

Reaktionen mit Cyclobutendionen, XXXVII¹⁾

Umsetzungen des (2,5-Dimethoxyphenyl)phenyl- und des Diphenylcyclobutendions mit Diazoalkanen. Ein Beitrag zur Isomerie der möglichen 1-Pyrazoline

Walter Ried*, Harald Knorr, Walter Kuhn und Ursula Weißert²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., Laboratorium Niederrad,
D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 9. Oktober 1974

(2,5-Dimethoxyphenyl)phenylcyclobutendion (7) reagiert mit Diazomethan in Benzol ausschließlich zu 3a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-methoxy-6-oxo-6a-phenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (8a). Dieses kann in Eisessig zum 2-Pyrazolin 9a umgelagert werden. Diphenylcyclobutendion (1) reagiert mit Diazoäthan zu zwei diastereomeren 1-Pyrazolinen 10 und 11. Beide ergeben in Eisessig das gleiche 2-Pyrazolin 12 sowie mit Acetylchlorid das *N*-Acetyl-Derivat 13. In Xylol wird 10 in das 4-Äthoxy-3,6-dimethyl-1,5-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (14) und in Tetralin in die isomeren Phenole 16 und 18 übergeführt.

Reactions with Cyclobutenediones, XXXVII¹⁾

Reactions of (2,5-Dimethoxyphenyl)phenyl- and Diphenylcyclobutenedione with Diazoalkanes.
A Contribution to the Study of Isomerism of Possible 1-Pyrazolines

(2,5-Dimethoxyphenyl)phenylcyclobutenedione (7) reacts with diazomethane to give only 3a-(2,5-dimethoxyphenyl)-4-methoxy-6-oxo-6a-phenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazole (8a). In glacial acetic acid 8a isomerizes to the 2-pyrazoline 9a. Diphenylcyclobutenedione (1) reacts with diazoethane to yield the diastereomeric 1-pyrazolines 10 and 11. These two compounds isomerize in glacial acetic acid to form the same 2-pyrazoline 12 and react with acetyl chloride to give the same *N*-acetyl derivative 13. In xylene 10 reacts to form the 4-ethoxy-3,6-dimethyl-1,5-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one (14), while in boiling tetrahydronaphthalene 10 gives two isomeric phenols 16 and 18.

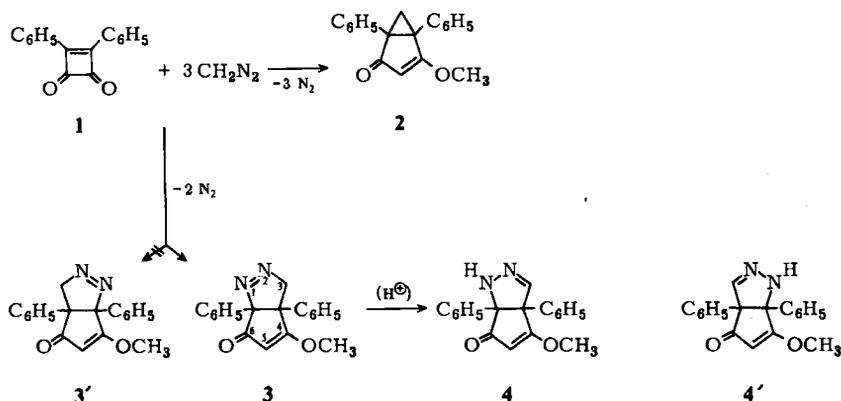
Die Umsetzung von Diphenylcyclobutendion (1) mit Diazomethan führt zu 4-Methoxy-6-oxo-3a,6a-diphenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (3) und 2-Methoxy-1,5-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (2)³⁾. 3 läßt sich in protischen Solventien zu 4-Methoxy-6-oxo-3a,6a-diphenyl-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (4) isomerisieren. Die ausschließliche Bildung des Pyrazolins 3 steht im Einklang mit Beobachtungen bei der Umsetzung von substituierten Cyclopentadienonen mit Diazomethan⁴⁾.

¹⁾ XXXVI. Mitteil.: W. Ried und H. Medem, Chem. Ber. 108, 554 (1975).

²⁾ Teil der Diplomarbeit U. Weißert, Univ. Frankfurt/M. 1973.

³⁾ W. Ried, W. Kuhn und A. H. Schmidt, Angew. Chem. 83, 764 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 736 (1971).

⁴⁾ B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).

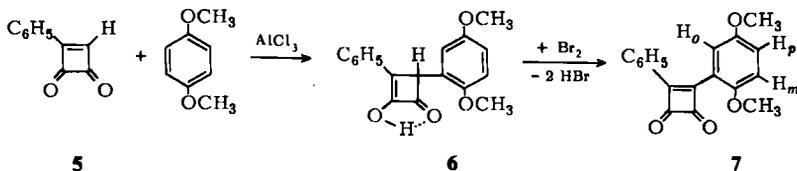


Wir berichten hier unter anderem über eine Unterscheidungsmöglichkeit des gebildeten Pyrazolins 3 von seinem Isomeren 3' durch Verwendung eines im Phenylkern *o*-substituierten Pyrazolins unter Zuhilfenahme der NMR-Spektroskopie.

1. Darstellung und Umsetzung von (2,5-Dimethoxyphenyl)-phenylcyclobutendion (7)

Arylphenylcyclobutendione können leicht aus ihren Dihydroprodukten durch Oxidation mit Brom gewonnen werden⁵⁾. Die Darstellung ausschließlich *o*-substituierter Vertreter entzieht sich jedoch diesem Verfahren, weil die als Edukte dienenden 2-Hydroxy-3-phenyl-4-aryl-2-cyclobuten-1-one nur mit *p*-substituierten Phenylkernen erhältlich sind⁶⁾. Werden jedoch symmetrisch substituierte Aromaten mit Phenylcyclobutendion (5) umgesetzt, so gelingt die Einführung des *o*-ständigen Restes.

5 und Hydrochinon-dimethyläther ergeben unter den Bedingungen der *Friedel-Crafts*-Reaktion das Hydroxycyclobutenon 6, welches glatt zum Cyclobutendion 7 dehydriert werden kann.



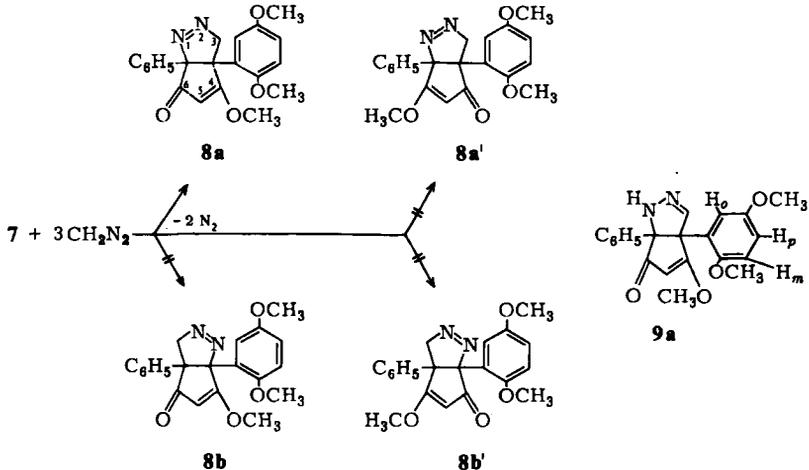
Das IR-Spektrum von 6 zeigt einen breiten Chelatpfeil bei $3350\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, der für diese Verbindungsklasse charakteristisch ist⁶⁾. Die Carbonylgruppe tritt bei 1750 cm^{-1} auf. Die Cyclobutendionstruktur von 7 wird durch die beiden Carbonylbanden bei 1780 und 1760 cm^{-1} bestätigt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , HMDSO intern. Standard) treten bei $\delta = 3.72$ und 3.50 ppm zwei Singulets auf, hervorgerufen von den Methylresten. Der Frequenzbereich der aromatischen Protonensignale reicht von $\delta = 7.82\text{--}6.75$ ppm und gibt ein Aufspaltungsmuster

⁵⁾ W. Ried und D. P. Schäfer, Chem. Ber. 103, 2225 (1970).

⁶⁾ W. Ried und D. P. Schäfer, Chem. Ber. 102, 4193 (1969).

im Verhältnis 2:4:1:1 wieder. Während die C_6H_5 -Protonen im Verhältnis 2:3 auftreten, weist der substituierte Aromat ein ABX-System auf, welches bei $\delta = 7.35$ (H_o), 7.10 (H_p) und 6.80 ppm (H_m) absorbiert mit $J_{o,p} = 3$, $J_{p,m} = 10$ Hz. Die Kopplungskonstante $J_{o,m}$ ist nicht aufzulösen⁷⁾.

Die Reaktion von **7** mit Diazomethan führt nach dünnenschichtchromatographischen Untersuchungen nur zu einem der vier denkbaren Pyrazoline **8**:



Die Auswertung des 1H -NMR-Spektrums ($CDCl_3$, $HMSO$ i. St.) des dargestellten Pyrazolins deutet ebenfalls auf eine einheitliche Substanz und läßt im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung **3**³⁾ vermuten, daß **8a** vorliegt:

	CH ₂ (ppm)			Fünfring-OCH ₃ (ppm)
3	5.48	5.27	$J = 20$ Hz	4.08
8a	5.20	4.80	$J = 19$ Hz	3.10

Die deutlichen Verschiebungen dieser Signale nach höherem Feld sind nur mit der Struktur **8a** vereinbar, da im Falle dieses Isomeren der substituierte Phenylkern beide diskutierten Gruppen gleichzeitig beeinflusst. **8a'** und **8b** lassen Verschiebungen in der gleichen Größenordnung bei nur jeweils einer Gruppierung vermuten. **8b'** dürfte hingegen kaum merkliche Veränderungen erfahren, da die fraglichen Strukturelemente mit denen des unsubstituierten Pyrazolins **3** verglichen werden können.

Die ausschließliche Bildung von **8a** aus **7** wird außerdem durch die einseitige Polarisierung der Vierringdoppelbindung als Folge des Elektronendrucks des methoxylierten Kerns verständlich.

Wie Verbindung **3** läßt sich **8a** erwartungsgemäß zum 2-Pyrazolin **9a** umlagern.

Im IR-Spektrum von **9a** tritt die NH-Bande bei 3300 und die Carbonylabsorption bei 1690 cm^{-1} auf. Wie schon im Falle des 1-Pyrazolins weist auch das 1H -NMR-Spektrum von **9a** ($[D_6]DMSO$, $HMSO$ i. St.) einen merklichen Einfluß des methoxylierten Aromaten auf seine Umgebung auf. Die Lage der vinyliischen Methoxyprotonen bei $\delta = 3.35$ ppm zeigt eine deutliche Verschiebung

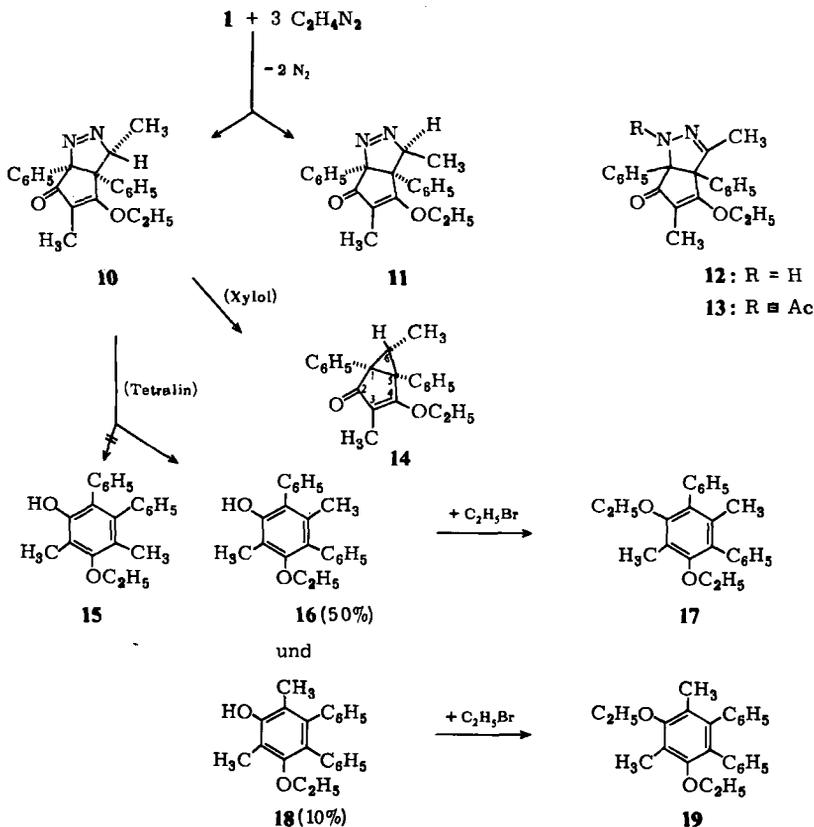
⁷⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 39, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

nach höherem Feld ($\delta = 3.84$ ppm in Verbindung 4). Die aromatischen Methylätherprotonen treten bei $\delta = 3.55$ und 3.74, die vinylicischen Protonen bei 5.55 und 6.35 ppm in Erscheinung. Wichtig ist das Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen: bei $\delta = 7.05$ ppm liegt ein Dublett ($J_{o,p} = 3$ Hz), das dem Proton H_a zugerechnet werden muß; neben einem Multiplett bei 6.85 (5H) werden die anderen Signale des ABX-Systems bei 6.25 ($J_{p,m} = 9$ Hz) (H_m) und 6.40 (H_p) ($J_{m,p} = 9, J_{p,o} = 3$ Hz) sichtbar. Das NH-Proton bei 7.55 ist mit D_2O austauschbar. Das vorgeschobene Dublett des Protons H_b bei tieferem Feld wird durch den Anisotropieeffekt der benachbarten C=N-Doppelbindung hervorgerufen⁸⁾. Der Effekt bietet eine weitere Stütze für die Annahme, daß die C=N-Bindung des 2-Pyrazolins und der substituierte Phenylkern auf der gleichen Seite zu finden sind.

Der stereospezifische Angriff des Diazomethans an der Verbindung 7 unter Bildung von 8a wird somit durch das 1H -NMR-Spektrum des Folgeproduktes 9a gesichert.

2. Umsetzung des Diphenylcyclobutendions mit Diazoäthan

1 und Diazoäthan reagieren in Benzol zu zwei diastereomeren Pyrazolinen 10 und 11, die, säulenchromatographisch getrennt, in nahezu gleichen Ausbeuten vorliegen. Während 10 kristallin erhalten wird, kann das *endo*-Isomere 11 nur als farbloses Öl isoliert



⁸⁾ D. W. Mathieson, Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Chapter I, by N. Sheppard, Academic Press Inc., New York 1967.

werden. Sowohl **10** als auch **11** können in Eisessig zum gleichen 2-Pyrazolin **12** umgelagert werden. Mit Acetylchlorid ergeben alle drei Pyrazoline das gleiche *N*-Acetyl-Derivat **13**. Mehrstündiges Erhitzen in Xylol überführt **10** unter Eliminierung von N_2 in das Bicyclo-[3.1.0]hexenon **14**. Siedendes Tetralin hingegen leitet direkt zu zwei isomeren Phenolen **16** und **18** hin, wobei das Dreiringaddukt offenbar als nichtabfangbare Zwischenstufe durchlaufen wird. Die Substituentenreihenfolge im *m*-Terphenyl **16** und *o*-Terphenyl **18** kann durch Verätherung der OH-Reste mit Äthylbromid ermittelt werden. Während der Diäther **17** als symmetrische Verbindung erwartungsgemäß für beide Äthoxygruppen im 1H -NMR-Spektrum nur ein Quartett und ein Triplett liefert, treten für **19** jeweils zwei Signalgruppen auf. Das ebenfalls denkbare Phenol **15** konnte in ausreichenden Mengen aus **10** nicht dargestellt werden.

15, **16** und **18** können leicht im 1H -NMR-Spektrum anhand der Lage der OC_2H_5 -Protonen-Signale unterschieden werden. Die Phenoläther **17** und **19** sowie das 2,6-Dimethylphenetol als Modellschubstanz werden zur Interpretation herangezogen.

Tab. 1. Signale der Äthoxyprotonen im 1H -NMR-Spektrum (δ in ppm, in $CDCl_3$, HMDSO i. St.)

Nr.	Quartett ($J = 7$ Hz)	Triplett ($J = 7$ Hz)
16	3.32 (2 H)	0.85 (3 H)
17	3.40 (4 H)	0.90 (6 H)
18	3.43 (2 H)	0.90 (3 H)
19	3.35 (2 H), 3.80 (2 H)	0.85 (3 H), 1.37 (3 H)
2,6-Dimethylphenetol	3.72 (2 H)	1.30 (3 H)

Deutlich sind der Tab. 1 zwei Äthoxyreste verschiedener chemischer Umgebung zu entnehmen. Im Falle von **16**, **17** und **18** ist dieser Rest von einer Methyl- und einer Phenylgruppe flankiert. **19** weist hingegen zusätzlich eine Äthoxygruppe in Nachbarschaft zu zwei Methylgruppen auf, was mit der Modellschubstanz in Einklang steht. Die vorwiegende Bildung des symmetrischen Phenols **16** aus dem Pyrazolin **10** dürfte aus der Zwischenstufe **14** erklärbar sein. Offenbar ist die Spaltung der C-C-Brückenbindung bevorzugt, da **14** selbst praktisch nur das symmetrische Phenol liefert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines Gitterspektrographen sowie den *Farbwerken Hoechst AG* für die Bereitstellung eines Autoklaven und für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin Elmer 337 (KBr-Preßling). — 1H -NMR-Spektren: Varian A 60 und H 100. — Säulenchromatographie: Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm.

4-(2,5-Dimethoxyphenyl)-2-hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-on (**6**): 2.8 g (0.02 mol) Hydrochinon-dimethyläther und 3.0 g $AlCl_3$ werden in 100 ml trockenem Chloroform leicht erwärmt. Zu der Suspension läßt man 3.2 g (0.02 mol) Phenylcyclobutendion (**5**) in 500 ml trockenem, warmen Chloroform fließen, hält 30 min am Sieden, kühlt ab und gießt auf eine Mischung von 500 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßr. Phase ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit Wasser gewaschen,

getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen. Auf Zusatz von Chloroform fällt **6** aus. Ausb. 4 g (ca. 64%), Schmp. 179°C.

$C_{18}H_{16}O_4$ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.45 Gef. C 73.32 H 5.53

(2,5-Dimethoxyphenyl)phenylcyclobutendion (**7**): 600 mg (2 mmol) **6** werden in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und erwärmt. Dazu gibt man 640 mg (4 mmol) Brom und kocht 30 min unter Rückfluß. Die Lösung wird filtriert und einrotiert. Aus Methylenchlorid/n-Hexan gelbe Nadeln, Ausb. 536 mg (90%), Schmp. 198°C.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79 Gef. C 73.45 H 5.04

3a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-methoxy-6-oxo-6a-phenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (**8a**): 2.4 g (8.2 mmol) **7** werden in etwa 50 ml absol. Benzol suspendiert und mit 100 ml einer äther. 0.1 M Diazomethanlösung versetzt. Nach einiger Zeit hat sich alles gelöst. Nach 12 h Rühren wird eingedampft und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Essigester (5:1) getrennt. Die 2. Fraktion erbringt die Verbindung **8a**, die aus Methanol kristallisiert. Ausb. 1.35 g (45%), Schmp. 129°C.

$C_{21}H_{20}N_2O_4$ (364.4) Ber. C 69.23 H 5.49 N 7.69 Gef. C 69.84 H 5.63 N 7.55

Die 1. Fraktion enthält Ausgangsmaterial (30%).

3a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-methoxy-6-oxo-6a-phenyl-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (**9a**): 500 mg (ca. 1.4 mmol) **8a** in 20 ml Methanol und 10 ml Eisessig werden 3 h gekocht. Nach Abkühlen wird das gesamte Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in CCl_4 aufgenommen. Es resultieren farblose Rhomben. Ausb. 270 mg (54%), Schmp. 153°C.

$C_{21}H_{20}N_2O_4$ (364.4) Ber. C 69.23 H 5.49 N 7.69 Gef. C 69.21 H 5.37 N 7.39

4-Äthoxy-3-exo,5-dimethyl-6-oxo-3a,6a-diphenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (**10**) und 4-Äthoxy-3-endo,5-dimethyl-6-oxo-3a,6a-diphenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (**11**): 1.3 g (ca. 5 mmol) Diphenylcyclobutendion (**1**) in 50 ml absol. Benzol werden unter Rühren mit 100 ml einer 0.1 M äther. Diazoäthanlösung versetzt. Man läßt 12 h rühren und entfernt danach das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Benzol/Essigester (10:1) an Kieselgel chromatographiert. Die 1. Fraktion erbringt 500 mg (36%) **10**. Aus Methanol Schmp. 120°C.

$C_{22}H_{22}N_2O_2$ (346.5) Ber. C 76.32 H 6.36 N 8.09 Gef. C 76.10 H 6.41 N 8.10

Eindampfen der 2. Fraktion liefert **11** als farbloses Öl, welches i. Vak. bei 60°C getrocknet wird. Ausb. 610 mg (44%). Die Struktur wurde durch NMR-Spektroskopie sowie durch chemische Umsetzungen erkannt.

1-Acetyl-4-äthoxy-3,5-dimethyl-6-oxo-3a,6a-diphenyl-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (**13**): 1 g (ca. 3 mmol) des Öls **11** werden mit Acetylchlorid $\frac{1}{2}$ h gekocht, bis Dunkelrotfärbung auftritt. Hierauf gibt man das Reaktionsgemisch auf Eis und äthert aus. Nach Vertreiben des Äthers wird in Benzol/Essigester (3:1) säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die letzte farblose Fraktion erbringt **13**, welches aus Tetrachlorkohlenstoff auskristallisiert. Ausb. 340 mg (27%), Schmp. 195°C.

$C_{24}H_{24}N_2O_3$ (388.5) Ber. C 74.20 H 6.23 N 7.21 Gef. C 74.60 H 6.70 N 6.85

4-Äthoxy-3,5-dimethyl-6-oxo-3a,6a-diphenyl-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (**12**): 1.2 g (3.5 mmol) **10** werden in 20 ml Methanol und 10 ml Eisessig 2 h gekocht, bis die Umsetzung weitgehend beendet ist. Nach Eindampfen kann der Rückstand in Benzol/Essigester (5:1) an Kieselgel säulenchromatographisch aufgetrennt werden. Die zweite Fraktion erbringt **12**, aus Äthanol 800 mg (67%), Schmp. 145°C.

$C_{22}H_{22}N_2O_2$ (346.5) Ber. C 76.32 H 6.36 N 8.09 Gef. C 76.72 H 6.63 N 7.91

Sowohl aus **10** als auch aus **12** kann mit Acetylchlorid **13** erhalten werden (Vorschrift wie für **13**).

Tab. 2. Einige Eigenschaften der Verbindungen 10–14 und 16–19

	IR (cm ⁻¹) (KBr)	NMR (δ, ppm) (CDCl ₃ , HMDSO i. St.)
10	2990 (CH), 2930 (CH), 1690 (C=O), 1620 (C=C), 1550 (N=N)	1.04 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.44 (3 H, d), <i>J</i> = 7.5 Hz; 1.71 (3 H, s); 4.28 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 4.65 (1 H, q), <i>J</i> = 7.5 Hz; 7.0–6.5 (10 H, m)
11		1.10 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.39 (3 H, d), <i>J</i> = 7.5 Hz; 1.75 (3 H, s); 4.35 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 5.18 (1 H, q), <i>J</i> = 7.5 Hz; 7.2–6.5 (10 H, m)
12	3330 (NH), 1700 (CO), 1620 (CC)	1.17 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.80 (3 H, s); 2.00 (3 H, s), 4.28 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 7.25 (1 H, mit D ₂ O austauschbar); 7.1–6.5 (10 H, m)
13	2970, 2930 (CH), 1680 breit (CO), 1620 (CC)	1.25 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.95 (3 H, s); 2.05 (3 H, s); 2.35 (Acetyl-CH ₃); 4.45 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 6.9–6.3 (10 H, m)
14	3000–2880 (CH), 1690 (CO), 1625 (CC)	1.15 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.30 (3 H, d), <i>J</i> = 6 Hz; 1.75 (3 H, s); 2.35 (1 H, q), <i>J</i> = 6 Hz; 4.12 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 7.5–7.1 (10 H, m)
16	3530 (OH), 2930–2880 (CH)	0.85 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.90 (3 H, s); 2.20 (3 H, s); 3.32 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 7.2–6.7 (10 H, m)
18	3540 (OH), 2980–2880 (CH)	0.90 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.65 (3 H, s); 2.15 (3 H, s); 3.43 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 4.65 (1 H, mit D ₂ O austauschbar); 7.6–7.0 (10 H, m)
17	2980, 2930, 2880 (CH)	0.90 (6 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.70 (3 H, s); 2.20 (3 H, s); 3.40 (4 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 7.4–7.1 (10 H, m)
19	2980, 2930, 2880 (CH)	0.85 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.37 (3 H, t), <i>J</i> = 7 Hz; 1.90 (3 H, s); 2.20 (3 H, s); 3.35 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 3.80 (2 H, q), <i>J</i> = 7 Hz; 7.1–6.75 (10 H, m)

4-Äthoxy-3,6-exo-dimethyl-1,5-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (14): 500 mg (3.4 mmol) 10 werden in 50 ml Xylol 3–4 h erhitzt. Dabei tritt weitgehend Stickstoffabspaltung ein. Durch Säulenchromatographie mit Benzol/Essigester (10:1) an Kieselgel erhält man 14 rein, aus Tetra-chlorkohlenstoff farblose Prismen, Ausb. 200 mg (44%), Schmp. 123°C.

C₂₂H₂₂O₂ (318.4) Ber. C 83.02 H 6.92 Gef. C 82.63 H 6.94

6'-Äthoxy-3',5'-dimethyl-o-terphenyl-4'-ol (18) und 6'-Äthoxy-2',5'-dimethyl-m-terphenyl-4'-ol (16): 1.1 g (3 mmol) 10 werden in 5 ml Tetralin 1 h gekocht. Hierauf wird die Lösung in Benzol/Essigester (10:1) aufgenommen und säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt. Zuerst sondert man Tetralin ab, danach als 2. Fraktion 18, aus Methanol farblose Nadelchen, Ausb. 100 mg (10%), Schmp. 131–132°C.

C₂₂H₂₂O₂ (318.4) Ber. C 83.02 H 6.92 Gef. C 83.43 H 7.21

Als 3. Fraktion läßt sich 16 isolieren, aus Petroläther/Methylenchlorid Ausb. 500 mg (50%), Schmp. 172°C.

C₂₂H₂₂O₂ (318.4) Ber. C 83.02 H 6.92 Gef. C 83.50 H 7.21

4',6'-Diäthoxy-2',5'-dimethyl-m-terphenyl (17): 500 mg (1.6 mmol) 16 in 15 ml absol. Äthanol werden zu 350 mg Na/50 ml absol. Äthanol getropft. In der Siedehitze wird 1 g Äthylbromid zugegeben und gekocht. Danach wird mit Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wird das Lösungsmittel entfernt und das resultierende Öl

säulenchromatographisch gereinigt (Benzol/Essigester 3:1). Aus Methanol 350 mg (64%), Schmp. 85°C.

$C_{24}H_{26}O_2$ (346.5) Ber. C 83.24 H 7.51 Gef. C 83.92 H 7.83

4',6'-Diäthoxy-3',5'-dimethyl-o-terphenyl (**19**): Der äquimolare Ansatz mit **18** wird wie oben behandelt. Das verbleibende Öl kann aus Methylchlorid unter Zusatz von Methanol direkt kristallin erhalten werden. Ausb. 340 mg (63%), Schmp. 128°C.

$C_{24}H_{26}O_2$ (346.5) Ber. C 83.24 H 7.51 Gef. C 82.82 H 7.55

[419/74]