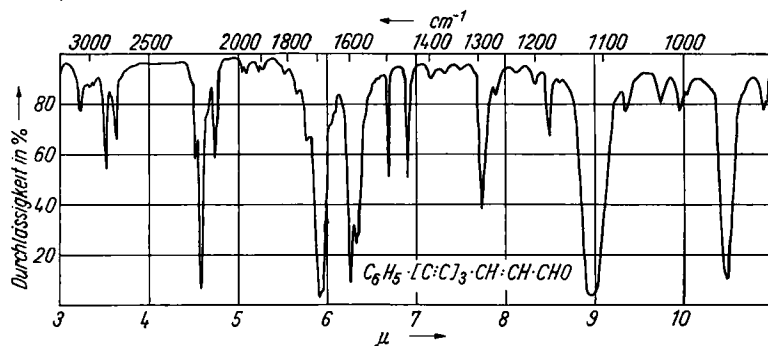
Bei der oxydativen Verknüpfung von Phenyl-diacetylen (IV) und Penten-in-ol (V) entsteht neben Decadiin-(4.6)-dien-(2.8)-diol-(1.10) und Diphenyl-octatetrain der Alkohol VI, der durch Chromatographie von den beiden ersten Verbindungen getrennt werden kann. Die bei 103° schmelzenden Nadeln zeigen ein UV-Spektrum, das wieder die übliche Verschiebung gegenüber einem entsprechenden En-triin-en zeigt (Abbild. 1 und Tafel 1).



Abbild. 1. UV-Spektren von 1-Phenyl-nonatriin-(1.3.5)-en-(7)-ol-(9) (VI) und 1-Phenyl-nonatriin-(1.3.5)-en-(7)-al-(9) (VII) in Äther

Durch Oxydation mit Mangandioxyd in Äther entsteht aus dem Alkohol VI in guter Ausbeute der in gelben Kristallen erhaltene Aldehyd VII. Das UV-

Spektrum (Abbild. 1) zeigt den bekannten unscharfen Kurvenverlauf ungesättigter Polyin-aldehyde<sup>4)</sup>. Das IR-Spektrum ist sehr scharf ausgeprägt (Abbild. 2).



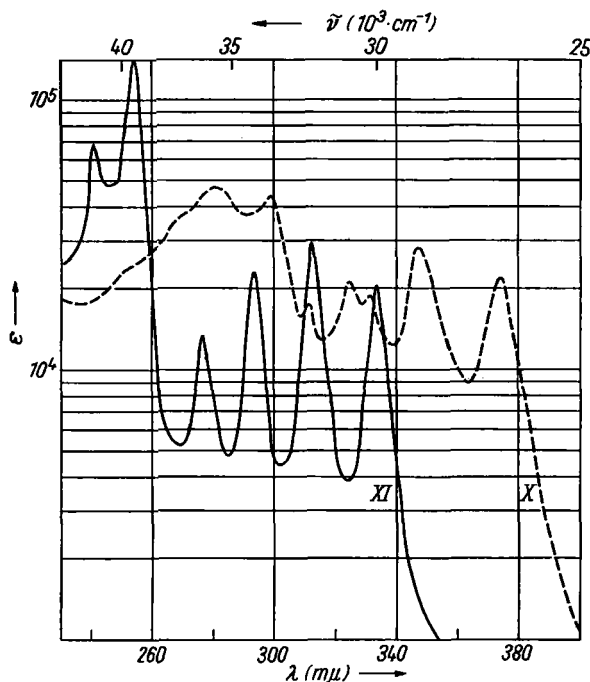
Abbild. 2. IR-Spektrum von 1-Phenyl-nonatriin-(1.3.5)-en-(7)-al-(9) (VII) in Tetrachlorkohlenstoff

Ausgehend vom Aldehyd VII läßt sich der gewünschte Kohlenwasserstoff (X) auf zwei Wegen darstellen. Einmal durch die neue Methode von G. Wittig und V. Schöllkopf<sup>10)</sup>, in dem man VII mit dem Ylid IX, das aus Äthyl-triphenyl-phosphonium-bromid und Lithiumbutyl entsteht, umsetzt, wobei in relativ schlechter Ausbeute der äußerst instabile Kohlenwasserstoff X entsteht. Nach sorgfältiger Chromatographie wird die Verbindung aus Petroläther bei  $-70^{\circ}$  kristallin erhalten.

Die gleiche Verbindung X entsteht in besserer Ausbeute, wenn man den Aldehyd VII mit einem großen Überschuß an Äthylmagnesiumbromid umsetzt und nach sofortiger Aufarbeitung das gebildete rohe Carbinol VIII, das die erwartete UV-Absorption zeigt, in Benzollösung einige Minuten mit einer Spur Toluolsulfosäure kocht. Nach chromatographischer Reinigung erhält man den Kohlenwasserstoff X in 60-proz. Ausbeute, er ist identisch mit dem oben beschriebenen. Die bei  $64^{\circ}$  schmelzenden gelblichen Kristalle zeigen ein UV-Spektrum (Abbild. 3), das deutlich verschieden ist von dem der natürlichen Verbindung aus *Coreopsis*-Arten<sup>2)</sup>, während gegenüber einem *En*-triindien die zu erwartende Verschiebung ins Langwellige zu beobachten ist (Tafel 1).

Das IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffes X zeigt im Gebiet von  $10\text{--}15\mu$  deutliche Abweichungen von dem der natürlichen Verbindung. Beim ersten Syntheseweg entsteht neben der kristallinen Substanz ein öliges Isomeren-gemisch mit praktisch gleichem UV-Spektrum, im IR-Spektrum tritt aber eine zusätzliche Bande bei  $743\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf eine *cis*-Bindung zurückzuführen sein dürfte, da bei Synthesen mit Yliden oftmals auch *cis*-C=C-Bindungen entstehen<sup>4,10)</sup>. Eine ähnliche Bande ist im Spektrum des Naturstoffes zu finden; außerdem treten zwischen  $10$  und  $11\mu$  Banden auf, die

<sup>10)</sup> Chem. Ber. 87, 1318 [1954].



Abbild. 3. UV-Spektren von 1-Phenyl-undecatriin-(1.3.5)-dien-(7.9) (X) und dem Maleinsäure-anhydrid-Addukt XI in Äther

ebenfalls *cis*-Bindungen zuzuordnen sein dürften (vergl.<sup>4, 11</sup>). Demnach sollte dem Kohlenwasserstoff aus Coreopsis die Struktur eines 7.9-Di-*cis*- oder eines 7-Mono-*cis*-Isomeren von X zukommen.

Eine 9-*cis*-Konfiguration ist unwahrscheinlich, da diese Verbindung bei der Ylid-Synthese als Nebenprodukt entsteht und ein etwas anderes IR-Spektrum zeigt.

Aus dem synthetischen und dem natürlichen Kohlenwasserstoff müßten demnach identische Addukte mit Maleinsäure-anhydrid zu erhalten sein. *Cis,cis*- bzw. *cis,trans*-Diene reagieren allerdings nur sehr langsam mit Maleinsäure-anhydrid. N. A. Sørensen und Mitarb.<sup>2)</sup> haben zwar in geringer Menge ein Addukt erhalten können; es zeigt jedoch ein UV-Spektrum, das eher einem *En*-triin- als einem Phenyl-triin-Chromophor entspricht (vergl. Tafel 1). Das aus X erhaltene Addukt unterscheidet sich deutlich von dem obigen: Der Schmp. liegt bei 173° gegenüber 146°<sup>2)</sup>, und das UV-Spektrum (Abbild. 3) zeigt ebenfalls charakteristische Unterschiede (Tafel 1). Vor allem ist bei XI das Hauptmaximum um 8 mμ ins Langwellige verschoben, so daß eine Identität auszuschließen ist. Das Spektrum des Adduktes XI entspricht erwartungsgemäß weitgehend dem des Phenyl-octatriins<sup>5)</sup> (vergl. Tafel 1); die Verschiebung der Maxima um ca. 2 mμ tritt immer auf bei derartigen Addukten, bedingt durch die Wirkung der hinzukommenden Substituenten<sup>2, 4, 6)</sup>.

<sup>11)</sup> J. Allen, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1955, 1862.

Offenbar ist in dem natürlichen Material noch eine kleine Menge eines anderen Polyin-diens enthalten, das mit Maleinsäure-anhydrid ein von XI verschiedenes Addukt ergeben hat, während der Kohlenwasserstoff I als *cis*-Dien unumgesetzt geblieben ist. Aus dem Naturstoff ist wahrscheinlich das Addukt XI zu erhalten, wenn man zuerst eine Isomerisierung durchführt, damit das Dien schneller reagiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit vielmals gedankt. Hrn. Prof. Dr. N. A. Sörensen danke ich für die anregende Diskussion der Probleme.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Unicam-Spektrophotometer und die IR-Spektren im Leitz-Gerät aufgenommen. Die Analysen führte Herr Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, aus. Alle Operationen wurden bei möglichst tiefer Temperatur und weitgehendem Ausschluß von Licht unter reinstem Stickstoff ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Phenyl-diacetylen (IV): Ausgehend von Phenyl-butindiol (II) (23,4 g reine Kristalle) wurde nach der Methode von E. R. H. Jones und Mitarbb.<sup>9)</sup> das Dichlorid III dargestellt, das ohne weitere Reinigung mit Natriumamid in flüss. Ammoniak umgesetzt wurde. Nach üblicher Aufarbeitung reinigte man das erhaltene dunkle Öl durch zweimalige Chromatographie an Aluminiumoxyd (Brockmann). Das erhaltene gelbliche Öl war praktisch rein. Aus dem UV-Spektrum errechnet sich eine Ausbeute von 15,5 g (85% d. Th.). Eine Probe destillierte man im Kugelrohr, Sdp.<sub>0,1</sub> 40–50° (Badtemp.).  $\lambda_{\text{max}} = 219, 231, 242, 254, 268, 283 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 36600, 3400, 7600, 17200, 26700, 20500$ ).

1-Phenyl-nonatriin-(1.3.5)-en-(7)-ol-(9) (VI): In einen 2-l-Kolben mit unten eingeschmolzener Fritte gab man 15 g Phenyl-diacetylen und 25 g Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (V) in 500 ccm Methanol und 200 ccm Aceton. Dazu tropfte man unter gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff im Laufe von 12 Stdn. eine Lösung von 50 g Kupfer(I)-chlorid, 150 g Ammoniumchlorid und 5 ccm Salzsäure in 500 ccm Wasser, wobei der von unten durchperlende Sauerstoff gleichzeitig für eine innige Durchmischung sorgte. Anschließend ließ man noch 3 Stdn. Sauerstoff durch die Lösung perlen. Das Reaktionsprodukt isolierte man mit Äther. Der nach Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit Chloroform digeriert, wobei das Decadiin-diol weitgehend ungelöst blieb. Nach Abdunsten des Chloroforms löste man den Rückstand in 50 ccm Benzol und chromatographierte an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt.-Stufe III). Mit Petroläther ließ sich unumgesetztes Phenyl-diacetylen eluieren (8 g), mit Benzol/Petroläther 1:10 ein braungefärbtes Öl und mit Benzol/Petroläther 1:2 der Triin-alkohol VI, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus Äther/Petroläther kristallin erhalten wurde. Ausb. 5,5 g, Schmp. 103°. IR-Spektrum: -O-H 3300; C=C 2210; -CH=CH- 947; Ph- 753, 683  $\text{cm}^{-1}$  (in Kaliumbromid).

UV-Spektrum: 223, 234,5, 256, 261, 275,5, 291, 309,5, 331, 355,5  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 33300, 35800, 70000, 71200, 66800, 14000, 24100, 32400, 22500$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$  (206,2) Ber. C 87,35 H 4,89 Gef. C 87,13 H 5,03

1-Phenyl-nonatriin-(1.3.5)-en-(7)-al-(9) (VII): 4 g des Triin-alkohols VI löste man in 100 ccm Äther und schüttelte 4 Stdn. mit 40 g Mangandioxyd<sup>12)</sup>. Nach Absaugen des Mangandioxyds und mehrfachem Nachwaschen mit Äther verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den erhaltenen Kristallkuchen unter Verwendung von Aktivkohle einige Male aus Petroläther um. Gelbe Nadeln, Schmp. 75°; Ausb. 2,1 g (53% d. Th.).

UV-Spektrum Abbild. 1, IR-Spektrum Abbild. 2.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$  (204,2) Ber. C 88,22 H 3,95 Gef. C 88,28 H 4,12

<sup>12)</sup> J. Attenburrow u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 1104.

1-Phenyl-undecatriin-(1.3.5)-dien-(7.9) (X): 1. Zu einer Ylid-Lösung aus 5 g Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid (aus Äthylbromid und Triphenylphosphin im Bombenrohr bei 120°) und 5 ccm 1.4 n Lithiumbutyllösung in 50 ccm absol. Äther tropfte man unter Eiskühlung und magnetischer Rührung 1.7 g Aldehyd VII in 10 ccm Äther. Die orangefarbene Ylidlösung entfärbte sich sofort, und es bildete sich ein langsam dunkler werdender graubrauner Niederschlag. Nach 1stdg. Erwärmen saugte man den Niederschlag ab und schüttelte die Ätherlösung mit verd. Säure und Wasser. Nach dem Trocknen verdampfte man das Lösungsmittel und chromatographierte an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt.-Stufe I–II). Mit Petroläther unter Zusatz von 5% Benzol ließ sich der Kohlenwasserstoff X eluieren. Trotz sehr vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels war das zurückbleibende Öl bereits wieder braun gefärbt. Durch Behandeln mit Aktivkohle in Petrolätherlösung ließen sich die Polymerisate weitgehend entfernen, und beim Abkühlen auf –70° erhielt man gelbliche Kristalle, die nach Umkristallisieren auf die gleiche Weise bei 64° schmolzen. Ausb. 5% d. Theorie. UV-Spektrum: Abbild. 3. IR-Spektrum:  $\text{C}\equiv\text{C}$  2200, 2180;  $(\text{CH}=\text{CH})_2$  978; Ph- 1960, 1885, 1815, 755, 695  $\text{cm}^{-1}$  (in Kaliumbromid); im öligen Anteil zusätzlich eine Bande bei 743  $\text{cm}^{-1}$ .

2. 50 mg Aldehyd VII in 5 ccm Petroläther tropfte man zu einer Grignard-Lösung aus 5 g Äthylbromid in 20 ccm Äther. Nach 3 Min. zersetzte man mit Ammoniumchloridlösung. Das erhaltene Carbinol VIII wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das gelbliche Öl zeigte UV-Maxima bei 255, 277, 292, 310.5, 332, 356.5  $\mu$ . Aus der Extinktion berechnet sich eine Ausbeute von ca. 40 mg. Das Öl erwärmte man ohne weitere Reinigung in Benzol (5 ccm) zum Sieden und versetzte mit einer heiß gesättigten Lösung von Toluolsulfosäure in 10 ccm Benzol. Nach 5 Min. ließ man erkalten und neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Verdampfen des Lösungsmittels reinigte man den Kohlenwasserstoff durch Chromatographie an Aluminiumoxyd, wobei die gesuchte Verbindung X mit Petroläther eluiert werden konnte.  $\lambda_{\text{max}} = 279, 298, 311, 324, 332, 347, 373.5 \mu$ , Ausb. nach Extinktion bei 373.5  $\mu = 32 \text{ mg}$ . Die Verbindung war identisch mit der oben beschriebenen.

Maleinsäure-anhydrid-Addukt von X (XI): 20 mg X löste man in 10 ccm Benzol und sättigte mit frisch sublimiertem Maleinsäure-anhydrid. Die Lösung wurde eingeschmolzen und 2 Stdn. auf 65° erwärmt. Nach dem Einengen auf 2 ccm versetzte man mit Petroläther, wobei das überschüss. Anhydrid zusammen mit dem gebildeten Addukt auskristallisierte. Das Maleinsäure-anhydrid ließ sich bei 0.001 Torr absublimieren (Badtemp. 50°). Der verbliebene Rückstand wurde in Benzol gelöst, mit Aktivkohle behandelt und durch Anspritzen mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 173° unter Zersetzung. UV-Spektrum Abbild. 3.

## 252. Richard Neu: Aromatische Borverbindungen, V. Mitteil.<sup>1)</sup>

[Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe, G.m.b.H., Karlsruhe]

(Eingegangen am 17. August 1955)

Die Darstellung von Tetraphenyl-diboroxyd und von Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd aus Phenyl- und *p*-Tolyl-magnesiumbromid und Borsäureester wird beschrieben.

In vorangegangenen Mitteilungen wurde die Herstellung von Tetraphenyl-diboroxyd aus Natriumtetraphenylborat<sup>2)</sup> und seine Verwendung als Reagens zum Nachweis und zur Bestimmung von Polyoxy- $\gamma$ -benzopyronen, 1.4-Dioxy-

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: R. Neu, Fette u. Seifen **57**, 568 [1955].

<sup>2)</sup> R. Neu, Chem. Ber. **87**, 802 [1954].