

hochpolymeren Stoff, der wenig reaktionsfähig ist und z. B. auch bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge kein NH₃ abgibt. Dem chlorhaltigen Zwischenprodukt könnte man der Analyse nach vielleicht Formel I zuschreiben; bei der weiteren Umsetzung mit NH₃ würde dann II entstehen, das sich unter Bildung von inneren Ammoniumsalzen polymerisieren könnte (III).

Beschreibung der Versuche

5 g feingepulvertes Phosphoroxy-triamid, OP(NH₂)₃, werden so langsam mit 50 ccm frisch destilliertem OPCl_3 übergossen, daß keine Erwärmung eintritt. Dann wird das Reaktionsgemisch etwa 3 Stdn. lang geschüttelt. Den festen Rückstand filtriert man unter einem trockenem Schutzgas ab und wäscht kurz mit trockenem Chloroform. Nach Verdampfen des anhaftenden Chloroforms kondensiert man auf die feste, farblose Substanz so viel reines, trockenes Ammoniak, bis der Stoff von verflüssigtem Ammoniak bedeckt ist. Anschließend läßt man das Ammoniak wieder langsam verdampfen. Diesen Vorgang wiederholt man einmal oder zweimal. Man entfernt das anhaftende Ammoniak durch Evakuieren und wäscht dann mit destilliertem Wasser von Zimmertemperatur. Es bleiben etwa 1.8 g HNP(O)NH₂ als feste, farblose Substanz zurück, die in Wasser und in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

PH_3ON_2 (78.02) Ber. N 35.91 P 39.71 Gef. N 35.9 P 39.6

Zur Isolierung des chlorhaltigen Zwischenproduktes löst man das trockene, mit Chloroform und Äther gewaschene Produkt der Reaktion zwischen $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ und OPCl_3 in etwa 70 ccm Formamid. Aus der Formamidlösung kann mit wenigen ccm trockenem Aceton das Reaktionsprodukt wieder ausgefällt werden. Fällt man vorsichtig, durch tropfenweisen Zusatz von Aceton, so erhält man als zweite Fällungsfraktion eine chlorhaltige Substanz der Zusammensetzung $\text{P}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_7\text{Cl}$.

$\text{P}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_7\text{Cl}$ (331.5) Ber. N 29.6 Cl 10.7 P 37.4 Gef. N 29.4 Cl 10.6 P 37.2

255. Hans Fiesselmann und Klaus Sasse¹⁾: Über Methylendesoxybenzoine, IV. Mitteil.²⁾: Über die Umlagerung von Acetylen- γ -glykolen mit Acetylchlorid

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 27. April 1956)

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetylen- γ -glykole, die tertiäre oder sekundäre Alkoholgruppen enthalten, erfolgt eine Umlagerung, die je nach der Konstitution zu Enolacetaten, Ketolacetaten oder Endiol-diacetaten führt.

Dimeres Methylendesoxybenzoin bildet bei der Umsetzung mit Brom eine gelbe Verbindung, die H. Kleinfeller und F. Eckert³⁾ auch aus Benzil und Acetylenbismagnesiumbromid und anschließende Einwirkung von Halogenwasserstoff oder Brom erhalten hatten. Wir haben die Bildung aus dem dimeren Methylendesoxybenzoin genauer untersucht²⁾ und sind zu dem Schluß gekommen, daß sie über das 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) verläuft, das dann durch Brom über das 2.3-Dibrom-butadien-Derivat in die

¹⁾ Dissertation. Erlangen 1954.

²⁾ III. Mitteil.: H. Fiesselmann u. F. Meisel, Chem. Ber. 89, 657 [1956].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1598 [1929].

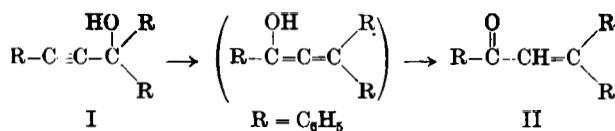
gelbe Kleinfellersche Verbindung übergeht. Bei der Bildung aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butindiol-(1,4) nach Kleinfeller muß nach unserer Auf-fassung eine Umlagerung zum 2,3-Dibrom-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-buta-dien-(1,3) erfolgen, das dann wieder in die gelbe Verbindung übergehen kann.

Um unsere Annahme zu stützen, haben wir ganz allgemein die Einwirkung von Acetylierungsmitteln, wie **Acetanhydrid**, **Acetylchlorid** und Keten auf **Acetylenalkohole** und **Acetylen- γ -glykole** mit dem Ziel untersucht, dabei eventuell Acetate von **Umlagerungsprodukten** zu fassen.

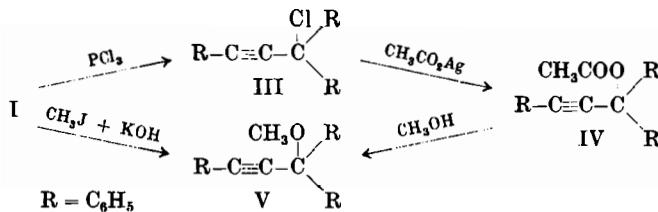
A. Acetylierungen von einfachen Acetylenalkoholen

a) Diphenyl-phenyläthinyl-carbinol (I)⁴⁾

K. H. Meyer und K. Schuster⁵⁾ haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Acetanhydrid, Acetylchlorid, Thionylchlorid, konz. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff in Äther auf Diphenyl-phenyläthinyl-carbinol (I) unter Wan-derung der Hydroxygruppe eine Umlagerung zum α,β -ungesättigtem Keton, dem 1,1-Diphenyl-2-benzoyl-äthylen (II), erfolgt.



Ch. Moureu, Ch. Dufraisse und A. S. Houghton⁶⁾ konnten dann das Acetat des Diphenyl-phenyläthinyl-carbinols (IV) durch Umsetzung von I mit Phosphortrichlorid und Behandeln des Chlorids III mit Silberacetat in ge-ringer Ausbeute gewinnen.



Es wird als wenig beständiges, schwer kristallisierendes Öl beschrieben. Durch siedendes Methanol wird es in den entsprechenden Methyläther (V) um-gewandelt, der auch aus dem Carbinol I mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd oder mit Methanol und Schwefelsäure entsteht⁷⁾. Sowohl das Acetat IV als auch der Methyläther V gehen beim Erhitzen in Rubren (VI) über.

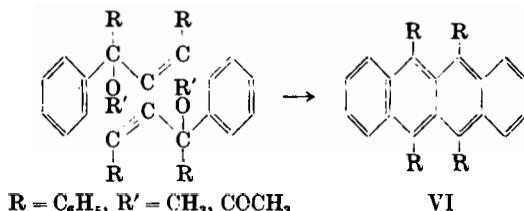
⁴⁾ K. Hess u. W. Weltzien, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2511 [1921].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 815 [1922]; vergl. W. Weltzien, F. Micheel u. K. Hess, Liebigs Ann. Chem. **483**, 247 [1923].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 53 [1927]; Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. C. Mackall, ebenda [4] **38**, 934 [1923].

⁷⁾ Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. H. Blatt, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1412 [1924].

Wir versuchten die normale Acetylierung dadurch zu erreichen, daß wir auf die bei der Darstellung des Carbinols I aus Benzophenon und Phenylacetylen-magnesiumbromid⁷⁾ erhaltene Grignard-Lösung Acetylchlorid einwirken ließen. Bei tiefer Temperatur erfolgte jedoch keine Umsetzung, es

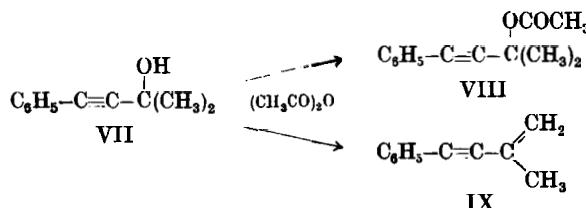


wurde nur das Carbinol I erhalten. Bei erhöhter Temperatur konnte neben I auch das durch Umlagerung entstandene 1,1-Diphenyl-2-benzoyl-äthylen (II) isoliert werden.

Mehr Erfolg hatten wir dagegen bei der Acetylierung mit Keten⁸⁾. Wir erhielten so ein viscoses Öl, das nicht kristallisierte. Daß aber das Acetat IV vorlag, konnte dadurch gezeigt werden, daß beim Erwärmen mit Methanol in 80-proz. Ausbeute der Methyläther V entstand und daß außerdem beim Erhitzen auf etwa 100–110° unter Essigsäureabspaltung Rubren (VI) gebildet wurde.

b) Dimethyl-phenyläthinyl-carbinol⁹⁾ (VII)

Nach M. Skossarewski¹⁰⁾ bildet sich bei mehrstündigem Kochen von VII mit Acetanhydrid das normale Acetat VIII nur in sehr geringer Ausbeute. In der Hauptsache tritt Wasserabspaltung zum Isopropyliden-phenylacetylen (IX) ein. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff, auch durch Kochen des Carbinols VII mit verd. Schwefelsäure zu ca. 30 % erhältlich, läßt sich jedoch infolge sekundärer Polymerisation nur in geringer Ausbeute rein gewinnen.



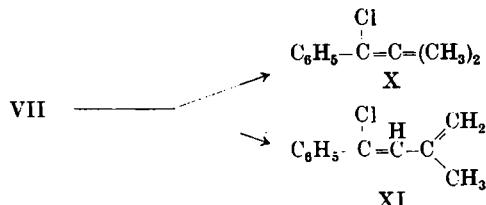
Wir konnten bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Dimethyl-phenyläthinyl-carbinol (VII) Isopropyliden-phenylacetylen (IX) in 94-proz. Ausbeute erhalten. Die Umsetzung mit Keten lieferte in 75-proz. Ausbeute das normale Acetat (VIII) vom Sdp._{0,2} 90–92°.

⁸⁾ J. W. Williams u. Ch. D. Hurd, J. org. Chemistry 5, 122 [1940].

⁹⁾ I. Jozitsch, Bull. Soc. chim. France [3] 28, 922 [1902]; A. I. Sacharowa u. S. I. Ssergejewa, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 18 [80], 1322 [1948]; C. 1950 I, 43; C. A. 48, 2182 [1949].

¹⁰⁾ J. russ. physik.-chem. Soc. 37, 645 [1902]; C. 1905 II, 1018.

In diesem Zusammenhang sei auch auf eine interessante Beobachtung von A. I. Sacharowa und S. I. Ssergejewa⁹⁾ hingewiesen. Diese Autoren fanden, daß bei der Einwirkung von konz. Salzsäure in Kupfer(II)-ammoniumchlorid-Lösung das Carbinol VII unter Umlagerung zum Teil in das Allen-derivat X, zum Teil in das Butadienderivat XI übergeht.

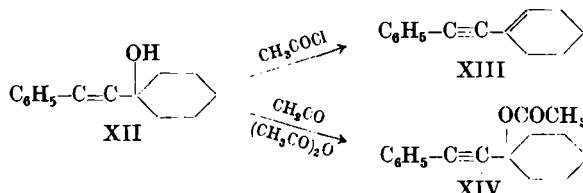


c) 1-Phenyläthinylicyclohexanol-(1) (XII)

Ch. D. Hurd und F. L. Cohen¹¹⁾ erhielten XII durch Umsetzung von Phenylacetylennatrium mit Cyclohexanon in 50-proz. Ausbeute. Auch nach der Grignard-Methode wurde es gewonnen¹²⁾. Wir selbst konnten unter Anwendung der präparativ einfachen Methode von A. Favorski¹³⁾ durch Umsetzung von Phenylacetylen mit Cyclohexanon mittels Kaliumhydroxyds das 1-Phenyläthinylicyclohexanol-(1) in 90-proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid trat wiederum lediglich Wasserabspaltung zum 1-Phenyläthinylicyclohexen-(1) (XIII) ein, das so in 88-proz. Ausbeute gebildet wurde. XIII konnte auch aus dem Carbinol XII mit Kaliumhydrogensulfat¹²⁾ oder Phosphorpentachlorid¹⁴⁾ erhalten werden.

Durch 1stdg. Kochen mit Acetanhydrid erfolgte dagegen normale Acetylierung zum 1-Phenyläthinylicyclohexyl-(1)-acetat (XIV), das sich bereits in der Kälte mit verd. alkoholischer Kalilauge wieder zum Carbinol XII verseifen ließ. Das Acetat XIV entstand in der gleichen Ausbeute von 90% auch bei der Behandlung von XII mit Keten in Tetrachlorkohlenstoff.



Bei den einfachen Acetylcarbinolen tritt also entweder Wasserabspaltung oder normale Acetylierung ein. Lediglich im Falle des Diphenyl-phenyläthinylicarbinols kommt es sowohl mit Acetanhydrid als auch mit Acetyl-

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 1068 [1931].

¹²⁾ P. S. Pinkney, G. A. Nesty, D. E. Pearson u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2666 [1937].

¹³⁾ J. russ. physik.-chem. Soc. **37**, 643 [1902]; C. **1905** II, 1018; vergl. L. Kasarjan, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **7** [69], 956 [1937]; C. **1937** II, 3153.

¹⁴⁾ Ch. D. Hurd u. R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1924 [1934].

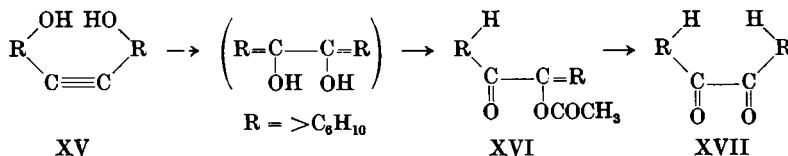
chlorid zu einer Umlagerung⁵⁾, ohne daß sich ein Enolacetat fassen läßt. Daß aber tatsächlich derartige Enolacetate entstehen können, zeigen unsere weiteren Versuche an Acetylen- γ -glykolen.

B. Acetylierungen von Acetylen- γ -glykolen

a) Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-acetylen¹⁵⁾ (XV)

H. Rupe, W. Messner und E. Kambl¹⁶⁾ beschreiben die Acetylierung von XV mit Acetanhydrid, ohne allerdings Ausbeuten anzugeben. Wir konnten so das normale ditertiäre Diacetat vom Schmp. 46–47° in 85-proz. Ausbeute erhalten.

Mit Acetylchlorid, das bereits in der Kälte unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung einwirkte, entstand jedoch eine Verbindung vom Schmp. 79 bis 80°. Die Untersuchung ergab, daß hier zweiseitige Meyer-Schustersche Umlagerung unter gleichzeitiger Acetylierung erfolgt sein mußte. Die Verbindung erwies sich der Analyse und dem Verhalten nach als das Mono-Enolacetat des Dodekahydrobenzils (XVI). So trat mit verd. alkoholischer Kalilauge bereits in der Kälte quantitativ Verseifung zum Dodekahydrobenzil¹⁷⁾ (XVII) ein.



Das Enolacetat XVI wurde in 40-proz. Ausbeute erhalten. Zur Gewinnung von Dodekahydrobenzil (XVII) erübrigtsich die Isolierung von XVI, vielmehr kann man gleich mit verd. Kalilauge verseifen, man erhält dann XVII in 65-proz. Ausbeute.

b) Butin-diol-(1.4)

Es war nun von Interesse, ob auch das einfachste Acetylen- γ -glykol, das Butin-diol-(1.4), unter dem Einfluß von Acetylchlorid ein derartiges Umlagerungsbestreben zeigt. Über einseitige Umlagerungen dieser Verbindung wurde bereits mehrfach berichtet. So konnte W. Reppe¹⁸⁾ beobachten, daß bei der Wasseranlagerung mittels Quecksilbersulfats zunächst eine Umlagerung zum Hydroxymethyl-vinyl-keton und dann erst die Bildung des Keto-butan-diols erfolgt. In ganz analoger Weise erhielten I. N. Nazarow, L. N. Terechowa und I. V. Torgow¹⁹⁾ mit Quecksilbersulfat in alkoholischer Lösung Alkoxy- α -ketole (Formeln s. S. 1780 oben).

¹⁵⁾ G. Dupont, Ann. Chimie [87] **30**, 485 [1913]; A. D. Petrov, E. V. Mitrofanova u. M. V. Leyuchevskaya, Doklady Akad. Nauk SSSR, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **68**, 83 [1949]; C. A. **44**, 1903 [1950]; L. H. Schwartzmann, Org. Syntheses **32**, 70 [1952].

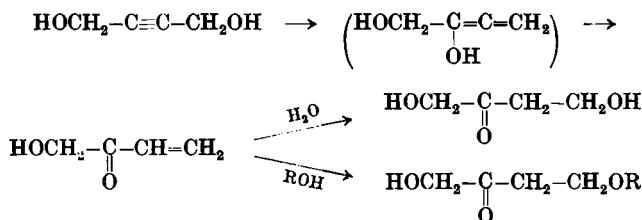
¹⁶⁾ Helv. chim. Acta **11**, 449 [1928].

¹⁷⁾ S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2653 [1929].

¹⁸⁾ I. G. Farben, Franz. Pat. 905135; vergl. Naturforsch. Med. Deutschl. **36** I, 44 [1948].

¹⁹⁾ Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1949**, 287; C. 1949 E, 390.

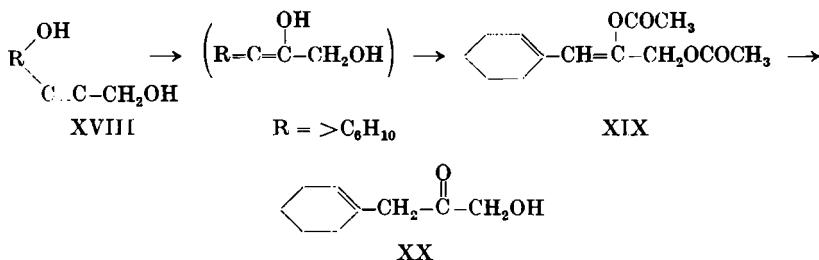
Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Butin-diol-(1.4) entstand aber in 90-proz. Ausbeute nur das normale Diacetat, das auch A. W. Johnson²⁰⁾ sowie A. Valette²¹⁾ mit Acetanhydrid erhalten haben.



c) 1-[1-Hydroxy-cyclohexyl-(1)]-propinol-(3)²²⁾ (XVIII)

Das Ergebnis der beiden zuletzt durchgeföhrten Versuche mit Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-acetylen und Butin-diol-(1.4) deutet darauf hin, daß tertiar gebundene Hydroxygruppen in Acetylen-γ-glykolen unter dem Einfluß von Acetylchlorid zur Wanderung neigen, nicht aber primär gebundene. Sollte sich diese Annahme bestätigen, so müßte ein gemischtes primär-tertiäres Acetylen-γ-glykol wie XVIII nur eine einseitige Meyer-Schustersche Umlagerung erleiden.

Wie bereits K. Zeile und H. Meyer²²⁾ zeigten, reagiert XVIII mit Acetanhydrid unter Bildung des normalen Diacetats vom Sdp.₃ 137–139°. Bei der Umsetzung mit Acetylchlorid erhielten wir jedoch in 70-proz. Ausbeute eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₃ 124–130°, die nach der Analyse ebenfalls ein Diacetat sein mußte. Da sich die beiden Verbindungen als nicht identisch erwiesen, mußte eine Umlagerung erfolgt sein. Legt man hierfür den oben geforderten einseitigen Mechanismus zugrunde, so kann nur das Enolacetat eines α-Ketolacetats entstanden sein. Da ferner bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kein Cyclohexanon gebildet wurde, mußte gleichzeitig eine Wanderung der Doppelbindung in den Ring erfolgt und so das 1-Δ¹-Cyclohexenyl-2.3-diacetoxy-propen-(1) (XIX) entstanden sein.



Das Enolacetat ließ sich mit verd. alkoholischer Kalilauge bereits bei 0° verseifen. Das so gebildete 1-Δ¹-Cyclohexenyl-propanol-(3)-on-(2) (XX), eine wenig beständige farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.3} 105–114°, reduziert als Ketol

²⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1946, 1009.

²¹⁾ Ann. Chimie 3, 644 [1948].

²²⁾ K. Zeile u. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 356 [1942].

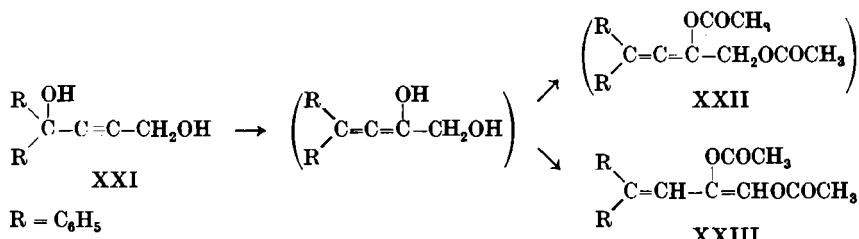
ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Die Bildung eines kristallinen Osazons mit Phenylhydrazin konnte nicht beobachtet werden, auch mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin entstand nur eine ölige Fällung.

d) 1.1-Diphenyl-butin-diol-(1.4) (XXI)

Da beim Behandeln von 1-[1-Hydroxy-cyclohexyl-(1)]-propinol-(3) (XVIII) mit Acetylchlorid eine Verlagerung der Doppelbindung in den Ring erfolgte, untersuchten wir als weiteren Vertreter der primär-tertiären Acetylen- γ -glykole das 1.1-Diphenyl-butin-diol-(1.4) (XXI), wo dies nicht eintreten konnte.

Die Darstellung von XXI aus Benzophenon und der Grignard-Verbindung des Propargylalkohols ist bisher noch nicht beschrieben worden. Durch Verwendung eines Unterschusses an ersterem konnte die sonst beobachtete Reduktion zu Benzpinakon²³⁾ fast völlig vermieden und XXI in 62-proz. Ausbeute erhalten werden.

Mit Acetanhydrid oder Keten entstanden wenig definierte Öle, die sich beim Destillieren zersetzen. Mit Acetylchlorid wurde jedoch in der Kälte unter lebhafter Reaktion in 80-proz. Ausbeute ein farbloses, kristallines Diacetat erhalten, entweder das normale Diacetat oder dasjenige eines Umlagerungsproduktes. Erfolgte die Umlagerung wie oben beim 1-[1-Hydroxy-cyclohexyl-(1)]-propinol-(3) (XVIII), so müßte ein Enolacetat mit Allenstruktur (XXII) entstanden sein.



Ein derartiges Enolacetat müßte sich, wie oben gezeigt, bereits durch verdünntes Alkali verseifen lassen. Es trat jedoch weder in der Kälte, noch in der Hitze, noch mit konz. Lauge eine Veränderung ein. Diese Stabilität gegenüber Alkali war aber mit den angenommenen Strukturen nicht zu vereinen. Vielmehr mußte außer der Wanderung der Hydroxygruppe noch eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms erfolgt und das Endiol-diacetat XXIII entstanden sein.

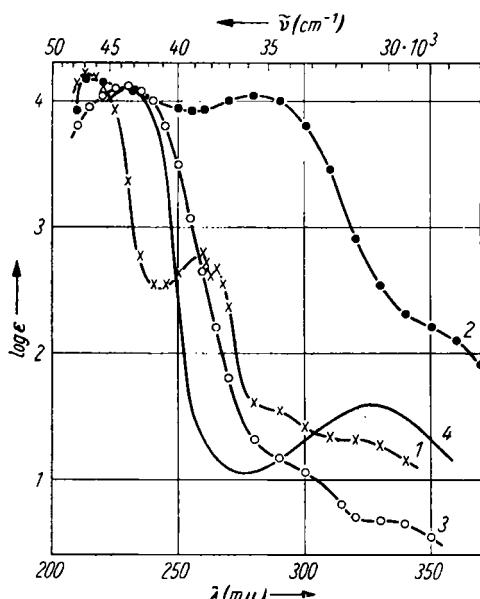
Auch gegenüber Säuren erwies sich die Verbindung als äußerst beständig. Lediglich durch längeres Kochen mit methanolischer Salzsäure wurde sie unter Bildung eines schwach gelben Öls vom Sdp._{0,1} 140–142° verändert. Dieses gab wohl mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin eine halbfeste Fällung, die Analysenwerte stimmten jedoch nicht auf das erwartete Ketol. Auch bei der

²³⁾ Vergl. hierzu F. F. Blicke u. L. D. Powers, J. Amer. chem. Soc. 51, 3378 [1929]; H. Gilman u. R. E. Fothergill, ebenda 51, 3149 [1929]; H. Rheinboldt u. H. Roeff, J. prakt. Chem. [2] 109, 175 [1925].

Einwirkung von Grignard-Verbindungen oder Lithiumaluminiumhydrid, die sonst geeignet ist, aus schwer verseifbaren Estern die gebundenen Alkohole freizumachen, konnte keine Veränderung festgestellt werden.

UV-Spektren*) sollten die angenommene Struktur stützen (Abbildung 1). Das als Vergleichssubstanz naheliegende, unbekannte Enolacetat des Diphenylmethylene-acetons²⁴⁾, das sich von XXIII nur durch das Fehlen einer Acetoxygruppe unterscheiden würde, ließ sich aus dem α,β -ungesättigten Keton XXIV bislang nicht herstellen.

Da von dem ähnlich gebauten Mesityloxyd das UV-Spektrum bereits von G. Scheibe²⁵⁾ untersucht und das Enolacetat bekannt und leicht zugänglich war²⁶⁾, nahmen wir dessen UV-Spektrum auf.



UV-Spektren in Hexan von 1,1-Diphenyl-3,4-diacetoxy-butadien-(1,3) (1-x-x-), Diphenylmethylene-aceton (2---), Mesityloxyd-enolacetat (3-o-o-), Mesityloxyd nach G. Scheibe²⁵⁾ (4—)

Sein Maximum bei 230 mμ ($\log \epsilon$ 4.13) fällt mit dem des Mesityloxyds bei 229.5 mμ ($\log \epsilon$ 4.1) praktisch zusammen. Das α,β -ungesättigte Keton zeigt also hier nahezu das gleiche Maximum wie das entsprechende Enolacetat, nur daß bei letzterem das zur Carbonylbande gehörende Nebenmaximum bei 327 mμ entfällt. Andererseits kann das Enolacetat als substituiertes Butadien betrachtet werden. Während Butadien selbst ein Maximum bei 217 mμ

*) aufgenommen mit Zeiß-Opton M4 Q in *n*-Hexan.

²⁴⁾ A. Klages u. E. Fanto, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 1433 [1899].

²⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 586 [1926]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 499 [1928]. ²⁶⁾ B. H. Gwynn u. E. F. Degering, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2216 [1942].

aufweist, bedingt die Einführung von 2 Methylgruppen eine Verschiebung auf 226–227 m μ ²⁷), die einer zusätzlichen Acetoxygruppe also auf 230 m μ .

Ist der obige Befund auf unseren Fall übertragbar, dann muß das Absorptionsmaximum des Diphenylmethylen-acetons (XXIV) nahezu mit dem unseres Endiol-diacetats (XXIII) zusammenfallen.

Dies ist tatsächlich der Fall (s. die Abbild.); beide zeigen ein Maximum bei 213 m μ ($\log \epsilon$ 4.18 bzw. 4.21). Daß das Maximum noch unterhalb desjenigen des Butadiens selbst zu liegen kommt, ist zu erklären. Es ist bekannt²⁸), daß die Einführung einer Phenylgruppe beim Butadien oder einem α,β -ungesättigten Keton die Absorption nach längeren Wellen verschiebt, daß aber die Einführung eines zweiten Phenylrestes am gleichen Kohlenstoffatom hypsochrom wirkt.

Beide Kurven zeigen noch ein Nebenmaximum, das bei unserer Verbindung aus einem Dublett besteht (259 m μ , $\log \epsilon$ 2.8 und 265 m μ , $\log \epsilon$ 2.67). Dieses ist der sog. K-Bande zuzuschreiben, die nach E. A. Braude²⁸) bei konjugierten Systemen mit einer oder zwei Phenylgruppen im allgemeinen zwischen 250 und 320 m μ zu liegen kommt.

Auf Grund der Übereinstimmung der Absorptionsmaxima des Diphenylmethylen-acetons und unserer Verbindung bei 213 m μ glauben wir annehmen zu dürfen, daß letzterer die Struktur eines Endiol-diacetats (XXIII) zu kommt.

a) 1.1.4.4-Tetr phenyl-butin-diol-(1.4)²⁹) (XXV)

Die Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf dieses Acetylenglykol ist bereits untersucht worden. So erhielten J. S. Salkind und P. S. Bataev³⁰) mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Benzol-Lösung ein Monoacetat. Wir konnten aber weder nach den Angaben dieser Autoren noch durch Erhitzen mit reinem Acetanhydrid und Natriumacetat eine Veränderung von XXV feststellen.

Die Umsetzung von XXV mit Acetylchlorid wurde von E. Bergmann und A. v. Christiani³¹) beschrieben. Sie erhielten nach mehrstündigem Kochen ein chlorhaltiges Produkt, das sie als 1-Diphenylmethylen-2-chlor-3-phenyl-inden (XXVI) erkannten und das durch 2 fache Meyer-Schustersche Umlagerung, Ersatz der Hydroxyle durch Chlor und Ringschluß entstanden war. Die gleiche Verbindung bildet sich auch nach H. Wieland und H. Kloss³²) aus XXV und Phosphorpentachlorid.

²⁷) G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1333 [1926]; H. Booker, L. K. Evans u. A. E. Gillam, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1453; vergl. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **64**, 72 [1942].

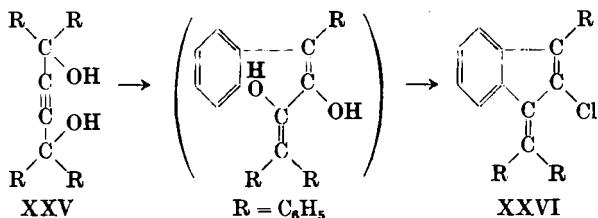
²⁸) K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones u. B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1946**, 45; E. A. Braude, Annu. Rep. chem. Soc. [London] **42**, 105 [1945]; vergl. Verschiebung bei Stilben/Phenylstilben, E. Hertel, Z. physik. Chem. **50**, 382 [1941]; ebenda **52**, 167 [1942].

²⁹) G. Dupont, Ann. Chimie [8] **30**, 498 [1913]; L. Kasarjan, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) 7 [89], 958 [1937]; C. **1937** II, 3153.

³⁰) Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) **17** [79], 1958 [1947]; C. A. **42**, 4161 [1948].

³¹) Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2559 [1930]. ³²) Liebigs Ann. Chem. **470**, 201 [1929].

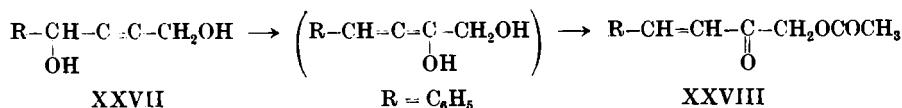
In der Hoffnung, ein Enolacetat fassen zu können, untersuchten wir ebenfalls die Einwirkung von Acetylchlorid, mußten aber feststellen, daß in der Kälte keine Umsetzung stattfand und daß bei längerem Stehenlassen oder beim Erhitzen nur chlorhaltige Produkte entstanden.



f) 1-Phenyl-butin-diol-(1.4) (XXVII)

M. Gouge³³⁾ erhielt XXVII durch Umsetzung von Benzaldehyd mit der Grignard-Verbindung des Propargylalkohols nur in geringer Ausbeute. Durch Arbeiten in ätherisch-benzolischer Lösung nach Zeile und Meyer²²⁾ konnten wir eine Ausbeute von 55 % erreichen. Nach Abschluß unserer Arbeiten beschrieben auch J. B. Armitage, N. Entwistle, E. R. H. Jones und M. C. Whiting³⁴⁾ die Darstellung nach der gleichen Methode mit 40-proz. Ausbeute.

Bei der Umsetzung von XXVII mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in der Hitze erfolgte normale Acetylierung. Das Diacetat wurde als farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,4} 148° erhalten. Mit Acetylchlorid konnte bereits wieder bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Umsetzung beobachtet werden. Das Reaktionsprodukt zersetzte sich aber bei der Destillation, und nur ein kleiner Anteil eines schwach gelben Öls ging bei 142–144°/0.2 Torr über. Das Rohprodukt gab jedoch mit schwefelsaurer methanolischer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung sofort ein in roten Blättchen kristallisierendes Derivat, das nach der Analyse noch eine Acetylgruppe enthalten mußte. Auch die Verseifung mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in der Kälte zeigte, daß nur eine Acetoxygruppe im Molekül vorhanden war. Das hierbei entstandene flüssige Produkt zersetzte sich ebenfalls bei der Destillation. Es reduzierte aber bereits in der Kälte ammoniakalisches Silbernitrat, was nur mit der Konstitution eines α -Ketols zu vereinen war. Es mußte also bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf XXVII nur eine einseitige Meyer-Schustersche Umlagerung zum α -Ketol-acetat XXVIII eingetreten sein, das sich in Form des 2.4-Dinitrophenylhydrazons fassen ließ.



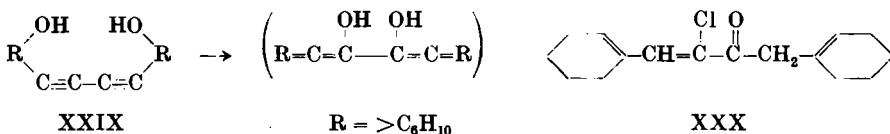
Damit war gezeigt, daß auch sekundär gebundene Hydroxygruppen bei Acetylen- γ -glykolen unter dem Einfluß von Acetylchlorid wandern können.

³³⁾ Ann. Chimie 6, 648 [1951].

³⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 147.

g) Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylen³⁵⁾ (XXIX)

Schließlich interessierte noch das Verhalten eines Diacetylen-glykols, des Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylens. Durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entstand auch hier das normale Diacetat, das erst nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxyd nach Brockmann in Form farbloser Kristalle von Schmp. 84.5–85.5° erhalten wurde. Mit Acetylchlorid reagierte XXIX bedeutend träger als die bisher untersuchten tertiären Acetylen-γ-glykole. Es konnte ein zähes, gelbes Öl vom Sdp._{0,1} 175–177° erhalten werden, das ein gut kristallisierendes 2,4-Dinitrophenylhydrazone lieferte, was auf die Anwesenheit einer Carbonylgruppe hinweist. Wie die Analyse ergab, ist aber außerdem noch ein Chloratom enthalten. Wir nehmen an, daß die Umlagerung ähnlich wie oben beim Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-acetylen (XV) erfolgt und daß die eine verlagerte Hydroxygruppe in eine Carbonylgruppe übergeht, während die andere nicht acetyliert sondern gegen Chlor ausgetauscht wird. Unserem Produkt würde dann die Formel eines 1,4-Di-[Δ^1 -cyclohexenyl]-2-chlor-but-en-(1)-on-(3) (XXX) zukommen. Versuche, die Konstitution durch vorsichtigen oxydativen Abbau zu beweisen, hatten keinen Erfolg.



Zusammenfassend läßt sich auf Grund unserer Untersuchungen sagen, daß mittels Acetylchlorids solche Acetylen-γ-glykole umgelagert werden, die entweder zwei tertiäre, oder eine tertiäre und eine primäre, oder eine sekundäre und eine primäre Alkoholgruppe enthalten. So tritt bei Acetylenglykolen mit zwei tertiären Alkoholgruppen eine symmetrische Umlagerung ein, wobei die beiden Hydroxyle an das jeweils übernächste Kohlenstoffatom wandern (B.a)). Bei Acetylenglykolen, die noch eine primäre Alkoholgruppe enthalten, wandern nur die tertiär oder sekundär gebundenen Hydroxygruppen. Dabei bildet sich zunächst immer eine Allenstruktur aus, die aber in keinem Falle erhalten bleibt. Läßt es die Struktur des Moleküls zu, so weicht die eine Doppelbindung aus und es bildet sich ein Enolacetat (B.c)). Ist eine Verlagerung der Doppelbindung nicht möglich, so geht das Enol sofort in das entsprechende Keton über, und es entsteht ein Ketolacetat (B.f)). Trägt die tertiäre Alkoholgruppe zwei stark elektronegative Substituenten, wie Phenylgruppen, so kann es durch deren Einfluß zur Wanderung einer Doppelbindung unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms kommen und es bildet sich ein Endiol-diacetat (B.d)).

Für die freundliche Überlassung von Propargylalkohol und Butin-diol-(1,4) danken wir Hrn. Professor Dr. Dr. E. h. W. Reppe von der Badischen Anilin- & Soda-fabrik desgleichen dem Fonds der Chemie für die Gewährung einer Studienbeihilfe.

³⁵⁾ J. S. Salkind u. M. A. Aisikowitsch, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) 7 [69], 227 [1937]; C. 1987 I, 4783.

Beschreibung der Versuche*)

Phenylacetylen: Zu einer auf -10 bis -15° gekühlten Lösung von 52 g (0.5 Mol) Styrol in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gibt man langsam unter kräftigem Rühren tropfenweise eine Lösung von 80 g (1 Mol) Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Gegen Ende kühlt man nur noch mit Eis bzw. Wasser, da sonst das Reaktionsgemisch vorzeitig erstarrt. Nach kurzem Stehenlassen saugt man das Styroldibromid ab. An der Luft getrocknet, wird es vollständig farblos und für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausb. 120–125 g (90–95% d. Th.).

Ein Gemenge von 132 g (0.5 Mol) Styroldibromid mit 112 g (2 Mol) gepulvertem Kaliumhydroxyd wird in einem 1-l-Rundkolben durch den Rückflußkühler mit 120 ccm Methanol übergossen. Unter heftigem Aufsieden des Alkohols scheidet sich Kaliumbromid ab. Man kocht anschließend 1 Stde., destilliert den Alkohol weitgehend ab und versetzt den Rückstand mit $\frac{1}{2}$ l Wasser. Nach dem Ausäthern, Waschen, Trocknen über Calciumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels destilliert man das verbleibende Öl über 10 g festem Kaliumhydroxyd. Durch anschließende Fraktionierung erhält man 33.5 g (65% d. Th.) Phenylacetylen vom Sdp. 137–139°.

1.1-Diphenyl-2-benzoyl-äthylen (II): In die Suspension der Grignard-Verbindung aus 10.2 g (0.1 Mol) Phenylacetylen und 18.2 g (0.1 Mol) Benzophenon in 250 ccm Äther läßt man unter Eiskühlung und Röhren 7.8 g (0.1 Mol) frisch destilliertes Acetylchlorid langsam eintropfen. Nach beendeter Zugabe röhrt man $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° , dann 1 Stde. bei Raumtemperatur und kocht anschließend noch $\frac{1}{2}$ Stunde. Dabei wird die anfangs farblose Suspension schwach gelb. Am folgenden Tag filtriert man den Niederschlag von der gelben Ätherlösung ab und arbeitet ihn, wie unten angegeben, getrennt auf. Nach dem Waschen der äther. Lösung, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers hinterbleiben gelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 89° schmelzen. Die Mischung mit einem auf anderem Wege dargestellten 1.1-Diphenyl-2-benzoyl-äthylen zeigt keine Schmp.-Depression. Ausb. 11 g (38.7% d.Th.).

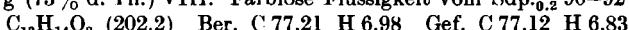
Der abfiltrierte Niederschlag wird nach Zusetzen von frischem Äther wie üblich mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Aus der neutral gewaschenen und getrockneten äther. Lösung hinterbleiben nach dem Abdestillieren 11.5 g (40.5% d. Th.) Diphenyl-phenyläthinyl-carbinol(I), das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 79° schmilzt.

Unterbleibt bei dem obigen Ansatz das Erhitzen, so kann keine Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden. Bei der Aufarbeitung lassen sich auch nur geringe Mengen an II isolieren. Die Zersetzung des Niederschlags ergibt 22 g I (77.5% d. Th.).

Diphenyl-phenyläthinyl-carbinol-acetat (IV): Die Lösung von 7.1 g (0.025 Mol) I in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird mit wenig *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Dann leitet man in nicht zu schnellem Strom etwa die doppelte theoret. Menge Keten⁸⁾ ein. Nach 1 stdg. Stehenlassen wird die Lösung gut mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt, da beim Erhitzen leicht Rubren gebildet wird. Das zurückbleibende farblose Öl, das auch bei längerem Aufbewahren nicht erstarrte, wird direkt in den Methyläther V übergeführt.

Diphenyl-phenyläthinyl-carbinol-methyläther (V): Das Acetat IV wird mit wenig Methanol auf etwa 50° erwärmt. Beim Abkühlen fällt der Methyläther in Form farbloser Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 124° schmelzen. Ausb. 6 g (81.5% d. Th.).

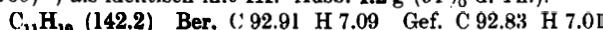
Dimethyl-phenyläthinyl-carbinol-acetat (VIII): Aus 9 g (0.056 Mol) Dimethyl-phenyläthinyl-carbinol⁹⁾ (VII) in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und Keten wie oben 8.5 g (75% d. Th.) VIII. Farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,2} 90–92°.



Isopropyliden-phenylacetylen (IX): 5 g (0.031 Mol) VII werden mit 20 ccm Acetylchlorid übergossen. Beim Anwärmen auf etwa 25° tritt plötzlich heftige Chlor-

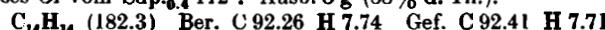
*) Alle Schmpps. unkorrigiert.

wasserstoffentwicklung ein. Nach dem Abklingen kocht man noch kurz auf und gießt auf Eis. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther-Rückstand geht bei 101–102°/15 Torr als farblose Flüssigkeit über, die allmählich gelbbraun wird. Sie erweist sich nach Sdp. und Brechungsindex (n^{20} 1.5700¹⁰) als identisch mit IX. Ausb. 4.2 g (94% d. Th.).



1-Phenyläthinyl-cyclohexanol-(1) (XII): Zu einer Lösung von 102 g (1 Mol) Phenylacetylen in 1 l trockenem Benzol werden 112 g (2 Mol) fein gepulvertes Kaliumhydroxyd gegeben und auf etwa 10° gekühlt. Unter Rühren läßt man in schneller Folge 98 g (1 Mol) Cyclohexanon zutropfen. Die Lösung färbt sich dabei gelb bis braun. Anschließend entfernt man die Kühlung, bei etwa 20° tritt plötzliche Ausscheidung der Kaliumverbindung von XII ein. Die dabei freiwerdende Wärme wird durch Kühlen abgeleitet. Nach 12stdg. Aufbewahren wird der Kolbeninhalt in eine Mischung von Eis und konz. Salzsäure eingebracht. Die benzolische Lösung wird abgetrennt und die wäßrige Schicht mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Waschen, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Das bei 59–60° schmelzende 1-Phenyläthinyl-cyclohexanol-(1) geht i. Vak. unzersetzt bei 170–172°/15 Torr über. Ausb. 180 g (90% d. Th.).

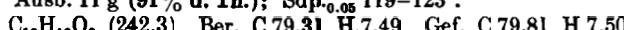
1-Phenyläthinyl-cyclohexen-(1) (XIII): 10 g (0.05 Mol) XII werden mit 50 ccm Acetylchlorid übergossen. Beim schwachen Anwärmen setzt unter Auflösen und Braunkfärbung Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach beendet Reaktion wird auf dem Wasserbad kurz zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf Eis gegossen. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende ölige Rückstand wird i. Vak. fraktionierte. Farbloses Öl vom Sdp._{a,4} 112°. Ausb. 8 g (88% d. Th.).



1-Phenyläthinyl-cyclohexyl-(1)-acetat (XIV)

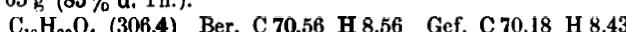
a) mit Acetanhydrid: 50 g (0.25 Mol) XII werden mit 225 g (2.5 Mol) Acetanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt. Das noch warme Reaktionsgemisch wird in 1 l Wasser gegossen. Nach 1 Stde. wird das abgeschiedene Öl in Benzol aufgenommen und die wäßr. Schicht mehrmals mit Benzol nachgeschüttelt. Nach dem Waschen, Trocknen über Natriumsulfat wird der Benzol-Rückstand i. Vak. fraktioniert. Farbloses Öl vom Sdp._{a,1} 123–130° bzw. Sdp._{a,14} 172 bis 179°. Ausb. 56 g (92% d. Th.).

b) mit Keten: wie oben aus 10 g (0.05 Mol) XII in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff und Keten; Ausb. 11 g (91% d. Th.); Sdp._{a,0,05} 119–123°.



Verseifung des Acetats: 1.2 g (0.005 Mol) XIV werden mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Methanol übergossen und unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehengelassen, wobei vollständiges Auflösen eintritt. Dann versetzt man mit 50 ccm Wasser, schüttelt mit Äther aus, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine bald erstarrende farblose Flüssigkeit. Aus Petroläther erhält man 0.95 g (95% d. Th.) 1-Phenyläthinyl-cyclohexanol-(1) vom Schmp. 59°.

Bis-[1-acetoxy-cyclohexyl]-acetylen: 55.5 g (0.25 Mol) Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-acetylen (XV)¹⁵) werden mit 255 g (2.5 Mol) Acetanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das noch warme Gemisch wird in 1 l Wasser gegossen. Beim Stehenlassen und Umrühren erstarrt das abgeschiedene Öl. Die an der Luft getrockneten Kristalle werden in möglichst wenig Methanol gelöst, die Lösung auf –10 bis –15° gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Diacetat in Form schwach gelber Kristalle vom Schmp. 46–47° aus. Es geht unzersetzt bei 177–178°/12 Torr über. Ausb. 65 g (85% d. Th.).



Mono-Enolacetat des Dodekahydrobenzils (XVI): Versetzt man 60 g, auf 0° gekühltes Acetylchlorid mit 11.1 g XV (0.05 Mol) und lässt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen, so tritt plötzlich heftige Chlorwasserstoffentwicklung, Auflösung und Grünbraunfärbung ein. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das überschüss. Acetylchlorid ab und nimmt den Rückstand in Äther auf. Nach gründlichem Waschen, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl in 20 ccm Alkohol aufgenommen und in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung eingestellt. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 79.5–80° schmelzen. Ausb. 5.2 g (40% d. Th.).

$C_{10}H_{24}O_3$ (264.4) Ber. C 72.68 H 9.15 Gef. C 72.49 H 9.11

Dodekahydrobenzil (XVII): a) aus dem Mono-Enolacetat: Eine Lösung von 2.64 g (0.01 Mol) XVI in 25 ccm Alkohol wird nach und nach mit einer Lösung von 0.6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Aus der gelben Lösung scheiden sich nach Zugabe von weiteren 25 ccm Wasser und Kühlen gelbe Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 39° schmelzen und mit einem nach S. Danilow und E. Venus-Danilowa¹⁷⁾ hergestelltem Dodekahydrobenzil keine Schmelzpunktsdepression geben. Ausb. 2.2 g (ca. 100% d. Th.).

b) ohne Isolierung des Mono-Enolacetats*: Man arbeitet zunächst wie oben zur Darstellung des Mono-Enolacetats angegeben, versetzt aber den nach Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand mit der ber. Menge verd. wäßriger Kalilauge und lässt unter Umschütteln einige Zeit stehen. Nach dem Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers bleibt ein gelbgrünes Öl zurück, das i. Vak. fraktioniert wird. Das Dodekahydrobenzil geht als gelbgrünes Öl bei 163°/13 Torr über; es erstarrt beim Kühlen und schmilzt bei 39°. Ausb. 6.6 g (62% d. Th.).

1,4-Diacetoxy-butin: Zu 100 g auf 0° gekühltem Acetylchlorid gibt man portionsweise 21.5 g (0.25 Mol) Butindiol-(1,4). Dann lässt man auf Raumtemperatur kommen, wobei innerhalb kurzer Zeit unter Chlorwasserstoffentwicklung und leichter Erwärmung eine heftige Reaktion einsetzt. Das überschüss. Acetylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Bei 130°/14 Torr geht eine farblose Flüssigkeit über, die bald erstarrt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 29.5–30° und geben mit einem mittels Acetanhydriids hergestellten Produkt^{20, 21)} keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 38 g (90% d. Th.).

1- Δ^1 -Cyclohexenyl-2,3-diacetoxy-propen-(1) (XIX): 8.5 g (0.04 Mol) 1-[1-Hydroxy-cyclohexyl-(1)]-propinol-(3) (XVIII)²²⁾ werden mit 50 ccm Acetylchlorid übergossen und wenig wasserfreies Natriumacetat zugegeben. Nach kurzer Zeit setzt unter Auflösen und Verfärbung nach Rotviolett Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüss. Acetylchlorid abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. XIX geht als farbloses Öl bei 124–130°/3 Torr über. Ausb. 8.3 g (70% d. Th.).

$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3) Ber. C 65.52 H 7.61 Gef. C 65.94 H 7.60

1- Δ^1 -Cyclohexenyl-propanol-(3)-on-(2) (XX): Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 7.4 g (0.025 Mol) XIX in 30 ccm Alkohol gibt man unter Umschütteln tropfenweise eine Lösung von 3 g (0.053 Mol) Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser, lässt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, gibt 150 ccm Wasser zu und äthert aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Bei 105–114°/0.3 Torr geht ein farbloses Öl über, das sich auch beim Aufbewahren unter Stickstoff gelb bis braun färbt. Auch getrennt aufgefangene Fraktionen zeigen bei nochmaliger Destillation den gleichen Siedebereich. Ausb. 3.5 g (65% d. Th.).

XX reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bereits in der Kälte.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.69 H 9.13

1,1-Diphenyl-butin-diol-(1,4) (XXI): Eine in üblicher Weise aus 24.5 g (1 Mol) Magnesium und 109 g (1 Mol) Äthylbromid in 250 ccm Äther hergestellte Grignard-

*) experimentell bearbeitet von Heinz-Joachim Lindner.

Lösung versetzt man unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 28 g (0.5 Mol) Propargylalkohol in 200 ccm Benzol. Sofort nach Beendigung der Äthanentwicklung gibt man noch 100 ccm Benzol und unter weiterem Röhren tropfenweise eine Lösung von 40 g (0.22 Mol) Benzophenon in 150 ccm Benzol zu. Dabei löst sich der anfangs gebildete Bodenkörper wieder auf. Am folgenden Tag erhitzt man noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad und zersetzt nach dem Abkühlen mit Eis und verd. Salzsäure. Dabei scheidet sich das in Benzol schwer lösliche 1.1-Diphenyl-butin-diol-(1.4) schon teilweise kristallin ab und kann isoliert werden. Man neutralisiert mit Na_2CO_3 , trennt die organische Schicht ab und äthert die wäßrige aus. Der nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand erstarrt schnell. Aus Benzol erhält man insgesamt 32 g (61.5% d. Th.) XXI in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 149.5–150°. Es ist in Alkohol leicht, in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.92 H 5.87

Bei Verwendung von mehr Benzophenon entstehen durch Reduktion erhebliche Mengen an Benzpinakon. Man arbeitet die ätherisch-benzolische Lösung dann so auf, daß man die Lösungsmittel solange abdestilliert, bis sich in der Hitze Kristalle abzuscheiden beginnen. Diese werden nach dem Abkühlen isoliert und der Vorgang wiederholt. Die verbleibende Mutterlauge wird vom Benzol befreit und der Rückstand mit wenig Alkohol versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich Nadeln ab. Die aus Benzol erhaltenen Kristalle bestehen aus reinem XXI vom Schmp. 149–150°, die aus Alkohol erhaltenen Nadeln schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 173–174° und bestehen aus Benzpinakon.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (366.4) Ber. C 85.22 H 6.05 Gef. C 84.99 H 6.26

1.1-Diphenyl-3.4-diacetoxy-butadien-(1.3) (XXIII): Zu 60 ccm Acetylchlorid gibt man 11.9 g (0.05 Mol) XXI portionsweise zu. Nach kurzer Zeit entwickelt sich unter Erwärmen, Auflösen und Grünfärbung Chlorwasserstoff. Nach Abklingen der Reaktion wird noch schwach erwärmt und dann das überschüssige Acetylchlorid abdestilliert. Der verbleibende Rückstand erstarrt schnell. Er wird in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der feste Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 86°. Ausb. 12.7 g (80% d. Th.). An der Ölspalte geht XXIII unzersetzt als farblose, bald erstarrende Flüssigkeit bei 151–152°/0.2 Torr über.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (322.3) Ber. C 74.53 H 5.63 Gef. C 74.91 H 5.26

Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure: 6.4 g (0.02 Mol) XXIII werden in 100 ccm etwa 5 n methylalkohol. Salzsäure nach Zugabe von 1 ccm Wasser 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend destilliert man etwa die Hälfte des Alkohols ab, setzt 100 ccm Wasser zu und destilliert, am Schluß unter schwach verminderter Druck, weitere 75 ccm Flüssigkeit ab. Der wäßr., mit braunem Öl durchsetzte Rückstand wird ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende braune Öl wird an der Ölspalte fraktioniert. Dabei gehen bei 144–148°/0.2 Torr 4 g schwach gelb gefärbtes Öl über, das auch beim Kühlen oder längerm Aufbewahren nicht erstarrt. Mit schwefelsaurer methylalkohol. 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung entstand eine halbfeste Fällung, die nicht kristallin erhalten werden konnte.

Gef. C 78.06, 77.97 H 7.03, 6.86

1-Phenyl-butin-diol-(1.4) (XXVII): Zu einer wie üblich bereiteten Grignard-Lösung, die in 250 ccm Äther 1 Mol Äthylmagnesiumbromid enthält, gibt man unter kräftigem Röhren tropfenweise eine Lösung von 28 g (0.5 Mol) Propargylalkohol in 200 ccm Benzol. Nach Zufügen von weiteren 150 ccm Benzol und nach Beendigung der Äthanentwicklung läßt man rasch eine Lösung von 42.5 g (0.4 Mol) Benzaldehyd in 100 ccm Benzol zutropfen. Dabei geht der anfangs abgeschiedene Grignard-Komplex des Propargylalkohols allmählich in Lösung. Man läßt 3 Tage stehen, erwärmt noch 1 Stde. zum Sieden und zersetzt mit Eis und verd. Salzsäure. Nach dem Neutralisieren mit Na_2CO_3 trennt man die organische Schicht ab, äthert die wäßrige aus und trocknet die vereinigten Lösungen über Natriumsulfat.

Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die man mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff verführt und auf -15° abkühlt. Bereits nach kurzer Zeit kristallisiert das 1-Phenyl-butin-diol-(1.4) aus. Aus Benzol farblose Kristalle vom Schmp. 86° . Ausb. 34 g (55% d. Th.). XXVII ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{10}H_{16}O_2$ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.21 Gef. C 74.07 H 6.19

1-Phenyl-1.4-diacetoxy-butin-(2): 6.5 g (0.04 Mol) XXVII werden mit 25 g (0.4 Mol) Acetanhydrid und 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Acetanhydrids unter verminderter Druck wird der ölige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Das Diacetat geht bei $148^{\circ}/0.4$ Torr als farblose, zähe Flüssigkeit über, die bei Tiefkühlung glasig erstarrt. Ausb. 6.4 g (65% d. Th.).

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.3) Ber. C 68.27 H 5.73 Gef. C 68.53 H 5.55

1-Phenyl-4-acetoxy-butene-(1)-on-(3) (XXVIII): 6.5 g (0.04 Mol) 1-Phenylbutin-diol-(1.4) werden mit 19.5 g (0.25 Mol) Acetylchlorid übergossen. Nach kurzer Zeit entwickelt sich unter Erwärmung Chlorwasserstoff. Von der bräunlichen Lösung destilliert man das überschüss. Acetylchlorid ab, nimmt das verbleibende Öl in Äther auf, wäscht gut mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene schwach braune Öl konnte weder durch Tiefkühlung noch durch chromatographische Reinigung kristallin erhalten werden. Bei der Destillation trat ab 150° Verharzung ein, nur eine kleine Menge eines schwach gelben Öles ging bei $142-144^{\circ}/0.2$ Torr über, die jedoch bei nochmaliger Destillation restlos verharzte. Das gereinigte Rohprodukt wurde deshalb in das 2.4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt.

2.4-Dinitrophenylhydrazone: 1 g (0.005 Mol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin werden mit 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, tropfenweise mit 8 ccm Wasser versetzt und zu der noch warmen Lösung 25 ccm Alkohol gegeben. Hierzu fügt man eine Lösung von 1 g (0.005 Mol) des oben erhaltenen Acetats in 20 ccm Alkohol, erwärmt kurz auf dem siedenden Wasserbad und lässt langsam erkalten. Die glänzenden roten Blättchen schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei $188-190^{\circ}$. Ausb. 1.4 g (70% d. Th.).

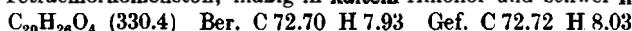
$C_{18}H_{16}O_6N_4$ (384.3) Ber. C 56.26 H 4.20 N 14.58 Gef. C 56.42 H 4.50 N 14.55

1-Phenyl-butene-(1)-ol-(4)-on-(3): 5.1 g (0.025 Mol) XXVIII (Rohprodukt) werden in 50 ccm Alkohol gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 1.4 g (0.025 Mol) Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Die beim Zutropfen beobachtete Braunkärbung geht beim Umschütteln wieder zurück und bleibt erst bestehen, wenn die gesamte Lauge zugegeben ist und die Lösung bleibende alkalische Reaktion zeigt. Man erwärmt noch einige Minuten auf dem siedenden Wasserbad und neutralisiert mit einigen Tropfen verd. Essigsäure. Nach dem Zufügen von 150 ccm Wasser wird ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende hellbraune Öl konnte nicht kristallin erhalten werden. Bei der Destillation trat fast vollständige Verharzung ein, nur eine kleine Menge einer schwach gelben Flüssigkeit ging bei $128^{\circ}/0.1$ Torr über, die aber bei nochmaliger Destillation ebenfalls verharzte.

Sowohl das Rohprodukt, als auch ein chromatographisch gereinigtes, reduzierten ammoniakalische Silbernitratlösung bereits in der Kälte. Mit schwefelsaurer methylalkohol. 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung trat nur langsam eine Fällung ein. Ein definiertes Produkt konnte nicht gefaßt werden.

Bis-[1-acetoxy-cyclohexyl]-diacetylen: 5 g (0.025 Mol) Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-diacetylen (XXIX)³⁵ werden mit 25 g (0.4 Mol) Acetanhydrid und 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen, 12 Stdn. stehengelassen, vom abgeschiedenen Öl abgegossen und dieses in Äther aufgenommen. Dann wird gut mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl, das in wenig Benzol aufgenommen und über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann gereinigt wird. Beim Eluieren mit Benzol, dem 1% Methanol zugesetzt ist, und

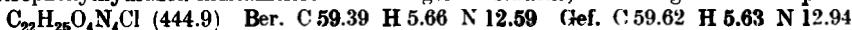
Eindampfen scheiden sich farblose Kristalle aus. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhält man 4.4 g (68% d. Th.) Diacetat vom Schmp. 84.5–85.5°. Leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in kaltem Alkohol und schwer in Petroläther.



1.4-Di-[Δ^1 -cyclohexenyl]-2-chlor-but-en-(1)-on-(3) (XXX): 4.9 g (0.02 Mol) XXIX werden mit 25 g (0.32 Mol) Acetylchlorid übergossen. Dabei tritt teilweises Auflösen unter Braunfärbung ein. Dann kocht man 1 Stde., destilliert überschüssig Acetylchlorid ab, nimmt in Äther auf, wäscht gut mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird i. Vak. destilliert. Gelbes Öl, Sdp._{0,1} 175 bis 177°; Ausb. 4.3 g (81.5% d. Th.).



2.4-Dinitrophenylhydrazone: Zu einer entspr. Seite 1790 aus 0.4 g (0.002 Mol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 2 ccm konz. Schwefelsäure, 3 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol bereiteten Lösung gibt man 0.52 g (0.002 Mol) XXX, gelöst in 10 ccm Alkohol, erwärmt kurz auf dem siedenden Wasserbad und lässt langsam erkalten. Das 2.4-Dinitrophenylhydrazone kristallisiert in feinen gelben Nadeln; aus Essigester: Schmp. 105°.



256. Hans Fießelmann und Klaus Sasse: Über Methylendesoxybenzoine, V. Mitteil.¹⁾: Über die Oxydation von Acetylen- γ -glykolen und Acetylenalkoholen zu α -Diketonen

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

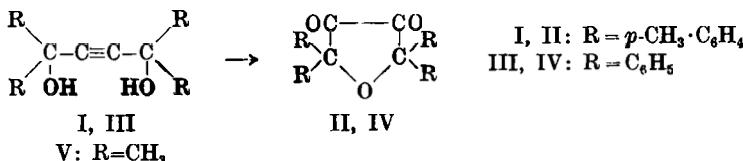
(Eingegangen am 27. April 1956)

Die Oxydation der Acetate tertärer Acetylenalkohole mit Kaliumpermanganat führt ebenso wie die der Acetate di-tertiärer Acetylen- γ -glykole zu α -Diketonen.

In der voranstehenden Mitteilung haben wir über Umlagerungen bei Acetylen- γ -glykolen mittels Acetylchlorids berichtet¹⁾. Die Beschäftigung mit diesen Verbindungen hat uns auch dazu geführt, deren Oxydation genauer zu studieren.

Die Oxydation der Acetylen- γ -glykole mit Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Hydroperoxyd führt in der Regel zu einer Spaltung an der Dreifachbindung unter Bildung von Abbauprodukten. Nur in wenigen Fällen konnten bisher auf diese Weise α -Diketone erhalten werden.

So berichten T. I. Temnikowa und P. A. Tichomolow²⁾ über die Oxydation von 1.1.4.4-Tetra-p-tolyl-butin-diol-(1.4) (I) mit Chromsäure in Eisessig, die zu einem himbeerroten Diketotetrahydrofuran-Derivat (II) führt. In analoger Weise erhielten P. A. Tichomolow und A. J. Druchinin³⁾ aus III mit Chromsäure in Eisessig das 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-diketo-tetrahydrofuran (IV).



¹⁾ IV. Mitteil. H. Fießelmann u. K. Sasse, Chem. Ber. 89, 1775 [1956], vorstehend.

²⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. 62, 1217 [1930]; C. 1931 I, 81.

³⁾ Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) 7, [69], 869 [1937]; C. 1938 I, 3335.