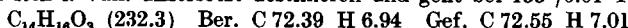
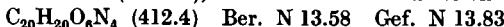


Schmp. 52–53° aus. Ausb. 7.5 g (90% d. Th.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

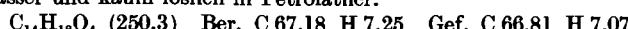
XXI lässt sich i. Vak. unzersetzt destillieren und geht bei 133°/0.01 Torr über.



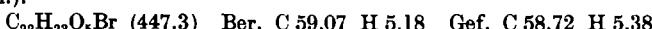
Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon: Darstellung wie oben; aus 0.4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 0.55 g XXI erhält man 0.7 g (85% d. Th.) orangefarbene, goldgelb glänzende Blättchen (Benzol), die sich ohne zu schmelzen bei 150° zersetzen.



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 anteilweise 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.



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.).



Oxydation des Diphenyl-phenyläthinyl-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 $1\frac{1}{2}$ 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 Benzoësäure (nach Sublimation Schmp. 122°).

257. Hans Fiesselmann und Heinz-Joachim Lindner^{*)}: Über Methylenesoxybenzoine, 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 Benzoësäure und 1,4-Diphenylbutan-dion-(2,3) bewiesen werden konnte. Beim 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butin-diol-(1,4) erfolgte Wasserspaltung zum entsprechenden Dien-in.

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

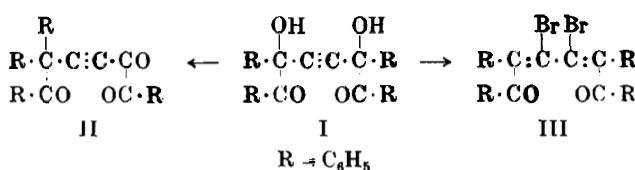
^{*)} Diplomarbeit Erlangen 1955.

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

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

dung vom Schmp. 212°. Die genannten Autoren nehmen hierfür die Konstitution eines 1.2.2.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-1.5.6-trions (II) an, das durch eine Art „Pinakolin-Umlagerung“ und Wasserabspaltung entstehen soll. Nach unseren Untersuchungen³⁾ kann diese Konstitution jedoch nicht zutreffen, da die gleiche Verbindung auch aus dem dimeren Methylendesoxybenzoin mit Brom gebildet wird und hierbei das Auftreten einer Acetylenbindung unwahrscheinlich ist. Es konnte nachgewiesen werden, daß hier die Bildung über das 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) verläuft, das dann durch Bromanlagerung und Bromwasserstoffabspaltung in das 2.3-Dibrom-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) (III) und weiter in die gelbe Verbindung übergeht.

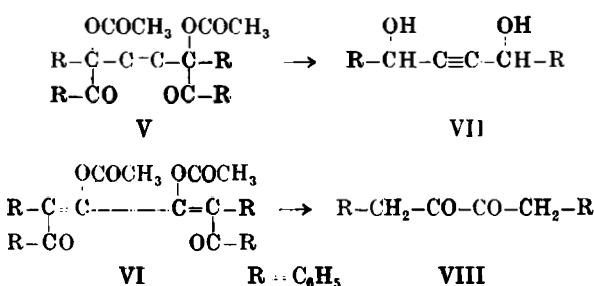
Die Bildung aus 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butindiol-(1.4) ließe sich ebenfalls zwanglos über eine Isomerisierung zum 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-2.3-dihydroxy-butadien-(1.3) und Austausch der Hydroxygruppen gegen Brom erklären.



Andererseits haben H. Fiesselmann und K. Sasse⁴⁾ festgestellt, daß aus Acetylen-γ-glykolen und Acetanhydrid bzw. Keten die normalen Diacetate gebildet werden, während die Einwirkung von Acetylchlorid unter Umlagerung zu den isomeren Diacetoxy-butadienen führt.

Acetanhydrid wie Keten verwandelten das Butindiol I in eine farblose Verbindung vom Schmp. 194°, die nach der Analyse ein Diacetat sein mußte. Völlig überraschend war aber, daß auch mit Acetylchlorid dasselbe Diacetat erhalten wurde. Auf diesem Wege war also nicht zu entscheiden, ob es sich dabei um das normale Diacetat V oder um das durch Umlagerung entstandene isomere 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-2.3-diacetoxy-butadien-(1.3) (VI) handelt.

Eine Entscheidung brachte die Verseifung mit konz. methanolischer Kalilauge in der Kälte, bei welcher Benzoesäure in 89-proz. Ausbeute erhalten



³⁾ H. Fiesselmann u. F. Meisel, III. Mitteil.: Chem. Ber. 89, 657 [1956].

⁴⁾ H. Fiesselmann u. K. Sasse, IV. Mitteil.: Chem. Ber. 89, 1775 [1956].

wurde. Während aus dem Diacetat V bei gleichzeitiger Verseifung der Acetoxygruppen als weiteres Bruchstück 1.4-Diphenyl-butin-diol-(1.4)⁵) (VII) erhalten werden sollte, müßte aus dem isomeren Diacetat VI 1.4-Diphenylbutan-dion-(2.3) (VIII) entstehen.

Das Diol VII konnte aber in keinem Falle isoliert werden.

Das Dion VIII erhielten P. Ruggli und P. Zeller⁶⁾ durch Oxydation von Diphenylacetoin mit Kupfer(II)-acetat in heißer Essigsäure. VIII bildet aus Alkohol blaßgelbe Nadeln, denen sie die Diketon-Form zuordnen, während sie für das aus Benzol erhaltene farblose Produkt die Di-enol-Form annehmen. Beide Formen geben mit Eisen(III)-chlorid eine bordeauxrote Färbung. Das 1.4-Diphenyl-butan-dion-(2.3) ist wenig beständig und besonders gegen Alkali sehr empfindlich.

Tatsächlich fanden wir bei der Verseifung neben Benzoësäure ein gelbes Öl, das mit Eisen(III)-chlorid eine intensive bordeauxrote Färbung gab. Seine Struktur als 1.4-Diphenyl-butan-dion-(2.3) (VIII) bewies die Überführung in das gut kristallisierende Chinoxalinderivat vom Schmp. 118°⁶⁾.

Die Einwirkung von Acetanhydrid, Keten oder Acetylchlorid führt also unter Umlagerung zum Diacetoxy-butadien-Derivat VI.

Es zeigte sich gegenüber Permanganat in siedendem Aceton äußerst beständig⁷⁾. Erst mit Chromsäure in Eisessig trat oxydativer Abbau ein, der aber kein Benzil sondern ausschließlich Benzoësäure lieferte. Offensichtlich wird das erstere unter den gewählten Bedingungen sofort zu Benzoësäure weiter oxydiert, da die so nach der Reaktionsbilanz zu erwartenden 4 Moll. Benzoësäure zu 98 % gefaßt werden konnten.

Das 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-2.3-diacetoxy-butadien-(1.3) (VI) konnte mit konstant siedender Bromwasserstoffsäure in Eisessig in 87-proz. Ausbeute in die gelbe Kleinfellersche Verbindung umgewandelt werden. Damit scheint sicher zu sein, daß der Bildung dieser Verbindung aus I eine Umlagerung zum isomeren 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-2.3-dihydroxy-butadien-(1.3) vorausgeht. Diese muß mit großer Leichtigkeit erfolgen, wie schon die Bildung des Diacetoxy-butadien-Derivats aus dem Butindiol mit Keten oder Acetanhydrid zeigt.

Schließlich haben wir noch das Verhalten eines ganz ähnlich gebauten Acetylen-γ-glykols, bei dem die beiden Benzoylgruppen durch Benzylgruppen ersetzt waren, gegenüber Acetylierungsmitteln untersucht. Das 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzyl-butin-diol-(1.4) (IX) war bisher noch nicht beschrieben. Versuche, es nach der Methode von A. Favorski⁸⁾ aus Desoxybenzoin und Acetylen mittels Kaliumhydroxyds in Äther zu erhalten, führten nicht zum Erfolg. Dagegen gelang die Umsetzung mit Bis-acetylenmagnesiumbromid. Hierbei wurden zwei Isomere erhalten, von denen das eine bei 135° und das andere bei 129° schmolz.

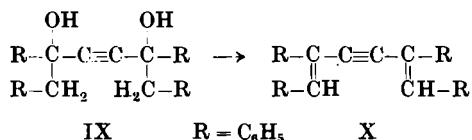
⁵⁾ G. Dupont, Ann. Chimie [8] 80, 509 [1930]; vergl. auch M. Tuot u. M. Guyard, Bull. Soc. chim. France [5] 14, 1086 [1947].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 28, 741, 747 [1945].

⁷⁾ Vergl. hierzu G. Dupont, R. Dulou u. D. Lefort, Bull. Soc. chim. France [5] 18, 755 [1951]; H. Fiesselmann u. K. Sasse, l. c.¹⁾.

⁸⁾ J. russ. physik.-chem. Soc. 87, 643 [1902]; C. 1905 II, 1018.

Beim Behandeln der beiden Isomeren mit Acetanhydrid, Keten unter Zusatz von *p*-Toluolsulfinsäure oder mit Acetylchlorid trat keine Acetylierung, sondern nur Wasserabspaltung zum 1.2.5.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5)-in-(3) (X) ein.



Auch mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig, die bei I zu der gelben Verbindung vom Schmp. 212° führt, erfolgte nur Wasserabspaltung zum gelbgrünen Dien-in X, was darauf hindeutet, daß hier die isomere Dihydroxybutadien-Form nicht in Erscheinung tritt.

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

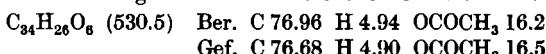
Beschreibung der Versuche*)

1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-2.3-diacetoxy-butadien-(1.3) (VI)

a) Mit Acetanhydrid: 1.3 g (0.003 Mol) 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butindiol-(1.4) (I) werden mit 25 ccm Acetanhydrid und einer Spur wasserfreiem Natriumacetat 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Acetanhydrids verbleibende braune Rückstand erstarrt allmählich. Aus Alkohol oder Ligroin erhält man farblose rautenförmige Blättchen vom Schmp. 194°; Ausb. 1 g (63% d. Th.).

b) mit Keten: Man löst 1.3 g (0.003 Mol) I in 20 ccm trockenem Chloroform, fügt eine Spur *p*-Toluolsulfinsäure hinzu und leitet während 75 Min. Keten ein. Nach Zugabe von wenig wasserfreiem Natriumacetat wird kurz aufgekocht, filtriert und eingedampft. Aus Alkohol erhält man 1.3 g (82% d. Th.) der gleichen Substanz.

c) Mit Acetylchlorid: 1.3 g (0.003 Mol) I werden mit 10 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid und einer Spur wasserfreiem Natriumacetat $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren wird der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrt der Rückstand. Aus Alkohol 1.1 g (69% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 194°; leicht löslich in Chloroform, mäßig in Aceton und schwer in Benzol, Ligroin und Alkohol. Mit konz. Schwefelsäure tritt Rotbraunfärbung ein. Beim Übergießen mit verd. Alkalien sowie beim Liegen im Licht färben sich die Kristalle orange an.

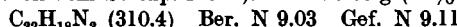


1.4-Diphenyl-butandion-(2.3) (VIII): 1.6 g (0.003 Mol) VI werden mit 50 ccm 3.5 n methanol. NaOH versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehengelassen. Dabei schlägt die zunächst auftretende Orangefärbung nach Gelbbräun um und Natriumbenzoat scheidet sich ab. Nach dem Eingießen in 300 ccm 2 n HCl entfernt man geringe harzige Anteile, äthert aus, schüttelt mit Natriumcarbonatlösung durch, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat.

Der Natriumcarbonat-Auszug wird angesäuert, mit Äther extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt Benzoësäure; Schmp. nach Sublimieren i. Vak. 122°. Ausb. 0.65 g (89% d. Th.).

*) Schmp. auf dem Kofler-Heiztisch, unkorrigiert.

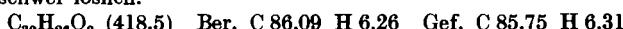
Die zuerst erhaltene äther. Lösung hinterläßt beim Abdampfen ein orangefarbenes Öl, das mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine intensive bordeauxrote Färbung gibt, wie für 1,4-Diphenyl-butani-dion-(2,3) angegeben⁶: das erhaltene Öl wurde in wenig Alkohol gelöst und zu einer warmen Lösung von 0.7 g o-Phenyldiamin in 20 ccm Alkohol gegeben. Nach 10 Min. Erwärmen auf dem sied. Wasserbad wurde in 100 ccm Wasser gegossen und das erhaltene Chinoxalinderivat aus wenig Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 118°⁶). Ausb. 0.09 g (10% d. Th.).



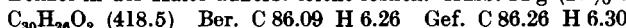
Oxydation von VI: 1.06 g (0.002 Mol) VI in 30 ccm Eisessig werden mit 2 g (0.02 Mol) Chromsäure in 50 ccm Eisessig 10 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Dann gießt man in ca. 500 ccm Wasser, äthert aus, wäscht und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben farblose Blättchen. Die durch Sublimation gereinigte Benzoesäure schmilzt bei 122°; Ausb. 0.9 g (98% d. Th.).

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf VI: 1.06 g (0.002 Mol) VI in 20 ccm sied. Eisessig, werden mit 5 ccm konstant siedender Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach 1 stdg. Kochen gießt man in ca. 500 ccm Wasser, saugt den ausgefallenen gelben Niederschlag ab und kristallisiert aus Alkohol um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 212°, die mit einem nach Kleinfeller²) erhaltenem Produkt keine Depression geben. Ausb. 0.7 g (87% d. Th.).

1.4-Diphenyl-1,4-dibenzyl-butini-diol-(1,4) (IX): In eine Grignard-Lösung aus 12.2 g (0.5 Mol) Magnesium, 54.6 g (0.5 Mol) Äthylbromid und 200 ccm Äther leitet man unter Eiskühlung 24 Stdn. Acetylen ein, gibt unter Rühren und Eiskühlung während 1 Stde. tropfenweise eine Lösung von 49 g (0.025 Mol) Desoxybenzoin in 120 ccm Benzol zu, röhrt noch 24 Stdn. bei Raumtemperatur und kocht anschließend 1 Stde.; nach dem Zersetzen mit kalter konz. Ammoniumchloridlösung äthert man aus, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das mit 30 ccm Alkohol verrührt wird. Nach 3-tätigem Stehenlassen scheiden sich farblose Kristalle ab. Aus Alkohol prismatische Stäbchen vom Schmp. 135°. Ausb. 5 g (9.6% d. Th.); in der Kälte in Methanol, Äthanol, Petroläther und Benzol schwer löslich.

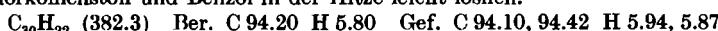


Die oben verbleibende Mutterlauge wird in 40 ccm Benzol aufgenommen, gut mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Dann läßt man über eine mit Benzol durchfeuchte Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann laufen und eluiert zunächst mit Benzol, dann mit Benzol-Methanol-Gemisch 10:1. Die ersten Fraktionen hinterlassen beim Abdampfen ein rotbraunes Öl, aus dem keine kristallinen Anteile zu erhalten sind. Wird es jedoch in wenig Methanol aufgenommen, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einige Minuten auf dem sied. Wasserbad erwärmt, so scheiden sich 1.15 g des weiter unten beschriebenen X ab. Aus den nächsten Fraktionen erhält man nach dem Abdampfen und Verrühren des Rückstandes mit Cyclohexan farblose Kristalle, die sich auch aus den folgenden Fraktionen direkt beim Verdampfen abscheiden. Aus Cyclohexan oder wäßrigem Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 129°. Sie sind im Gegensatz zu den oben erhaltenen Stäbchen vom Schmp. 135° in Methanol, Äthanol und Benzol in der Kälte äußerst leicht löslich. Ausb. 14 g (27% d. Th.).



Werden die nach dem Anrühren mit Cyclohexan erhaltenen Mutterlaugen in Methanol aufgenommen, mit wenig konz. Salzsäure versetzt und kurz erwärmt, so scheiden sich nochmals 1.9 g von X ab.

1.2.5.6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5)-in-(3) (X): 1.04 g (0.0025 Mol) IX vom Schmp. 135° werden mit 30 ccm Acetanhydrid und einer Spur Natriumacetat 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen gelbgrüne Kristalle aus. Aus Ligroin gelbgrüne verfilzte Nadeln vom Schmp. 200°, Ausb. 0.5 g (52% d. Th.); in der Kälte in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig schwer, in der Hitze mäßig, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in der Hitze leicht löslich.



Mit Keten in Chloroform, sowie mit Acetylchlorid in der Seite 1802 beschriebenen Weise erhält man das gleiche Dien-in X in 73- bzw. 63-proz. Ausbeute. Mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig (1.04 g IX vom Schmp. 135° in 20 ccm heißem Eisessig mit 5 ccm konstant siedender Bromwasserstoffsäure 1 Stde. kochen) entsteht ebenfalls X (74% d. Th.).

Das Isomere vom Schmp. 129° lieferte, in gleicher Weise behandelt, ebenfalls X, ebenso mit konz. Salzsäure in Methanol: 1.04 g (0.0025 Mol) IX vom Schmp. 129° werden mit 30 ccm Methanol + 5 ccm konz. Salzsäure 5 Min. auf dem sied. Wasserbad erwärmt, wobei sich gelbgrüne Nadeln abscheiden. Aus Ligroin Nadeln vom Schmp. 200°; Ausb. 0.72 g (75% d. Th.).