

punktsdepression aufwiesen. Absorptionsmaxima des reinen Esters: λ_{\max} 268 m μ , ϵ = 23400; 322 m μ , ϵ = 22600.

C₄₀H₅₂O₂N₂ (592.8) Ber. C 81.04 H 8.84 N 4.73 Gef. C 81.01 H 8.92 N 4.61

WALTER RIED und HANS-JOACHIM SCHMIDT¹⁾

Äthinierungsreaktionen, III²⁾

UMSETZUNG VON CHINONEN MIT ACETYLEN³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 14. August 1957)

Die Anlagerung von Acetylen an die Carbonylgruppen von Chinonen mittels Alkaliacetylen in flüssigem Ammoniak führt zu den entsprechenden Dichinolen. 2-Methyl-substituierte 1.4-Chinone reagieren unter den Versuchsbedingungen jedoch im allgemeinen nur zu Monochinolen. Das vom *p*-Benzochinon abgeleitete Acetylen-Anlagerungsprodukt ist in neutralem Medium beständig, zeichnet sich aber in saurem Medium durch seinen leichten Übergang in verschiedene aromatische Verbindungen aus.

Im Anschluß an unsere Versuche zur Anlagerung von Acetylen an Dicarbonylverbindungen der Cyclohexanreihe⁴⁾ untersuchten wir das Verhalten des dem Cyclohexandion-(1.4) strukturell verwandten *p*-Benzochinons gegenüber metallorganischen Verbindungen des Acetylen und dehnten später die Untersuchungen auf die Äthinierung anderer Chinone aus. Im Gegensatz zu Umsetzungen des Chinons mit anderen metallorganischen Verbindungen, z. B. Grignard-Verbindungen, bei denen nicht definierte Reaktionsgemische erhalten werden⁵⁾, gelingt es, mit Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak bei -33 bis -40° zwei Moll. Acetylen an *p*-Benzochinon zum 1.4-Diäthynyl-1.4-dihydroxy-cyclohexadien-(2.5) (I) anzulagern. Diese Anlagerung erfolgt nur in dem angegebenen Temperaturbereich, bei tieferen und höheren Temperaturen bildet Hydrochinon das allein definierte Reaktionsprodukt.

Die relativ leichte Zugänglichkeit des Dichinols I erlaubte die eingehende Untersuchung seiner chemischen Eigenschaften. Überraschend ist zunächst die Beständigkeit der Substanz im neutralen oder schwach alkalischen Medium. Während z. B. O. POLANSKY und Mitarbb.⁶⁾ für das durch Anlagerung von Phenyllithium an Methyl-

¹⁾ H.-J. SCHMIDT, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a.M. 1957.

²⁾ II. Mitteil.: W. RIED und A. URSCHEL, Chem. Ber. **90**, 2504 [1957].

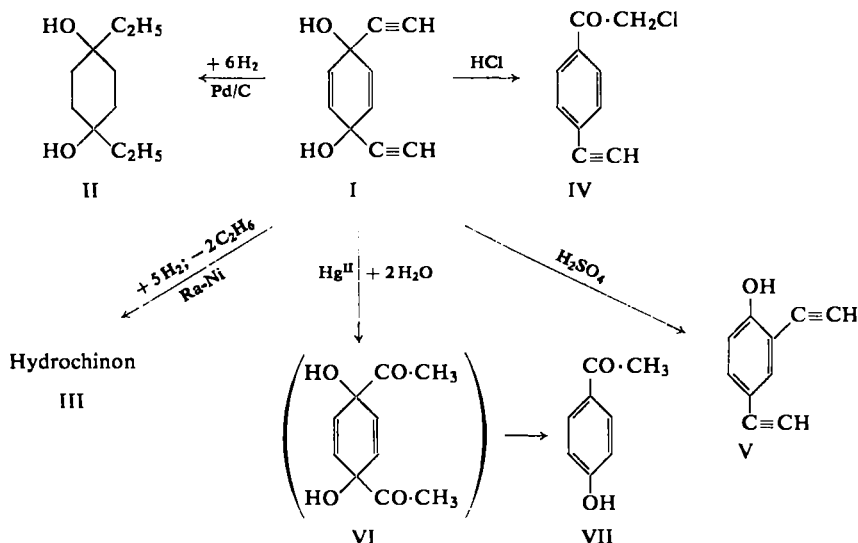
³⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung Berlin, 2.—9. 10. 1957; vgl. auch W. RIED und H.-J. SCHMIDT, Angew. Chem. **69**, 205 [1957]; Dtsch. Bundes-Pat. angemeldet.

⁴⁾ I. Mitteil.: W. RIED und H.-J. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 2499 [1957].

⁵⁾ E. BAMBERGER und L. BLANGEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1625 [1903]; H. M. CRAWFORD und M. McDONALD, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2681 [1949]; D. E. WORRALL und S. COHEN, J. Amer. chem. Soc. **58**, 533 [1936].

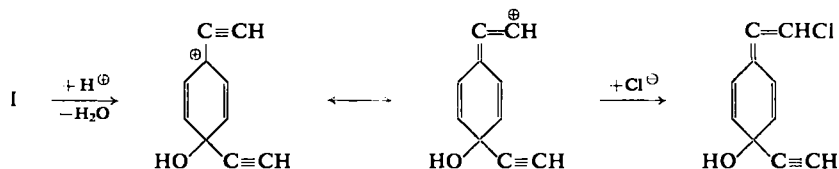
⁶⁾ O. POLANSKY, E. SCHINZEL und F. WESSELY, Mh. Chem. **87**, 25 [1956].

chinolacetat entstehende Dichinol bereits bei Raumtemperatur eine rasche Umwandlung in Phenole beobachten konnten, ist I auch bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt bzw. bei der Sublimation beständig und zeigt bei monatelangem Licht- und Lufteinfluß keine Veränderung. Der Konstitutionsbeweis gelang durch Hydrierung mit Palladium/Kohle zum 1,4-Diäthyl-cyclohexandiol-(1,4) (II)⁴⁾. Dagegen wirkt der aktivere Raney-Nickel-Katalysator bei der Hydrierung bereits aromatisierend auf I ein, indem sich Äthan und Hydrochinon bilden. Die Tendenz zur Aromatisierung ist besonders im sauren Medium stark ausgeprägt. So wirkt verd. Salzsäure auf I unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_7OCl$ ein, die auf Grund des oxydativen Abbaus zu



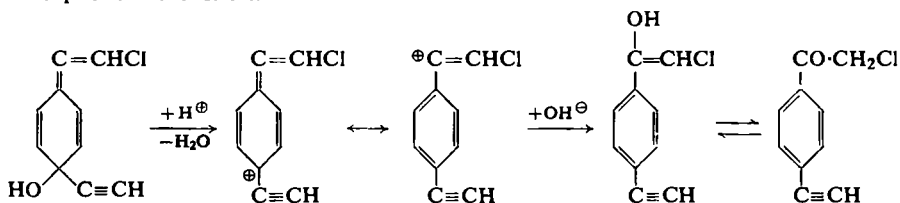
Terephthalsäure und Bildung eines Silberacetylids sowie eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons *p*-Äthynyl- ω -chlor-acetophenon (IV) oder aber *p*-Äthynylphenyl- α -chlor-acetaldehyd sein kann. Der negative Ausfall der Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure und die Reaktion mit dem Legalschen Ketonreagenz entschieden zugunsten von IV.

Die Umlagerung von I in IV entspricht formell der Abspaltung von einem Mol. Wasser und Anlagerung eines Moleküls Chlorwasserstoff und verläuft sehr wahrscheinlich über das durch Austritt einer Hydroxylgruppe entstehende Carbeniumion, das sich unter Abwanderung eines π -Elektronenpaares aus der Acetylengruppe in das Vinylidenhomologe umlagert und ein Chloranion zum 1-Chlorvinyliden-4-äthynyl-4-hydroxy-cyclohexadien-(2,5) addiert:



Dieser Teil des Reaktionsverlaufs entspricht einer MEYER-SCHUSTER-Umlagerung⁷⁾ und wurde z. B. auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Äthinylfluorenol beobachtet, bei dem das Chlorvinylidenfluoren gefaßt werden konnte⁸⁾.

Die aus I entstehende Chlorvinylidenverbindung ist aber instabil und führt unter Abspaltung der Hydroxylgruppe in 4-Stellung und Ausbildung des aromatischen Systems über ein Chlorstyrylkation und Anlagerung einer Hydroxylgruppe zum *p*-Äthinyl- α -hydroxy- β -chlor-styrol, das sich als Vinylalkohol zum *p*-Äthinyl- ω -chlor-acetophenon stabilisiert.



Die Einwirkung verd. Schwefelsäure auf I führt zur Bildung von 2.4-Diäthinyl-phenol (V), dessen Konstitution durch Hydrierung zum 2.4-Diäthyl-phenol und Nachweis dieser Verbindung als Phenylurethan bewiesen werden konnte. Der Reaktionsmechanismus entspricht in diesem Fall einer vinylogenen Pinakolinumlagerung, in Analogie zu dem von O. POLANSKY und Mitarbb.⁶⁾ beschriebenen leichten Übergang eines anderen *p*-Dichinols in 2.4-substituierte Phenole.

Ebenso wie Schwefelsäure wirken auch verd. organische Säuren auf I ein, z. B. Essigsäure. Die Bildung von V ist also von der Art des Anions normalerweise unabhängig und wird nur durch die Anwesenheit der Protonen hervorgerufen. Dagegen muß offenbar bei dem Übergang von I in IV das beteiligte Chloridion frühzeitig in Reaktion treten, um einen so andersartigen Reaktionsverlauf bewirken zu können. Bei dem angenommenen Mechanismus ist das auch der Fall, so daß auf Grund dieser Überlegungen der aufgestellte Reaktionsmechanismus eine gewisse Stütze findet.

Wir untersuchten weiterhin die Einwirkung von Quecksilberoxyd in Gegenwart eines Borfluorid-Äther-Komplexes auf I. In der Kälte entsteht dabei ein instabiles, nicht isolierbares Zwischenprodukt, dem wir die Konstitution des 1.4-Diacetyl-1.4-dihydroxy-cyclohexadiens-(2.5) (VI) zuschreiben. Es geht bereits allmählich bei Raumtemperatur, schneller bei gelindem Erwärmen, unter Essigsäureabspaltung in das *p*-Hydroxy-acetophenon (VII) über, das sofort erhalten wird, wenn man die Hydratation bei Raumtemperatur durchführt.

Über die Einwirkung von Acetylen auf andere Chinone und die dabei erhaltenen Dialkinole und ihre Hydrierungsprodukte orientiert Tab. 1. Da die beiden zuletzt genannten Hydrierungsprodukte bekannte Verbindungen darstellen, ist auch die Konstitution der zugehörigen Dialkinole gesichert. Überdies handelt es sich bei dem 9.10-Diäthyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-phenanthren um die *trans*-Form⁹⁾, so daß

⁷⁾ K. H. MEYER und K. SCHUSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**B, 819 [1922].

⁸⁾ G. F. HENNION und B. R. FLECK, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3253 [1955].

⁹⁾ R. CRIGEE, E. HÖGER, G. HUBER, F. KRUCK, F. MARKTSCHÉFFEL und H. SCHELLENBERGER, Liebigs Ann. Chem. **599**, 81 [1956].

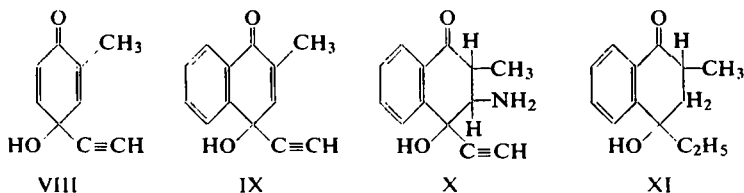
auch das Dialkinol des Phenanthrenchinons *trans*-Konfiguration aufweisen muß. Einen ähnlichen Nachweis der *trans*-Form konnten wir im Falle des 1.2-Diäthynyl-cyclohexandiols-(1.2) erbringen⁴⁾, so daß Grund zu der Annahme besteht, daß die

Tab. 1. Einwirkung von Acetylen auf Chinone

Chinon	Äthinierungsprodukt	Hydrierungsprodukt
Chloranil	2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-di-äthynyl-1.4-dihydroxy-cyclohexadien-(2.5)	2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-diäthyl-cyclohexandiol-(1.4)
Naphthochinon-(1.4)	1.4-Diäthynyl-1.4-dihydroxy-1.4-dihydro-naphthalin	wurde nicht isoliert
Anthrachinon-(9.10)	9.10-Diäthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen	9.10-Diäthyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen ¹⁰⁾
Phenanthrenchinon-(9.10)	9.10-Diäthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-phenanthren	9.10-Diäthyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-phenanthren ¹¹⁾

Äthinierung von cyclischen Dicarbonylverbindungen und Chinonen ganz allgemein *trans*-ständig erfolgt und auch die hieraus abgeleiteten Verbindungen die *trans*-Form aufweisen, soweit eine Stereoisomerie überhaupt zu berücksichtigen ist.

Die Einwirkung des Acetylens auf 2-methylsubstituierte 1.4-Chinone liefert im allgemeinen nur Monoalkinole. Aus Toluchinon erhält man z. B. das 4-Äthynyl-toluchinol (VIII). Ein Konstitutionsbeweis wurde nicht erbracht, doch ist die angenommene Struktur aus Analogiegründen (vgl. unten beim Menadion) als richtig anzunehmen.



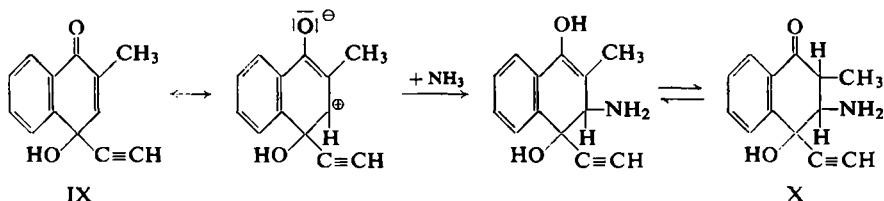
Die Reaktion des Menadions (2-Methyl-naphthochinon-(1.4)) mit Natriumacetylid in flüss. Ammoniak führt zu einem nicht definierten Harz. Dagegen ergibt die Verwendung von Lithiumacetylid in glatter Reaktion ein Gemisch von 1-Oxo-2-methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-1.4-dihydro-naphthalin (IX) und 2-Methyl-3-amino-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralon (X), die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther leicht trennen lassen. Die Anlagerung des Acetylens in 4-Stellung wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß diese Carbonylgruppe reaktionsfähiger ist und im Gegensatz zu der Carbonylgruppe in 1-Stellung mit Carbonylreagenzien leichter zu reagieren vermag.

Die Lage der Aminogruppe in 3-Stellung ergibt sich zwangsläufig aus der Tatsache, daß die Anlagerung von Ammoniak an die im Reaktionsgemisch zunächst gebildete

¹⁰⁾ L. CLARKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 935 [1908]; W. E. BACHMANN und J. M. CHEREDA, J. org. Chemistry **4**, 583 [1939].

¹¹⁾ TH. ZINCKE und W. TROPP, Liebigs Ann. Chem. **362**, 247 [1908].

Verbindung IX nur in einer 1.4-Addition an die mesomere Grenzstruktur im Sinne nachstehender Gleichungen erfolgen kann:



Da X zum Teil als Enolform vorliegt, reagiert diese Verbindung schwieriger mit Carbonylreagenzien als Verbindung IX.

X geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einwirkung konz. Natriumcarbonatlösung unter Ammoniakabspaltung in IX über. Eine Ammoniakabspaltung beobachtet man ferner bei der Hydrierung mit Palladium/Kohle, und es entsteht sowohl aus X als auch aus IX die gleiche Verbindung XI (2-Methyl-4-äthyl-4-hydroxy-tetralon). Dagegen bewirkt die Hydrierung von IX mit Raney-Nickel eine Acetylenabspaltung als Äthan unter Bildung von 2-Methyl-naphthohydrochinon in ähnlicher Weise, wie auch III bei der Hydrierung von I mit Raney-Nickel entsteht.

Die Anwesenheit der Aminogruppe in X macht die Verbindung gegen Säuren stabil, so daß sich z. B. ein kristallines Hydrochlorid erhalten läßt. Dagegen resultieren bei der Einwirkung verd. Säuren auf IX Umlagerungs- oder Zersetzungsprodukte, die noch nicht näher untersucht wurden.

Beim Erwärmen der Verbb. IX und X mit $2n$ NaOH erfolgt ebenfalls Zersetzung unter Acetylen- bzw. Ammoniakabspaltung und gleichzeitiger Violett- oder Blaufärbung des Reaktionsgemisches. Die Farbänderung beruht auf der Einwirkung von Alkalien auf das durch die Abspaltung primär gebildete Menadion¹²⁾.

Ergänzend sei erwähnt, daß in einem Fall der Äthinierung des Menadions neben Verbindung X ein Dialkinol von der Konstitution eines 2-Methyl-3-amino-1.4-diäthynyl-1.4-dihydroxy-1.4-dihydro-naphthalins vom Schmp. 143° auftrat, d. h. dem gleichen Schmp., den auch IX und X aufweisen. Mehrfache Wiederholungen der Äthinierung des Menadions unter verschiedenen Versuchsbedingungen lieferten jedoch stets nur die oben beschriebenen Verbindungen IX und X, so daß weitere Eigenschaften des Dialkinols nicht untersucht werden konnten.

Zwei weitere Chinone wurden der Äthinierungsreaktion unterworfen, ergaben jedoch nicht die gewünschten Acetylen-Anlagerungsprodukte. Naphthochinon-(1.2) lieferte lediglich Harz, und Acenaphthenchinon reagierte mit Ammoniak unter Bildung des 2.3;5.6-Di-[naphthylen-(1.8)]-pyrazins (Acenaphthylen-1.2-azin).

Der Firma Prof. Dr. MUCH AG. in Bad Soden am Taunus sowie den FARBWERKEN HOECHST AG., insbesondere Herrn Dr. RUSCHIG, sagen wir für die Unterstützung der Arbeit unseren herzlichsten Dank. Frau H. SPIETSCHKA und Fr. D. DETIG danken wir für die Durchführung der Mikroanalysen.

¹²⁾ K. FRIES und W. LOHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2912 [1921].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.4-Diäthynyl-1.4-dihydroxy-cyclohexadien-(2.5) (I): Man stellt aus 11 g Natrium eine Lösung von *Natriumacetylid* in etwa 300 ccm flüssigem Ammoniak her¹³⁾ und gibt 24 g *p-Benzochinon*, fest oder in 200 ccm absol. Toluol gelöst, bei -33 bis -40° innerhalb von 20 Min. hinzu. Es bildet sich eine tiefbraune Lösung. Nach 8–10stdg. Rühren bei der angegebenen Temperatur neutralisiert man mit 33 g Ammoniumchlorid und läßt das Ammoniak über Nacht verdunsten. Der Rückstand wird gegebenenfalls vom Toluol dekantiert (das nur geringe Mengen des Produktes enthält und daher vernachlässigt werden kann) und zweimal mit 200 ccm Essigester 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Die vereinigten Essigesterextrakte wäscht man mit 40 ccm gesätt. Kochsalzlösung, trocknet mit Natriumsulfat, engt ein und digeriert den Rückstand mit 40 ccm Äther. Das darin nicht gelöste Produkt wird aus einem Benzol-Ligroin-Dioxan-Gemisch (1:1:1) unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert (11 bis 16 g; 30 bis 45 %). Es schmilzt nach dem Trocknen bei 50 meist bei 185 – 188° und ist noch durch etwas Hydrochinon verunreinigt, von dem es sich erst durch mehrfache Umkristallisation aus dem genannten Lösungsmittelgemisch oder aus Wasser befreien läßt. Farblose, an der Luft verwitternde Nadeln (aus Benzol-Ligroin-Dioxan) bzw. Blättchen (aus Wasser), Schmp. 196° .

$C_{10}H_8O_2$ (160.2) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.18 H 5.07

Diacetat, Schmp. 144 – 145° .

1.4-Diäthyl-cyclohexandiol-(1.4) (II): Durch Hydrierung von *I* mit Palladium/Kohle in Alkohol. Farblose, etwas verfilzte Nadeln (aus Chloroform), Schmp. 143° ¹⁴⁾.

p-Äthynyl- ω -chlor-acetophenon (IV): Man erwärmt 1 g *I* mit 10 ccm 2*n* HCl 2 Min. auf 80° , filtriert das nach dem Abkühlen und Reiben kristallisierende Produkt ab und trocknet auf Ton. Statt zu erwärmen kann man das Reaktionsgemisch auch 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehenlassen. Umkristallisation aus Ligroin unter Zugabe von A-Kohle liefert farblose, strahlenartig angeordnete Nadeln, Schmp. 92° . Ausb. 0.4 g (36 % d. Th.).

$C_{10}H_7OCl$ (178.6) Ber. C 67.24 H 3.95 Gef. C 67.00 H 3.97

2.4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 180 – 181° (Zers.).

2.4-Diäthynyl-phenol (V): Ein Gemisch von 7 g *I*, 50 ccm Wasser und 50 ccm Benzol wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit 5 ccm 1*n* H_2SO_4 versetzt. Man rührt noch weitere 10 Min. auf dem Wasserbad, läßt erkalten, trennt die Benzolschicht ab, extrahiert die wäßr. Schicht nochmals mit 50 ccm Benzol und engt die vereinigten Benzolextrakte ein. Der Rückstand wird auf Ton getrocknet und aus Petroläther (Sdp. 40 – 80°) umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 60° , Sdp.₁₂ 108 – 110° . Ausb. 3 g (49 % d. Th.).

$C_{10}H_6O$ (142.1) Ber. C 84.48 H 4.25 Gef. C 84.12 H 4.42

Mit ammoniakalischer $AgNO_3$ -Lösung gibt die Substanz einen orangefarbenen Niederschlag. Wäßrige $FeCl_3$ -Lösung ergibt keine Färbung.

2.4-Diäthyl-phenol entsteht aus *V* durch Hydrierung mit Palladium/Kohle in Alkohol. Sdp.₆₀ 158 – 160° .

Phenylurethan, farblose Nadeln (aus Ligroin), Schmp. 94 – 14° .

$C_{17}H_{19}O_2N$ (269.3) Ber. N 5.20 Gef. N 5.20

p-Hydroxy-acetophenon (VII): Eine Lösung von 2 g *I* in 20 ccm Methanol gibt man unter mechanischem Rühren und Eiskühlung zu einer Katalysatorlösung, die durch schwaches

¹³⁾ K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL und L. T. EBY, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2882 [1938].

¹⁴⁾ K. v. AUWERS und W. MAUSS, Liebigs Ann. Chem. **460**, 274 [1928].

Erwärmen von 0.5 g Quecksilberoxyd, 0.02 g Trichloressigsäure, 0.5 ccm Borfluorid-Äther-Komplex und 2 ccm Methanol hergestellt wird. Man rührt 10 Min. unter Eiskühlung und 30 Min. bei Raumtemperatur, wobei sich der anfangs gebildete gelbe Niederschlag unter schwacher Erwärmung des Reaktionsgemisches allmählich löst, gießt dann in NaHCO_3 -Lösung und isoliert mit Essigester. Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 107° . Ausb. 1.3 g (77 % d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.1) Ber. C 70.59 H 5.93 Gef. C 70.03 H 6.28

Semicarbazon, Schmp. 198° .

2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-diäthynyl-1.4-dihydroxy-cyclohexadien-(2.5): Zu einer Lösung von *Natriumacetylid* (aus 5 g Natrium) in 300 ccm flüss. NH_3 gibt man bei -40° 24 g festes *Chloranil* und rührt 6 Stdn. bei der angegebenen Temperatur, neutralisiert mit 15 g NH_4Cl und läßt das NH_3 verdunsten. Der Rückstand wird mit 200 ccm Wasser aufgenommen, vom Unlöslichen (größtenteils Ausgangsmaterial) abfiltriert und das Filtrat zweimal mit je 200 ccm Essigester auf dem Wasserbad erwärmt. Die vereinigten organischen Schichten werden mit 20 ccm gesätt. NaCl -Lösung gewaschen, getrocknet und eingengt. Den Kolbenrückstand, der noch etwas Chloranil enthält, kristallisiert man zweimal aus Ligroin/Dioxan (1:1) unter Zugabe von A-Kohle um, wobei das Ausgangsmaterial ungelöst bleibt. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 234° (Zers.). Ausb. 5 g (17 % d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$ (298.0) Ber. C 40.30 H 1.35 Gef. C 40.64 H 1.79

2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-diäthyl-cyclohexandiol-(1.4) erhält man durch Hydrierung der vorstehenden Verbindung mit Palladium/Kohle in Essigester. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels langsam kristallisierende Rückstand wird auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. $136-138^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_4$ (310.1) Ber. C 38.72 H 5.20 Gef. C 38.96 H 5.02

1.4-Diäthynyl-1.4-dihydroxy-1.4-dihydro-naphthalin: Zu einer Lösung von *Natriumacetylid* (aus 5 g Natrium) in etwa 200 ccm flüss. NH_3 wird bei -55 bis -60° 5 g festes *Naphthochinon-(1.4)* zugegeben. Man hält die Temperatur zunächst 2 Stdn. bei -55 bis -60° und läßt dann langsam auf -40° erwärmen. Nach 9 Stdn. Laufzeit wird mit 15 g NH_4Cl neutralisiert und der Trockenrückstand auf dem Wasserbad dreimal mit je 50 ccm Benzol extrahiert. Die filtrierten Extrakte engt man i. Vak. auf etwa 20 ccm ein, kocht mit A-Kohle, filtriert abermals und gibt zu dem erkalteten Filtrat 5 ccm Pyridin und Ligroin bis zur Trübung. Beim Reiben oder Animpfen scheiden sich noch bräunlich gefärbte Kristalle ab, die aus Benzol und A-Kohle umkristallisiert werden. Farblose, etwas hygroskopische Prismen, Schmp. 122 bis 123° . Ausb. 1 g (15 % d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (210.2) Ber. C 79.98 H 4.79 Gef. C 79.16 H 5.02

Die ungenauen Analysenwerte sind auf die hygroskopische Eigenschaft der Verbindung zurückzuführen.

9.10-Diäthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen: 20 g *Anthrachinon-(9.10)* gibt man bei -40° zu einer Lösung von *Natriumacetylid* (aus 5 g Na) in 200 ccm flüss. NH_3 . Nach 20 stdg. Reaktionsdauer wird mit 15 g NH_4Cl neutralisiert und vom NH_3 befreit. Den Rückstand versetzt man mit 150 ccm Wasser, trennt das unlösliche Produkt ab und erwärmt es mit 150 ccm Methanol. Nach dem Erkalten wird das nicht gelöste Ausgangsmaterial (7 g) abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird aus Benzol-Ligroin-Dioxan (1:1:1) umkristallisiert und bei 80° getrocknet. Zers.-P. 199° . Ausb. 15 g (60 % d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (260.3) Ber. C 83.05 H 4.69 Gef. C 83.03 H 5.02

Die Verbindung bildet mit ammoniakal. AgNO_3 -Lösung einen violetten, später braun werdenden Niederschlag.

9.10-Diäthyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen entsteht durch Hydrierung der vorstehenden Verbindung mit Raney-Nickel in Alkohol. Farblose Nadeln (aus Ligroin), Schmp. 170° (10).

9.10-Diäthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-phenanthren wird analog dem entspr. Anthracen-derivat erhalten, nur wird der nach dem Aufnehmen mit Wasser erhaltene Filtrerrückstand in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand wird erst aus einem Benzol-Ligroin-Dioxan-Gemisch (1:1:1), dann aus Benzol umkristallisiert. Farblose bis schwach gelbliche Prismen, Schmp. 196° . Ausb. 50 % d. Th.

$C_{18}H_{12}O_2$ (260.3) Ber. C 83.05 H 4.69 Gef. C 83.44 H 4.51

9.10-Diäthyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-phenanthren entsteht durch Hydrierung der vorstehenden Verbindung mit Raney-Nickel in Alkohol. Feinkristalline Nadeln (aus Benzol), Schmp. 121° (11).

4-Äthynyl-toluchinol (VIII): 16 g *Toluchinon* werden bei -40° zu einer aus 6.2 g Natrium hergestellten Lösung von *Natriumacetylid* in etwa 300 ccm flüss. NH_3 gegeben. Nach 7 Std. wird mit 20 g NH_4Cl neutralisiert, der Trockenrückstand nach dem Verdunsten des Ammoniaks mit 100 ccm Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ccm Essigester in der Wärme extrahiert, wobei ein zähviskoses, schwarzes Harz ungelöst bleibt. Die Essigesterschicht ergibt nach dem Waschen, Trocknen und Destillieren einen öligen, langsam kristallisierenden Rückstand. Farblose Prismen (aus Benzol), Schmp. $95-96^{\circ}$. Ausb. 2.6 g (13.5 % d. Th.).

$C_9H_8O_2$ (148.2) Ber. C 72.95 H 5.43 Gef. C 72.92 H 6.09

Äthinierung von 2-Methyl-naphthochinon-(1.4): Aus 0.9 g Lithium stellt man in etwa 150 ccm flüss. NH_3 das *Acetylensalz* her und gibt bei Temperaturen zwischen -40 und -60° 10 g festes *2-Methyl-naphthochinon-(1.4)* hinzu. Nach 5–6 Std. wird mit 8 g NH_4Cl neutralisiert. Nach dem Verdunsten des NH_3 versetzt man den Rückstand mit 50 ccm Wasser und 100 ccm Äther, rührt 5 Min. und filtriert dann vom Unlöslichen (*2-Methyl-3-amino-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralon*) ab. Die Ätherschicht des Filtrats enthält das *1-Oxo-2-methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-1.4-dihydro-naphthalin*.

a) *2-Methyl-3-amino-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralon (X)*: Der Filtrerrückstand wird nach dem Trocknen aus Benzol oder Toluol unter Zugabe von A-Kohle umkristallisiert. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 143° . Ausb. 6.1 g (49 % d. Th.).

$C_{13}H_{13}O_2N$ (215.2) Ber. C 72.53 H 6.09 N 6.50 Gef. C 72.02 H 5.99 N 6.54

Das Hydrochlorid erhält man beim Erwärmen mit $2n$ HCl und Abkühlen der heiß filtrierten Lösung in farblosen Nadeln, die sich oberhalb von 200° zu zersetzen beginnen, aber bis 300° noch nicht geschmolzen sind.

Semicarbazon, Zers.-P. $218-220^{\circ}$.

2.4-Dinitrophenylhydrazon, zersetzt sich oberhalb von 230° .

Die beiden zuletzt genannten Verbindungen bilden sich mit den üblichen Reagenzien erst nach mehrtägigem Stehenlassen.

b) *1-Oxo-2-methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-1.4-dihydro-naphthalin (IX)*: Die Ätherschicht des Filtrats arbeitet man in üblicher Weise auf und erhält als Rückstand ein Öl, das mit Kristallen durchsetzt sein kann; es ist nach 2–3 Tagen weitgehend kristallisiert. Die Kristalle werden auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. 143° . Ausb. 2 g (17.5 % d. Th.).

$C_{13}H_{10}O_2$ (198.2) Ber. C 78.87 H 5.09 Gef. C 78.96 H 4.66

Acetat: Farblose, etwas lichtempfindliche Nadeln, Schmp. 147° .

Umwandlung des 2-Methyl-3-amino-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralons (X) in 1-Oxo-2-methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-1,4-dihydro-naphthalin (IX): Eine Lösung von 1 g X in 10 ccm Methanol gibt man unter Rühren und unter CO₂-Atmosphäre zu 20 ccm gesätt. Natriumcarbonatlösung, wodurch eine feine Suspension entsteht. Man hält die Temperatur 1 Stde. auf 60°, kühlt dann ab, versetzt mit 10 ccm Wasser und filtriert das ausgeschiedene IX ab, das aus Benzol umkristallisiert wird. Ausbeute praktisch quantitativ.

2-Methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralon (XI) erhält man durch Hydrierung von X oder IX mit Palladium/Kohle in alkoholischer Lösung, wobei die erstgenannte Verbindung gleichzeitig NH₃ abspaltet. Aus Benzol/Ligroin farblose Prismen, Schmp. 111–112°.

C₁₃H₁₆O₂ (204.3) Ber. C 76.43 H 7.89 Gef. C 76.71 H 7.47

FRIEDRICH CRAMER und FRIEDRICH MARTIN HENGLEIN

Über Einschlußverbindungen, XI¹⁾

GESETZMÄSSIGKEITEN BEI DER BILDUNG VON ADDUKTEN DER CYCLODEXTRINE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 16. August 1957)

Die Darstellung von Einschlußverbindungen der Cyclodextrine mit organischen Molekülen wird beschrieben. Aus einem großen Versuchsmaterial lassen sich folgende Aussagen treffen: 1. Die Verbindungen zeigen konstante Molverhältnisse. — 2. Entscheidend für die Verbindungsbildung ist die Größe des Gastmoleküls. — 3. Die Ergebnisse stimmen mit unseren gegenwärtigen Vorstellungen über die Raumerfüllung organischer Moleküle und ihre van der Waalschen Radien in allen Einzelheiten überein. — 4. Darüber hinaus besteht in besonderen Fällen eine „chemische Affinität“ zwischen Hohlraum und Gast, die sich in einem ganzzahligen Molverhältnis ausdrückt.

Ausgehend von Arbeiten über die Konstitution der Schardinger-Dextrine²⁾ hatten wir gezeigt, daß die cyclischen Dextrine mit 6, 7 und 8 Glucoseresen Einschlußverbindungen^{3,4)} zu bilden vermögen, die gut kristallisieren, sich aber auch schon in Lösung ausbilden. Bisher hatten sich unsere Untersuchungen vor allem mit den tiefblauen Jod-Addukten befaßt und dort zu einer quantitativen Deutung der Jod-Stärke-Reaktion geführt^{4–7)}. Indessen war das experimentelle Material über die kristallisierten, isolierten Einschlußverbindungen der Cyclodextrine noch verhältnismäßig

¹⁾ X. Mitteil.: F. CRAMER und H. WINDEL, Chem. Ber. **89**, 354 [1956].

²⁾ K. FREUDENBERG, E. SCHAAF, G. DUMPERT und Th. PLOETZ, Naturwissenschaften **27**, 850 [1939]; K. FREUDENBERG und H. BOPPEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 609 [1940]; K. FREUDENBERG und M. MEYER-DELIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1596 [1938]; K. FREUDENBERG, E. PLANKENHORN und H. KNAUBER, Liebigs Ann. Chem. **558**, 1 [1947].

³⁾ K. FREUDENBERG und F. CRAMER, Chem. Ber. **83**, 296 [1950].

⁴⁾ F. CRAMER, Einschlußverbindungen, Springer-Verlag, Heidelberg, 1954.

⁵⁾ H. v. DIETRICH und F. CRAMER, Chem. Ber. **87**, 806 [1954]; F. CRAMER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 891 [1956].

⁶⁾ F. CRAMER und H. WINDEL, Chem. Ber. **89**, 354 [1956].

⁷⁾ F. CRAMER, Angew. Chem. **68**, 115 [1956].