

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.

$C_{20}H_{26}O_4$ (330.4) Ber. C 72.70 H 7.93 Gef. C 72.72 H 8.03

1.4-Di- $[\Delta^1$ -cyclohexenyl]-2-chlor-buten-(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 überschüss. 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.).

$C_{16}H_{21}OCl$ (264.8) Ber. C 72.57 H 7.99 Cl 13.39 Gef. C 72.54 H 7.80 Cl 13.12

2.4-Dinitrophenylhydrazon: 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-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert in feinen gelben Nadeln; aus Essigester: Schmp. 195°.

$C_{22}H_{25}O_4N_4Cl$ (444.9) Ber. C 59.39 H 5.66 N 12.59 Gef. C 59.62 H 5.63 N 12.94

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]

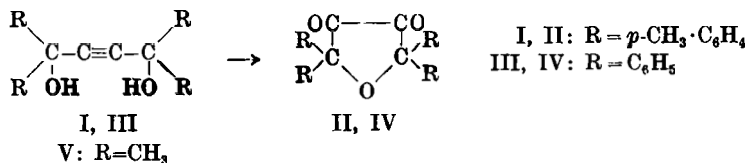
(Eingegangen am 27. April 1956)

Die Oxydation der Acetate tertiärer 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).



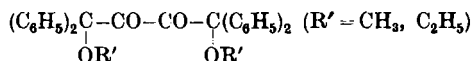
¹⁾ IV. Mitteil. H. Fiesselmann u. K. Sasse, Chem. Ber. 89, 1775 [1956], vorstehend.

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.

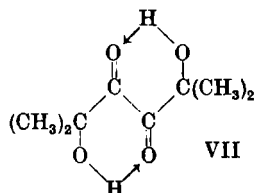
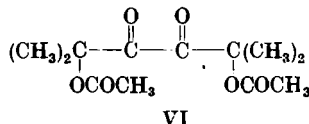
W. N. Lwow und Mitarbb.⁴⁾ konnten dagegen aus dem 1.1.4.4-Tetramethyl-butin-diol-(1.4) kein α -Diketon erhalten, sondern ausschließlich Abbauprodukte.

J. S. Salkind und P. S. Bataev⁵⁾ verhinderten bei der Oxydation den Furan-Ringschluß durch Verätherung der Hydroxygruppen und konnten aus dem Methyläther bzw. Äthyläther von III die entsprechenden α -Diketone,



gewinnen.

G. Dupont, R. Dulou und D. Lefort⁶⁾ untersuchten die Oxydation der Acetylen- γ -glykole mit Kaliumpermanganat. Die Oxydation des 1.1.4.4-Tetramethyl-butin-diols-(1.4) (V) führte in wäßrigem Medium ganz ähnlich wie mit Chromsäure zu Oxalsäure, Aceton und α -Hydroxy-isobuttersäure. Beim Diacetat wurde unter Einhaltung gewisser Reaktionsbedingungen jedoch in 67-proz. Ausbeute das α -Diketon, das 1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-diacetoxy-butan-dion-(2.3) (VI), erhalten, während in Aceton nur Abbau erfolgte. Die Verseifung von VI gelang bereits mit wäßriger n_{10} NaOH in siedendem Alkohol.



Das entstehende 1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-dihydroxy-butan-dion-(2.3) (VII) ist bemerkenswerterweise nicht wie das acetylierte Produkt gelb gefärbt, sondern farblos. Allerdings besitzen Schmelze und Lösungen gelbe Farbe. G. Dupont und Mitarbb.⁶⁾ erklären die Farblosigkeit mit dem Auftreten von Chelatbindungen, die zur Maskierung der Carbonylgruppen führen.

In weiteren Untersuchungen⁷⁾ konnten sie feststellen, daß die Oxydierbarkeit zu α -Diketonen nicht verallgemeinerungsfähig ist. Während aus den Diacetaten des 1.1.4.4-Tetraäthyl- und des 1.4-Dimethyl-1.4-diäthyl-butin-diols-(1.4) in geringen Ausbeuten noch α -Diketone erhalten wurden, erwies sich die Tetrapropylverbindung gegenüber 2-proz. Permanganat bei 70–75° als vollständig beständig. Die Diacetate des 1.4-Dimethyl-, des 1.4-Diphenyl-butin-diols-(1.4) und des Butin-diols-(1.4) wurden zu den entsprechenden Säuren abgebaut, ohne daß α -Diketone gefaßt werden konnten.

A. Oxydation der Acetate von Acetylen- γ -glykolen

a) Bis-[1-acetoxy-cyclohexyl]-acetylen¹⁾ (VIII)

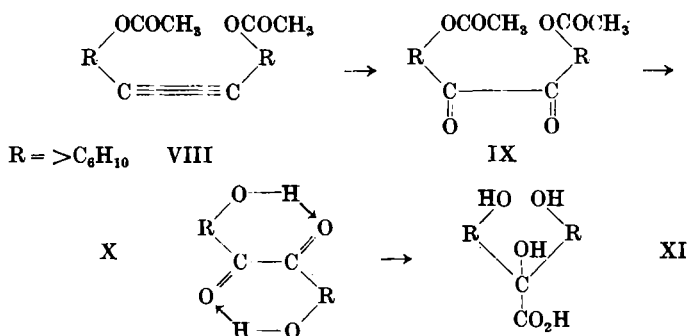
Das Diacetat VIII reagierte mit 2-proz. Kaliumpermanganat in Wasser bzw. Aceton bei Raumtemperatur kaum. In siedendem Aceton dagegen führte die Oxydation in 45-proz. Ausbeute zum zitronengelben, kristallinen Bis-[1-acetoxy-cyclohexyl]-äthan-dion (IX). In wäßrigem Dioxan, das Permanganat bedeutend besser löst als Aceton, lieferte die Oxydation bereits bei 30 bis 35° das α -Diketon IX in 80-proz. Ausbeute.

⁴⁾ W. N. Lwow, A. Je. Akopjan u. S. Je. Poljuta, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) **11** [73], 298 [1941]; C. **1942** I, 1122.

⁵⁾ Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) **17** [79], 1858 [1947]; C. A. **42**, 4161 [1948].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **16**, 789 [1949].

⁷⁾ G. Dupont, R. Dulou u. D. Lefort, Bull. Soc. chim. France [5] **18**, 755 [1951].

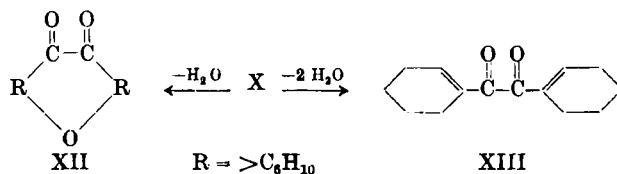


In verd. alkoholischer Lösung ließ sich IX bei Siedetemperatur mit $n/5$ wäßr. NaOH nahezu quantitativ zum farblosen krist. Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-äthan-dion (X) verseifen. Die Farblosigkeit der Verbindung läßt sich auch hier durch Ausbildung von Chelatbindungen erklären, die am Kalottenmodell sterisch begünstigt erscheinen. Die Schmelze ist, ebenso wie die heißen Lösungen, intensiv gelb.

Während IX keine Ketonderivate gab, gelang es hier ohne weiteres, ein Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon und ein Chinoxalinderivat zu erhalten.

Die Einwirkung von konz. methanolischer Kalilauge auf IX bewirkte Verseifung und gleichzeitige Benzilsäure-Umlagerung zur Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-glykolsäure (XI), die auch durch einen *p*-Bromphenacyl-ester charakterisiert werden konnte.

Versuche, aus X Wasser mittels halbkonzentrierter Schwefelsäure, Kaliumhydrogensulfat oder Jod in siedendem Xylol abzuspalten, hatten keinen Erfolg. Mit Acetylchlorid entstand wieder das Diacetat IX. Beim Erhitzen mit Diphosphorpentoxyd bildete sich in geringer Menge ein rotes Öl, dem nach der Analyse und in Analogie zu den eingangs erwähnten Befunden von P. A. Tichomolow und Mitarbb.^{2,3)} die Formel eines Bis-[*spiro*-cyclohexyl]-3,4-diketo-tetrahydrofurans (XII) zukommen muß.

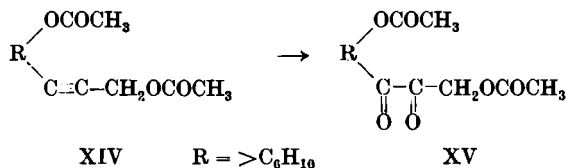


Mit Phosphoroxychlorid in Pyridin entstand eine gelbe, kristalline Verbindung, die einen Phosphorsäureester darstellt, bei dem auf drei Moleküle des Diols zwei Moleküle Phosphorsäure treffen. Mit methanolischer Kalilauge liefert sie wieder X.

Erst Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure erzwang eine doppelte Wasserabspaltung zu einem zähen, gelben Öl, das auch bei längerem Aufbewahren nicht erstarrte, Brom in Tetrachlorkohlenstoff sowie natriumcarbonatalkalisches Permanganat sofort entfärbte; ihm sollte nach Analyse und Eigenschaften die Formel eines Oktahydrobenzils (XIII) zukommen.

b) 1-[1-Acetoxy-cyclohexyl-(1)]-propinyl-(3)-acetat⁸⁾ (XIV)

Da bisher nur di-tertiäre Acetylenglykole und deren Acetate mit Permanganat oxydiert wurden, untersuchten wir auch das Verhalten eines gemischten primär-tertiären Acetylenglykols. XIV reagierte bereits bei 10–15° mit 2-proz. wäßriger Permanganatlösung. Dabei konnte neben Cyclohexanon und Acetylglykolsäure in geringer Ausbeute auch ein Diketon, das 1-[1-Acetoxy-cyclohexyl-(1)]-propan-dion-(1.2)-yl-(3)-acetat (XV) als gelbes Öl erhalten werden.

c) Bis-[1-acetoxy-cyclohexyl]-diacetylen¹⁾

Das Diacetylenderivat erwies sich gegen wäßrige Permanganatlösung selbst in der Hitze als äußerst stabil. In heißem wäßrigem Dioxan dagegen erfolgte völliger Abbau zu Cyclohexanon, Oxalsäure und Essigsäure.

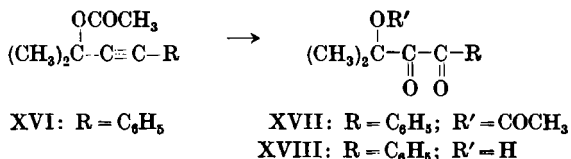
B. Oxydation der Acetate tertiärer Acetylenalkohole

G. Dupont und Mitarbb.⁷⁾ nehmen an, daß bei der Oxydation von Acetylen-γ-glykolen grundsätzlich immer α-Diketone gebildet werden, die nur bei Beständigkeit gegenüber dem Oxydationsmittel gefaßt werden können. Dabei werden die Dioxy-α-diketone viel leichter weiteroxydiert als die Diacetoxy-α-diketone.

Wir untersuchten nun, ob dies auch auf einfache tertiäre Acetylenalkohole zutrifft. Während die freien Alkohole durch Permanganat in normaler Weise abgebaut wurden, ohne daß α-Diketone isoliert werden konnten, gelang dies jedoch bei den acetylierten Acetylenalkoholen.

a) Dimethyl-phenyläthinyll-carbinol-acetat¹⁾ (XVI)

Das Acetat XVI reagierte glatt mit wäßriger 2-proz. Kaliumpermanganatlösung bei 20° und lieferte in 51-proz. Ausbeute das 2-Acetoxy-2-methyl-4-phenyl-butan-dion-(3.4) (XVII) als intensiv gelbes Öl, das ein farbloses Chinoxalinderivat gab. Mit verdünnter Kalilauge erfolgte bei 50–60° nahezu quantitativ Verseifung zu XVIII. Auch hier gelang es, ein Chinoxalinderivat zu erhalten. Mit heißer verdünnter Kalilauge konnte keine Benzilsäure-Umlagerung beobachtet werden.

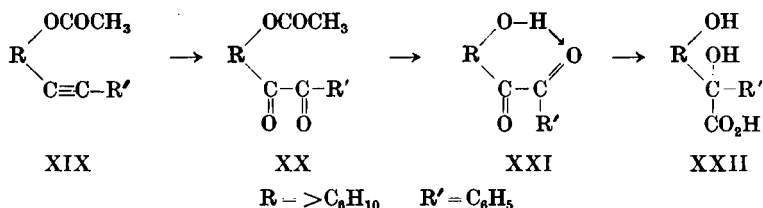


⁸⁾ K. Zeile u. H. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 361 [1942].

b) 1-Phenyläthynyl-cyclohexyl-(1)-acetat¹⁾ (XIX)

Während die Umsetzung von XIX mit wäßrigem Permanganat nur sehr träge erfolgte, konnte in wäßrigem Dioxan bei 30–35° das gelbgrüne, kristalline Acetat XX in 62-proz. Ausbeute erhalten werden. Es lieferte ein Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon und ein Chinoxalinderivat.

Die Verseifung mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge in der Kälte ergab mit 90-proz. Ausbeute das nur noch schwach gelbgrüne 1-[1-Hydroxy-cyclohexyl]-2-phenyl-äthan-dion (XXI), das ebenfalls ein Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon und ein Chinoxalinderivat gab. Auch hier vermindert die freie Hydroxygruppe in Nachbarstellung zu den Ketogruppen die Farbintensität durch Chelatbindung.



In der Hitze verbrauchte das Acetoxy-diketon XX 2 Moll. verd. Natronlauge, und es entstand unter Benzilsäure-Umlagerung 1-[1-Hydroxy-cyclohexyl]-1-phenyl-glykolsäure (XXII).

Versuche, aus XXI Wasser mit Kaliumhydrogensulfat oder wasserfreier Oxalsäure zum Tetrahydrobenzil abzuspalten, blieben ohne Erfolg. Mit Acetylchlorid entstand nahezu quantitativ wieder das Acetat XX.

c) Diphenyl-phenyläthynyl-carbinol-acetat¹⁾

Da wir dieses Acetat nicht rein erhalten konnten¹⁾, ließen wir auf das aus Diphenyl-phenyläthynyl-carbinol und Keten erhaltene Rohprodukt Kaliumpermanganat einwirken. Es erwies sich gegenüber dem Oxydationsmittel als äußerst stabil. Selbst in siedendem Aceton erfolgte nur langsam und unvollständig Umsetzung. Das hier isolierte Rohprodukt gab mit warmem Methanol hauptsächlich den gut kristallisierenden Diphenyl-phenyläthynyl-carbinol-methyläther, der nur aus unverändertem Acetat entstanden sein konnte¹⁾. In wäßrigem Dioxan setzte die Reaktion bei 40–50° von selbst ein und lieferte ein gelbes Öl, das mit Methanol keinen Methyläther mehr gab. Aus diesem wurden neben Benzoesäure etwa 65% der beim oxydativen Abbau zu erwartenden Menge Benzophenon isoliert. Die Entstehung eines α -Diketons konnte nicht beobachtet werden.

Oxydationsversuche mit dem Methyläther zeigten, daß dieser gegen Permanganat in siedendem Aceton bzw. wäßrigem Dioxan beständig war.

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Beschreibung der Versuche*)

Bis-[1-acetoxy-cyclohexyl]-äthan-dion (IX): Zu einer Lösung von 15.3 g (0.05 Mol) VIII in 150 ccm Dioxan und 25 ccm Wasser gibt man unter Rühren während 1 Stde. 32 g (0.2 Mol) gepulvertes Kaliumpermanganat. Nach Zugabe des ersten Anteils erwärmt man auf 30–35°, wobei die Oxydation unter Abscheidung von Mangandioxydhydrat einsetzt, und hält bei dieser Temperatur, bis die Farbe des Permanganats verschwunden ist. Nach dem Absaugen, Nachwaschen mit Dioxan, Eindampfen, Ausäthern usw. aus Methanol 13.5 g (80% d. Th.) citronengelbes Diketon IX vom Schmp. 113°.

15.3 g VIII, in 1 l sied. Aceton mit 17.5 g KMnO_4 analog behandelt, lieferten nur 7.5 g IX (neben Ausgangsmaterial) (45% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (338.4) Ber. C 63.88 H 7.74 Gef. C 64.16 H 7.94

IX ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol und unlöslich in Wasser.

Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-äthan-dion (X): Zu einer mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzten siedenden Lösung von 6.8 g (0.02 Mol) IX in 350 ccm Methanol läßt man $n/3$ NaOH so zutropfen, daß das Phenolphthalein immer entfärbt wird. Nach Zugabe von 210 ccm der Lauge (0.042 Mol) bleibt die rote Farbe auch nach längerem Kochen bestehen. Der Alkohol wird weitgehend abdestilliert, mit der gleichen Menge Wasser versetzt und auf 0° gekühlt. Die farblosen, an der Luft getrockneten Flocken liefern, aus Benzol umkristallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 106–107°. Ausb. 5 g (95% d. Th.). X ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. Schmelze wie heiße Lösungen sind gelb.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254.3) Ber. C 66.12 H 8.72 Gef. C 65.89 H 8.75

Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon: 0.4 g (0.002 Mol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin werden mit 2 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, tropfenweise mit 3 ccm Wasser und dann mit 10 ccm Alkohol versetzt. Zu der warmen Lösung gibt man 0.5 g (0.002 Mol) X in wenig Alkohol und erwärmt kurz zum Sieden. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Kristalle ab. Aus Ligroin orangegelbe Blättchen vom Schmp. 175°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_4$ (434.4) Ber. N 12.90 Gef. N 12.74

Chinoxalinderivat: 1.3 g (0.005 Mol) X werden mit 0.54 g (0.005 Mol) o-Phenylendiamin 1 Stde. unter öfterem Umrühren auf 120–125° erhitzt. Nach dem Abkühlen kocht man mit 20 ccm Methanol auf; beim Erkalten fallen derbe Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 160–161° schmelzen. Ausb. 1.3 g (80% d. Th.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ (326.4) Ber. N 8.58 Gef. N 8.33

Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-glykolsäure (XI): Zu einer Lösung von 5.6 g (0.1 Mol) Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methanol gibt man 6.8 g (0.02 Mol) IX und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Methanols versetzt man mit 100 ccm Wasser, äthert aus, säuert mit verd. Schwefelsäure an und entfernt geringe zähe Verunreinigungen. Im Verlauf von 1 Stde. fällt XI kristallin aus. Aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 148° (Zers.); Ausb. 2.5 g (46% d. Th.); leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in Wasser und schwer in Benzol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (272.3) Ber. C 61.74 H 8.88 Gef. C 62.03 H 9.04

p-Bromphenacyl-ester: 1 g (0.004 Mol) XI wird in 5 ccm Wasser suspendiert, mit 10-proz. Natronlauge neutralisiert, mit 10 ccm Alkohol und 1 g (0.004 Mol) p-Bromphenacylbromid versetzt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich der gebildete Ester z. T. ölig ab und wird beim Erkalten fest. Aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 127°. Ausb. 1.5 g (82% d. Th.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Br}$ (469.4) Ber. C 56.29 H 6.23 Gef. C 56.14 H 6.26

Versuche zur Wasserabspaltung beim Bis-[1-hydroxy-cyclohexyl]-äthan-dion (X): a) mit Acetylchlorid: Die Lösung von 1 g (0.004 Mol) X in 25 ccm Acetylchlorid wird $1/2$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Eingießen in 150 ccm

*) Alle Schmpp. unkorrigiert.

Wasser scheiden sich gelbe Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 113° schmelzen. Sie geben mit dem oben erhaltenen IX keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 1.25 g (94% d. Th.).

b) mit Diphosphorpentoxyd: 10 g (0.04 Mol) X werden mit 30 g Diphosphorpentoxyd langsam auf 150° und dann 1/2 Stde. auf 150–170° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation geht das 2.5-Bis-[*spiro*-cyclohexyl]-3.4-diketo-tetrahydrofuran (XII) bei 138–140° als rotes Öl über, das auch beim Tiefkühlen nicht erstarrt. Ausb. 1.9 g (20% d. Th.).

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C 71.12 H 8.53 Gef. C 70.61 H 8.79

Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon: Darstellung wie oben. Aus Methanol braune Kristalle, die sich ohne zu schmelzen bei 192–196° zersetzen.

$C_{20}H_{24}O_6N_4$ (416.4) Ber. N 13.46 Gef. N 13.98

c) mit Phosphoroxchlorid in Pyridin: 2.5 g (0.01 Mol) X werden in 10 ccm trockenem Pyridin suspendiert, bei 20° unter Rühren tropfenweise mit 10 g Phosphoroxchlorid in 25 ccm Pyridin versetzt und unter langsamem Anwärmen 1 1/2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die tiefgelbe Lösung auf Eis, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Aus Benzol feine gelbe Kristalle, die sich bei 213–214° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Der so erhaltene Phosphorsäureester ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in Benzol und leicht löslich in Chloroform. Er liefert beim Erwärmen mit methanolischer Kalilauge X wieder zurück.

$C_{12}H_{10}O_{14}P_2$ (850.9) Ber. C 59.29 H 7.11 P 7.28 Gef. C 59.82 H 7.45 P 6.84

d) mit wasserfreier Oxalsäure (Oktahydrobenzil, XIII): 5 g (0.02 Mol) X werden mit 7 g wasserfreier Oxalsäure unter öfterem Umrühren langsam auf 185° erhitzt. Nach 1/2 Stde. setzt man weitere 2 g Säure zu und steigert während der nächsten 1/2 Stde. auf 200°. Nach dem Abkühlen nimmt man in Äther auf, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert man an der Ölpumpe; dabei geht XIII bei 138°/0.01 Torr als zähes gelbes Öl über, das auch bei starker Kühlung nicht erstarrt. Ausb. 3 g (69% d. Th.).

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 76.62 H 8.34

XIII gibt mit methanolischer schwefelsaurer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung eine rote, ölige Fällung, die nicht kristallin erhalten werden konnte.

1-[1-Acetoxy-cyclohexyl-(1)]-propan-dion-(1.2)-yl-(3)-acetat (XV): Zu einer Lösung von 9 g (0.057 Mol) Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser läßt man unter Rühren 6.4 g (0.027 Mol) 1-[1-Acetoxy-cyclohexyl-(1)]-propinyl-(3)-acetat⁹⁾ (XIV) zutropfen und hält die Temperatur auf 10–15°. Wenn nach ca. 3 Stdn. die Farbe des Permanganats verschwunden ist, wird ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende gelbe Öl wird i. Vak. fraktioniert und liefert ca. 1 g Cyclohexanon als Vorlauf und bei 162°/15 Torr ein gelbes Öl, das auch beim Stehenlassen nicht erstarrt. Ausb. 1 g (12% d. Th.).

$C_{13}H_{18}O_6$ (270.3) Ber. C 57.77 H 6.71 Gef. C 58.25 H 6.89

Die nach dem Ausäthern verbleibende und vom Mangandioxyd-hydrat befreite Lösung wird auf ca. 100 ccm eingedampft und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Aus dem anfallenden farblosen Öl läßt sich durch mehrfaches Umfällen in geringer Menge Acetylglykolsäure vom Schmp. 67–68° isolieren.

Oxydation des Bis-[1-acetoxy-cyclohexyl]-diacetyls: Zu einer auf 30 bis 35° gehaltenen Lösung von 1.6 g (0.005 Mol) Diacetat in 200 ccm Dioxan und 12 ccm Wasser gibt man unter Rühren anteilweise 3.2 g (0.02 Mol) gepulvertes Kaliumpermanganat. Anschließend erwärmt man auf dem sied. Wasserbad bis zur vollständigen Entfärbung. Nach dem Filtrieren vom Mangandioxyd-hydrat isoliert man durch Ausäthern nur Cyclohexanon und Ausgangsprodukt, aus dem Waschwasser Oxalsäure und Essigsäure.

2-Acetoxy-2-methyl-4-phenyl-butan-dion-(3.4) (XVII): Zu einer auf 20° gehaltenen Lösung von 9.5 g (0.06 Mol) Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser tropft man unter Rühren 6 g (0.03 Mol) Dimethyl-phenyläthiny-carbinol-acetat.

Nach kurzer Zeit beginnt die Oxydation unter Abscheidung von Mangandioxyd-hydrat und leichter Erwärmung. Nach ca. 3 Stdn. ist das Kaliumpermanganat verbraucht. Man saugt vom Mangandioxyd-hydrat ab, wäscht mit Äther nach und schüttelt die wäßrige Lösung mehrmals mit Äther aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende gelbe Öl fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf geht XVII als gelbes Öl bei 99–100°/0.1 Torr über. Aush. 3.6 g (51.3% d. Th.).

$C_{13}H_{14}O_4$ (234.2) Ber. C 66.65 H 6.02 Gef. C 66.59 H 5.92

Chinoxalinderivat: Darstellung wie oben. Aus 1.2 g (0.005 Mol) XVII und 0.54 g (0.005 Mol) *o*-Phenylendiamin bei 135° 1 g farblose Kristalle vom Schmp. 110–111° (Alkohol). (65% d. Th.).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ (306.4) Ber. N 9.15 Gef. N 9.48

2-Hydroxy-2-methyl-4-phenyl-butan-dion-(3.4) (XVIII): Zu einer auf 50–60° gehaltenen Lösung von 2.3 g (0.01 Mol) XVII in 50 ccm Alkohol gibt man portionsweise eine Lösung von 0.6 g (0.011 Mol) Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser. Die Lösung zeigt dann bleibende alkalische Reaktion. Der Alkohol wird abdestilliert, 50 ccm Wasser zugegeben, ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und das zurückbleibende gelbe Öl i. Vak. fraktioniert. Bei 101°/0.2 Torr geht XVIII als gelbes Öl über, das auch beim Stehenlassen nicht erstarrt. Aush. 1.7 g (90% d. Th.).

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.73 H 6.30 Gef. C 68.62 H 6.39

Chinoxalinderivat: Darstellung wie oben durch Zusammenschmelzen von XVIII mit *o*-Phenylendiamin bei 120–140°. Aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 141–142°.

$C_{17}H_{16}ON_2$ (264.3) Ber. N 10.60 Gef. N 10.91

1-[1-Acetoxy-cyclohexyl]-2-phenyl-äthan-dion (XX): Zu einer auf 30–35° gehaltenen Lösung von 9.7 g (0.04 Mol) 1-Phenyläthynyl-cyclohexyl-(1)-acetat (XIX) in 100 ccm Dioxan und 15 ccm Wasser gibt man unter Rühren während 1 Stde. 25.3 g (0.16 Mol) gepulvertes Kaliumpermanganat. Wenn die Permanganatfarbe verschwunden ist, wird vom Mangandioxyd-hydrat abfiltriert und mit Dioxan gewaschen. Nach dem Abdestillieren hinterbleibt ein gelber Rückstand, aus dem Kaliumbenzoat auskristallisiert. Man nimmt in Äther auf und wäscht mit Wasser aus. Durch Ansäuern des Waschwassers erhält man in geringer Menge Benzoesäure, die nach dem Sublimieren bei 122° schmilzt.

Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert, der gelbe ölige Rückstand mit wenig Methanol versetzt und gekühlt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle ab; aus Alkohol gelbgrüne rhombische Kristalle vom Schmp. 82°. Aush. 7 g (62% d. Th.).

XX ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

$C_{16}H_{16}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 Gef. C 69.80 H 6.56

Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon: Darstellung wie oben; aus 0.4 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin und 0.55 g XX erhält man 0.7 g (78% d. Th.) ockergelbe Kristalle (Ligroin), die sich bei 140–141° unter Gasentwicklung zersetzen.

$C_{22}H_{22}O_7N_4$ (454.4) Ber. N 12.33 Gef. N 12.06

Chinoxalinderivat: Darstellung wie oben; durch Zusammenschmelzen von 0.55 g XX und 0.27 g *o*-Phenylendiamin bei 170–180° erhält man 0.5 g (72% d. Th.) farblose Kristalle (Alkohol) vom Schmp. 179.5–180.5°.

$C_{22}H_{22}O_2N_2$ (346.4) Ber. N 8.09 Gef. N 8.24

1-[1-Hydroxy-cyclohexyl]-2-phenyl-äthan-dion (XXI): Zu einer Lösung von 12.7 g (0.05 Mol) XX in 350 ccm Alkohol gibt man in kleinen Anteilen unter Rühren 200 ccm (theoret. 182 ccm) $n/5$ NaOH. Die Farbe der Lösung hellt sich auf, und Öltröpfchen scheiden sich ab. Man zieht den Alkohol unter schwach vermindertem Druck ab, nimmt in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Das zurückbleibende gelbe Öl, das allmählich erstarrt, nimmt man in 100 ccm Petroläther auf und kühlt. XXI kristallisiert in Form schwach gelbgrüner, stark glänzender Blättchen vom

Schmp. 52–53° aus. Ausb. 7.5 g (90% d. Th.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

XXI läßt sich i. Vak. unzersetzt destillieren und geht bei 133°/0.01 Torr über.

$C_{14}H_{16}O_3$ (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 72.55 H 7.01

Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon: Darstellung wie oben; aus 0.4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 0.55 g XXI erhält man 0.7 g (85% d. Th.) orangefarbene, goldgelb glänzende Blättchen (Benzol), die sich ohne zu schmelzen bei 150° zersetzen.

$C_{20}H_{20}O_6N_4$ (412.4) Ber. N 13.58 Gef. N 13.83

1-[1-Hydroxy-cyclohexyl]-1-phenyl-glykolsäure (XXII): Zu einer sied. Lösung von 5.5 g (0.02 Mol) XX in 300 ccm Methanol gibt man einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung und versetzt teilweise mit 250 ccm (0.05 Mol) $n/5$ NaOH. Dabei hellt sich die Farbe auf; nach Überschreiten von 200 ccm zeigt das Phenolphthalein bleibende alkalische Reaktion an. Man destilliert das Methanol ab, dampft die wäßrige Lösung auf ca. 100 ccm ein, filtriert, äthert aus und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Der sich zusammenballende, farblose Niederschlag wird nach dem Trocknen im Exsiccator in wenig warmen Benzol gelöst, tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt und gekühlt. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 124–125°. Ausb. 2.2 g (44% d. Th.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in Wasser und kaum löslich in Petroläther.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 66.81 H 7.07

p-Bromphenacylester: Darstellung wie oben; aus 1 g XXII und 1 g *p*-Bromphenacylbromid 1.6 g farblose Kristalle (Benzol/Petroläther) vom Schmp. 150–151° (89% d. Th.).

$C_{22}H_{23}O_5Br$ (447.3) Ber. C 59.07 H 5.18 Gef. C 58.72 H 5.38

Oxydation des Diphenyl-phenyläthynyl-carbinol-acetats: Zu einer Lösung von 6.5 g (0.02 Mol) rohem Acetat¹⁾ in 150 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser gibt man während $\frac{1}{2}$ Stde. 6.3 g (0.04 Mol) gepulvertes Kaliumpermanganat. Dabei erwärmt sich das Gemisch auf 40–50°; man erwärmt auf dem sied. Wasserbad, bis die violette Farbe verschwunden ist, saugt nach dem Abkühlen ab, wäscht mit Dioxan und destilliert weitgehend ab. Ausäthern liefert 2 g Benzophenon vom Sdp._{0.2} 110–114°, Ansäuern der wäßr. Schicht Benzoesäure (nach Sublimation Schmp. 122°).

257. Hans Fiesselmann und Heinz-Joachim Lindner^{*)}: Über Methylendesoxybenzoine, VI. Mitteil.¹⁾: Über die Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butin-diol-(1,4) und 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butin-diol-(1,4)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 27. April 1956)

Bei der Einwirkung von Acetanhydrid, Keten oder Acetylchlorid auf 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butin-diol-(1,4) entsteht unter Umlagerung 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-2,3-diacetoxy-butadien-(1,3), dessen Konstitution durch alkalische Spaltung zu Benzoesäure und 1,4-Diphenyl-butan-dion-(2,3) bewiesen werden konnte. Beim 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butin-diol-(1,4) erfolgte Wasserabspaltung zum entsprechenden Dien-in.

Das von H. Kleinfeller und F. Eckert²⁾ aus Benzil und Bis-acetylenmagnesiumbromid erhaltene 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butin-diol-(1,4) (I) gibt mit Halogenwasserstoffsäure oder Brom in Eisessig eine gelbe Verbin-

^{*)} Diplomarbeit Erlangen 1955.

¹⁾ V. Mitteil.: H. Fiesselmann u. K. Sasse, Chem. Ber. 89, 1791 [1956], vorstehend.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1598 [1929]; ebenda 72, 249 [1939].