

## Versuche mit Umwandlungsprodukten des 2,2-Dimethyl- und 2,2-Diphenyl-1,3-indandions und verwandter Verbindungen

Alexander Schönberg\* und Mugahed Mamiuk

Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

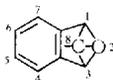
Eingegangen am 22. August 1972

Aus der Dihydroxyverbindung **2** entstehen nach Angaben der Literatur durch Wasserabspaltung – Verlust jeweils von einem mol Wasser – zwei Verbindungen, eine feste (Schmp. 70°) und ein nicht kristallisierendes Öl. Für die feste Verbindung vom Schmp. 70°, beschrieben als **3**, wird jetzt **4** vorgeschlagen. Das Öl lieferte nach Reinigung die Verbindung vom Schmp. 70°. Aus **4** konnte durch Kaliumhydroxid 2-Methyl-1,4-diphenylnaphthalin (**7**) erhalten werden. 2,2-Dimethyl-1,3-indandion liefert mit Phenylmagnesiumbromid **2**, das 2,2-Diphenyl-1,3-indandion jedoch **15**. Versuche, die Synthese von **9** nachzuarbeiten, waren erfolglos.

### Experiments with Compounds Related to or Derived from 2,2-Dimethyl- or 2,2-Diphenyl-1,3-indandione

Dihydroxy compound **2** according to literature loses by the action of dehydrating agents one molecule of water to give a solid (mp 70°) and an oil. Structure **4** now has been suggested for the solid, formerly described as **3**; the oil on purification yielded **4**. **4** when heated with potassium hydroxide furnished 2-methyl-1,4-diphenylnaphthalene. 2,2-Dimethyl- and 2,2-diphenyl-1,3-indandione behave differently towards phenyl-magnesium bromide, yielding **2** and **15**, respectively. The preparation of **9** could not be repeated.

Aus der Literatur sind zwei kristalline Derivate des 1,3-Methanodihydroisobenzofurans bekannt, und zwar ein 8,8-Dimethyl- und ein 8,8-Diphenyl-Derivat.

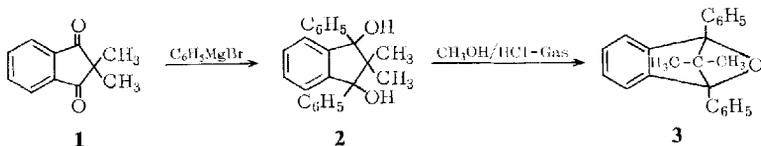


Da es sich um aus sterischen Gründen wenig wahrscheinliche Formulierungen handelt, wurde eine Nachprüfung der Konstitutionen durchgeführt.

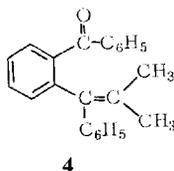
### A. Über die Identität der angeblichen Verbindung **3** mit 2-(2-Methyl-1-phenylpropyl)benzophenon (**4**) und dessen Überführung in 2-Methyl-1,4-diphenylnaphthalin

**2**, aus **1** leicht erhältlich, wurde wiederholt mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt. Geissman<sup>1)</sup> erhielt ein Produkt in farblosen Kristallen vom Schmp. 70°, dem er nur auf die Analyse gestützt, die Formel des 1,3-Methano-8,8-dimethyl-1,3-diphenyl-dihydroisobenzofurans (**3**) zuerteilte.

<sup>1)</sup> T. A. Geissman und V. Tulagin, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3352 (1941).



*Brutcher*<sup>2)</sup> behandelte **2** mit Kaliumhydrogensulfat bei 150–160° (8 h) und erhielt ein nicht kristallisierendes, dickflüssiges, leicht braunes Öl, *Huffman*<sup>3)</sup> beim Nacharbeiten ein schwach gelbes Öl, ebenso bei der Behandlung von **2** mit Methanol und konz. Salzsäure. *Brutcher* sowie *Huffman* geben ihrem Produkt die Formel eines 2-(2-Methyl-1-phenylpropenyl)benzophenons (**4**).



Die Richtigkeit der Formulierung **3** für die farblosen Kristalle, Schmp. 70°, hat schon *Searles*<sup>4)</sup> in Frage gestellt, jedoch ohne experimentelle Unterlagen.

Wir setzten es uns zur Aufgabe, die Konstitution der als **3** beschriebenen Verbindung nachzuprüfen sowie das Verhältnis zwischen dieser Verbindung und dem gelben Öl (s. oben) zu klären.

Auf Grund der schon bekannten Eigenschaften und unserer Untersuchungen (Zerewitinoff-Bestimmung, IR und NMR) sehen wir die Formulierung des Vorproduktes **2** als gesichert an.

#### Konstitutionsaufklärung von **3** (Schmp. 70°) als 2-(2-Methyl-1-phenylpropenyl)benzophenon (**4**)

Die nach *Geissman*<sup>1)</sup> dargestellte Verbindung vom Schmp. 70° (vgl. Darstellung von **4** Vorschrift a), angeblich **3**, zeigt, wie wir fanden, im IR-Spektrum eine starke Carbonylabsorption bei 1675 cm<sup>-1</sup>. Das NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei  $\delta$  1.70 und  $\delta$  1.73 für die Methylprotonen an der Doppelbindung. Vier aromatische Protonen zeigen ein schmales Multipllett zwischen  $\delta$  6.83 und 7.01. Zehn aromatische Protonen zeigen dagegen ein breites Multipllett zwischen  $\delta$  7.07 und 7.55.

Die Verbindung vom Schmp. 70° entfärbt in der Kälte Brom (in Chloroform) — im Einklang mit der aliphatischen Doppelbindung — und wird durch Ozon oder Dichromat zu *o*-Dibenzoylbenzol (**5**) gespalten. Es sah daher so aus, als ob **4** in zwei Formen vorkäme und zwar als gelbes Öl und als farblose Kristalle vom Schmp. 70°. Dies für unwahrscheinlich haltend, prüften wir, ob das nicht kristallisierende gelbe

<sup>2)</sup> F. V. Brutcher jr. und H. J. Cenci, J. org. Chemistry **21**, 1543 (1956).

<sup>3)</sup> K. R. Huffman und E. F. Ullman, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5629 (1967).

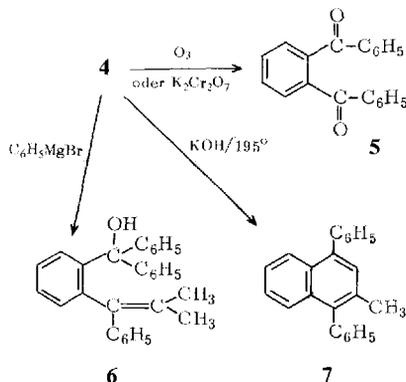
<sup>4)</sup> S. Searles jr. in Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, Bd. 2, S. 1035, Hrsg. A. Weissberger, Interscience Publishers, Inc., New York 1964.

Öl durch weitere oder andere Reinigung die farblose Verbindung (Schmp. 70°) liefern würde. Dies war in der Tat der Fall. Das gelbliche Öl, nach *Brutcher*<sup>2)</sup> dargestellt, wurde nicht der Chromatographie unterworfen (wie bei *Huffman*<sup>3)</sup> beschrieben), sondern aus Benzin (60–70°) umgelöst. Man erhielt farblose Kristalle, die mit dem *Geissmanschen* Produkt identisch waren.

Auf Grund dieser Resultate muß Formel 3 für die Verbindung vom Schmp. 70° durch 4 ersetzt werden.

#### Bildung von 6 durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 4

Durch diese Einwirkung wurde ein farbloses Produkt erhalten, dem wir die Formel 6 geben. 6 enthält ein aktives Wasserstoffatom und zeigt im IR-Spektrum eine scharfe OH-Absorption bei 3480 cm<sup>-1</sup>, aber keine Carbonylabsorption. Das NMR-Spektrum weist zwei Singulets bei  $\delta$  1.56 und 1.77 auf für die Methylprotonen, ein Singulett bei  $\delta$  4.44 für das alkoholische Proton und ein Multiplett zwischen  $\delta$  6.50 und 7.18 für die aromatischen Protonen (6:1:19).



#### Überführung von 4 in 2-Methyl-1,4-diphenyl-naphthalin (7)

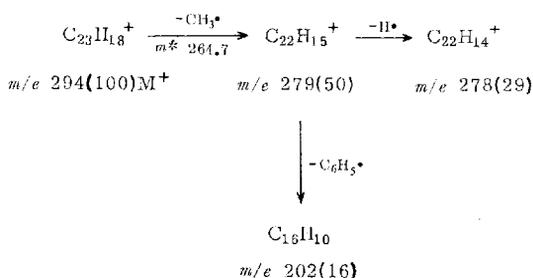
Die Verbindung (Schmp. 70°) lieferte bei der Behandlung mit festem Kaliumhydroxid und Triäthylenglykol bei 195° das schon bekannte 2-Methyl-1,4-diphenyl-naphthalin<sup>5)</sup> (7), das auch entstand, als die Verbindung vom Schmp. 70° der Wolff-Kishner-Reduktion (Hydrazinhydrat, Kaliumhydroxid und Triäthylenglykol) unterworfen wurde.

Das IR-Spektrum von 7 zeigt keine Carbonylabsorption. Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta$  2.24 für drei Methylprotonen und ein Multiplett zwischen  $\delta$  7.12 und 7.54 für die aromatischen Protonen (3:15).

Das Massenspektrum<sup>6)</sup> von 7 zeichnet sich durch auffällige Armut an Peaks aus, es enthält den entsprechenden Molekül-Peak (Ber. 294.1409; Gef. 294.1414) und zeigt folgende Übergänge:

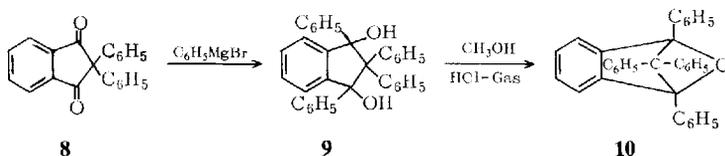
<sup>5)</sup> A. Étienne und A. Spire, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **230**, 2030 (1950). Siehe auch A. Étienne, A. Spire und E. Toromanoff, Bull. Soc. chim. France **1952**, 750.

<sup>6)</sup> Ausgeführt von Physico-Chemical Measurements Unit in Harwell, Didcot, Berks, England, bei 220°/70 eV.



## B. Über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 2,2-Diphenyl-1,3-indandion

*Moubasher*<sup>7)</sup> hat 2,2-Diphenyl-1,3-indandion (**8**) mit Phenylmagnesiumbromid behandelt und nach der Hydrolyse **9** erhalten. Diese Verbindung soll mit trockener Salzsäure/Methanol die Verbindung **10** liefern.



*Moubashers* Synthese von **10**, aus **8** über **9**, ist analog der Synthese des angeblichen **3** aus **2**. Da im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, daß die Formel für **3** durch **4** zu ersetzen ist, erschien es notwendig, die Arbeit von *Moubasher* zu überprüfen.

Wir haben die Ausgangsverbindung **8**<sup>8)</sup> untersucht; über ihre Konstitution besteht kein Zweifel. Sie ergibt sich nicht nur aus einer zweiten Synthese<sup>9)</sup> von **8**, sondern auch aus dem von uns erhaltenen NMR-Spektrum. Unsere Bemühungen, die Verbindungen **9** und **10** auf dem von *Moubasher* beschriebenen Weg zu erhalten, schlugen fehl.

Es ist bemerkenswert, daß – nach *Moubasher* – Verbindung **9** ohne Katalysator durch Diazomethan methyliert wird, was nach der heutigen Kenntnis kaum anzunehmen ist. Die Grignard-Reaktion von **8** mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid wurde unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt (Dunkelheit, verschiedene Mischungsverhältnisse von Benzol und Äther sowie unterschiedliche Reaktionsdauer). Bei allen Versuchen erhielten wir jedoch ein farbloses, kristallisierendes Isomeres von **10**, dessen Konstitution sich als **15** erwies. Bei der konstitutionellen Ähnlichkeit von **1** und **8** war nicht vorauszusehen, daß die Einwirkung von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid unter analogen Versuchsbedingungen zu so verschiedenartigen Produkten führte wie **2** und **15**.

### Konstitutionsaufklärung von **15**

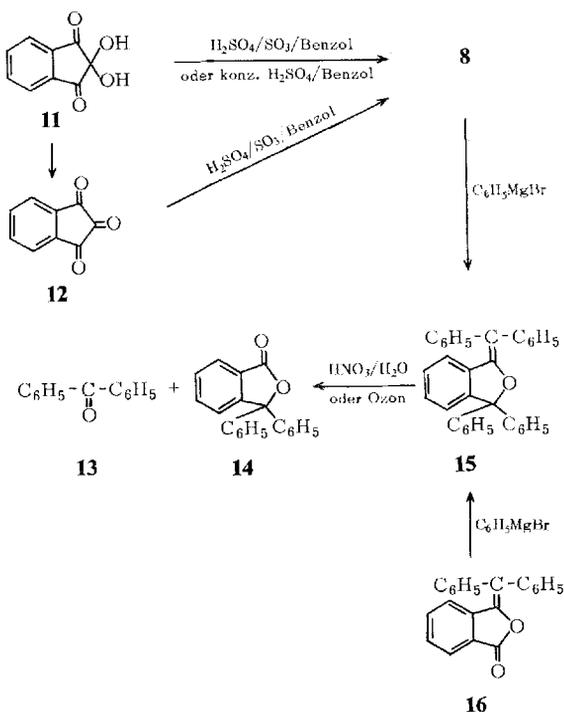
Die Konstitution stützt sich auf die Oxidation von **15** mit Salpetersäure oder Ozon, die **13** und **14** lieferte, sowie auf die Tatsache, daß durch die Behandlung von **16** mit

<sup>7)</sup> R. *Moubasher*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3245 (1951).

<sup>8)</sup> Verbindung **8** ist auch direkt darstellbar aus **11** mit konz. Schwefelsäure in Benzol bzw. mit 20proz. rauchender Schwefelsäure in Benzol.

<sup>9)</sup> F. M. *Beringer*, S. A. *Galton* und S. I. *Huang*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2819 (1962).

Phenylmagnesiumbromid **15** entsteht. Diese Reaktion ist ein Ersatz eines Lacton-Carbonylsauerstoffes durch zwei Phenylgruppen, was wiederholt beobachtet wurde<sup>10)</sup>. **15** reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid. Weiterhin wurde die Konstitution von **15** durch IR- und NMR-Spektren belegt. Das IR-Spektrum zeigt weder eine Carbonyl- noch OH-Absorption, dagegen aber Signale im Äther-Absorptionsgebiet bei 1065 und 1105  $\text{cm}^{-1}$ . Das NMR-Spektrum zeigt ein leicht angespaltenes Dublett bei  $\delta$  6.06 (8 + 1 Hz) für das am C-4-Atom haftende Proton, das durch den Phenylring an der Methylengruppe abgeschirmt ist. Ein entsprechendes Signal ist bei **16** als Multiplett zwischen  $\delta$  6.10 und 6.31 zu sehen, ein solches Signal fehlt jedoch bei **14**. Die restlichen Protonen von **15** erscheinen als Multiplett zwischen  $\delta$  6.78 und 7.78 (1:23).



Herrn Dr. E. Singer danken wir für die anregende Diskussion.

## Experimenteller Teil

Die Schmp., im Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt, sind unkorrigiert.

Die NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform — Verbindung **7** in  $\text{CCl}_4$  — mit einem Gerät Varian A 60 bei Raumtemp. gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen. Die IR-Spektren wurden in Kaliumbromid mit einem IR 9 der Firma Beckman gemessen. Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen ausgeführt.

<sup>10)</sup> Vgl. M. S. Kharasch und O. Reinmuth in Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 575, Prentice-Hall, Inc., New York 1954. Siehe auch die Bildung von 2,2-Diphenylchromen aus Cumarin, A. Löwenbein, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1517 (1924).

*1,3-Dihydroxy-2,2-dimethyl-1,3-diphenylindan* (2): 6.0 g (35 mmol) **1**<sup>11)</sup> wurden mit 40.0 g (2.5 · 3 M) Phenylmagnesiumbromid-Lösung<sup>12)</sup> in Reaktion gebracht und aufgearbeitet<sup>1)</sup>. Farblose Kristalle vom Schmp. 141–142° (Analyse). Ausb. 8.8 g (76%); (Lit.<sup>1)</sup>: Schmp. 141–142°. — NMR: s δ 0.78, s 2.12, m 7.10–7.40 (6:2:14). — IR: νOH 3590 und 3490 cm<sup>-1</sup>.

Akt. H: Ber. 0.61%, gef. 0.62%.

*2-(2-Methyl-1-phenylpropenyl)benzophenon* (4)

a) Eine Lösung aus 2.0 g (6.3 mmol) **2** in 250 ml absol. Methanol wurde bei Raumtemp. mit trockenem Chlorwasserstoff 90 min behandelt. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Methanol nachgewaschen und in 250 ml absol. Methanol suspendiert. Die Suspension wurde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß so lange gekocht, bis sowohl Dampf wie Flüssigkeit frei von Salzsäure waren (pH-Papier). Nachdem man das Lösungsmittel i. Vak. verjagt hatte, wurde der Rückstand aus Äther/Benzin (40–60°; 1:1), dann aus Methanol und zuletzt aus Benzin (60–70°) umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (38%). Farblose Kristalle; Schmp. 69.5–70° (Schmp. für angebliches **3** 70°<sup>11)</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O (312.4) Ber. C 88.42 H 6.45 O 5.12

Gef. C 88.40 H 6.54 O 5.03 Mol.-Masse (Campher) 318

b) 8.03 g (46 mmol) **1** in 250 ml Äther wurden mit überschüssiger (50.0 g) Phenylmagnesiumbromid-Lösung<sup>12)</sup> versetzt und anschließend 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde mit verd. Salzsäure zersetzt, mit Äther extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand — HCl-haltig — erwärmte man im Trockenschrank innerhalb von 90 min von 20° auf 190° (innerere Temperatur des Ofens). Das erkaltete Öl wurde über Aluminiumoxid-S-neutral<sup>13)</sup> mit Benzin (40–60°) chromatographiert. Das aus dem Eluat durch Verjagen des Lösungsmittels erhaltene gelbliche Öl wurde aus Benzin (60–70°) umgelöst. Ausb. 9.5 g (63%, bezogen auf **1**), farblose Nadeln, Schmp. 70°, mit dem nach a) dargestellten Produkt identisch.

c) Das nach *Brutcher*<sup>2)</sup> erhaltene gelbe Öl wurde nicht (wie bei *Huffman*<sup>3)</sup> beschrieben) der Chromatographie unterworfen, sondern direkt aus Benzin (60–70°) umgelöst. Man erhielt in 90% Ausb. (bezogen auf das eingesetzte Öl) farblose Kristalle vom Schmp. 70°, die mit dem unter a) beschriebenen Produkt identisch waren. Mischprobe, Analyse und IR-Spektrum.

*2-(2-Methyl-1-phenylpropenyl)triphenylcarbinol* (6): Zu einer Mischung aus 1.0 g (2.5 bis 3 M) Phenylmagnesiumbromid-Lösung<sup>12)</sup> und 50 ml absol. Äther gibt man bei Raumtemp. und Feuchtigkeitsausschluß in kleinen Portionen 0.56 g (1.8 mmol) **4**. Nachdem man unter Rückfluß 2 h gekocht hatte, wurde die Lösung mit verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Auszug abfiltriert, i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Isopropylalkohol und dann aus Benzin (90–100°) umkristallisiert, Ausb. 0.55 g (79%), farblose Kristalle, Schmp. 187–188°.

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O (390.5) Ber. C 89.19 H 6.71 akt. H 0.25 Gef. C 89.16 H 6.64 akt. H 0.26

*2-Methyl-1,4-diphenyl-naphthalin* (7): Eine Mischung aus 1.14 g (3.6 mmol) **4**, 0.82 g feingepulvertem Kaliumhydroxid und 15 ml Triäthylenglykol wurde unter Rückfluß gekocht, dann der Rückflußkühler durch einen Destillieraufsatz ersetzt und die Badtemp. auf 210° (1 h) gebracht. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Destillierkolbens in Eiswasser gegeben, die Suspension mit Äther extrahiert und die Ätherphase mit Magnesiumsulfat ge-

<sup>11)</sup> Dargestellt nach *Geissman*<sup>1)</sup>.

<sup>12)</sup> Produkt der Firma E. Merck AG, Darmstadt.

<sup>13)</sup> Produkt der Firma Riedel-de Haën AG, Hannover.

trocknet. Nach dem Abfiltrieren und Verjagen des Lösungsmittels lieferte der Rückstand aus Methanol 1.0 g (93%) farblose Kristalle, Schmp. 129° (Lit.<sup>5)</sup>: 129°).

$C_{23}H_{18}$  (294.4) Ber. C 93.84 H 6.16

Gef. C 94.15 H 6.02 Mol.-Masse (Campher) 302

*2,2-Diphenyl-1,3-indandion (8)*

a) 18.0 g (101.1 mmol) Ninhydrin (**11**) in 200 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurden mit 200 ml Molekularsieb<sup>14</sup>) versetzt und fest verschlossen 24 h bei Raumtemp. belassen. Der Kolbeninhalt wurde im Soxhlet mit absol. Methylenechlorid 6 h extrahiert. Nach dessen Abziehen i. Vak. wurde der rote Auszugsrückstand **12** (15.0 g; 93.7 mmol) mit 74 ml absol. Benzol übergossen und unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0° mit 30 ml 20proz. rauchender Schwefelsäure tropfenweise versetzt (60 min). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die dunkle Lösung in Eiswasser gegossen und die Mischung sodann gekocht, um Benzolreste zu verjagen. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des Niederschlages wurde er mit Wasser gut gewaschen und dann der Filter zweimal mit je 500 ml Äthanol ausgekocht. Das Filtrat lieferte, auf ca. 300 ml i. Vak. eingeengt, einen Niederschlag vom Schmp. 120 bis 121°; nach dem Sublimieren bei 150–160°/10<sup>-2</sup> Torr kamen aus Benzin (90–100°) 10.2 g (36.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 124–125° (Analyse) (Lit.<sup>7)</sup>: Schmp. 118°; Lit.<sup>9)</sup>: 125°; Lit.<sup>15)</sup>: 125–126°. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): m  $\delta$  7.25–7.36; m 7.74–8.16 (10:4).

b) 3.0 g (16.8 mmol) **11** wurden mit 13.0 ml absol. Benzol übergossen, dann wie unter a) mit 7.0 ml 20 proz. rauchender Schwefelsäure behandelt und aufgearbeitet. Ausb. 4.48 g (88%), identisch mit der nach a) dargestellten Verbindung.

c) 3.0 g (16.8 mmol) **11** und 13.0 ml absol. Benzol wurden wie unter a) mit 10.0 ml konz. Schwefelsäure behandelt und aufgearbeitet. Ausb. 4.09 g (81.4%), identisch mit der nach a) und b) dargestellten Verbindung.

*1,1-Diphenyl-3-diphenylmethylendiohydroisobenzofuran (15)*: Zu 25 ml einer ätherischen (2.5–3 M) Phcnylmagnesiumbromid-Lösung<sup>12)</sup> gab man 100 ml absol. Äther und 100 ml absol. Benzol, dann unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. 5.0 g (16.8 mmol) **8** in kleinen Portionen (30 min), anschließend kochte man 2 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten und Zersetzen mit Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wäßrige Phase mit Äther extrahiert, der Auszug mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde über Aluminiumoxid-S-neutral-aktiv<sup>13)</sup> chromatographiert und zuerst mit Benzin (40–60°), dann mit Benzin (40–60°)/Methylenechlorid (4:1) eluiert. Aus Äthanol oder aus Benzin (90–100°) kamen 4.8 g (66.0%) farblose Kristalle vom Schmp. 149–150°.

$C_{33}H_{24}O$  (436.5) Ber. C 90.79 H 5.54 O 3.67 Gef. C 90.87 H 5.84 O 3.60

*Einwirken von Salpetersäure auf 15*: 0.55 g (1.3 mmol) **15** wurden mit einer Lösung aus 1 ml Salpetersäure (*d* 1.52) und 4 ml Wasser übergossen und unter Rückfluß 1 h gekocht. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des Niederschlages wurde dieser mit Wasser gut nachgewaschen und lufttrocken aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.28 g (76%) 3,3-Diphenylphthalid (**14**), Schmp. 115–116° (Lit.<sup>16)</sup>: Schmp. 115°). Analyse, IR und NMR.

Aus der methanolischen Mutterlauge wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzophenons erhalten. Schmp. 236–238°, gelb-orange Kristalle aus Äthanol (Analyse) (Lit.: Schmp. 238°), keine Depression mit authent. Verbindung.

<sup>14)</sup> Molekularsieb 3 Å, E. Merck, Darmstadt; Vgl. A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **103**, 3871 (1970).

<sup>15)</sup> J. Rigaudy und P. Derible, Bull. Soc. chim. France **1965**, 3047.

<sup>16)</sup> C. Graebe und M. Leonhardt, Liebigs Ann. Chem. **290**, 234 (1896).

*Einwirken von Ozon auf 15:* Durch eine Lösung aus 0.5 g (1.1 mmol) **15** in 100 ml absol. Methylenchlorid wurde bei einer Badtemp. von  $-30$  bis  $-40^{\circ}$  ein Ozonstrom geleitet, nach beendeter  $O_3$ -Aufnahme die Lösung mit Wasser zersetzt. Diese Mischung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Äthanol aufgelöst und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt, orange-gelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp.  $235-237^{\circ}$ , welche sich als 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzophenons erwiesen. Keine Depression mit authent. Material.

Der Inhalt des Destillierkolbens wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen kristallisierte man den Rückstand aus Methanol um, farblose Kristalle vom Schmp.  $115-116^{\circ}$ , welche sich als **14** erwiesen. Keine Depression mit dem bei der Salpetersäure-Oxidation erhaltenen Material, identische IR-Spektren.

*Einwirken von Phenylmagnesiumbromid auf 16:* Zu 50 ml einer ätherischen (2.5–3 M) Phenylmagnesiumbromid-Lösung<sup>12)</sup> gab man je 50 ml absol. Benzol und Äther, dann wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 7.0 g (23 mmol) **16**<sup>17)</sup> in kleinen Portionen zugegeben (30 min) und anschließend unter Rückfluß 2 h gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Salzsäure zersetzt, mit Äther extrahiert, die Äther-Phase gut mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand über Aluminiumoxid-S-neutral<sup>13)</sup> chromatographiert (mit einer Mischung aus Benzin ( $40-60^{\circ}$ ) und Benzol eluiert). Ausb. 5.3 g (53%), keine Depression mit dem aus **8** und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Produkt **15**, identische IR- und NMR-Spektren.

<sup>17)</sup> Dargestellt nach T. W. Koenig und J. C. Martin, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1520 (1964).