

PHOTO-ISOMERISIERUNG VON 2,4,6-TRIPHENYL-*o*-CHINOLESTERN

H. PERST und K. DIMROTH

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received in Germany 11 March 1968; received in the UK for publication 20 March 1968)

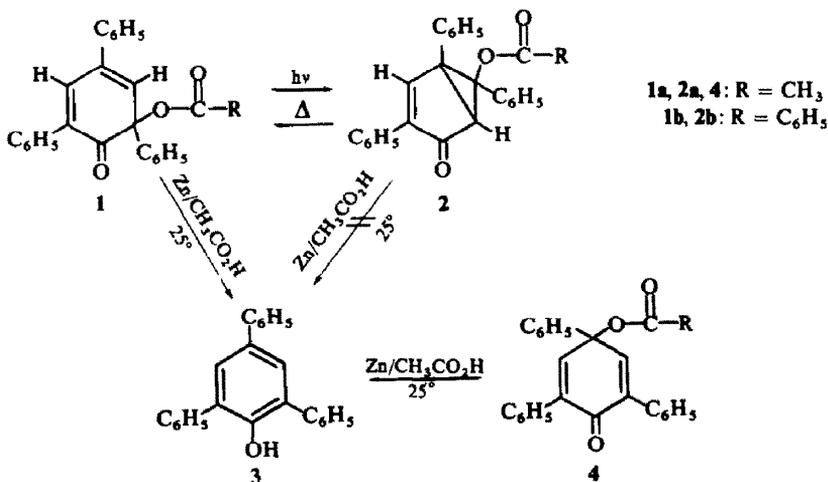
Zusammenfassung—Die 2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolester **1** gehen unter Bestrahlung in 1,3,6-Triphenyl-6-acyloxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one **2** über, die thermisch wieder in **1** zu überführen sind. Bei Belichtung von **1**, wie auch beim Erwärmen von **2**, wird dieselbe Keten-Zwischenstufe **12** durchlaufen. Sie lässt sich durch Zusatz von sek. Amin unter Bildung von Pentadiencarbonsäureamiden **13** abfangen. Die Strukturen werden spektroskopisch gesichert, Reaktionen von **2** werden beschrieben.

Abstract—By irradiation 2,4,6-triphenyl-*o*-quinolesters **1** are transformed to 1,3,6-triphenyl-6-acyloxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-ones **2**; the reaction is thermally reversible. Photolysis of **1** and thermal rearrangement of **2** proceed via the same ketene-intermediate **12**, the existence of which is proved by formation of pentadien-carboxamides **13** in the presence of sec-amines. Structures are confirmed by spectroscopy, reactions of **2** are presented.

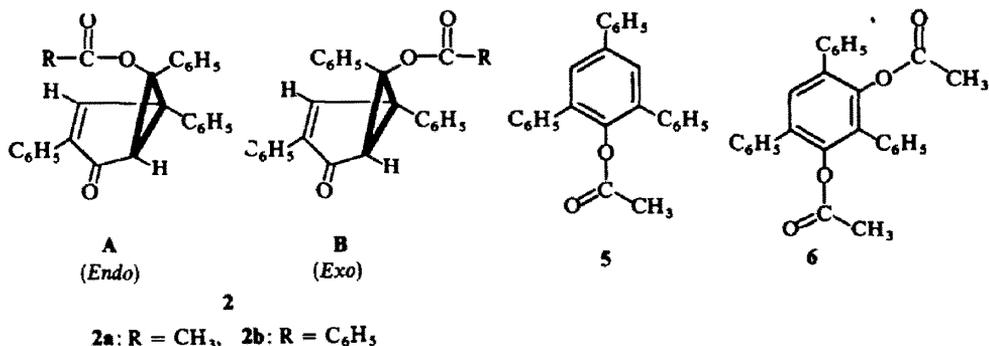
Aus Lösungen des blassgelben 2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolacetats **1a**¹ in Äthanol oder Benzol erhielten wir beim Stehenlassen am Tageslicht stets in geringer Menge (zu etwa 2%) eine farblose Substanz, die sich nach Analyse und Molekulargewicht als Isomeres von **1a** erwies. Dieselbe Verbindung wird aus der benzolischen Lösung von **1a** in 83 proz. Ausbeute gewonnen, wenn man die Bestrahlung mit einem Quecksilberhochdruckbrenner durch Pyrexglas vornimmt. Auch bei Belichtung von **1a** in Benzol/Methanol (2:1), *p*-Dioxan/Wasser (9:1) oder Tetrahydrofuran entsteht das farblose Photo-Isomere in vergleichbarer Menge. Mit Zinkstaub in siedendem Eisessig lässt sich das Photoisomere zu etwa 50 Prozent in 2,4,6-Triphenyl-phenol (**3**) überführen. Deshalb lag es nahe, ihm die Struktur des isomeren *p*-Chinolacetats zuzuschreiben, was auch durch das Auftreten von zwei Carbonylbanden im IR-Spektrum (1750, Estercarbonyl und 1692/cm, konjugiertes Ketocarbonyl) gestützt zu werden schien. Es erwies sich aber nicht identisch mit dem von uns auf anderem Wege dargestellten farblosen 2,4,6-Triphenyl-*p*-chinolacetat (**4**).¹ Schliesslich zeigte sich, dass die Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig mit den beiden Chinolacetaten **1a** und **4** schon bei Raumtemperatur quantitativ zu **3** verläuft, während das Photo-Isomere unter diesen Bedingungen unverändert bleibt. Jedoch lagert es sich beim Erwärmen in Lösung (Benzol, Toluol) wieder vollständig in das *o*-Chinolacetat **1a** um, womit geklärt ist, warum es sich in Hitze wie ein Chinol-Derivat verhält. Die Umlagerung erfolgt in einer Reaktion 1. Ordnung; die Halbwertszeit beträgt in Benzol bei 80° 23·5 und bei 50° 1100 Minuten.

Auf Grund der IR-Absorption bei 1692/cm liegt eine konjugierte Carbonylgruppe vor; das NMR-Spektrum zeigt ausser dem Multiplett für die Phenylprotonen ein Signal für ein tertiäres Proton bei 3·38 ppm als Dublett ($J = 1·2$ Hz). Das Signal für das koppelnde (Vinyl-) Proton ist mit dem Phenylprotonen-Multiplett verschmolzen.

Die Struktur **2a** steht mit diesen Befunden im Einklang, wenn man eine long-range-Kopplung von 1.2 Hz für das tert. H mit dem Vinylproton annimmt. Das UV-Spektrum von **2a** zeigt denselben Habitus wie die Absorptionen anderer Bicyclo-[3.1.0]hexenone, z.B. 6,6-Diphenyl-bicyclo-[3.1.0]hex-3-en-2-on² oder Umbellulon.³ Die eingangs beschriebenen Reaktionen werden durch folgendes Schema wiedergegeben:



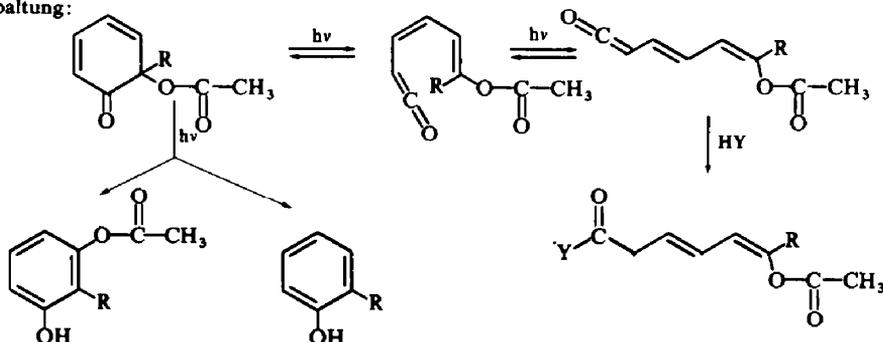
Die Bildung von **2a** verläuft sterisch einheitlich: Die Lage des NMR-Signals für die Methylprotonen des Acetatrestes bei δ 1.65 ppm lässt auf das Endo-Acetat **A** schließen.



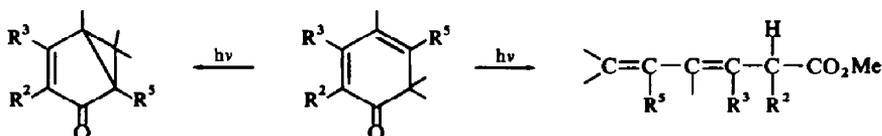
Resonanzsignale für *Endo*-Substituenten in Bicyclo-[3.1.0]hexenonen werden nämlich bei extrem hohem Feld aufgefunden, während *Exo*-Substituenten vergleichsweise normal absorbieren.⁴ Bei den Chinolacetaten **1a** und **4** mit ähnlicher Anordnung am sp³-Kohlenstoff werden die Resonanzsignale der Methylprotonen bei 2.23 und 2.17 ppm beobachtet,¹ was in deren üblichen Absorptionsbereich fällt (aliphatische Acetate 1.9–2.2, aromatische 2.2–2.5 ppm).⁵ Ganz eindeutig lässt sich jedoch für **2a** trotz der auffälligen Verschiebung des Methylsignals zu hohem Feld das *Exo*-Acetat **B** nicht ausschliessen. Bemerkenswerte Verschiebungen nach hohem Feld werden nämlich auch nachgewiesen, wenn Acetatgruppen von 2 Phenylkernen flankiert werden, so bei 2,4,6-Triphenyl-phenolacetat (**5**)⁶ 1.80 ppm und 2,4,6-Triphenyl-resorcin-diacetat (**6**)⁷ 1.70 ppm.

Analoges Verhalten wie **1a** zeigt das entsprechende *o*-Chinolbenzoat **1b** beim Belichten, wobei es in **2b** übergeht, das sich thermisch wieder leicht in **1b** überführen lässt. Im NMR-Spektrum liegt wieder das Dublett bei 3.40 ppm ($J = 1.2$ Hz) vor; Anhaltspunkte für endo- oder exo-Position des Benzoyloxy-Restes sind nicht zu gewinnen, da sich solche Unterschiede nur innerhalb des Phenylprotonen-Multipletts ausprägen.

Die Bildung eines Bicyclus **2** ist bei der Belichtung von *o*-Chinolacetaten bislang nicht nachgewiesen worden. Barton und Quinkert⁸ beobachteten bei aliphatisch substituierten *o*-Chinolacetaten entweder Ringöffnung zu Ketenen, die mit Nucleophilen als Pentadiencarbonsäure-Derivate abzufangen waren, oder aber—wenn diese Reaktion ausblieb—Aromatisierung, unter Acetoxygruppen-Wanderung oder Abspaltung:



Die Entstehung von Bicyclo[3.1.0]hexenonen* wurde von Hart *et al.* jedoch bei Belichtung von methyl-substituierten, linear konjugierten Cyclohexadienonen in Methanol gefunden, wo sie als Konkurrenzreaktion zur Ringöffnung zu Ketenen auftritt.¹⁰ Die gebildeten Ketene reagieren dabei mit dem Methanol zu Pentadien-carbonsäure-methylestern:



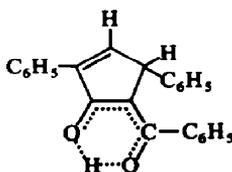
Falls $R^2, R^3 = \text{CH}_3$ und $R^5 = \text{H}$, ist das bicyclische Produkt thermisch wieder in das Cyclohexadienon zu überführen.

In unserem Fall wurden bei Belichtung von **1** in Gegenwart von Methanol keine Carbonsäureester beobachtet.

Bei der Hydrolyse des Photoketons **2a** mit Kaliumhydroxid entstehen dieselben Substanzen wie bei der Hydrolyse von 2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolacetat **1a**:¹¹ Unter Luftzutritt wird das farblose Dimere **8** von 3,5-Diphenyl-2-benzoyl-cyclopentadienon **7** zu 66 Prozent isoliert. **8** steht mit **7** in einem temperaturabhängigen Dissoziations-Gleichgewicht und zeigt rote Thermochromie, wobei die rote Farbe dem Monomeren **7** zukommt.¹¹ Bei Hydrolyse von **2a** unter strengem Luftausschluss wird jedoch das gegenüber **7** um 2 Wasserstoffatome reichere 3,5-Diphenyl-2-benzoyl-cyclopentadienol **9**† erhalten.¹¹ Ausser **9** ist im Rohprodukt der Hydrolyse von **2a** ein

* Diese Reaktion ist bei 2,5-Cyclohexadienonen geläufig.⁹

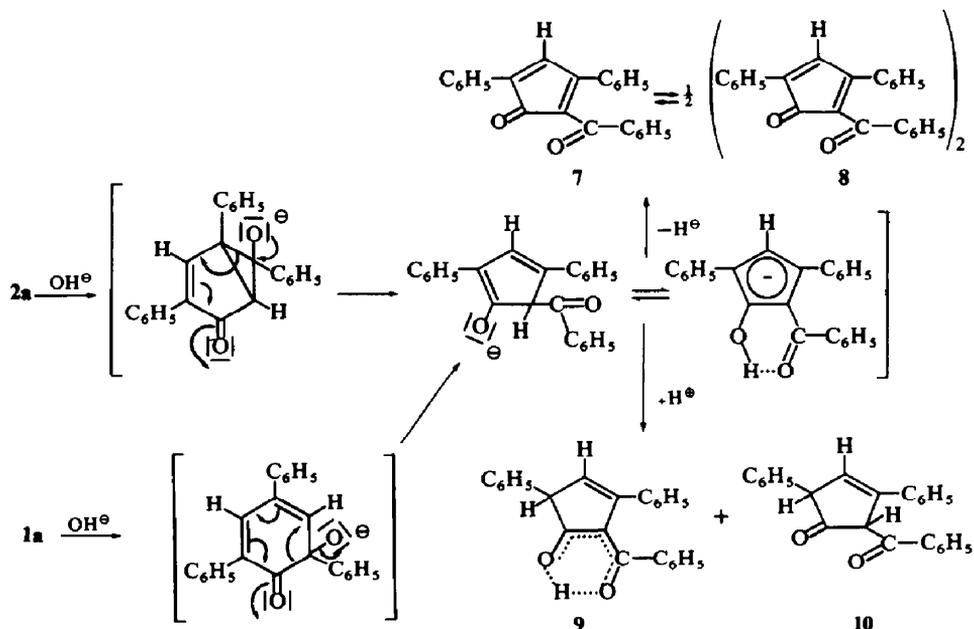
† Die Position des tertiären H ist nicht eindeutig festzulegen¹¹ wir bevorzugen Formulierung **9** vor



Diketon IR-spektroskopisch durch 2 Banden im Carbonylbereich bei 1712 (Ringketon) und 1665/cm (Benzoyl-C=O) nachweisbar. Beim Versuch, das Diketon durch fraktioniertes Kristallisieren aus Äthanol oder Umlösen aus Chloroform/Äthanol vom Enol abzutrennen, wurde jedoch nur **9** isoliert. Das Diketon geht demnach leicht in das Enol über. Damit ist auch gesichert, dass nicht ein γ -Diketon **11** sondern nur ein β -Diketon (vermutlich **10**) vorliegen kann. Dies wird weiter dadurch erhärtet, dass aus dem rohen Hydrolysegemisch mit Kupfer-(II)-acetat derselbe Kupferkomplex in 95 Prozent Ausbeute erhalten wird, der auch aus reinem **9** zugänglich ist.¹¹ Die Zersetzung dieses Komplexes mit verdünnter Schwefelsäure liefert nur **9**, auch wenn man vom Gemisch von **9** mit Diketon **10** ausgegangen ist.

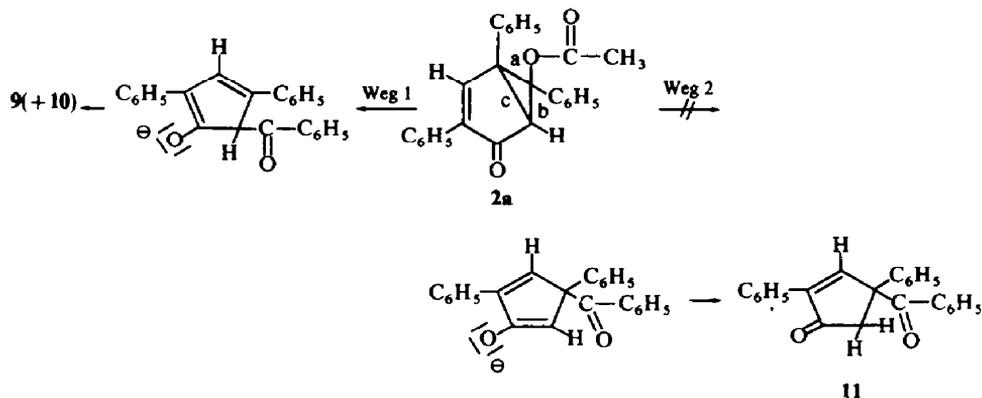
Diese Befunde legen für die alkalische Hydrolyse des Photoketons **2a** die Entstehung desselben Cyclopentadienolat-Anions nahe, das unter diesen Bedingungen auch aus dem *o*-Chinolacetat **1a** gebildet wird.¹¹ Durch Abgabe eines Hydridions geht dieses bei Anwesenheit von Luftsauerstoff in **7** über, durch Protonierung unter Luftausschluss in **9** (oder **10**).

Folgendes Formelschema dürfte dem Reaktionsablauf gerecht werden:



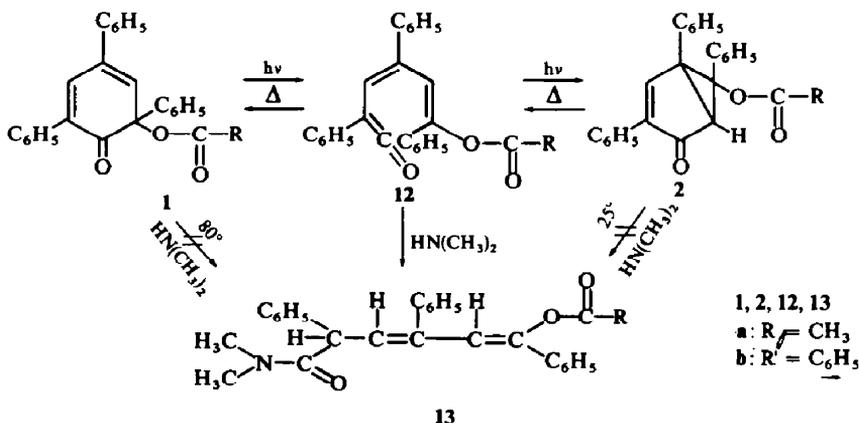
Da diese Reaktionen bei Raumtemperatur ausgeführt werden, ist eine vorhergehende thermische Isomerisierung von **2a** zu **1a** auszuschliessen. **9** (bzw. **10**) und **7** können also nur durch exocyclische Öffnung des Dreirings,* und zwar an der Bindung **a**, entstanden sein (Weg 1); Spaltung der Bindung **b** (Weg 2) zum Diketon **11** ist nicht verwirklicht:

* Ringöffnungen an *t*-butyl-substituierten 6-Methoxy-bicyclo-[3.1.0]hexenonen im sauren Medium zeigen Analogie.¹²

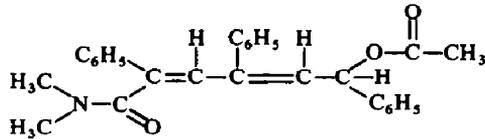


Zum Mechanismus der Umlagerung 1 → 2.

Die Photo-Umlagerung von 1 zu 2 und die thermische Umlagerung von 2 zu 1 wird durch schwache Nucleophile wie Wasser, Methanol nicht beeinflusst. Der Reaktionsverlauf wird jedoch entschieden verändert, wenn man den benzolischen Reaktionslösungen 33 proz. wässrige Dimethylamin-Lösung zusetzt und durch Rühren suspendiert. Dann wird bei Belichtung von 1a bei Raumtemperatur kein 2a und beim Erwärmen von 2a auf 80° kein 1a erhalten, sondern in jedem Fall dieselbe gut kristallisierende Verbindung, deren Analyse, Massenspektrum, IR- und NMR-Spektrum eindeutig für das Säureamid 13a sprechen. Dieses leitet sich von dem Keten 12a ab. 13a ist nicht zu erhalten; wenn man auf 2a bei Raumtemperatur Dimethylaminlösung einwirken lässt oder wenn man 1a mit Dimethylamin in Benzol am Rückfluss hält. Demnach sollte ein ringoffenes Produkt, vermutlich das Keten 12a, Zwischenprodukt bei der photochemischen Umlagerung 1a → 2a oder der thermischen Reaktion 2a → 1a sein.

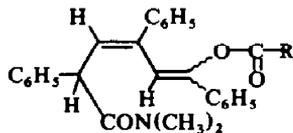


Das NMR-Spektrum für das Säureamid kann nur für die beiden Verbindungen 13 und 14 zutreffend sein. Es zeigt 1 Vinylproton (δ 6.65 ppm) als Dublett ($J_1 = 10$ Hz) von Dubletts ($J_2 = 1.7$ Hz), 1 Vinylproton (δ 6.12 ppm) als Dublett ($J_2 = 1.7$ Hz) und ein Dublett für ein tert. Proton (δ 5.12 ppm, $J_1 = 10$ Hz). Ausserdem treten die beiden Methylgruppen der Dimethylamino-Gruppierung—wie für Säureamide bekannt—mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung auf.¹³



14

Im IR-Spektrum ist die Carbonylbande der Acetatgruppe (1754/cm) gegenüber der Absorption in **2a** und **4** (1734 bzw. 1736/cm)¹ kurzweilig verschoben, was für eine Enolester-Gruppierung und damit **13** spricht. Aus Betrachtung an Molekülmodellen ist für **13** die Geometrie von **15** am wahrscheinlichsten, was auch mit Ergebnissen von Hart *et al.*^{10c} in Einklang steht. Dabei ist hier die Stellung der Substituenten an C₆ nicht festzulegen:



15

Analog verhält sich **1b** beim Belichten und **2b** beim Erwärmen mit Dimethylamin-Lösung, wobei entsprechend **13b** erhalten wird.

Mit den primären Aminen Cyclohexylamin^{8a,b} und Isopropylamin wird ebenfalls die Umwandlung von **1a** in **2a** und umgekehrt verhindert. Dabei fielen jedoch nur Öle an, die nicht kristallin erhalten werden konnten. Jedoch sind diese durch ihre Analysen und Massenspektren als sekundäre Säureamide der **13** analogen Bruttoszusammensetzung charakterisiert; dabei scheinen allerdings Isomere gebildet zu werden, die chromatographisch nicht auftrennbar waren. Das sterisch anspruchsvolle *t*-Butylamin und das weniger nucleophile Anilin^{8a,b} veränderten hingegen den Reaktionsablauf **1a** \rightleftharpoons **2a** nicht. Im Verlaufe dieser Reaktion tritt intermediär offensichtlich eine ringoffene Struktur auf, die dem Keten **12** sehr nahe stehen muss; sie ist jedoch nur mit genügend starken Nucleophilen abzufangen. Nach Hart *et al.*^{10b,c} sind bei Bestrahlung linear konjugierter Methyl-cyclohexadienone in Methanol Ringöffnung zum Keten und Umlagerung zum Bicyclo-[3.1.0]hexenon zwar als Konkurrenzreaktionen zu betrachten; es scheint dort jedoch ausgeschlossen, dass die Umorientierung zum Bicyclus über dasselbe ringoffene Produkt abläuft.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Elektronenspektren (sh = Schulter) wurden mit den Spektrographen Cary 14 und Beckman DK 2, IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR 8, NMR-Spektren mit dem Varian S 60 A vermessen und Massenspektren mit dem Massenspektrometer CH 4, Atlas Mat Bremen, aufgenommen. NMR-Daten sind als δ -Werte in ppm ($\delta = 0$ für TMS—als inneren Standard, wenn nicht anders vermerkt) angegeben. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolbenzoat (1b). Die Lösung von 4.83 g (15 mMol) **3** in 100 ccm Benzol wird mit 12.0 g Bleitetrabenzoat und 2.0 g Benzoesäure unter starkem Rühren 45 Min bei 60° und anschließend 15 Min bei 80° gehalten. Man versetzt mit 250 ccm Wasser und 50 ccm Benzol, rührt 1 Stde. und filtriert dann vom ausgeschiedenen PbO₂ durch eine G4-Fritte ab. Die benzolische Phase wird gewaschen, getrocknet, i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel S (Riedel de Haen, Akt. III = 12% H₂O) mit Benzol chromatographiert. Im Vorlauf ist nicht umgesetztes **3** in

geringer Menge nachweisbar, die dann folgende Fraktion enthält **1b**, der Nachlauf Benzoesäure. Ausb. 4.60 g (70%) **1b**, das durch Umfällen aus $\text{CHCl}_3/\text{Äthanol}$ in gelben Prismen vom Zers.-P. 175–177° anfällt. ($\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (442.5) Ber: C, 84.1; H, 5.0. Gef: C, 83.5; H, 5.0%; Mol.-Gew. 442, massenspektroskopisch); IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ (Chinol) 1678, $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1731/cm; UV (Äthanol): λ_{max} (log ϵ) = 236 (4.535), 295 (sh; 3.743), 349 nm (3.632); NMR (CDCl_3): Phenyl-H (Benzoyl) ca. 8.3 (m, 2), Phenyl-H und Vinyl-H ca. 7.5 (m, 19), Vinyl-H 6.7 ppm (d, J = 2.5 Hz; 1).

Photo-Umlagerung der 2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolester 1

o-Chinolester (1.50 g) werden in 200 ccm Benzol unter Stickstoff 90 Min. bei 25° bestrahlt (durch Pyrex-Glas, Quecksilber-Hochdruckbrenner 70 W; Hanau Q 81). Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. verbleibt ein fast farbloser, kristalliner Rückstand, der in CHCl_3 aufgenommen und durch tropfenweise Zugabe von Äthanol umgefällt wird.

1,3,6-Triphenyl-6-acetoxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (**2a**)

Aus 2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolacetat (**1a**). Ausb. 1.25 g (83%) **2a**, farblose Nadeln vom Schmp. 147–148° (unter Gelbfärbung). Umkristallisieren ist verlustreich aus Äthanol möglich. ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (380.5) Ber: C, 82.1; H, 5.3. Gef: C, 81.9; H, 5.4%; Mol.-Gew. 381, osmometr. in CHCl_3 ; 380, massenspektroskopisch); IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ (Keton) 1692, $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1750/cm; UV (Äthanol): λ_{max} (log ϵ) = 289 (3.666), 344 nm (sh, 2.964); NMR (CDCl_3): Phenyl-H und Vinyl-H 7.9–7.3 (m, 16), tert. H 3.38 (d, J = 1.2 Hz; 1), CH_3 1.65 (s; 3).

2a kann in vergleichbarer Ausb. erhalten werden bei Bestrahlung von **1a** in *p*-Dioxan, *p*-Dioxan/Wasser (9:1), Tetrahydrofuran oder Benzol/Methanol (2:1).

1,3,6-Triphenyl-6-benzoyloxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (**2b**)

Aus 2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolbenzoat (**1b**). Beim Einengen der Reaktionslösung auf 20 ccm fällt **2b** bereits kristallin aus. Ausb. 1.03 g (75%) **2b**, farblose Nadeln aus $\text{CHCl}_3/\text{Äthanol}$ vom Schmp. 177–178° (unter Gelbfärbung). ($\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (442.5) Ber: C, 84.1; H, 5.0. Gef: C, 84.0; H, 5.0%; Mol.-Gew. 442, massenspektroskopisch); IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ (Keton) 1700, $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1730/cm; NMR (CDCl_3): Phenyl-H und Vinyl-H 7.9–7.2 (m, 21), tert. H 3.40 (d, J = 1.2 Hz; 1).

Thermische Umlagerung der Photoketone **2** zu den *o*-Chinolestern 1

Das jeweilige Photoketon **2** (200 m) wird unter Lichtausschluss in 50 ccm Toluol 45 Min. am Rückfluss gehalten. Die gelbe Reaktionslösung wird i. Vak. eingedampft. Der Rückstand erstarrt beim Verreiben mit wenig Äthanol; danach wird aus $\text{CHCl}_3/\text{Äthanol}$ umgefällt.

2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolacetat (**1a**). Aus dem Photoketon **2a**: Ausb. 180 mg (90%) **1a**, gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 129–130°.¹

2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolbenzoat (**1b**). Aus dem Photoketon **2b**: Ausb. 180 mg (90%) **1b**, gelbe Prismen vom Zers.-P. 174–176°.

Kinetische Verfolgung der Umlagerung von **2a** in **1a**

Ansätze (5) von je 95 mg **2a** in 20 ccm Benzol ($c = 1.25 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) werden unterschiedliche Zeiten im Thermostaten bei vorgegebener Temperatur gehalten. Nach Abziehen des Benzols bei Raumtemp. i. Vak. verbleibt ein öligler Rückstand, der nach Versetzen mit wenig Äthanol und nochmaligem Eindampfen zur Trockene kristallin anfällt. In diesen Proben wird nach Trocknen i. Vak. das Konzentrationsverhältnis $[\mathbf{2a}]/([\mathbf{1a}] + [\mathbf{2a}]) = I$ NMR-spektroskopisch aus dem Intensitätsverhältnis der jeweiligen Methylpeaks (2.23 ppm bei **1a**, 1.65 ppm bei **2a**) ermittelt. Die Auftragung $\log(I \cdot c) = \log C_{2a}$ gegen die Zeit ist linear. Man erhält bei 50°

$$k_1 = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1100 \text{ Min.}$$

und bei 80°

$$k_1 = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 23.5 \text{ Min.}$$

Reduktion mit Zink/Eisessig

2,4,6-Triphenyl-*o*-chinolester. Verbindung **1a** (1.00 g) wird in 150 ccm Benzol/Eisessig (2:1) mit 2.0 g Zinkstaub 30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit 50 ccm Benzol,

versetzt die vereinigten Filtrate mit 100 ccm Wasser, trennt die Benzolphase ab und wäscht neutral. Nach dem Eindampfen i. Vak. fällt 3 bereits kristallin an. Ausb. 840 mg (99%) 3, Schmp. 148–150°¹⁴ (aus Isopropylalkohol). Analog erhält man aus 500 mg 4 410 mg (97%) 3.

Aus 500 mg 1b sind analog 325 mg (89%) 3 zugänglich. In Abänderung der obigen Vorschrift werden die Benzolfiltrate dabei zur Entfernung von Benzoesäure zunächst zweimal mit je 5 ccm 2n NaOH geschüttelt, dann erst neutral gewaschen.

Photoketon 2a. (a) Unter den obigen Bedingungen tritt keine Umsetzung ein.

(b) 500 mg 2a werden mit 1.0 g Zinkstaub in 10 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluss gehalten. Man filtriert, gibt 50 ccm Wasser zu, extrahiert mit Benzol und dampft die Benzolextrakte i. Vak. ein. Der Rückstand wird beim Anreiben mit Isopropylalkohol kristallin. Ausb. 215 mg (51%) 3, Schmp. 148–149°.¹⁴

Alkalische Hydrolyse von 2a

(a) *Unter Luftzutritt.* (Verbindung 8). Durch eine Lösung von 1.7 g KOH in 70 ccm Methanol wird ein starker Luftstrom gesaugt und unter Rühren dazu 1.00 g 2a in 90 ccm Benzol/Methanol (1:2) in 45 Min. gegeben. Man rührt unter weiterem Durchsaugen von Luft noch 2 Stdn., giesst die orangerote Lösung in 120 ccm Wasser und fügt 3 ccm Eisessig und 50 ccm Benzol hinzu. Die Benzolphase wird abgetrennt, die wässr. Phase noch zweimal mit Benzol extrahiert. Das nach Eindampfen der Benzolextrakte i. Vak. anfallende Öl erstarrt beim Anreiben mit wenig n-Butanol kristallin. Das Rohprodukt kristallisiert man aus Methanol um. Ausb. 580 mg (66%) farblose, verfilzte Nadeln von 8, die in Lösung reversible rote Thermochromie zeigen, Schmp. 148–153° (unter Rotfärbung), Lit. 148–153°¹¹ Mol.-Gew. 672 ± 2 (massenspektroskopisch), 672.7 Ber: für C₄₈H₃₂O₄.

(b) *Unter Luftausschluss.* (Verbindung 9). Alle Lösungsmittel werden vor Verwendung 1 Stde. unter Durchleiten von Reinstickstoff am Rückfluss gekocht. Zu 500 mg KOH in 17 ccm Methanol wird unter Reinstickstoff die Lösung von 500 mg 2a in 25 ccm Benzol/Methanol (1:1) unter Rühren in 30 Min. gegeben. Nach weiteren 5 Min. wird mit 1.5 ccm Eisessig in 10 ccm Benzol versetzt; nach Zugabe von 100 ccm Wasser kann unter Luftzutritt (wie unter a) aufgearbeitet werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 430 mg festes Rohprodukt, in dem ausser 9 noch ein Diketon, vermutlich 10, [IR (Nujol) ausser den 9 zugehörenden Banden: $\nu_{\text{C=O}}$ 1712 und $\nu_{\text{C=O}}$ (Benzoyl) 1665/cm] nachweisbar ist. Beim Versuch, durch fraktioniertes Kristallisieren aus Äthanol das Keton aus dem Gemisch abzutrennen, erhält man nur Umwandlung in das Enol 9. Ausb. 355 mg (80%) 9 vom Schmp. 139–140°, Lit. 137–139°¹¹ Mol.-Gew. 338 (massenspektroskopisch), 338.4 Ber: für C₂₄H₁₈O₂.

Kupferkomplex aus dem Keto-Enol-Gemisch. 340 mg des erhaltenen rohen Keto-Enol-Gemisches werden in 5 ccm CHCl₃ gelöst und mit 5 ccm wässr. gesättigter Kupferacetat-Lösung 90 Min. geschüttelt. Die ausgefallenen olivgrünen, feinen Kristalle werden isoliert und nacheinander mit CHCl₃, Äthanol und Wasser gewaschen. Ausb. 360 mg (95%) olivgrüne, feine Nadeln vom Zers.-Bereich 220–230°, erweisen sich als identisch mit dem aus reinem 9 dargestellten Kupferkomplex C₄₈H₃₄O₄·Cu·H₂O (Lit. 220–230°, Zers.)¹¹

Zersetzung des Kupferkomplexes 360 mg Kupferkomplex werden in 10 ccm CHCl₃ suspendiert und mit 8 ccm 2n H₂SO₄ 10 Min. geschüttelt; die blaue wässr. Phase wird abgetrennt, die Chloroformphase neutral gewaschen. Nach Eindampfen des Chloroforms i. Vak. erhält man 280 mg (85%) reines Enol 9 vom Schmp. 139–140°, aus Äthanol (Lit. 137–139°).¹¹

Pentadien-carbonsäure-dimethylamide (13)

(a) *Thermisch aus Photoketonen 2.* Die Lösung von 500 mg 2 in 50 ccm Benzol wird unter Rühren mit 1.5 ccm einer 33proz. wässr. Dimethylamin-Lösung 45 Min. am Rückfluss gehalten. Danach extrahiert man das überschüss. Amin durch 4maliges Schütteln mit je 10 ccm 4n HCl, wäscht neutral und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der schwach gelbliche Rückstand fällt kristallin an.

(b) *Durch Belichtung aus o-Chinolestern 1.* Verbindungen 1 (500 mg) werden in 100 ccm Benzol unter Reinstickstoff und Rühren mit 1.5 ccm einer 33proz. wässr. Dimethylamin-Lösung 90 Min. bei 25° bestrahlt (durch Pyrex-Glas, Quecksilberhochdruckbrenner 70 W, Hanau Q 81). Man arbeitet wie unter (a) auf und erhält nach Abziehen des Benzols i. Vak. einen fast farblosen, kristallinen Rückstand.

1,3,5-Triphenyl-5-acetoxy-pentadien-(2,4)-1-carbonsäuredimethylamid (13a)

(a) Aus 2a. 475 mg (85%) 13a, farblose Prismen vom Schmp. 163–165°, aus Äthanol.

(b) Aus 1a: 310 mg farblose Prismen vom Schmp. 161–163° (aus Äthanol) und aus den Mutterlaugen 210 mg unreineres Produkt, insgesamt 93%. (C₂₈H₂₇O₃N (425.5); Ber: C, 79.0; H, 6.4; N, 3.3; Gef: C, 79.2;

H, 6.5; N, 3.4%; Mol.-Gew.: 425, massenspektroskopisch; IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1754, $\nu_{\text{C=O}}$ (Amid) 1640/cm; UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 252 nm (4.382); λ_{min} = 233 nm (4.213); NMR (CDCl₃): Phenyl-H ca. 7.3 (m; 15), Vinyl-H 6.65 (q, J_1 = 10 Hz, J_2 = 1.7 Hz; 1) und 6.12 (d, J_2 = 1.7 Hz; 1), Benzyl-H 5.15 (d, J_1 = 10 Hz; 1), N—CH₃ 2.68 und 2.65 (2 s; 6), CH₃ (Acetat) 2.30 (s; 3).

Kontroll-Versuche. 500 mg **1a** werden in 100 ccm Benzol unter Rühren mit 1.5 ccm 33proz. wässr. Dimethylamin-Lösung 90 Min. am Rückfluss gehalten. Danach wird wie oben aufgearbeitet. Das nach Eindampfen i. Vak. zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben mit Äthanol. Ausb. 450 mg unumgesetztes **1a**. 500 mg **2a** werden in 100 ccm Benzol mit 1.5 ccm 33proz. wässr. Dimethylamin-Lösung 45 Min. bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie oben erhält man 460 mg unumgesetztes **2a** zurück.

1,3,5-Triphenyl-5-benzoyloxy-pentadien-(2,4)-1-carbonsäuredimethylamid (13b)

(a) Aus **2b**: 510 mg (93%) farblose Prismen vom Schmp. 158–160° aus Äthanol/Wasser.

(b) Aus **1b**: 350 mg (64%) farblose Prismen vom Schmp. 157–159° (aus Äthanol/Wasser). (C₃₃H₂₉O₃N (487.6) Ber: C, 81.3; H, 6.0; N, 2.9. Gef: C, 81.3; H, 6.0; N, 2.9%; Mol.-Gew.: 487, massenspektroskopisch); IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ (Ester) 1725, $\nu_{\text{C=O}}$ (Amid) 1640/cm; UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) = 232 (4.495), 250 (sh, 4.388); λ_{min} (log ϵ) = 218 (4.482); NMR (CDCl₃, TMS extern): Phenyl-H ca. 8.3 (m; 2) und ca. 7.4 (m; 18), Vinyl-H 6.8 (q, J_1 = 10 Hz, J_2 = 1.7 Hz; 1) und 6.36 (d, J_2 = 1.7 Hz; 1), Benzyl-H 5.35 (d; J_2 = 10 Hz; 1), N—CH₃ 2.82 und 2.76 (2 s; 6).

Danksagung—Wir danken *Fräulein E. Bauer* für experimentelle Mithilfe, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- ¹ K. Dimroth, H. Perst, K. Schlömer, K. Worschech und K. H. Müller, *Chem. Ber.* **100**, 629 (1967).
- ² H. E. Zimmermann und D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4527 (1962).
- ³ H. E. Smith und R. H. Eastman, *Ibid.* **79**, 5500 (1957).
- ⁴ B. Miller und H. Margulies, *Ibid.* **89**, 1678 (1967).
- ⁵ H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie* S. 86. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1965).
- ⁶ K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell und K. Schlömer, *Liebigs Ann.* **624**, 51 (1959).
- ⁷ K. Schlömer, Dissertat., Univ. Marburg (1959).
- ⁸ ^a D. H. R. Barton und G. Quinkert, *J. Chem. Soc.* **1** (1960);
^b G. Quinkert, *Angew. Chem.* **77**, 229 (1965); *Angew. Chem. (internat. Edit.)* **4**, 211 (1965);
^c O. L. Chapman, *Organic Photochemistry* Vol. 1; p. 55. Marcel Dekker, New York (1967).
- ⁹ Vgl. Ref. 2 und 8c, p. 16.
- ¹⁰ ^a H. Hart, P. M. Collins und A. J. Waring, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1005 (1966);
^b P. M. Collins und H. Hart, *J. Chem. Soc. C* 895 (1967);
^c P. M. Collins und H. Hart, *Ibid.* C 1197 (1967).
- ¹¹ K. Dimroth, H. Perst und K. H. Müller, *Chem. Ber.* **100**, 1850 (1967).
- ¹² T. Matsuura und K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3850 (1967).
- ¹³ H. Suhr, Ref. 5, S. 128.
- ¹⁴ K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, *Chem. Ber.* **90**, 2058 (1957).