

Karl Dimroth, Hartwig Perst und Karl-Hans Müller¹⁾

Ringverengungsreaktionen an 2.4.6-Triphenyl-*o*-chinolacetat

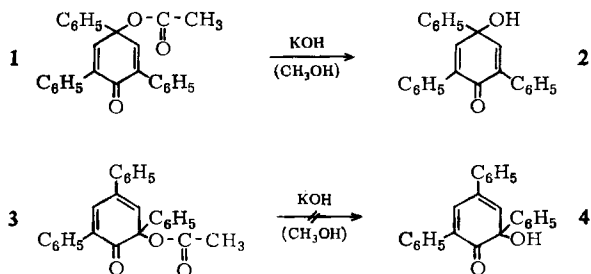
Ein Beitrag zur Thermochromie substituierter Cyclopentadienone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 21. Dezember 1966)

Durch Alkali-Einwirkung auf 2.4.6-Triphenyl-*o*-chinolacetat (**3**) in Gegenwart von Luft-sauerstoff entsteht ein farbloses Dimeres des 3.5-Diphenyl-2-benzoyl-cyclopentadienons (**8**) der Konstitution **9a** oder **9b**. Dieses steht in Lösung mit seinem roten Monomeren in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, zeigt also Thermochromie. Unter Sauerstoffausschluß bildet sich aus *o*-Chinolacetat **3** das entsprechende vollständig enolisierte Diphenyl-benzoyl-cyclopentanon **5**. Reaktionen, IR- und NMR-Spektren werden beschrieben.

Bei der alkalischen Hydrolyse des farblosen 2.4.6-Triphenyl-*p*-chinolacetats (**1**) in methanolischer KOH erhält man das entsprechende *para*-Chinol **2**²⁾. Alle Versuche jedoch, auf dem gleichen Wege aus dem gelben 2.4.6-Triphenyl-*o*-chinolacetat (**3**) das *ortho*-Chinol **4** darzustellen³⁾, waren vergeblich.



Statt dessen erhält man in etwa 60% eine farblose Substanz **9**, die in polaren und unpolaren Lösungsmitteln reversible, rote Thermochromie zeigt⁴⁾. Das Molekulargewicht entspricht ungefähr dem Dimeren des Chinols **4** (bzw. **2**); die Verbindung ist jedoch mit $C_{48}H_{32}O_4$ um 4 Wasserstoffatome ärmer. In den Lösungen dieser Substanz sind nach ESR-Messungen keine freien Radikale nachweisbar; die Thermochromie ist also nicht auf die Dissoziation eines Dimeren in zwei Radikale — wie etwa beim 2.4.6-Triphenyl-phenoxy⁵⁾ — zurückzuführen.

¹⁾ K.-H. Müller, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

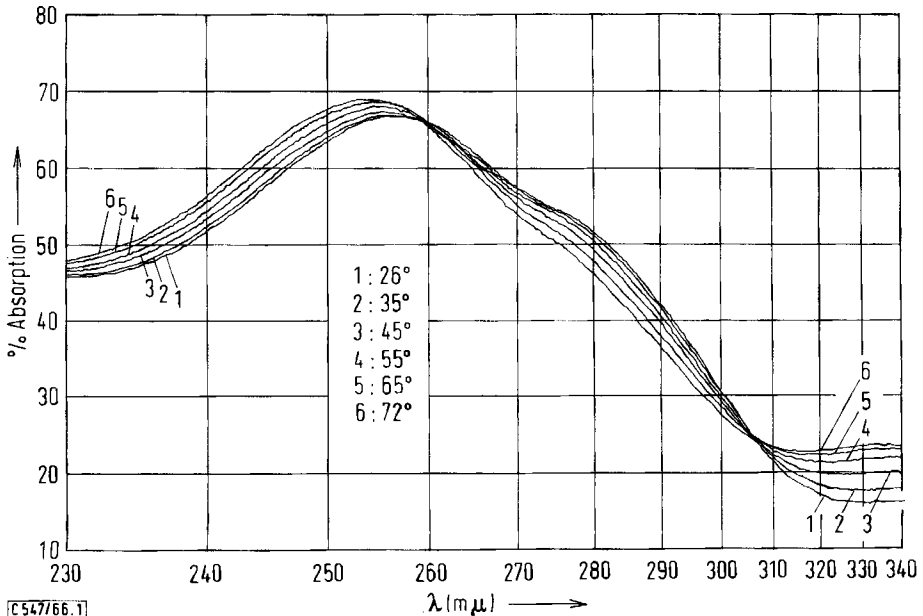
²⁾ K. Dimroth, H. Perst, K. Schlömer, K. Worschech und K.-H. Müller, Chem. Ber. 100, 629 (1967).

³⁾ Bei Darstellung von *o*-Chinolen aus *o*-Chinolacetaten treten häufig Ausweichreaktionen auf: A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony und P. Klezl, Tetrahedron [London] 4, 49 (1958); H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. 90, 609 (1959).

⁴⁾ K. Worschech, Dissertat., Univ. Marburg 1960.

⁵⁾ K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957).

Temperaturabhängige Elektronenspektren zeigen durch das Vorhandensein zweier isosbestischer Punkte, daß ein Gleichgewicht zwischen der farblosen Substanz und der roten Verbindung vorliegt (vgl. Abbild.). Aufschluß über die Natur der thermochromen Substanz **9** erhielten wir, als wir die Hydrolyse des *o*-Chinolacetats **3** unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff ausführten: Dabei wird eine farblose Verbindung **5** gebildet, die sich nach Analyse und Molekulargewicht als Isomeres des *p*-Chinols **2** erweist. Ihre spektroskopischen und chemischen Eigenschaften sind jedoch



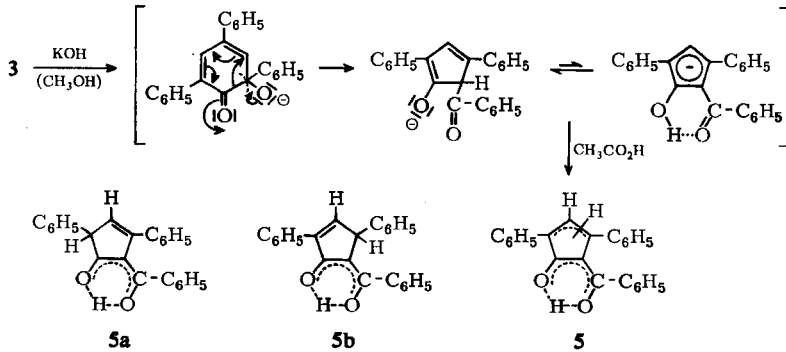
Absorptionsspektren von **9** (= **9a** bzw. **9b**) in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen (Beckman, DK 2)

mit der Struktur des *o*-Chinols **4** nicht zu vereinbaren: Das IR-Spektrum zeigt auch in stark verdünnten Lösungen (in CCl_4) nicht die Bande der freien Hydroxylgruppe, hingegen eine sehr flache, breite Absorption gegen 2700/cm, wie sie für chelatisierte OH-Gruppen charakteristisch ist; auf die Beteiligung der Carbonylgruppe an dieser Chelation deutet die starke Absorption bei 1607/cm (auch in KBr) hin. Daneben wird keine andere Carbonylabsorption beobachtet.

Mit Eisen(III)-Salzen in Äthanol tritt intensive dichroide grünrote Färbung auf, die auf ein Enol schließen läßt. Mit Kupfer(II)-acetat erhält man einen olivgrünen, gut kristallisierten 1 : 2-Komplex des Kupfers mit **5**, aus dem nach Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure **5** zurückgewonnen wird. Alkalische Lösungen von **5** in Äthanol sind intensiv gelb und entfärben sich beim Ansäuern; **5** ist daraus beim Arbeiten unter Sauerstoffausschluß unverändert zurückzuerhalten. Nach diesen Befunden enthält **5** eine enolisierte β -Diketon-Gruppierung⁶⁾.

⁶⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 81, 113, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

Ihre Bildung ist durch Ringverengung aus dem *o*-Chinol-Anion denkbar, das als Primärprodukt bei der Alkalibehandlung des Chinolacetats **3** entstehen muß. Demnach sollte ein Benzoyl-cyclopentadienol **5** gebildet werden. Da in Cyclopentadien-Derivaten häufig Prototropie beobachtet wird⁷⁾, muß in **5** das aliphatische Proton nicht an dem C-Atom sitzen, an dem es bei der Ringverengung zu liegen kommt.



Das NMR-Spektrum zeigt nur 1 Proton als Dublett ($J = 3$ Hz) bei δ 4.9 ppm, das vom Phenylprotonenmultiplett abgetrennt erscheint. Trotz der starken Verschiebung zu niedrigem Feld muß es sich um das Proton am sp^3 -Zentrum handeln. Die Struktur **5a** dürfte mit dem NMR-Spektrum besser im Einklang stehen als **5b**. Das sehr breite NMR-Signal für das chelatisierte Proton bei δ 15 ppm hebt sich kaum vom Untergrund ab; Fälle dieser Art sind in der Literatur bekannt⁸⁾.

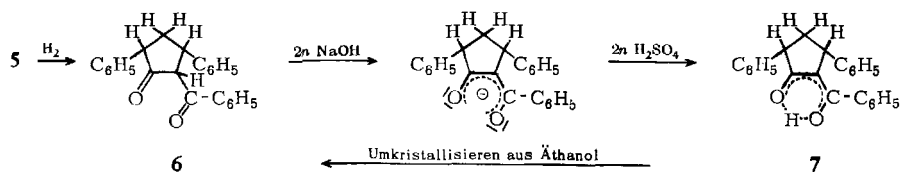
Ringverengungen dieses Typs sind durch thermische Behandlung methylsubstituierter *o*-Chinole bzw. deren Dimeren von Wessely und Mitarbb.⁹⁾ erzielt, bisher jedoch nicht bei der alkalischen Hydrolyse von *o*-Chinolacetaten beobachtet worden.

Bei Hydrierung in Dioxan nimmt **5** 1 Mol. Wasserstoff auf. Hierbei entsteht das Cyclopentanon-Derivat **6**, das im IR-Spektrum das Cyclopentanon-C=O bei 1742/cm und das Benzoyl-C=O bei 1665/cm aufweist. Mit Eisen(III)-Salzen in Äthanol tritt erst nach längerem Stehenlassen eine violette Färbung auf. Es liegt praktisch nur das Diketon **6** vor. Doch läßt sich auch aus **6** ein kristallisierter graugrüner Kupferkomplex darstellen. Nach seiner Zersetzung mit $2n$ H₂SO₄ erhält man das Enol **7**. Es ist ebenfalls zugänglich, wenn man die gelbe alkalische Lösung von **6** in Äthanol ansäuert. **7** gibt mit Eisen(III)-Salzen sofort die violette Farbreaktion. Im IR-Spektrum weist **7** eine an der Chelatisierung beteiligte Carbonylgruppe mit starker Absorption um 1594/cm auf; das NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal für ein chelatisiertes Proton bei δ 15.5 ppm. Beim Versuch, **7** aus Äthanol umzukristallisieren, erhält man **6** zurück. Die Konfiguration von **6** und **7** wurde nicht untersucht, da die NMR-Spektren zu komplex sind, zumal auch die Hydrierung nicht sterisch einheitlich zu verlaufen braucht.

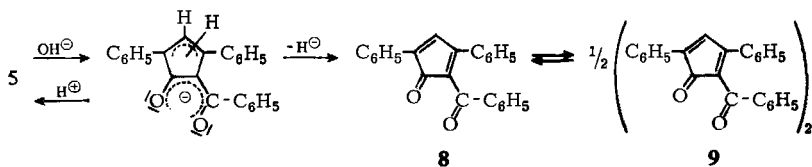
⁷⁾ Vgl. V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, Tetrahedron [London] **19**, 1939 (1963); W. R. Roth, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1009; R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak, Mh. Chem. **91**, 805 (1960).

⁸⁾ K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. **97**, 2066 (1964).

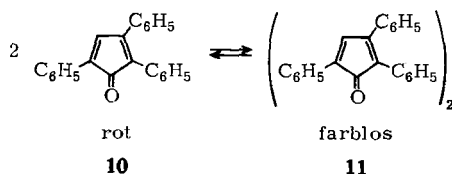
⁹⁾ E. Zbiral, F. Wessely und E. Lahrman, Mh. Chem. **91**, 92 (1960).



Aus alkalischen, methanolischen Lösungen des Benzoyl-cyclopentadienols **5** gewinnt man nach Durchleiten von Luft die eingangs erwähnte thermochrome Substanz **9**. Das aus **5** hervorgehende Anion ist demnach leicht einer Dehydrierung zugänglich; es ist gemeinsames Zwischenprodukt bei der Bildung von **9** und **5**, je nachdem, ob man bei Anwesenheit von Sauerstoff arbeitet oder unter dessen Ausschluß. Man muß also annehmen, daß das **5**-Anion unter Abspaltung eines Hydrid-Ions in das entsprechende Cyclopentadienon-Derivat **8** übergehen kann, das sich im Folgeschritt zu **9** dimerisiert.



Dilthey hat das strukturell sehr ähnliche **10** dargestellt und beobachtet, daß es mit seinem Dimeren **11** in einem Dissoziationsgleichgewicht steht, wobei rote Thermochromie auftritt¹⁰.

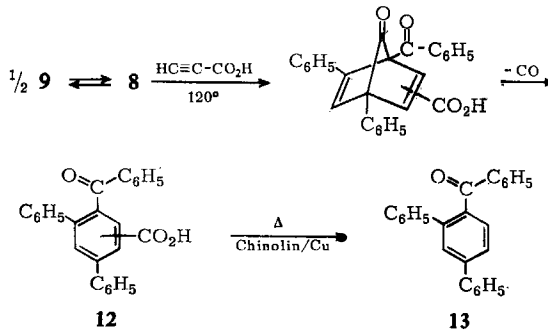


Die Annahme liegt nahe, daß auch in unserem Fall das farblose, durch Diensynthese gebildete Dimere **9** sich bei steigender Temperatur in 2 Moll. Cyclopentadienon **8** spaltet, die Thermochromie also auf ein Dissoziationsgleichgewicht zurückzuführen ist. In Analogie zu *Dilthey*¹¹) versuchten wir das rote Cyclopentadienon **8** durch Diensynthese mit anderen Dienophilen abzufangen. Tatsächlich reagiert **9** in der Hitze mit Propiolsäure rasch unter Entfärbung und gleichzeitiger Abspaltung von Kohlenoxid aus dem Primäraddukt zu einer Diphenylbenzophenon-carbonsäure **12**. Durch Decarboxylierung entsteht daraus das bekannte 2.4-Diphenyl-benzophenon (**13**)¹²). Damit ist nicht nur die Struktur von **9** als Cyclopentadienon-Dimeres gesichert, sondern auch die Substituenten-Anordnung in **5** und **8** bewiesen:

¹⁰) *W. Dilthey* und *W. Schommer*, J. prakt. Chem. **136**, 293 (1933); vgl. auch *M. A. Ogljaruso*, *M. G. Romanelli* und *E. I. Becker*, Chem. Reviews **65**, 261 (1965).

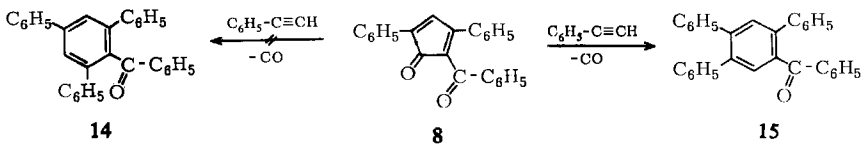
¹¹) *W. Dilthey* und *G. Hurtig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2004 (1934).

¹²) *C. K. Bradsher* und *I. Swerlick*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4189 (1950).

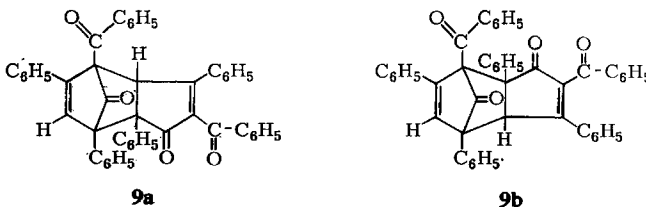


Die Stellung der Carboxylgruppe in **12** ist für diesen Strukturbeweis belanglos.

Aus **9** bzw. dem Cyclopentadienon **8** ist mit Phenylacetylen gleichermaßen ein Triphenyl-benzophenon zugänglich, das mit dem bekannten 2.4.6-Triphenyl-benzophenon (**14**)¹³ nicht identisch ist. Es muß sich daher um das 2.4.5-Triphenyl-benzophenon (**15**) handeln. Somit erfolgt auch die Diensynthese von **8** mit Phenylacetylen im gleichen Sinne wie bei dem von *Dilthey* bearbeiteten **10**¹¹).



Von den grundsätzlich möglichen Strukturen für das Dimere **9** sind **9a** und **9b** wegen der geringsten gegenseitigen Behinderung der Substituenten am wahrscheinlichsten. Dafür spricht auch im NMR-Spektrum das Auftreten eines Singulets für ein aliphatisches Proton bei δ 2.2 ppm und eines weiteren Singulets für ein Vinylproton bei δ 6.0 ppm. Den Formulierungen **9a** und **9b** entsprechen im IR-Spektrum die Carbonyl-Absorptionen gegen 1787/cm (Brücken-C=O), 1705/cm (Benzoyl-C=O) und bei 1670/cm (konjugiertes C=O); eine weitere Schulter bei 1775/cm (die wiederum einem Brücken-C=O angehören dürfte) zeigt, daß vielleicht nicht nur ein Isomeres anwesend ist. Diese Bandenzuordnung steht im Einklang mit Ergebnissen von *Allen* und Mitarbb. an Cyclopentadienon-Dimeren¹⁴) (Brücken-C=O 1773/cm, konjugiertes C=O 1669–1689/cm).



¹³) *M. Saure*, Dissertat., Univ. Marburg 1959; *E. P. Kohler* und *L. W. Blanchard jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 367 (1935); *G. E. Lewis*, *J. org. Chemistry* **31**, 749 (1966).

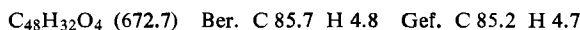
¹⁴) *C. F. H. Allen*, *T. Davis*, *D. W. Stewart* und *J. A. van Allan*, *J. org. Chemistry* **20**, 306 (1955); *C. F. H. Allen* und *J. A. van Allan*, ebenda **20**, 323 (1955).

Wir danken Frau *B. Bohning* für ihre Mitarbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Spektren im UV und IR wurden mit den Geräten Beckman DK 2 bzw. IR 8, NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen. Die intensivsten IR-Banden sind mit *s*, Schultern mit *sh*, gekennzeichnet, NMR-Daten in ppm ($\delta = 0$ für TMS als inneren Standard) angegeben. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3.5-Diphenyl-2-benzoyl-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)-Dimeres (9): Durch eine Lösung von 5 g KOH in 200 ccm Methanol saugt man einen starken Luftstrom und läßt in 45 Min. unter Rühren 3.0 g (7.9 mMol) *2.4.6-Triphenyl-*o*-chinolacetat (3)* in 100 ccm Benzol und 150 ccm Methanol zutropfen. Danach rührt man unter weiterem Durchsaugen von Luft noch 2 Stdn., gießt die orangefarbene Reaktionsmischung in 350 ccm Wasser und fügt 7 ccm Eisessig und 100 ccm Benzol hinzu. Die Benzolphase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolextrakte werden i. Vak. eingedampft; der rote, ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit *n*-Butanol. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man 1.5 g (59%) farblose, verfilzte Nadeln von **9**, die sich (besonders beim Erwärmen) mit roter Farbe lösen; Schmp. 148–153° (unter Rotfärbung).



Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (in CHCl_3), 610, zeigt teilweise Dissoziation an.

IR (Nujol): 1787, 1775 (*sh*), 1705 (*s*), 1670 (*s*), 1612, 1598, 1582, 1496, 1345, 1300, 1272, 1250, 1040, 1028, 1003, 953, 890, 817, 787, 768, 755 (*s*), 695 (*s*)/cm.

NMR (CDCl_3): Phenyl-H ca. 7.5 (*m*), Vinyl-H 6.0 (*s*), tert. H 2.2 (*s*)¹⁵.

3.5-Diphenyl-2-benzoyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(1) (5a): Alle Lösungsmittel werden vor Verwendung 2 Stdn. unter Durchleiten von Reinststickstoff unter Rückfluß gekocht. Die Darstellung führt man unter Reinststickstoff wie oben aus. Nach Zutropfen der Lösung von **3** wird nur 1 Stde. weitergerührt; bei der Aufarbeitung kann nach dem Ansäuern der gelben Lösung mit Eisessig wie bei **9** unter Luftzutritt gearbeitet werden. Nach Eindampfen des Benzols i. Vak. fällt das Rohprodukt kristallin an; es wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (86%) farblose Kristalle, Schmp. 137–139°.



Gef. C 85.1 H 5.5 Mol.-Gew. 340.3 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 1622 (*sh*), 1607 (*s*), 1568, 1485, 1440, 1387, 1322, 1303, 1274, 1200, 1150, 1065, 1025, 1013, 935, 915, 905, 887, 840, 790, 773, 746, 692 (*s*), 680 (*s*)/cm. (CCl_4 , 4-cm-Küvette): 3085, 3062, 3029, 3000, 2860, 2700–2600/cm (flach, breit).

NMR (CDCl_3): OH ca. 15 (sehr breit; 1), Phenyl-H und Vinyl-H ca. 7.6 (*m*; 11) und 7.15 (*s*; 5), Benzyl-H 4.9 (*d*, $J = 3$ Hz; 1).

Oxydation von 5a zu 9: Zu 5 g KOH in 100 ccm Methanol wird unter Rühren und Durchsaugen eines starken Luftstroms in 30 Min. die Lösung von 1.5 g (4.45 mMol) **5a** in 50 ccm Benzol und 50 ccm Methanol gegeben. Man saugt dann noch 4 Stdn. Luft durch die all-

¹⁵ **9** steht mit **8** im Gleichgewicht. Wegen des ungünstigen Zahlenverhältnisses zwischen Phenyl-H und Vinyl-H bzw. tert. H (30 : 1 : 1) in **9** ist die Integration mit großen Fehlern behaftet. Aus den beobachteten Intensitätsverhältnissen kann daher die Gleichgewichtslage nicht bestimmt werden.

mählich rotorange werdende Reaktionsmischung. Nach Zugabe von 100 ccm Benzol und 7 ccm Eisessig wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 1.25 g (84%) **9** aus Methanol; Schmp. 148–153° (unter Rotfärbung).

Kupferkomplex aus 5a: 0.68 g (2 mMol) **5a** werden in 10 ccm Chloroform mit 2 g *Kupferacetat* in 40 ccm Wasser 3 Stdn. geschüttelt. Aus der tiefgrünen Chloroformphase fallen bereits nach 10 Min. olivgrüne Kristalle aus, die nacheinander mit Chloroform, Äthanol und Wasser gewaschen werden. Man löst unter Erwärmen in Chloroform und fällt durch langsame Zugabe von Äthanol den Komplex wieder aus. Ausb. 0.72 g (95%) olivgrüne, feine Nadeln, Zers.-Bereich zwischen 220–230°.

$C_{48}H_{34}O_4Cu \cdot H_2O$ (756.5) Ber. C 76.2 H 4.8 Cu 8.4 Gef. C 76.2 H 4.8 Cu 8.5

(Cu-Wert aus der im folgenden beschriebenen elektrolytischen Bestimmung).

Zersetzung des Kupferkomplexes: 1.16 g (1.53 mMol) *Kupferkomplex* werden in 30 ccm Chloroform suspendiert und mit 20 ccm 2*n* H₂SO₄ 10 Min. geschüttelt. Dabei bildet sich unter Blaufärbung der Schwefelsäurephase eine klare Chloroformlösung, die man abtrennt, noch dreimal mit je 10 ccm 2*n* H₂SO₄ extrahiert, dann mehrfach mit Wasser wäscht. Man vereinigt die Schwefelsäureextrakte mit den Waschlösungen und elektrolysiert bei 60° und 2 Volt. Nach 4 Stdn. sind 99.0 mg Kupfer abgeschieden. Die Chloroformphase wird i. Vak. eingedampft; man erhält nach Umkristallisieren des farblosen Rohprodukts aus Äthanol 0.95 g (92%) **5a**, Schmp. 137–139°.

3.5-Diphenyl-2-benzoyl-cyclopentan-(1) (6): 2.0 g (5.9 mMol) **5a** werden in 100 ccm Dioxan mit Palladium/Calciumcarbonat oder Palladium/Bariumsulfat bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Nach 15 Stdn. ist die Hydrierung unter Aufnahme von 1 Mol. *Wasserstoff* beendet. Man filtriert und arbeitet mit 200 ccm Wasser und 100 ccm Benzol wie üblich auf. Ausb. 1.5 g (75%) **6**, farblose, verfilzte Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 135–138°.

$C_{24}H_{20}O_2$ (340.4) Ber. C 84.7 H 5.9

Gef. C 84.7 H 5.7 Mol.-Gew. 332 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 3062, 3030, 2960, 2940, 2925, 2870, 1742 (s), 1665 (s), 1596, 1580, 1495, 1448, 1330, 1272, 1135, 1095, 1030, 1000, 910, 828, 795, 760, 744, 720, 700 (s), 630/cm.

NMR (CDCl₃): Phenyl-H ca. 7.5 (m; 15), Benzyl-H und CHCOC₆H₅ ca. 4.2 (m; 3), CH₂ ca. 2.6 (m; 2).

6 wird in vergleichbarer Ausb. erhalten durch Hydrierung von **5a** bei 50 atm. und 25° im Autoklaven mit Raney-Nickel als Katalysator.

Kupferkomplex aus 6: 0.50 g (1.5 mMol) **6** in 10 ccm Chloroform werden mit 2 g *Kupferacetat* in 20 ccm Wasser 2 Stdn. geschüttelt. Dabei entsteht eine tief-olivgrüne Chloroformphase, die man abtrennt, wäscht und i. Vak. eindampft. Den hellolivgrünen Rückstand nimmt man in der eben notwendigen Chloroformmenge auf und fällt durch tropfenweise Zugabe von Äthanol den Kupferkomplex aus: 0.50 g (92%) graugrüne Nadeln vom Zers.-P. gegen 230°.

$C_{48}H_{38}O_4Cu$ (742.4) Ber. C 77.7 H 5.2 Gef. C 77.6 H 5.1

Derselbe Kupferkomplex wird in vergleichbarer Ausb. auch aus **7** erhalten.

3.5-Diphenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(1)-ol-(1) (7)

a) *Aus 6 mit Alkalihydroxid*: 0.10 g (0.3 mMol) **6** werden in 3 ccm Äthanol unter schwachem Erwärmen gelöst, mit 1.5 ccm wäßriger 2*n* NaOH versetzt, die klare gelbe Lösung mit 2 ccm wäßriger 2*n* H₂SO₄ angesäuert und mit 2 ccm Wasser verdünnt. Der kristalline, farblose

Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Beim Versuch, **7** umzulösen, lagert es sich in **6** um: 90 mg (90%) **7**, Schmp. 120–123°, erstarrt zwischen 125–130° und zeigt Schmp. von **6**: 135–138°.

$C_{24}H_{20}O_2$ (340.4) Ber. C 84.7 H 5.9 Gef. C 84.3 H 6.1

IR (KBr): 3062, 3022, 2960, 2935, 2865, 2700 (breit), 1612 (sh), 1594 (s), 1560 (s), 1490, 1444, 1368, 1342, 1280, 1222, 1178, 1137, 1074, 1028, 905, 835, 789, 752, 718, 692 (s)/cm.

b) Aus dem Kupferkomplex von **6**: 0.35 g (0.47 mMol) Kupferkomplex werden in 5 ccm Chloroform mit 5 ccm wäbr. 2*n* H₂SO₄ geschüttelt, bis die tiefgrüne Chloroformphase farblos wird. Anschließend trennt man diese ab, wäscht neutral, dampft i. Vak. ein und trocknet den kristallinen Rückstand. Ausb. 0.30 g (93%) **7**, das aber auf Grund des IR-Spektrums nicht ganz frei von **6** ist.

Umlagerung von **7** in **6**: 0.10 g (0.3 mMol) **7** werden in 5 ccm Äthanol 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 70 mg (70%) **6** als farblose Nadeln vom Schmp. 135–138° aus.

2.4-Diphenyl-benzophenon-carbonsäure (**12**): 0.80 g (1.2 mMol) **9** werden mit 5 ccm Propionsäure auf 120° erwärmt, bis sich die tiefrote Lösung unter Gasentwicklung aufhellt. Nach weiteren 10 Min. bei 120° gießt man in 50 ccm Wasser, wäscht nach 20 Min. die gelbliche Fällung neutral und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 0.60 g (67%) schwach gelbes **12**, Schmp. 247–250°; nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol sind die Nadeln völlig farblos.

$C_{26}H_{18}O_3$ (378.4) Ber. C 82.5 H 4.8 Gef. C 82.5 H 4.8

IR (Nujol): 1682 (s), 1663 (s), 1595, 1315, 1275, 1237, 984, 960, 930, 792, 780, 750 (s), 707 (s)/cm.

2.4-Diphenyl-benzophenon (**13**): 0.30 g (0.8 mMol) **12** werden in 8 ccm frisch dest. Chinolin unter Zusatz von Kupferbronze 90 Min. unter Reinststickstoff bei 180–200° gehalten. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit 9 ccm konz. Salzsäure versetzt und nach Verdünnen mit 25 ccm Wasser mehrfach mit Benzol extrahiert. Man wäscht die Benzolauszüge neutral, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Das braune Öl wird aus wenig Benzol an Kieselgel S (Riedel de Haën) chromatographiert. Das farblose bis gelbliche Eluat liefert nach Eindampfen i. Vak. einen Rückstand, der beim Anreiben mit wenig Äthanol erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man 0.25 g (94%) **13**, farblose Nadeln vom Schmp. 113–114° (Lit. 111–111.5°¹²). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authent. Probe.

$C_{25}H_{18}O$ (334.4) Ber. C 89.8 H 5.4

Gef. C 89.4 H 5.5 Mol.-Gew. 334.8 (osmometr. in CHCl₃)

2.4.5-Triphenyl-benzophenon (**15**): 0.50 g (0.75 mMol) **9** werden in 8 ccm Phenylacetylen bei schwachem Rückfluß erwärmt. Die tiefrote Lösung schäumt schwach auf und hellt sich nach etwa 5 Min. auf; man hält noch 2 Min. am Sieden, läßt abkühlen, gibt 20 ccm Methanol und 5 ccm Wasser zu und dampft i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl wird beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin. Man kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 0.50 g (80%) **15**, Schmp. 163–165° (Kristall-Umwandlung unter Schmelzen), erstarrt wieder: 2. Schmp. 186–188°.

$C_{31}H_{22}O$ (410.5) Ber. C 90.7 H 5.4 Gef. C 90.8 H 5.4

IR (KBr): 3060, 3025, 1658 (s), 1596, 1444, 1314, 1273, 1242, 945, 762 (s), 712 (s), 700 (s)/cm.

[547/66]