

bzw. $3.276 \cdot 10^{-2}$ betrug. Infolge dieser Zusätze ging der Extinktionskoeffizient ϵ der Lösung von $\epsilon_0 = 0.752$ für die reine Indikatorlösung auf 0.328 bzw. 0.401 bzw. 0.472 (jeweils Mittel von 3 Messungen) zurück. Es wurden also jeweils 56.3 bzw. 46.6 bzw. 37.2% des Indikators in das farblose Salz übergeführt. Hieraus errechnet sich mit Hilfe des bekannten sauren p_K -Wertes des Indikatorsalzes in Eisessig (2.94) der saure p_K -Wert des $N_2H_6^{2+}$ -Ions (ebenfalls in Eisessig) zu 2.61 bzw. 2.55 bzw. 2.57.

RICHARD KUHN und HERBERT FISCHER

Über Kumulene, XI¹⁾

Bis-butatriene und unsymmetrische Butatriene

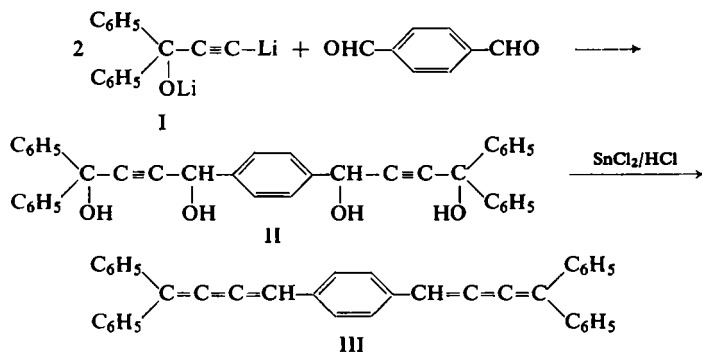
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 17. März 1959)

Das von uns²⁾ aus dem Tetraol II mit $SnCl_2/HCl$ erhaltene, sehr stabile Kumulen ist das Bis-butatrien der Formel III. Dies folgt nicht nur aus den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung und dem Vergleich mit dem Kohlenwasserstoff XVII, in dem die beiden H-Atome der Kette durch Phenyle ersetzt sind. Es ergibt sich auch aus dem IR-Spektrum des analogen NO_2 -haltigen Kumulens XVI, das wie zahlreiche zum Vergleich synthetisierte unsymmetrisch substituierte Butatriene eine für diese charakteristische starke Bande bei 4.92μ zeigt.

Wie mit H. KRAUCH³⁾ gefunden wurde, sind Kumulene, die neben Arylresten noch H-Atome an der Kette tragen, so labil, daß sie oft nur in Lösung spektroskopisch nachgewiesen werden können; von Verbindungen dieser Art ließ sich bisher nur das 1.4-Distyryl-butatrien³⁾ bei sehr schonender Aufarbeitung kristallisiert gewinnen. Wir waren daher nicht darauf gefaßt, einer Verbindung dieses Typs zu begegnen, die sich durch außerordentliche Stabilität auszeichnet.

Setzt man 1 Mol. Terephthalaldehyd mit 2 Moll. der Di-Li-Verbindung des 1.1-Diphenyl-propin-(2)-ols-(1) (I) um, so entsteht das Tetraol II. Dieses gibt beim Be-



¹⁾ X. Mitteil.: R. KUHN und D. BLUM, Chem. Ber. 92, 1483 [1959].

²⁾ IX. Mitteil.: R. KUHN und H. FISCHER, Angew. Chem. 70, 705 [1958].

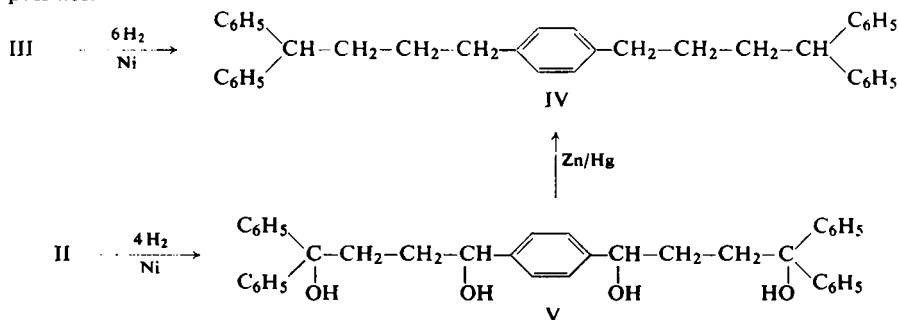
³⁾ VIII. Mitteil.: R. KUHN und H. KRAUCH, Chem. Ber. 88, 309 [1955].

handeln mit STEPHEN-Reagenz ein Kumulen, das in roten Nadeln kristallisiert. Das so erhaltene Kumulen ist nicht, wie wir irrtümlich annahmen²⁾, ein Bis-pentatetraen, sondern das um 2 H-Atome reichere 1,4-Bis-[4,4-diphenyl-butatrienyl]-benzol (III).

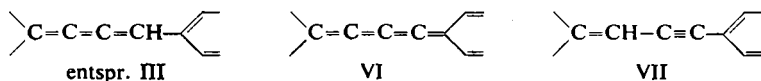
Es werden also die 4 OH-Gruppen eliminiert (nicht 2 OH und 2 H₂O). Die Stabilität des bei 435° schmelzenden Kohlenwasserstoffs III ist so groß, daß man ihn aus seiner Lösung in kalter konz. Schwefelsäure durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausfällen kann.

KONSTITUTIONSBEWIS FÜR DAS KUMULEN III

1. *Hydrierung von III* mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran (THF) ergibt unter Aufnahme von 6 Moll. H₂ den gesättigten Kohlenwasserstoff IV. Dieser wurde zum Vergleich durch katalytische Hydrierung des Tetraols II und anschließende Clemmensen-Reduktion dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe IV zeigten identische IR-Spektren und keine Depression des Misch-Schmelzpunktes.

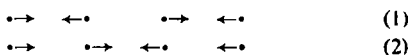


Auf Grund der angegebenen Reaktionsfolgen kommen für den roten Kohlenwasserstoff nur noch die folgenden Anordnungen der Doppelbindungen in Betracht:



VI war durch die Hydrierung schon unwahrscheinlich geworden; aber im Hinblick auf die Fehlergrenzen der Elementaranalyse und der Hydrierung einer Verbindung, die neben den fraglichen Doppelbindungen noch Phenylreste enthält, die ebenfalls (wenn auch viel langsamer) H₂ aufnehmen können, und vor allen Dingen um die Struktur VII auszuschließen, war es wichtig, das Ergebnis auf einem unabhängigen Wege zu sichern. Dies gelang durch

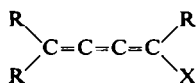
2. *IR-spektroskopische Untersuchungen an unsymmetrisch substituierten Butatrienen.* Beim linearen 4-atomigen Molekül existieren die folgenden beiden Valenzschwingungen:



Beide sind normalerweise IR-inaktiv und treten erst auf, wenn mit der Schwingung eine Änderung des Dipolmoments verbunden ist. Alle bisher bekannt gewordenen

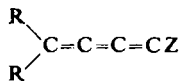
Butatriene waren symmetrisch substituiert und zeigten daher keine charakteristische Kumulenbande im IR-Spektrum⁴⁾.

Wir stellten nun Butatriene der folgenden Typen dar ($R = C_6H_5$):



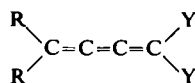
VIII: $X = 4\text{-Nitro-phenyl}$

IX: $X = 3\text{-Nitro-phenyl}$

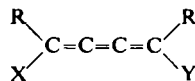


XI: $Z = \text{Diphenyl}$

XII: $Z = 2\text{-Nitro-diphenyl}$



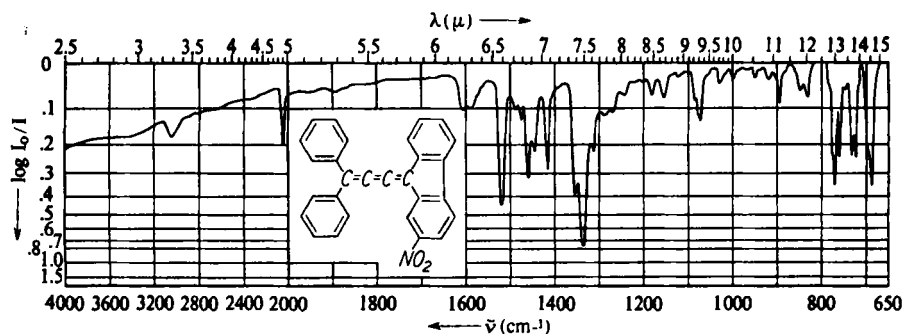
X: $Y = 4\text{-Methoxy-phenyl}$



XIII: $Y = 4\text{-Methoxy-phenyl}$
 $X = 4\text{-Nitro-phenyl}$

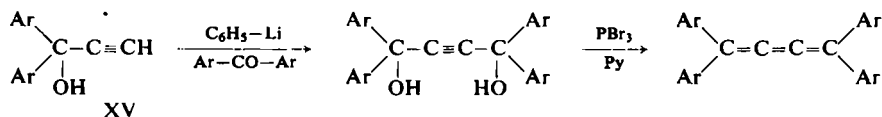
XIV: $Y = 4\text{-Methoxy-phenyl}$
 $X = 3\text{-Nitro-phenyl}$

Bei allen diesen Verbindungen tritt sehr genau konstant bei 4.92μ ($2032/cm$) eine Bande im IR-Spektrum auf (Beispiel: Abbild. 1), die der ersten der oben skizzierten Valenzschwingungen zuzuordnen ist.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 1,1-Diphenyl-4-[2-nitro-diphenyl]-butatrien in KBr.
Starke Bande bei 4.92μ ($2032/cm$)

Die Darstellung dieser Butatriene erfolgte durch Umsetzung der Diarylpropinole XV mit Diarylketonen und Reduktion der daraus erhaltenen Acetylglykole mit PBr_3 in Pyridin:



Eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der von uns synthetisierten Butatriene bringt die folgende Tabelle.

4) VII. Mitteil.: W. OTTING, Chem. Ber. **87**, 611 [1954].

Die Butatriene XIII und XIV sollten übrigens in *cis-trans*-isomeren Formen existieren. Tatsächlich konnten wir in beiden Fällen an einer Al_2O_3 -Säule eine deut-

Unsymmetrisch substituierte Butatriene VIII bis XIV. Schmelzpunkt, Farbe, längstwelliges Absorptionsmaximum in Chloroform und relative molare Intensität der IR-Bande bei 4.92μ

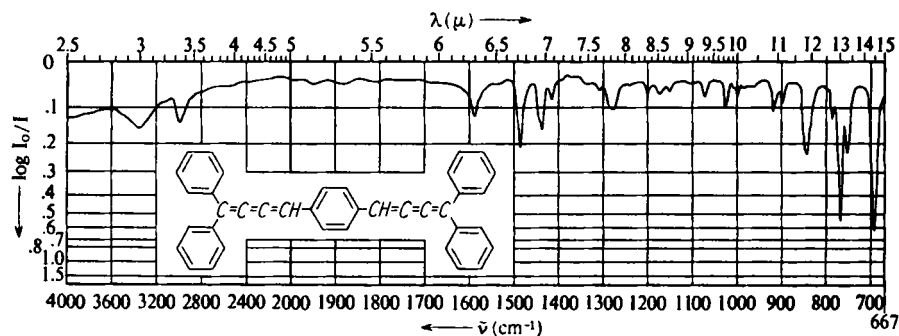
Nr.	-butatrien	Schmp. °C	Farbe	λ_{max} in μm (ϵ_{max})	Intensität der IR-Bande bei 4.92μ
VIII	Triphenyl-[4-nitro-phenyl]-	210	ziegelrot	455 (33000)	1
IX	Triphenyl-[3-nitro-phenyl]-	203	gelb	420 (37500)	0.31
X	1.1-Diphenyl-4.4-bis- [4-methoxy-phenyl]-	199	gelb	435 (45000)	0.62
XI	1.1-Diphenyl-4-diphenylen-	215	orange- gelb	455 (50000)	0.78
XII	1.1-Diphenyl- 4-[2-nitro-diphenylen]-	188	violett	470 (37000)	1.84
XIII	1.4-Diphenyl-1-[4-methoxy- phenyl]-4-[4-nitro-phenyl]-	251	karminrot	470 (32500)	1.58
XIV	1.4-Diphenyl-1-[4-methoxy- phenyl]-4-[3-nitro-phenyl]-	173	orange- gelb	432 (37500)	0.89

Zum Vergleich:

Tetraphenyl-	237	gelb	420 (33000)	—
Bis-diphenylen-	330	rot	484	—

liche Auftrennung in 2 Komponenten beobachten. Beim Einengen der Eluate erfolgte aber offenbar schon wieder Isomerisierung, denn die IR-Spektren der Rückstände waren identisch, was nicht der Fall sein sollte, wenn es sich um *cis-trans*-Isomere handelte¹⁾.

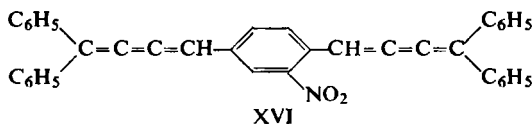
Im Bis-butatrien III (Abbild. 2) reicht das Dipolmoment längs der Kumulenkette noch nicht aus, um die Bande bei 4.92μ deutlich hervortreten zu lassen. Dagegen



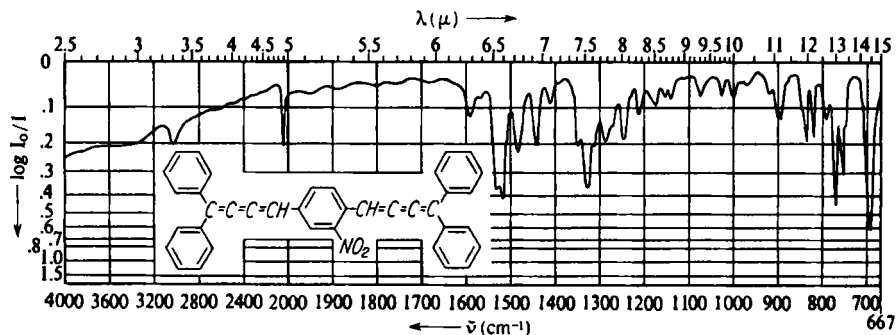
Abbild. 2. IR-Spektrum von 1.4-Bis-[4.4-diphenyl-butatrienyl]-benzol in KBr

zeigt das Nitroderivat XVI, das wir in analoger Weise aus Nitroterephthalaldehyd erhielten, eine sehr starke Bande bei genau 4.92μ (Abbild. 3), wie sie bei den asymm.

substituierten Butatrien VIII bis XIV (Tabelle) gefunden wurde. Daraus ist zu schließen, daß der Kohlenwasserstoff III so wie sein NO_2 -Derivat XVI ein Butatrien ist.

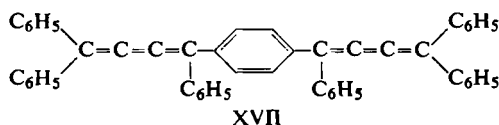


Die sehr lagekonstante Bande bei 4.92μ scheint für alle asymm. substituierten Butatriene charakteristisch zu sein.

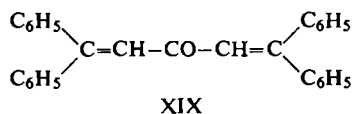
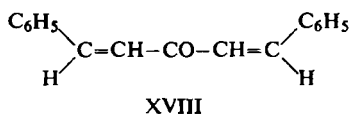


Abbild. 3. IR-Spektrum von 1,4-Bis-[4,4-diphenyl-butatrienyl]-2-nitro-benzol in KBr. Starke Bande bei 4.92μ ($2032/\text{cm}$)

3. *Absorptionsspektren im UV und im Sichtbaren:* Interessant ist vor allem der Vergleich des Bis-butatriens III mit demjenigen, in dem die beiden H-Atome der Kette durch Phenyle ersetzt sind (XVII):

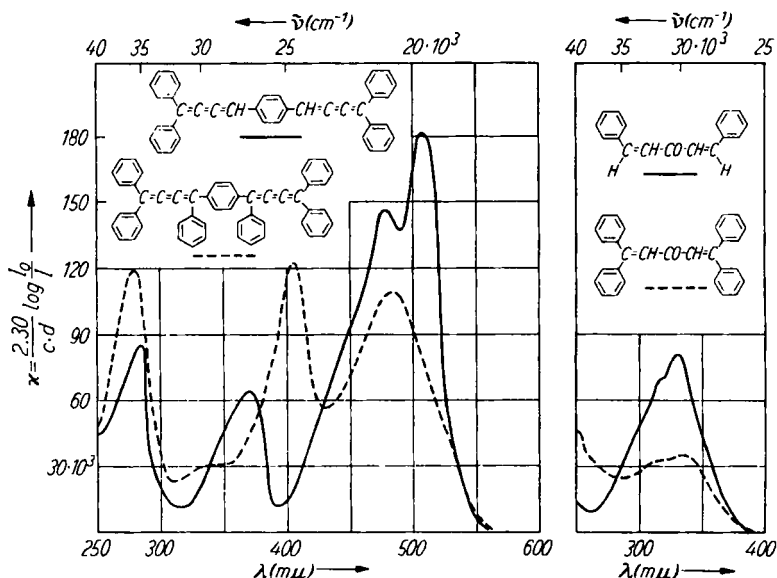


Wir erhielten den ziegelroten Kohlenwasserstoff XVII vom Schmp. 227° ganz analog zu III, indem wir von Terephthalophenon anstelle von Terephthalaldehyd ausgingen. Man konnte erwarten, daß mit der Einführung zweier zusätzlicher Phenylgruppen eine Farbvertiefung verbunden sein werde. Wie Abbild. 4 zeigt, ist jedoch das Gegenteil der Fall: die längstwellige Bande im sichtbaren Spektralbereich ist im Vergleich zu III in der Intensität stark zurückgegangen. Eine ähnliche Beobachtung machten wir schon früher beim Vergleich des Diphenyl-pentadienons XVIII (Dibenzalacetone) mit dem Tetraphenylpentadienon XIX (Abbild. 5).



Dibenzalacetone ist bekanntlich schön gelb, während die Verbindung XIX farblos ist und im Vergleich zum Dibenzalacetone ziemlich verwaschene, wenig intensive

Banden im UV-Spektrum zeigt. Wir führen diesen hypsochromen Effekt darauf zurück, daß die zusätzlichen Phenylgruppen den Elektronen eine größere Ausweichmöglichkeit aus dem eigentlichen chromophoren System bieten. Dieses ist im ersten Falle durch die beiden in Konjugation tretenden Kumulenketten gegeben, während es im zweiten Beispiel durch die Dienon-Gruppierung repräsentiert wird.



Absorptionsspektren in Chloroform

Abbild. 4.

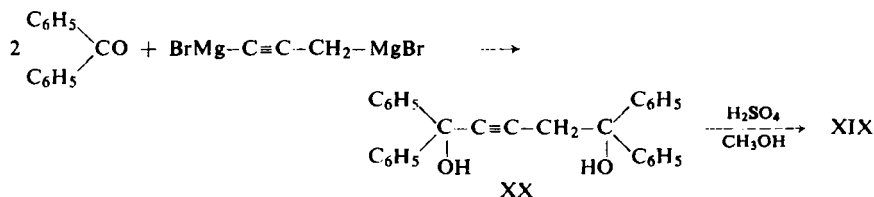
— III
- - - XVII

Abbild. 5.

— XVIII
- - - XIX

Der Vergleich der Absorptionsspektren stützt somit ebenfalls die Vorstellung, daß der unerwartet beständige rote Kohlenwasserstoff vom Schmp. 435° das Bisbutatrien III ist.

Das Dienon XIX entsteht auf folgendem Wege⁵⁾:

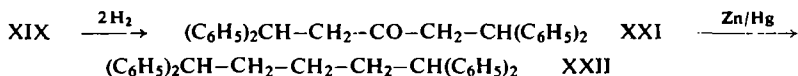


Methanolische Schwefelsäure bewirkt also bei dem Pentindiol XX eine MEYER-SCHUSTER-Umlagerung unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Wasser.

Der Konstitutionsbeweis gelang durch Hydrierung zum 1.1.5.5-Tetraphenylpentanon-(3) (XXI) und Clemmensen-Reduktion dieses Ketons zum Tetraphenyl-

⁵⁾ J. JAHN, Dissertat. Univ. Heidelberg 1953.

pentan XXII, welches mit authentischem Material⁶⁾ keine Depression des Misch-Schmelzpunktes ergab:



Das IR-Spektrum des Dienons XIX zeigt eine oberhalb 6μ liegende Carbonylbande, wie sie sonst nur bei Chinoncarbonylen beobachtet wird. Dieser Befund im Verein mit den Ergebnissen der Hydrierung und Reduktion ist für die Konstitution des Dienons XIX beweisend.

Nach allen angeführten chemischen und spektroskopischen Kriterien kann kein Zweifel darüber bestehen, daß es sich beim roten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 435° um das Bis-butatrien III handelt.

Herrn Dr. W. OTTING sind wir für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Block bestimmt, und zwar so, daß die Substanzen langsam bis zur Schmelztemperatur erhitzt wurden. Bei einigen Kumulenen beobachtet man andere Schmelzpunkte, wenn man sie erst bei etwa 200° in den Block bringt. THF = Tetrahydrofuran.

Tetraol II: 10 g 1.1-Diphenyl-propin-(2)-ol-(1) in 150 ccm wasserfreiem THF versetzt man unter Durchleiten von Stickstoff und unter Rühren mit genau 2 Moll. einer etwa 1 n Phenyl-lithium-Lösung in Äther. Nach 10 Min. läßt man 3.1 g Terephthalaldehyd in 50 ccm THF zulaufen und erhitzt 40 Min. unter Rückfluß, wobei die Lösung eine milchige Trübung annimmt. Nach dem Erkalten gießt man in kaltes Wasser und schüttelt mehrmals mit Benzol aus. Nach Trocknung der organischen Phase wird diese eingeeengt und Benzin ($70-80^\circ$) zugegeben, wobei 8 g (60 % d. Th.) eines farblosen kristallinen Pulvers ausfallen. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Benzin erhält man das 1.4-Bis-[4.4-diphenyl-1.4-dihydroxy-butin-(2)-yl]-benzol (II) in feinen Kriställchen vom Schmp. 235° .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (550.4) Ber. C 82.85 H 5.44 Gef. C 82.70 H 5.20

Bis-butatrien III: 1 g des Tetraols II löst man in der eben nötigen Menge THF, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther und setzt dann 3 ccm einer 2 n SnCl_2 -Lösung in konz. äther. HCl zu. Die Lösung färbt sich bald tiefrot. Nach 30 Min. saugt man 0.65 g (75 % d. Th.) rote Blättchen ab, die nach Waschen mit 2 n HCl und siedendem Methanol bereits nahezu analysenrein sind. Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol liefert das 1.4-Bis-[4.4-diphenyl-butatrienyl]-benzol (III) in roten Nadelchen vom Schmp. 435° .

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}$ (482.4) Ber. C 94.62 H 5.38 Gef. C 94.38 H 5.17

Katalytische Hydrierung des Tetraols II: 1.4 g des Tetraols II in 50 ccm THF wurden mit ca. 10 g Raney-Nickel hydriert. Nach 4 Stdn. waren 4.2 Moll. H_2 aufgenommen. Nach Entfernung des Katalysators wurde eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/THF/Benzin umkristallisiert. Wir erhielten 1.3 g (88 % d. Th.) 1.4-Bis-[4.4-diphenyl-1.4-dihydroxy-butyl]-benzol (V). Farblose Blättchen, Schmp. 191° .

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (558.4) Ber. C 81.70 H 6.82 Gef. C 81.77 H 7.08

Reduktion des gesättigten Tetraols V nach Clemmensen: 1.2 g des Tetraols V werden mit 5 n HCl und Zn/Hg 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Darauf wird ausgeäthert, der Äther

⁶⁾ G. WITTIG und B. OBERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 2053 [1934].

entsäuert und nach Trocknung eingedampft. Der Rückstand läßt sich aus Benzol/Benzin (70–80°) — wenn auch nicht sehr gut — umkristallisieren (Schmp. 129°). Besser ist es, wenn man nach der Clemmensen-Reduktion mit Raney-Nickel nachhydriert, da offenbar beim Kochen mit der 5*n* HCl teilweise Wasserabspaltung stattgefunden hat. Das auf diese Weise erhaltene 1.4-Bis-[4.4-diphenyl-butyl]-benzol (IV) läßt sich sehr gut aus Benzol/Benzin umkristallisieren und liefert verfilzte Nadeln vom Schmp. 131°.

$C_{38}H_{38}$ (494.4) Ber. C 92.31 H 7.69 Gef. C 92.62 H 7.54

Hydrierung des Bis-butatriens III: 0.5 g des Kumulens werden in THF mit nicht zu viel (ca. 1 g) Raney-Nickel hydriert. In 15 Min. sind 6.2 Moll. H_2 aufgenommen; weitere Aufnahme erfolgt nur sehr langsam. Nach Entfernung des Katalysators wird eingedampft und aus Benzol/Benzin (70–80°) kristallisiert. Man erhält das 1.4-Bis-[4.4-diphenyl-butyl]-benzol (IV) in Form verfilzter Blättchen vom Schmp. 133°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus dem Tetraol V erhaltenen Kohlenwasserstoff IV lag bei 132°.

$C_{38}H_{38}$ (494.4) Ber. C 92.31 H 7.69 Gef. C 92.60 H 7.45

Herstellung unsymmetrischer Tetraarylbutatriene: 0.01 Mol 1.1-Diaryl-propin-(2)-ol-(1) lösen wir in 60 ccm THF und gaben unter Stickstoff und Rühren genau 0.02 Mol *Phenyl-lithium* in Äther zu. Nach 10 Min. setzten wir 0.009 Mol *Diarylketon* in THF zu und erhitzen 40 Min. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten zersetzten wir mit 2*n* HCl und schüttelten mehrmals mit Benzol durch. Nach Trocknung der Benzollösung über Calciumchlorid verjagten wir das Lösungsmittel, wobei in fast allen Fällen ein schwach bräunlicher Sirup zurückblieb. Dieser bedarf für die Umsetzung zu den Butatrienen keiner weiteren Reinigung.

Wir lösten in 50 ccm trockenem *Pyridin* und gaben 2.5 ccm *Phosphortribromid* zu. Nach 10 Min. gossen wir in viel Wasser ein und ließen nochmals 1 Stde. stehen. Danach saugten wir ab und wuschen gründlich mit 2*n* HCl und siedendem Methanol. Die *Butatriene* ließen sich in allen Fällen aus Äthanol/Benzol umkristallisieren. Die Ausbeuten lagen zwischen 20 und 30 % d. Th., bez. auf eingesetztes *Diarylketon*.

Analysenergebnisse:

Triphenyl-[4-nitro-phenyl]-butatrien (VIII), Schmp. 210°.

$C_{26}H_{19}NO_2$ (401.4) Ber. C 83.77 H 4.77 N 3.49 Gef. C 83.56 H 4.60 N 3.22

Triphenyl-[3-nitro-phenyl]-butatrien (IX), Schmp. 203°.

$C_{28}H_{19}NO_2$ (401.4) Ber. C 83.77 H 4.77 N 3.49 Gef. C 84.23 H 4.89 N 3.55

1.1-Diphenyl-4.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien (X), Schmp. 199°.

$C_{30}H_{24}O_2$ (416.5) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.32 H 5.76

1.1-Diphenyl-4-diphenylen-butatrien (XI), Schmp. 215°.

$C_{28}H_{18}$ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.45 H 4.90

1.1-Diphenyl-4-[2-nitro-diphenylen]-butatrien (XII), Schmp. 188°.

$C_{28}H_{17}NO_2$ (399.4) Ber. C 84.19 H 4.29 N 3.51 Gef. C 83.96 H 3.98 N 3.55

1.4-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-4-[4-nitro-phenyl]-butatrien (XIII), Schmp. 251°.

$C_{29}H_{21}NO_3$ (431.5) Ber. C 80.72 H 4.91 N 3.25 Gef. C 80.75 H 5.07 N 3.41

1.4-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-4-[3-nitro-phenyl]-butatrien (XIV), Schmp. 173°.

$C_{29}H_{21}NO_3$ (431.5) Ber. C 80.72 H 4.91 N 3.25 Gef. C 80.79 H 5.16 N 3.21

Bis-butatrien XVII: 2 g 1.1-Diphenyl-propin-(2)-ol-(1) in 60 ccm THF werden unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff mit genau 2 Moll. *Phenyl-lithium* in Äther versetzt. Nach 10 Min. gibt man 1.25 g *Terephthalophenon* in 30 ccm THF hinzu und erhitzt 40 Min.

unter Rückfluß. Die Aufarbeitung mit $2n$ HCl und Benzol ergibt nach Verdampfen des Lösungsmittels einen Sirup, der in 30 ccm *Pyridin* aufgenommen und mit 2.5 ccm *Phosphortribromid* versetzt wird. Nach 10 Min. gießt man in viel Wasser, saugt nach 1 Stde. ab und wäscht mit $2n$ HCl und siedendem Methanol. Durch Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol erhält man das *1,4-Bis-[1,4,4-triphenyl-butatrienyl]-benzol* (XVII) in ziegelroten Blättchen vom Schmp. 227° .

$C_{50}H_{34}$ (634.5) Ber. C 94.63 H 5.37 Gef. C 94.40 H 5.21

Bis-butatrien XVI: 2 g *1,1-Diphenyl-propinol* in 60 ccm THF werden unter Stickstoff und Rühren mit 2 Moll. *Phenyl-lithium* in Äther versetzt. Nach 10 Min. gibt man 800 mg *Nitroterephthalaldehyd* in 30 ccm THF zu und rührt 90 Min. bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung mit $2n$ HCl und Benzol erbringt nach Verdampfen des Lösungsmittels eine grauweiße kristalline Substanz, die das dem Tetraol II entsprechende Nitroderivat darstellt. Man löst 1 g in wenig THF, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther und setzt dann genau 2 Moll. $SnCl_2$ in äther. HCl zu. Nach kurzer Zeit haben sich 0.6 g (67 % d. Th.) violette Warzen abgeschieden, die nach Waschen mit $2n$ HCl und siedendem Methanol analysenrein sind. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol erhält man große violette Prismen des *1,4-Bis-[4,4-diphenyl-butatrienyl]-2-nitro-benzols* (XVI) vom Schmp. $> 360^\circ$.

$C_{38}H_{25}NO_2$ (527.4) Ber. C 86.40 H 4.74 N 2.66 Gef. C 86.36 H 4.66 N 3.01

Dienon XIX: Aus 11.9 g *Propargylbromid* in 50 ccm Äther wird mit 2.5 g Magnesiumspänen die Grignard-Verbindung bereitet. Hierzu läßt man 0.1 Mol *Äthylmagnesiumbromid* in äther. Lösung laufen und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich ein zäher Sirup absetzt. Danach läßt man eine Lösung von 20 g *Benzophenon* in 50 ccm Äther zutropfen und erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß. Man zersetzt mit $2n$ HCl und trocknet die äther. Lösung über Calciumchlorid. Nach Verjagen des Äthers hinterbleibt ein Sirup, der sich aus Benzol/Benzin ($70-80^\circ$) kristallisieren läßt (Schmp. 122°) und das *Pentindiol XX* darstellt.

2 g des *Pentindiols XX* werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit dem gleichen Volumen 30-proz. methanol. Schwefelsäure versetzt. Nach 1 Stde. haben sich aus der dunkelbraunen Lösung 1.2 g (63 % d. Th.) grüne Prismen abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Benzin erhält man das *1,1,5,5-Tetraphenyl-pentadien-(1,4)-on-(3)* (XIX) in fast farblosen Warzen vom Schmp. 152° .

$C_{29}H_{22}O$ (386.3) Ber. C 90.15 H 5.70 Gef. C 89.97 H 5.63

Katalyt. Hydrierung des Dienons XIX: 3 g Dienon XIX in 80 ccm Eisessig werden mit 2 g des Pd-Katalysators von R. KUHN und H. J. HAAS⁷⁾ bis zur Sättigung hydriert (3 Stdn., 2 Moll. H_2). Nach Entfernung des Katalysators wird die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert, wobei man 2 g des *1,1,5,5-Tetraphenyl-pentanons-(3)* (XXI) in farblosen Blättchen erhält. Schmp. 100° .

$C_{29}H_{26}O$ (390.5) Ber. C 89.19 H 6.71 Gef. C 88.76 H 6.78

Clemmensen-Reduktion des Pentanons XXI: 0.5 g des Pentanons XXI werden 18 Stdn. mit 50 ccm $5n$ HCl und Zn/Hg gekocht. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert und das Lösungsmittel nach Entsäuerung und Trocknung verdampft. Der Rückstand liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol das *1,1,5,5-Tetraphenyl-pentan* (XXII) als schneeweiße zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. $76-77^\circ$. Misch-Schmelzpunkt mit authent. Material⁶⁾ 76° .

$C_{29}H_{28}$ (376.5) Ber. C 92.56 H 7.44 Gef. C 92.41 H 7.33

⁷⁾ Angew. Chem. 67, 785 [1955].