

Walter Ried und Walter Kunstmann<sup>1)</sup>

Reaktionen mit Cyclobutendionen, V<sup>2)</sup>

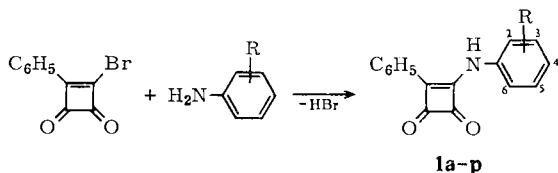
## Über die Umsetzung von 2-Brom-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Monoaminen und *p*-Diaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 25. September 1968)

Die Titelverbindung bildet mit primären und sekundären aromatischen Monoaminen und *p*-Diaminen die vinylogenen Amide und Bis-amide **1**–**5**. Dimethylanilin wird in *p*-Stellung elektrophil substituiert (**6**). Phenylcyclobutendion liefert mit Dimethylanilin unter 1.4-Addition das Arylierungsprodukt **7**.

Bei der Synthese der 1-Phenyl-2.8-dihydro-cyclobuta[*b*]chinoxalinone-(2)<sup>3,2)</sup> aus *o*-Phenylendiaminen und 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion<sup>4,5)</sup> werden in bestimmten Fällen *N,N'*-Bis-[3.4-dioxo-2-phenyl-cyclobuten-(1)-yl]-*o*-phenylendiamine als Nebenprodukte erhalten. Das Auftreten dieser vinylogenen Bis-amide war Anlaß zu den nach-



	R		R
<b>1a</b>	H	<b>1i</b>	2-NO <sub>2</sub> , 5-CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	3,4-Benzo-Anelland	<b>k</b>	2-CO <sub>2</sub> H
<b>c</b>	2-OH	<b>l</b>	2-Cl
<b>d</b>	2-OCH <sub>3</sub>	<b>m</b>	3-Cl
<b>e</b>	4-OCH <sub>3</sub>	<b>n</b>	4-Cl
<b>f</b>	2-NO <sub>2</sub>	<b>o</b>	4-Br
<b>g</b>	3-NO <sub>2</sub>	<b>p</b>	4-J
<b>h</b>	2-NO <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub>		

<sup>1)</sup> *W. Kunstmann*, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt am Main 1968; teilweise vorgetragen von *W. Ried* auf dem Heterocyclen-Symposium in Reinhardsbrunn (Thüringen) am 11. 10. 1967.

<sup>2)</sup> [V. Mitteil.: *W. Ried* und *W. Kunstmann*, Chem. Ber. **102**, 1422 (1969), vorstehend.

<sup>3)</sup> II. Mitteil.: *W. Ried* und *W. Kunstmann*, Angew. Chem. **80**, 121 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 135 (1968).

<sup>4)</sup> *E. J. Smutny* und *J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3420 (1955).

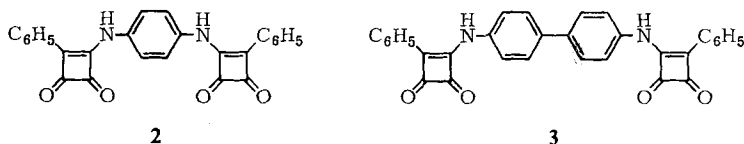
<sup>5)</sup> *E. J. Smutny*, *M. C. Caserio* und *J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1793 (1960).

folgend beschriebenen Umsetzungen von 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Monoaminen sowie *p*-Diaminen.

Mit kernsubstituierten Anilinen reagiert 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion zu den 2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendionen **1a–p** (Tab. 1, S. 1436).

Eine Reaktion im Verhältnis 1 : 2, die mit überschüssigem Amin entsprechend der Synthese der Cyclobuta[*b*]chinoxaline<sup>3,2)</sup> denkbar ist, wird unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Mit *o*-Amino-phenol entsteht das Amid **1c** und kein Cyclobuta[*b*][1.4]benzoxazinderivat, dessen Bildung wegen der von uns erkannten Orientierungsregel<sup>2)</sup> ausgeschlossen ist.

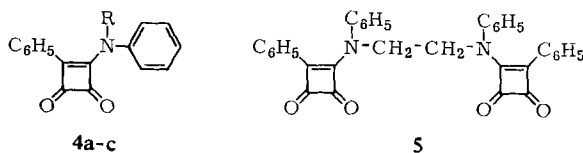
Mit *p*-Phenylendiamin bzw. Benzidin setzt sich 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion zu den Bis-amiden **2** bzw. **3** um (Tab. 1).



Die IR-Spektren der Substanzen **1–3** (**1a** s. Abbild. 1) enthalten — ebenso wie die der *N,N'*-Bis-[3.4-dioxo-2-phenyl-cyclobuten-(1)-yl]-*o*-phenyldiamine<sup>3,2)</sup> — als typisches Merkmal zwei starke Carbonylabsorptionen bei 1770–1790 und 1730 bis 1750/cm (Tab. 1); letztere ist meist weniger intensiv. *Treibs* und *Jacob*<sup>6)</sup> fanden bei den nahe verwandten Dipyrroly-cyclobutendionen ähnliche Frequenzen. In den meisten Fällen erscheint die NH-Valenzschwingung bei  $3280 \pm 30$ /cm. Lage und Gestalt der Banden entsprechen denen von assoziierten sekundären Amiden. Die genaue Lage der Bande der in Konjugation stehenden C=C-Gruppe ist wegen des meist breiten, bandenreichen Absorptionsgebietes um 1600/cm nicht einwandfrei zu ermitteln.

Das NMR-Spektrum von **1a** (in deuteriertem DMF, 20°) zeigt neben dem Multipllett aromatischer Protonen bei  $\delta_{\text{TMS}} = 7.0–8.3$  ppm ein sehr breites, kaum wahrnehmbares NH-Signal bei  $\delta = 11.0$  ppm; Flächenverhältnis 10 : 1. Die im Vergleich zu normalen Säureamiden beträchtliche Signalverschiebung nach tieferem Feld weist auf Wasserstoffbrücken hin, die durch das Lösungsmittel DMF noch verstärkt sein dürften.

Aus 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion und sekundären aromatischen Aminen werden ganz entsprechend die 2-[*N*-Alkyl-anilino]-1-phenyl-cyclobutendione **4a–c** erhalten (Tab. 2, S. 1437):

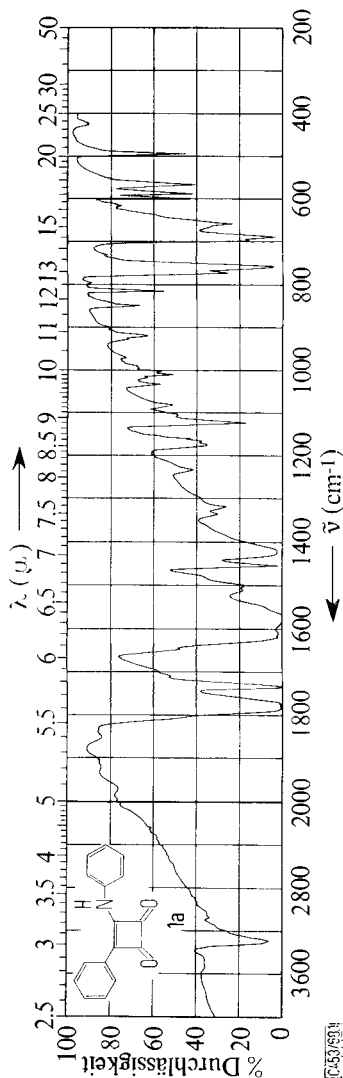


**a:** R = CH<sub>3</sub>, **b:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, **c:** R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

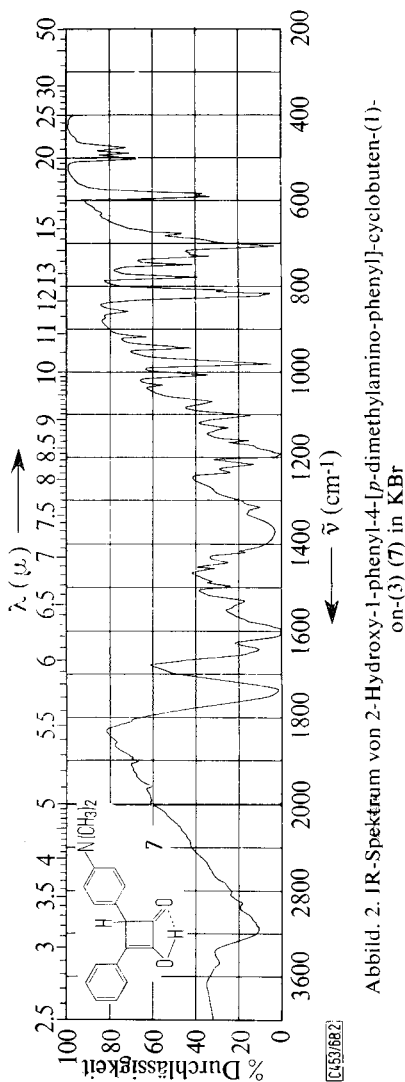
Mit 1,2-Dianilino-äthan im Verhältnis 1 : 1 tritt kein Ringschluß ein; es entsteht vielmehr das Bis-amid **5** (Tab. 2).

<sup>6)</sup> A. *Treibs* und K. *Jacob*, Liebigs Ann. Chem. **699**, 153 (1966).

Diphenylamin reagierte überhaupt nicht. Auch 2,4-Dinitro-methylanilin wurde aus einem entsprechenden Ansatz unverändert isoliert. Verantwortlich dafür dürfte die geringe Basizität dieser Amine sein. Die wesentliche Bedeutung der unterschiedlichen Basizität bzw. der ihr parallel laufenden Nucleophilie<sup>7)</sup> aromatischer Amine bei den Umsetzungen mit 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion wurde bereits betont<sup>2)</sup>; diese Ausführungen werden hier bestätigt.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendion (1a) in KBr



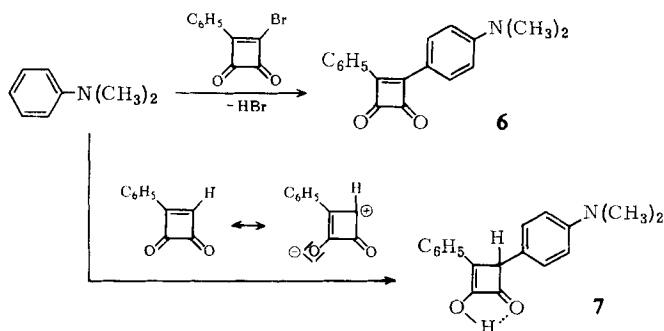
Abbild. 2. IR-Spektrum von 2-Hydroxy-1-phenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclobuten-(1)-on-(3) (7) in KBr

Die IR-Spektren der Verbindungen **4** und **5** weisen erwartungsgemäß keine NH-Banden mehr auf; die *N*-Alkylgruppen absorbieren bei 2980–2860/cm. Neben den

<sup>7)</sup> H. Suhr, Angew. Chem. 77, 739 (1965).

beiden charakteristischen Carbonylabsorptionen bei 1770–1790 und 1730–1740/cm erscheint z. T. eine weitere Bande bei 1800/cm, was wohl mit dem Wegfall der Wasserstoffbrücken zu erklären ist. Eine scharfe Bande für  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (konjugiert) liegt bei 1620–1600/cm (Tab. 2).

Die Umsetzung von 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion mit tertiären aromatischen Aminen wurde am Beispiel des Dimethylanilins untersucht. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Reaktionen, bei denen stets eine C–N-Bindung hergestellt wird, erfolgt dabei eine C–C-Verknüpfung. Der Phenylcyclobutendion-Rest tritt – wie in ähnlichen Fällen<sup>8,9)</sup> – in die *p*-Stellung des Amins ein (elektrophile Substitution); es entsteht 2-Phenyl-1-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclobutendion (**6**):



Als weiteres Reaktionsprodukt wurde das Ketoenol **7** ermittelt, entstanden aus Dimethylanilin und Phenylcyclobutendion, das in seinem Bromderivat als Verunreinigung enthalten war, unter 1,4-Addition. Im NMR-Spektrum von **7** beweist das gut ausgeprägte  $A_2B_2$ -System bei  $\delta_{\text{TMS}} = 7.08$  ppm ( $J = 9$  Hz) die *p*-Substitution.

Das IR-Spektrum des chelatisierten Enols **7** (Abbild. 2) mit dem breiten Topf bei 3150/cm und der charakteristischen Bande des *p*-disubstituierten Benzolkerns bei 820/cm bestätigt die angegebene Struktur. Die Lage der Carbonylabsorption (1740/cm) sowie des Signals des Vierringprotons im NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{TMS}} = 4.48$  ppm) stimmt mit den Daten einer ähnlichen Substanz<sup>10)</sup> hervorragend überein. Die Konstitution des Produktes **6** ist (außer durch das IR-Spektrum) mittlerweile durch Dehydrierung von **7** zu **6** bestätigt worden<sup>11)</sup>. **7** nimmt bei Einwirkung von Luft und Sonnenlicht – besonders in Lösung – allmählich die Farbe von **6** an.

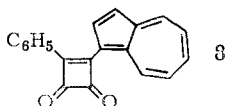
Wir versuchten, 2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion auch mit stickstofffreien basischen Aromaten zu arylieren. Unter den gleichen Bedingungen wie oben reagiert es nicht mit Resorcin-dimethyläther, wohl aber mit Azulen. Das dabei entstehende Produkt hat vermutlich die Struktur **8**. Eine genauere Aussage ist noch nicht möglich, da **8** wegen seiner geringen Löslichkeit bisher nicht ganz rein erhalten werden konnte.

<sup>8)</sup> H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **78**, 937 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 894 (1966).

<sup>9)</sup> B. Föhlisch und P. Bürgle, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 58 (1967).

<sup>10)</sup> J. Ficini und C. Barbara, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 6428.

<sup>11)</sup> D. P. Schäfer, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt a. M. 1968.



Eine ähnliche Reaktion des Azulens wurde von *Treibs* et al.<sup>12)</sup> gefunden. Weiterführende Experimente ergaben, daß unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion derartige Arylierungen glatt erfolgen<sup>11,13)</sup>.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die Förderung unserer Arbeiten, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines Gitterspektrographen, den *Farbwerken Hoechst AG* für die Bereitstellung eines Autoklaven sowie für Chemikalienspenden und die Ausführung von Elementaranalysen und Kernresonanzspektren.

W. Kunstmann dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen (Perkin-Elmer, Modell 337). Alle Substanzen wurden bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet.

a) *2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendione 1–3* (Tab. 1): Zur Lösung von 2.37 g (10 mMol) *2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion*<sup>5)</sup> in 50 ccm THF + 50 ccm Eisessig wird unter Rühren auf einmal eine Lösung von 10 mMol *Anilinderivat* bzw. 5 mMol des *p-Diamins* (in 20 ccm THF + 20 ccm Eisessig) gegeben. Es erfolgt höchstens eine geringe Verfärbung der Reaktionsmischung; sehr schwerlösliche Produkte (z. B. **2**, **3**) fallen nach kurzer Zeit aus, die übrigen werden nach eintägigem Stehenlassen durch Einengen der Lösung erhalten, mit Methanol gewaschen und, wie in Tab. 1 angegeben, umkristallisiert.

Die vinylogenen Amide **1** sind in den meisten organischen Solventien nur wenig löslich. Sie lösen sich gut in DMF und DMSO sowie etwas in heißem Methanol. Die Bis-amide **2** und **3** sind nur in DMF sowie in heißem Nitrobenzol und heißem DMSO löslich. In siedendem DMF tritt bei den Produkten **1–3** Zersetzung ein, nicht aber in heißem DMSO. **1a** gibt in Methanol mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion.

b) *1-[N-Alkyl-anilino]-2-phenyl-cyclobutendione 4, 5* (Tab. 2): Die Umsetzungen erfolgen, wie unter a) beschrieben, mit äquimolaren Mengen (bei der Synthese von **5** 2:1) der Ausgangsstoffe. Die Reaktionsprodukte werden durch Einengen der Lösungen erhalten und, wie in Tab. 2 angegeben, umkristallisiert.

Die Substanzen **4** schmelzen unzersetzt. Der Schmp. sinkt mit zunehmender Größe des Substituenten am Stickstoff, die Löslichkeit in organischen Solventien nimmt umgekehrt zu. Der Wegfall der Wasserstoffbrücken bedingt eine gegenüber den Verbindungen **1** wesentlich bessere Löslichkeit.

c) *2-Hydroxy-1-phenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclobuten-(1)-on-(3)* (**7**): 2.37 g (10 mMol) rohes *2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion*<sup>14)</sup> in 50 ccm THF + 50 ccm Eisessig werden bei Raumtemp. unter Rühren mit 1.21 g (10 mMol) *Dimethylanilin*, mit je 10 ccm THF und

<sup>12)</sup> *W. Treibs, K.-H. Jost, Chr. Kurpjun* und *G. Grundke-Schroth*, Chem. Ber. **94**, 1728 (1961).

<sup>13)</sup> *G. Maahs* und *P. Hegenberg*, Angew. Chem. **78**, 930 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 888 (1966).

<sup>14)</sup> In diesem Ausgangsstoff war unbeabsichtigt eine beträchtliche Menge Phenylcyclobutendion enthalten, wie u. a. ein nachträglicher Vergleich der IR-Spektren zeigte.

Tab. 1. Dargestellte 2-Anilino-1-phenyl-cyclobutendione **1** --3

-1-phenyl-cyclobutendion	Eigenschaften	Schmp. a) % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	$\nu_{C=O}$ ( $cm^{-1}$ )
2-Anilino- ( <b>1a</b> )	gelbe Prismen (Methanol)	252° 36	$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.3)	Ber. 77.09 4.45 5.62 Gef. 77.05 4.44 5.43	1780 1735
2-[Naphthyl-(2)-amino]- ( <b>1b</b> )	beigebraune Prismen (Methanol)	207° 38	$C_{20}H_{13}NO_2$ (299.3)	Ber. 80.25 4.38 4.68 Gef. 80.38 4.37 4.50	1780 1730
2-[2-Hydroxy-anilino]- ( <b>1c</b> )	gelbe Nadeln (Xylol)	246° 57	$C_{16}H_{11}NO_3$ (265.3)	Ber. 72.44 4.18 5.28 Gef. 72.35 4.18 5.10	1790 1730
2-[2-Methoxy-anilino]- ( <b>1d</b> )	orangebraune Kristalle (Methanol)	184° 29	$C_{17}H_{13}NO_3$ (279.3)	Ber. 73.11 4.69 5.02 Gef. 72.81 4.73 5.04	1780 1745
2-[4-Methoxy-anilino]- ( <b>1e</b> )	gelbe Nadeln (Methanol)	190° 41	$C_{17}H_{13}NO_3$ (279.3)	Ber. 73.11 4.69 5.02 Gef. 73.17 4.69 5.03	1770 1735
2-[2-Nitro-anilino]- ( <b>1f</b> )	braune Nadeln (Methanol)	218° 73	$C_{16}H_{10}N_2O_4$ (294.3)	Ber. 65.30 3.43 9.52 Gef. 65.10 3.46 9.27	1785 1750
2-[3-Nitro-anilino]- ( <b>1g</b> )	gelbe Nadeln (Methanol)	258° 72	$C_{16}H_{10}N_2O_4$ (294.3)	Ber. 65.30 3.43 9.52 Gef. 65.54 3.47 9.52	1785 1735
2-[2-Nitro- <i>p</i> -toluidino]- ( <b>1h</b> )	gelbe Kristalle (Methanol)	216 -- 218° 55	$C_{17}H_{12}N_2O_4$ (308.3)	Ber. 66.23 3.92 9.09 Gef. 66.34 3.83 8.89	1785 1740
2-[6-Nitro- <i>m</i> -toluidino]- ( <b>1i</b> )	dunkelorangefarb. Nadeln (Methanol)	215 -- 216° 65	$C_{17}H_{12}N_2O_4$ (308.3)	Ber. 66.23 3.92 9.09 Gef. 66.02 4.08 8.99	1785 1745
2-[2-Carboxy-anilino]- ( <b>1k</b> )	bläugelbe Nadeln (Eisessig)	268° 60	$C_{17}H_{11}NO_4$ (293.3)	Ber. 69.62 3.78 4.78 Gef. 69.30 3.86 4.52	1780 1730
2-[2-Chlor-anilino]- ( <b>1l</b> )	gelbe Kristalle (Methanol)	203° 57	$C_{16}H_{10}ClNO_2$ (283.7)	Ber. 67.73 3.55 4.93 Gef. 67.71 3.56 4.65	1775 1735
2-[3-Chlor-anilino]- ( <b>1m</b> )	gelbe Nadeln (Methanol)	217° 60	$C_{16}H_{10}ClNO_2$ (283.7)	Ber. 67.73 3.55 4.93 Gef. 67.45 3.54 4.83	1780 1730

Tab. 2. Dargestellte 2-[N-Alkyl-anilino]-1-phenyl-cyclobutendione

-1-phenyl-cyclobutendion	Eigenschaften	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				IR (cm <sup>-1</sup> )	
				C	H	N	vC=O	vC=C	
2-[4-Chlor-anilino]- (1n)	bläugelbe Nadeln (Methanol)	224° 92	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> (283.7)	Ber. 67.73 Gef. 67.98	3.55 3.61	4.93 4.67	12.50 12.51	1780 1735	Br
2-[4-Brom-anilino]- (1o)	bläugelbe Nadeln (Methanol)	231° 55	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>2</sub> (328.2)	Ber. 58.56 Gef. 58.28	3.07 3.09	4.27 4.20	24.35 24.31	1780 1730	J
2-[4-Jod-anilino]- (1p)	gelbe Nadeln (Methanol)	225° 43	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> JNO <sub>2</sub> (375.2)	Ber. 51.22 Gef. 51.00	2.68 2.78	3.73 3.55	33.83 33.89	1780 1730	
N,N'-Bis-[3,4-dioxo- 2-phenyl-cyclobuten-(1)-yl]- p-phenylendiamin (2)	dunkelgelbe Kristalle (Nitrobenzol)	>360° 98	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (420.4)	Ber. 74.28 Gef. 74.26	3.84 3.88	6.66 6.58		1790 1740	
N,N'-Bis-[3,4-dioxo- 2-phenyl-cyclobuten-(1)-yl]- benzidin (3)	gelbe Nadeln (DMSO/Methanol)	>360° 97	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (496.5)	Ber. 77.40 Gef. 77.22	4.06 4.20	5.64 5.41		1780 1730	

a) Beim Schmp. erfolgt Zersetzung, bei den Verbindungen 1a, 1b, 1d, 1e und 1m jedoch erst bei weiterer Temperaturerhöhung. Die Bis-amide 2 und 3 zersetzen sich ab etwa 340° langsam unter Braunfärbung, ohne bis 360° vollkommen zerstört zu sein.

a) Bei einem Ansatz mit äquivalenten Mengen der Ausgangsstoffe.

Eisessig verdünnt, versetzt. Die Mischung wird einige Stdn. gerührt, wobei sie eine olivgrüne Farbe annimmt. (In einer anderen Variante werden je 10 mMol der Ausgangsstoffe 1 Stde. in 100 ccm Eisessig gekocht. Das Ergebnis ist das gleiche.)

Nach Einengen der Reaktionsmischung sondern sich 0.60 g (21.5%, bez. auf Dimethylanilin) **7** in gelben Kristallen ab. Der Schmp., bei dem Zersetzung eintritt, erweist sich als abhängig von dem zum Umkristallisieren verwendeten Lösungsmittel: 222° (aus Methanol und zweimal aus Eisessig), hellgelbe Kristalle; 230° (zweimal aus Xylol), gelbe Spieße; 232° (aus Aceton), gelbe, glänzende Nadelchen.

Die Mutterlaugen zeigen unter der UV-Lampe eine starke blaugrüne Fluoreszenz. Als Ursache für den unterschiedlichen Reinigungseffekt ist die offenkundige Tendenz von **7** anzusehen, unter Dehydrierung in **6** überzugehen.

$C_{18}H_{17}NO_2$  (279.3) Ber. C 77.40 H 6.13 N 5.01 Gef. C 77.45 H 6.11 N 5.04

IR (KBr): um 3150 (OH), 1740 (C=O) und 820/cm (*p*-disubstituierter Benzolkern).

NMR (deutertes DMF, 80°): arom. H  $\delta$  7.25 ppm (5 H);  $\eta$  7.08 (4 H) ( $J_{A_2B_2} = 9$ Hz); aliph. H  $\delta$  4.48 (1 H);  $\delta$  2.94 (6 H).

**7** ist in unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht löslich; in Xylol, Eisessig, Aceton und Methanol löst es sich in der Hitze, ebenso auch in kaltem DMSO und DMF.

d) *2-Phenyl-1-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclobutendion* (**6**): Bei allmählichem Verdunsten der unter c) erhaltenen Mutterlauge scheiden sich 0.40 g (14.5%) **6** ab. Schmp. 180° (dreimal aus Benzin 100–140°), orangefarbene, verfilzte Nadeln.

$C_{18}H_{15}NO_2$  (277.3) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05 Gef. C 77.76 H 5.27 N 5.00

IR (KBr): 1770, 1750 (C=O), 820/cm (*p*-disubstituierter Benzolkern).

**6** löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, die polarer als Benzol sind, wenig jedoch in Äther, Chloroform und Essigester; in kaltem Petroläther ist **6** unlöslich.

e) *2-Phenyl-1-[azuleny-(1)]-cyclobutendion* (**8**): 2.37 g (10 mMol) *2-Brom-1-phenyl-cyclobutendion* und 1.28 g (10 mMol) *Azulen* werden in 100 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Die anfänglich blaue Farbe verändert sich dabei nach Olivgrün. Es scheidet sich ein schwarzgrünes, metallisch glänzendes Pulver ab. Ausb. 2.5 g (88%). Es wird mit Methanol und Aceton gewaschen, wobei es spurenweise mit grüner Farbe in Lösung geht. Der Rückstand färbt sich ab 270° zunehmend blau, ohne jedoch bis 360° zu schmelzen. **8** löst sich in DMF und DMSO sowie in heißem Nitrobenzol; es konnte jedoch bisher nicht befriedigend gereinigt werden,

$C_{20}H_{12}O_2$  (284.3) Ber. C 84.49 H 4.25 Gef. C 83.65 H 4.50

IR (KBr): 1750, 1700/cm (C=O).

[453/68]