

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

97. Jahrg. Nr. 11

S. 2959 — 3264

HERBERT FISCHER und HANS FISCHER

Über Kumulene, XVIII ¹⁾

Chemisches Verhalten von Pentatetraenen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 15. April 1964)

Die chemischen Eigenschaften der in der XVII. Mitteilung ¹⁾ beschriebenen beiden Pentatetraene werden denen der entsprechenden Butatriene und Hexapentaene gegenübergestellt.

Die Kumulene I und II sind die ersten Vertreter der bis vor kurzem noch unbekanntem Pentatetraene.

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$
I. gelb, Zers.-P. 115—125°
Ph = Phenyl

$\text{Ar}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CAr}_2$
II. gelb, Zers.-P. 110—120°
Ar = *p*-Methoxy-phenyl

Nachdem diese beiden Kumulene mit ungerader C-Zahl sich schon im Lichtabsorptionsverhalten und durch ihre geringere thermische Stabilität nicht in die Reihe der schon lange bekannten entsprechenden geradzahligen Kumulene einfügten, schien ein Vergleich ihrer chemischen Reaktionen mit denen der geradzahligen Kumulene von Interesse.

ELEKTROPHILE EIGENSCHAFTEN

In einer groben Näherung ist bei Kumulenen die π -Elektronendichte an den sp²-hybridisierten C-Atomen gleich 2, während sie bei Polyenen überall gleich 1 ist. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß Kumulene, die nicht mit stark elektronenziehenden Substituenten versehen sind, kaum elektrophile Reaktionen eingehen.

Natrium reagiert mit den Tetraphenylkumulenen träge. A. ZWEIG und A. K. HOFFMANN ²⁾ konstatierten nach längerer Einwirkung von Natrium auf Tetraphenylbutatrien bei Raumtemperatur eine 1.4-Addition des Metalls an die Kumulenkette. Sie konnten zeigen, daß dies ein Zweistufenprozeß ist und sich erst ein Radikal-Ion bildet. Diese Autoren untersuchten auch die schon von W. SCHLENK und E. BERGMANN ³⁾ beobachtete Reaktion von Tetraphenylallen mit Alkalimetall, konnten aber keinen Einblick in den unübersichtlichen Reaktionsverlauf gewinnen.

¹⁾ XVII. Mittel.: R. KUHN, HERBERT FISCHER und HANS FISCHER, Chem. Ber. 97, 1760 [1964].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 84, 3278 [1962].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 463, 228 [1928].

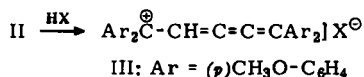
Tetraphenylpentatetraen (I) addiert Natrium etwas leichter als das Butatrien und das Hexapentaen. Man erhält eine blaugrüne, sauerstoffempfindliche Lösung, deren genauere Untersuchung in Aussicht genommen ist. Die Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-kumulene sind erwartungsgemäß reaktionsträger gegenüber Natrium als die Tetraphenylkumulene.

Phenyllithium lagert sich weder an Tetraphenylkumulene noch an Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-kumulene an. Zwar beobachtet man bei den Pentatetraenen I und II beim Versetzen der Lösungen in Tetrahydrofuran (THF) mit überschüssigem Phenyllithium eine Grünfärbung. Diese verschwindet aber beim Umschütteln und die Farbe des Kumulens tritt wieder auf (Aufnahme des UV-Spektrums).

NUCLEOPHILE EIGENSCHAFTEN

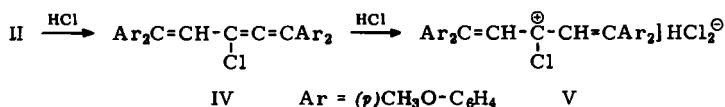
Wegen der erwähnten größeren π -Elektronendichte an den sp-hybridisierten C-Atomen war zu erwarten, daß Kumulene leichter nucleophile Reaktionen eingehen als Polyene. Da der *p*-Methoxy-phenylrest als Elektronendonator für die Kumulenkette angesehen werden kann, sollten die nucleophilen Eigenschaften bei Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-kumulenen ausgeprägter sein als bei Tetraphenylkumulenen. An nucleophilen Reaktionen wurden untersucht: die Protonierung, Jodierung und Mercurierung.

a) *Protonierung*: Geradzahlige Tetraphenyl- und Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-kumulene werden von Perchlorsäure in Eisessig nicht angegriffen. Das ungeradzahlige Tetraphenylpentatetraen (I) ergibt ein grünes, nicht sehr beständiges Protonierungsprodukt. Schon R. WIZINGER und G. RENCKHOFF⁴⁾ fanden, daß Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-allen mit Säuren Salze des Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-allyl-Kations liefert. Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-pentatetraen (II) wird bereits beim Lösen in Eisessig oder Ameisensäure protoniert unter Bildung violetter Salze III, die sich vom Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-pentatrienyl-Kation ableiten (λ_{\max} 522 m μ , 685 m μ).



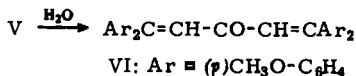
Wir konnten diese Salze allerdings nicht in fester Form isolieren (auch das Perchlorat nicht). Für die Richtigkeit der angegebenen Konstitution spricht der Vergleich der UV-Spektren mit denen der unten beschriebenen kristallisierten Salze XV und XVI, die sich ebenfalls vom Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-pentatrienyl-Kation ableiten.

Bei Einwirkung von ätherischem HCl auf II findet offenbar eine zweifache HCl-Anlagerung statt und man kommt über das nicht gefaßte 3-Chlor-pentatrien IV zum Chlor-tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-pentadienylsalz V, das in schwarzvioletten Nadelchen kristallisiert.

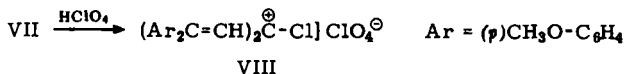
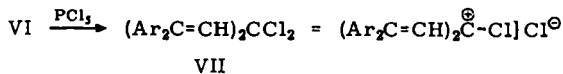


⁴⁾ Helv. chim. Acta 24, 369 E [1941].

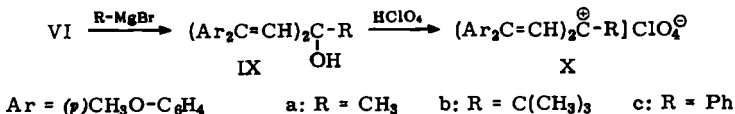
Für die Konstitution V sprechen folgende Befunde: Nach den Analysenergebnissen enthält V 3 Mole HCl pro Mol Pentatetraen II. Wasserhaltige Lösungsmittel entfärben V rasch unter Bildung des Pentadienons VI (Mischprobe mit authentischem Keton¹⁾).



Bei der Umsetzung des Ketons VI mit Phosphorpentachlorid in Benzol erhält man eine tiefviolette Lösung, deren Spektrum im Sichtbaren identisch ist mit dem des Salzes V. Auf Zusatz von Perchlorsäure in Eisessig fällt das Perchlorat VIII kristallisiert an, dessen Spektrum im Sichtbaren mit dem von V völlig übereinstimmt. Das primär zu erwartende Ketochlorid VII liegt also ionogen, und zwar als 3-Chlor-tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pentadienyl-Kation vor.

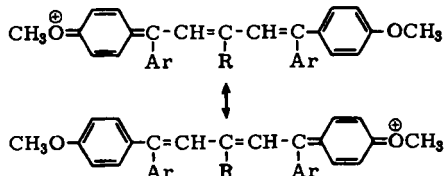


Weitere kristallisierte 3-substituierte Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pentadienylsalze (Xa, Xb, Xc) lassen sich, ausgehend vom Keton VI, mit Grignard-Reagentien gewinnen (die Alkohole IX wurden in kristallisierter, analysenreiner Form eingesetzt):



Ihre Absorptionsmaxima sind, zusammen mit einigen weiteren untersuchten Salzen, in Tab. 2 (S. 2969) aufgeführt und werden dort diskutiert.

Die III, V und X entsprechenden Salze der Tetraphenyl-Reihe (Ar = C₆H₅) konnten entweder gar nicht oder nur als sehr vergängliche Färbungen in Lösung beobachtet werden. Die hohe Beständigkeit der Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-Salze ist wohl zweifellos darauf zurückzuführen, daß die positive Ladung in den Kationen auch von den Sauerstoff-Atomen der Methoxy-Gruppen im Sinne der Strukturen



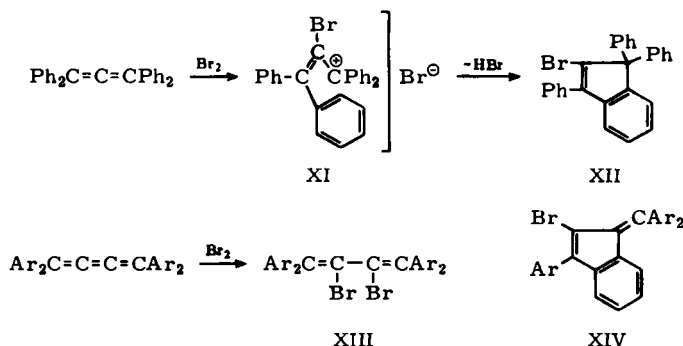
übernommen werden kann. Hierdurch wird eine größere Delokalisierung der positiven Ladung erzielt als bei den Derivaten der Tetraphenyl-Reihe.

Der Befund, daß sich die ungeradzahigen Kumulene (z. B. Tetrakis-*p*-methoxyphenyl]-allen und -pentatetraen) wesentlich leichter protonieren lassen als die geradzahigen Kumulene (z. B. Tetrakis-*p*-methoxyphenyl]-butatrien und -hexapentaen) war quantentheoretisch zu erwarten. Man findet, daß der Verlust an π -Elektronenenergie bei der Protonierung der geradzahigen Kumulene erheblich größer ist als bei den ungeradzahigen Kumulenen (vgl. z. B. Tab. 1, wo diese Verhältnisse für die Tetraphenylkumulene dargestellt sind).

Tab. 1. π -Elektronenenergien von Tetraphenylkumulenen und deren konjugaten Säuren

Kumulene Konjugate Säure	Gesamte π -Elektronen- energie	Verlust an π -Elektronen- energie beim Protonieren
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$	36.88 β	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{Ph}_2$	35.90 β	0.98 β
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$	39.38 β	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{Ph}_2$	37.82 β	1.56 β
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$	41.88 β	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{Ph}_2$	40.80 β	1.08 β
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$	44.40 β	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{Ph}_2$	42.90 β	1.50 β

b) *Jodierung*: Die Halogenierung von Tetraarylkumulenen verläuft häufig etwas unübersichtlich, vor allem deshalb, weil Ringschlüsse zu Indenderivaten auftreten können. So liefert z. B. Tetraphenylallen beim Bromieren Triphenyl-brom-inden (XII)⁵⁾ und Tetraarylbutatriene geben Diarylmethylen-brom-indene (XIV)⁶⁾. Allerdings lassen sich im Fall der Butatriene auch die 2.3-Dibrom-butadiene XIII fassen^{6,7)}.



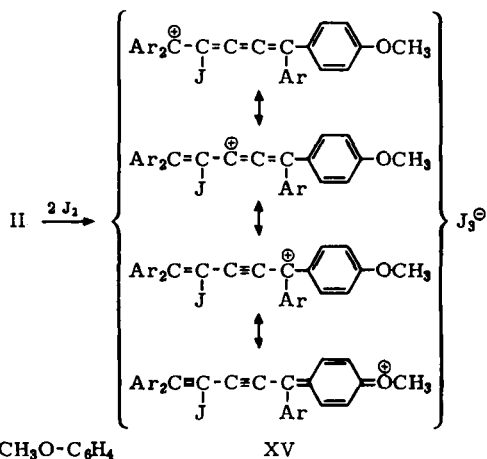
Halogenierungsprodukte von Tetraarylhexapentaenen konnten bisher in keinem Fall charakterisiert werden. Weder die Bromierung noch die Jodierung des Tetraphenylpentatetraens (I) führte zu einheitlichen Verbindungen, obwohl das Kumulene

⁵⁾ D. VORLÄNDER und C. SIEBERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1024 [1906].

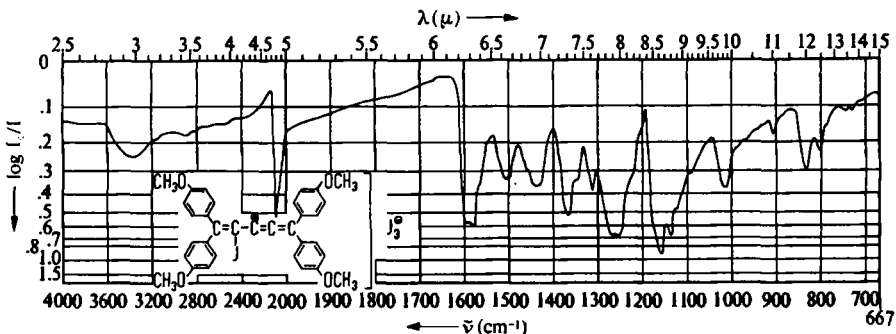
⁶⁾ J. WOLINSKI, Roczniki Chem. 31, 1189 [1957].

⁷⁾ W. RIED und G. DANKERT, Chem. Ber. 92, 1223 [1959].

etwa 3 Moläquiv. Brom und etwa 1 Moläquiv. Jod verbraucht. Man durfte aber erwarten, daß das als Intermediärprodukt formulierte Carboniumion XI stabiler wird, wenn die Phenylgruppen durch *p*-Methoxy-phenylreste ersetzt werden und wenn außerdem die Kette um eine Vinylgruppe verlängert wird. Tatsächlich lieferte II mit Jod glatt das Perjodid XV, welches in kristallisiertem Zustand unbegrenzt haltbar ist. In Lösung verändert es sich allmählich.



Für seine Konstitution sind beweisend die Analysenergebnisse und das IR-Spektrum. XV enthält ein System von 4 linear angeordneten C-Atomen, zwischen denen angenähert gleiche Kraftkonstanten anzunehmen sind. Ein solches butatrienartiges Bindungssystem muß — wenn es ein genügend großes Dipolmoment besitzt — bei ca. 5 μ IR-Absorption zeigen⁸⁾. Die Abbild. zeigt das IR-Spektrum von XV, in welchem man eine starke Bande bei 2083/cm (4.80 μ) erkennt.

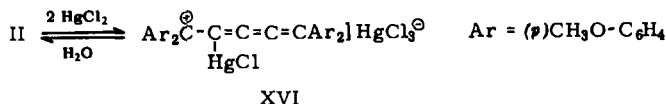


IR-Spektrum von 2-Jod-1.1.5.5-tetrakis-*p*-methoxy-phenyl]-pentatrienyl-perjodid (XV)

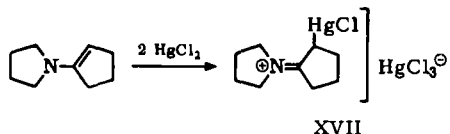
Im Sichtbaren absorbiert XV bei 530 und 693 $m\mu$. Der Vergleich mit den Spektren der Salze III ergibt, daß der Ersatz des H-Atoms in 2-Stellung der Kumulenkette von III durch Jod eine Rotverschiebung der Banden um ca. 8 $m\mu$ bewirkt.

⁸⁾ R. KUHN und H. FISCHER, Chem. Ber. 92, 1849 [1959].

c) *Mercurierung*: Die Anlagerungsfähigkeit des Quecksilber(II)-chlorids an olefinische Doppelbindungen ist seit langem bekannt⁹⁾. Wir fanden, daß die geradzahliges Tetraphenyl- und Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-kumulene HgCl_2 nicht anlagern. Tetraphenylpentatetraen ergibt eine unbeständige Grünfärbung, die wir nicht weiter untersucht haben. Versetzt man dagegen eine Lösung des Pentatetraens II mit ätherischer HgCl_2 -Lösung, so erhält man sofort einen tiefvioletten kristallinen Niederschlag (XVI).



XVI besitzt im IR-Spektrum bei 2083/cm (4.80 μ) die Kumulenbande, die noch intensiver ist als beim Perjodid XV. Im Sichtbaren absorbiert XVI an der gleichen Stelle wie das Perjodid XV (λ_{max} 530 und 693 μ). Über eine ähnliche HgCl_2 -Anlagerung an Doppelbindungssysteme berichtete kürzlich K. BRODERSEN¹⁰⁾; 1-Pyrrolidino-cyclopenten geht dabei in das Imoniumsalz XVII über.



Im allgemeinen lassen sich die (nicht salzartigen) HgCl_2 -Anlagerungsprodukte mit Säuren wieder in die Ausgangsolefine zerlegen⁹⁾. Bei dem Salz XVI gelingt die Regenerierung des Kumulens II bereits beim Schütteln mit Wasser oder Alkohol.

HYDRIERUNGEN

Die katalytische Hydrierung der Tetraarylkumulene mit starken Katalysatoren (Raney-Nickel, Palladium) verläuft stets unter vollständiger Absättigung des Kumulensystems^{1,11-13)}. Der von H. LINDLAR¹⁴⁾ angegebene, durch Blei abgeschwächte Pd-Katalysator ermöglichte eine nur teilweise Absättigung von geradzahliges Kumulenen^{15,16)}. Tetraphenylkumulene bildeten dabei die entsprechenden Tetraphenylpolyene¹⁶⁾. In diesen Kumulenen wird also das (erheblich) kleinere der beiden orthogonale π -Elektronensysteme hydriert. Tetraphenylallen und -pentatetraen bestehen aus zwei genau gleichen, in erster Näherung voneinander unabhängigen π -Elektronensystemen. Wir erwarteten daher, daß mit Lindlar-Katalysator entweder gar nichts passiert oder beide π -Elektronensysteme gleichmäßig abgesättigt werden. Diese Erwartung fanden wir nicht bestätigt.

In einem Versuch nahm Tetraphenylallen mit genau nach der Vorschrift von LINDLAR bereitetem Katalysator nur 1 Moläquiv. H_2 auf und lieferte Tetraphenylpropen.

⁹⁾ J. CHATT, Chem. Reviews **48**, 7 [1951].

¹⁰⁾ Angew. Chem. **76**, 151 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 70 [1964].

¹¹⁾ K. BRAND, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1987 [1921].

¹²⁾ R. KUHN und K. WALLENFELS, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 783 [1938].

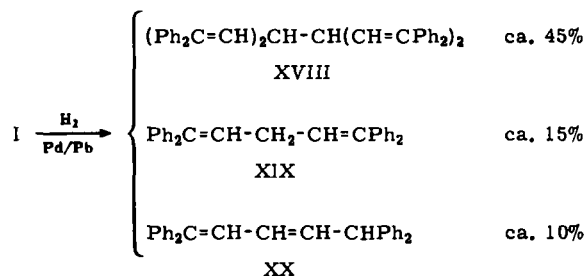
¹³⁾ F. BOHLMANN und K. KIESLICH, Chem. Ber. **87**, 1363 [1954].

¹⁴⁾ Helv. chim. Acta **35**, 446 [1952].

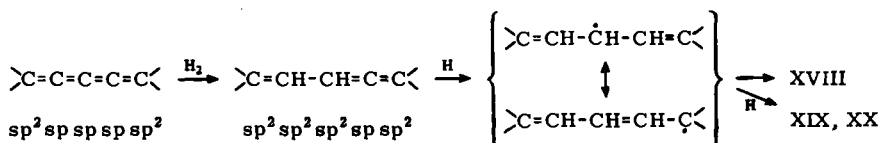
¹⁵⁾ C. F. GARBERS, C. H. EUGSTER und P. KARRER, Helv. chim. Acta **35**, 1850 [1952].

¹⁶⁾ R. KUHN und H. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 2285 [1960].

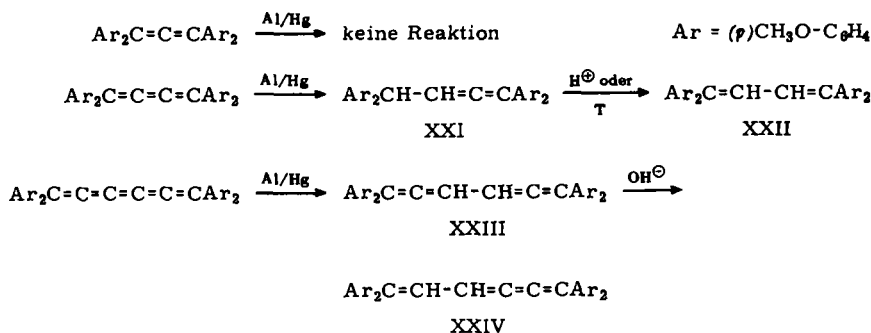
Dieses Ergebnis ließ sich aber nicht mit Sicherheit reproduzieren. Teträphenylpentatetraen (I) dagegen nahm stets 1.8 bis 1.9 Moläquiv. Wasserstoff auf und man isolierte das Teträphenylpentadien-(1.4) XIX und das Dimere XVIII.



Identifiziert wurden XVIII und XIX durch Vergleich mit den von G. WITTIG und B. OBERMANN¹⁷⁾ beschriebenen Verbindungen (Mischprobe, IR-Spektrum). Daneben konnten wir die Anwesenheit von Teträphenylpentadien-(1.3) (XX) wahrscheinlich machen (Dünnschichtchromatogramm, UV-Spektrum, Anion-Bildung mit Dimethylformamid/KOH). Nach den bisher vorliegenden Hydrierungsergebnissen ist der Lindlar-Katalysator ein spezifischer Katalysator für die Übertragung eines H-Atoms auf ein *sp*-hybridisiertes C-Atom. Das Auftreten der Hydrierungsprodukte XVIII, XIX und XX bei der Hydrierung von I wird dadurch verständlich, wie aus folgendem Schema hervorgeht:



Ganz anders als die katalytische Hydrierung verläuft die Hydrierung der Kumulene mit Aluminiumamalgam (Al/Hg). Für Teträphenylallen, -butatrien und -hexapentaen wurden die Versuche schon beschrieben¹⁸⁾. Für Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-kumulene erhielten wir jetzt die entsprechenden Resultate:

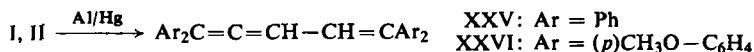


¹⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 2053 [1934].

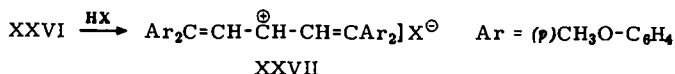
¹⁸⁾ R. KUHN und H. FISCHER, Chem. Ber. 94, 3060 [1961].

Die Konstitution der Verbindungen XXI bis XXIV ergibt sich aus Mikrohydrierung, IR-Spektren (Allenbande, Butatrienbande), Vergleich der UV-Spektren mit denen der bekannten Tetraphenylderivate, und im Fall von XXII noch durch Vergleich mit nach BERGMANN¹⁹⁾ dargestellter Substanz.

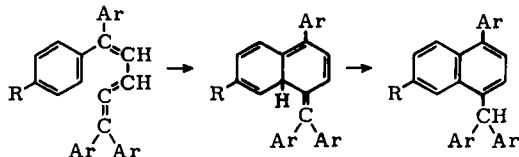
Die Pentatetraene I und II verhielten sich bei der Al/Hg-Hydrierung analog und lieferten die Pentatriene XXV und XXVI.



Diese sind nicht sehr beständig, so daß wir nur deren Folgeprodukte kristallin in die Hand bekamen. SYMONS und Mitarbb.²⁰⁾ beschreiben Tetrakis-[*p*-methoxyphenyl]-pentatrien als farblose Kristalle vom Schmp. 173°, ohne Einzelheiten der Darstellung anzugeben. Uns gelang bisher die Isolierung dieser Verbindung in kristallisierter Form nicht, doch konnten wir ihre Existenz auf Dünnschichtchromatogrammen nachweisen. XXVI bildet mit Mineralsäuren beständige Salze XXVII, die schon von H. LORENZ und R. WIZINGER²¹⁾ untersucht worden sind.



Versucht man, die Pentatriene XXV und XXVI über eine Aluminiumoxidsäule zu reinigen, so isoliert man deren Diels-Alder-Kondensationsprodukte XXVIII und XXIX, die sich erst auf der Säule gebildet haben können:



XXVIII: R = H, Ar = Ph

XXIX: R = OCH₃, Ar = (*p*)CH₃O-C₆H₄

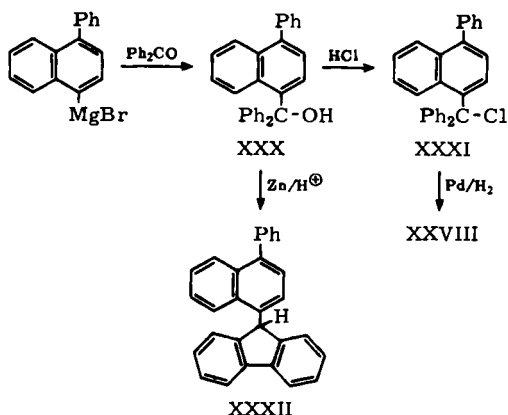
Für die Konstitutionen XXVIII und XXIX sprechen folgende Befunde: Mit Raney-Nickel oder Palladium nehmen beide Verbindungen keinen Wasserstoff auf; das NMR-Spektrum von XXIX zeigt 3 verschiedene Methylprotonen im Verhältnis 1:1:2 und neben dem aromatischen Multipllett eine Resonanzlinie bei $\tau = 4$ für ein einzelnes Proton. Wir haben XXVIII auf einem unabhängigen Weg synthetisiert: 4-Phenyl-naphthyl-(1)-magnesiumbromid²²⁾ ergab mit Benzophenon den Alkohol XXX, den wir mit HCl in das Triaryl-chlormethan XXXI verwandelten. Nach dessen katalytischer Hydrierung mit Palladium kamen wir zu einem Kohlenwasserstoff, der sich mit XXVIII als identisch erwies (Mischprobe, IR-Spektrum). Versuche, den Alkohol XXX direkt zu reduzieren, führten unter Wasserabspaltung zum 9-[4-Phenyl-naphthyl-(1)]-fluoren (XXXII):

¹⁹⁾ F. BERGMANN, J. SZMUSZKOWICZ und E. DIMANT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2968 [1949].

²⁰⁾ R. C. COOKSON, J. ROSENBAUM und M. C. R. SYMONS, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 353.

²¹⁾ Helv. chim. Acta **28**, 600 [1945].

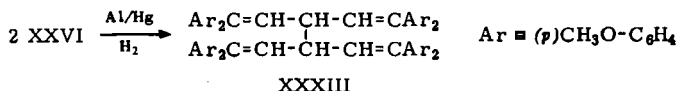
²²⁾ A. T. BLOMQUIST und C. G. BOTTOMLEY, Liebigs Ann. Chem. **653**, 67 [1962].



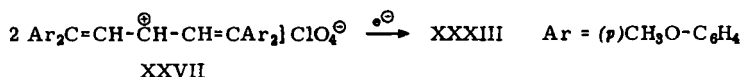
Eine ähnliche Diels-Alder-Kondensation einer Allen-Einheit mit einem aromatischen Ring stellt die von DUFRAISSE²³⁾ aufgeklärte Rubrenreaktion dar (Triphenyl-chlorallen \rightarrow Tetraphenyl-tetracen).

1.1-Diaryl-allene dimerisieren leicht zu Dimethylen-cyclobutanderivaten²⁴⁾. Dies scheint auch bei den Pentatrienen XXV und XXVI stattzufinden, denn beim Stehenlassen in Lösung bilden sich gelbe dimere Produkte.

Bei der Al/Hg-Hydrierung des Pentatetraens II tritt neben dem Trien XXVI auch das dimere XXXIII auf, entstanden offenbar durch Weiterhydrierung aus primär gebildetem Trien:



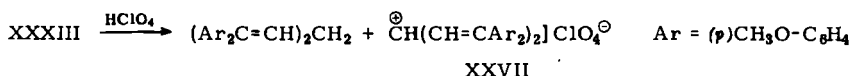
Für die Konstitution des Dimeren sind folgende Befunde beweisend: Chromsäureoxydation liefert 2.93 Moläquivv. 4.4'-Dimethoxy-benzophenon. Nach dem UV-Spektrum enthält die Verbindung als absorbierendes System höchstens 1.1-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen-Einheiten. Beim Erwärmen in Xylol dissoziiert XXXIII in Radikale; die Lösung nimmt eine gelbe Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet, und im ESR-Spektrum tritt ein Signal auf. Die gleichen Beobachtungen machten WITTIG und OBERMANN bei dem Dimeren XVIII¹⁷⁾. Das NMR-Spektrum zeigt die 4 Vinylprotonen als Dublett und die 26 aliphatischen Protonen ebenfalls als Dublett (je 4 *p*-Methoxy-phenylgruppen sind äquivalent). XXXIII ließ sich auch durch Reduktion von Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadienylperchlorat XXVII gewinnen. Die Reduktion gelingt mit Zinkstaub in Aceton, mit KJ in Aceton oder durch katalytische Hydrierung:



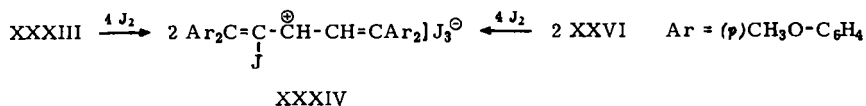
²³⁾ C. DUFRAISSE, J. MATHIEU und J. VALLS, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **246**, 661 [1958].

²⁴⁾ A. ROEDIG und H. NIEDENBRÜCK, Chem. Ber. **90**, 673 [1957].

Durch Perchlorsäure wird XXXIII gespalten unter Bildung von Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien (nicht in Substanz isoliert) und Perchlorat XXVII, identisch mit dem von WIZINGER²¹⁾ beschriebenen Präparat (Mischprobe, IR-Spektrum).

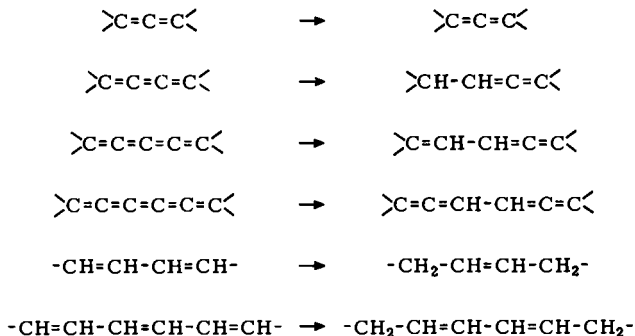


Spaltung von XXXIII erfolgt auch durch Jod; allerdings beobachtet man dabei Jodanlagerung an eine der Doppelbindungen unter Bildung des Perjodids XXXIV; λ_{max} (log ϵ): 494 (4.54), 685 m μ (5.20). Dieses läßt sich auch aus dem Pentatrien XXVI mit Jod darstellen:



Der Ersatz eines H-Atoms in 2-Stellung des Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-penta-dienyl-Kations durch Jod bewirkt also eine Rotverschiebung der Banden um ca. 12 m μ (vgl. Tab. 2).

Das Ergebnis der Amalgamhydrierungen von Tetraphenylkumulenen stellen wir den bei Diphenylpolyenen erhaltenen Resultaten gegenüber:



Während bei den hier untersuchten Kumulenen stets Addition von 2 H-Atomen an benachbarte C-Atome erfolgt, fanden KUHN und WINTERSTEIN²⁵⁾ bei Diphenylpolyenen α,ω -Addition von Wasserstoff. Eine theoretische Deutung dieser Befunde steht noch aus.

DIMERISIERUNG

Tetraphenyl-butatrien und -hexapentaen lassen sich thermisch nicht dimerisieren; sie schmelzen unzersetzt bei 237 bzw. 302°. Dagegen erhielt schon BRAND¹¹⁾ aus Tetraphenylbutatrien durch Belichten ein Dimeres, das kürzlich²⁶⁾ als Tetrakis-[diphenylmetylen]-cyclobutan identifiziert worden ist. Umgekehrt verhält sich das Tetraphenylpentatetraen I. Bei längerem Aufbewahren am Licht beobachteten wir

²⁵⁾ R. KUHN und A. WINTERSTEIN, *Helv. chim. Acta* 11, 123 [1928].

²⁶⁾ R. O. UHLER, H. SHECHTER und G. V. D. TIERS, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3397 [1962].

keine nennenswerte Veränderung. Überläßt man hingegen das Pentatetraen einige Tage in Dimethylformamid sich selbst, so geht es in ein Dimeres über, das sich mit einem schon früher²⁷⁾ gefundenen Dimeren als identisch erwies; λ_{\max} (log ϵ): 297 (4.88), 385 m μ (3.77). Im NMR-Spektrum des Dimeren findet man genau ein nicht-aromatisches Proton, demnach kommt eine analoge Dimerisierung wie beim Butatrien ohne Beteiligung der Phenylringe nicht in Frage. Wir halten eine Diels-Alder-Kondensation wie beim Naphthalinderivat XXVIII für wahrscheinlich.

Die Salze III, V und VIII, Xa, Xb, Xc, XV, XVI, XXVII und XXXIV sind für die Quantentheorie delocalisierter π -Elektronensysteme von Bedeutung. Ihre Absorptionsmaxima sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Absorptionsmaxima von Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadienyl-Salzen (Ar = (*p*)CH₃O·C₆H₄)

Nr.	Kation	λ_{\max} m μ	(log ϵ)
XXVII	$\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CAr}_2$	481 (4.48)	673 (5.13)
Xa	$\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CAr}_2$ CH ₃	500 (4.50)	687 (4.95)
Xb	$\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CAr}_2$ C(CH ₃) ₃	500 (4.50)	673 (3.59)
Xc	$\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CAr}_2$ Ph	505 (4.45)	715 (4.25)
V	$\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CAr}_2$ Cl	522 (4.26)	723 (4.56)
XXXIV	$\text{Ar}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CAr}_2$ J	494 (4.54)	685 (5.20)
III	$\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{C}=\text{CAr}_2$	522	685
XV	$\text{Ar}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{C}=\text{CAr}_2$ J	530	693
XVI	$\text{Ar}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{C}=\text{CAr}_2$ HgCl	530	693

Der Vergleich der Spektren der Salze V, Xa, Xb, Xc und XXXIV mit dem Spektrum des Salzes XXVII gestattet das Studium von mesomerem und induktivem Effekt der folgenden Substituenten: Cl, J, CH₃, C(CH₃)₃, Ph. Bisher sind Substituenteneffekte im wesentlichen nur bei neutralen π -Elektronensystemen studiert worden. Für Substituenten mit induktivem Effekt ist die Änderung der π -Elektronendichte an dem substituierten C-Atom beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand wichtig²⁸⁾. In der 3-Stellung des Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadienyl-Kations

²⁷⁾ R. KUHN, Herb. FISCHER, F. A. NEUGEBAUER und Hans FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **654**, 64 [1962].

²⁸⁾ J. N. MURRELL, „The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules“, Methuen and Co. Ltd., London 1963, Chapter 9.

ist beim Übergang vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand eine besonders große Änderung der π -Elektronendichte zu erwarten. Substituenten mit induktivem Charakter (Cl) sollten also in der 3-Stellung eine erhebliche Bandenverschiebung bewirken.

Bei der Untersuchung des mesomeren Effekts der Phenylgruppe ist zu berücksichtigen, daß aus sterischen Gründen der Phenylsubstituent in der 3-Stellung sich nicht planar einstellen kann. Der Vergleich der Spektren der Salze III und XXVII gestattet das Studium des Effekts, den eine Bindungsverkürzung bewirkt. Vom Standpunkt der Hückel-Theorie unterscheidet sich nämlich III von XXVII nur dadurch, daß eine Bindung des π -Elektronensystems verkürzt ist, ein Umstand, dem man in der Hückel-Theorie leicht durch ein größeres Resonanzintegral für diese Bindung Rechnung tragen kann.

Herrn Prof. RICHARD KUHN sind wir für zahlreiche Diskussionen und Anregungen sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. W. OTTING danken wir für die Aufnahme und Interpretation von IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Chlor-tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pentadienyl-Salz V: Zur Suspension von 0.5 g *II* in absol. Äther gaben wir 1 ccm gesätt. ätherische *Salzsäure*. Die Reaktionslösung färbte sich sofort violett, und nach kurzer Zeit fielen 0.4 g (70%) schwarzviolette Nadelchen aus.

$C_{33}H_{30}ClO_4$ HCl₂ (598.0) Ber. C 66.2 H 5.2 Cl 17.8 Gef. C 65.6 H 5.4 Cl 19.5*)

*) Durch Titration in wäßr.-alkohol. Lösung.

Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pentadienon VI (Zerlegung des HCl-Adduktes V): 0.5 g *V* in 10 ccm Chloroform versetzten wir mit dem gleichen Vol. 90-proz. Methanol. Nach kurzer Zeit war die violette Farbe des Salzes verschwunden und es fielen farblose Kristalle aus. Aus Essigester/Methanol 0.3 g (75%) *Pentadienon VI* vom Schmp. 174°; keine Depression beim Mischen mit authent. Material¹⁾.

3-Chlor-1.1.5.5-tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pentadienyl-perchlorat (VIII): 150 mg *Keton VI* wurden in 5 ccm trockenem Benzol mit 200 mg *PCl₅* kurz aufgeköcht. Auf Zusatz von 5 ccm Eisessig und 0.5 ccm *Perchlorsäure* ging alles in Lösung. Wir gaben 10 ccm trockenen Äther zu und ließen 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die ausgefallenen braunvioletten Nadelchen (ca. 50 mg) waren nach Waschen mit Äther bereits analysenrein und zeigten den Schmp. 148–149° (Zers.).

$C_{33}H_{30}ClO_4$ ClO₄ (625.4) Ber. C 63.4 H 4.9 Gef. C 63.3 H 5.1

Alkohole IX: 300 mg *Keton VI* in 10 ccm THF versetzten wir mit 5 ccm 1*n* Grignard-Lösung und zersetzten nach 5 Min. mit 0.5*n* HCl. Die Reaktionsprodukte kristallisierten aus Benzin/Benzol.

IXa: farblose verfilzte Blättchen vom Schmp. 140–141°.

$C_{34}H_{34}O_5$ (522.6) Ber. C 78.0 H 6.5 Gef. C 78.3 H 6.8

IXb: farblose Warzen vom Schmp. 135–140°.

$C_{37}H_{40}O_5$ (564.7) Ber. C 78.9 H 7.1 Gef. C 79.5 H 6.6

IXc: leicht violettstichige verfilzte Blättchen vom Schmp. 142–143°.

$C_{39}H_{36}O_5$ (584.7) Ber. C 80.0 H 6.2 Gef. C 80.0 H 6.9

Salze X: 50 mg der *Alkohole IX* lösten wir in 5 ccm Eisessig und gaben 1 Tropfen *Perchlorsäure* zu. Darauf versetzten wir mit 10 ccm Äther und ließen 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die ausgefallenen tieffarbigen Salze waren nach Waschen mit Äther analysenrein.

Xa: kupferglänzende Nadelchen vom Schmp. 142—143° (Zers.).

$C_{34}H_{33}O_4] ClO_4$ (605.0) Ber. C 67.5 H 5.5 Gef. C 67.1 H 5.9

Xc: smaragdgrüne, glänzende Prismen vom Schmp. 147—149° (Zers.).

$C_{39}H_{35}O_4] ClO_4$ (667.2) Ber. C 70.1 H 5.3 Gef. C 70.3 H 5.3

2-Jod-1.1.5.5-tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentatrienyl-perjodid (XV): 0.24 g *Pentatetraen II* wurden in 5 ccm Benzol mit 1 Moläquiv. Jod in Benzol versetzt. Aus der violetten Lösung fiel bald ein grauschwarzer kristalliner Niederschlag aus, den wir mit Benzol wuschen. Schmp. 98°.

$C_{33}H_{28}JO_4] J_3$ (996.3) Ber. C 39.8 H 2.8 Gef. C 41.0 H 3.2

HgCl₂-Addukt XVI: 0.10 g *II* wurden, in 10 ccm absol. Äther suspendiert, mit einer konz. ätherischen Lösung von HgCl₂ versetzt. Es fiel sofort ein tieffarbiger Niederschlag aus, den wir absaugten und mit viel Äther und Benzol wuschen. Ausb. 0.14 g (70%).

$C_{33}H_{28}ClHgO_4] HgCl_3$ (1031.6) Ber. C 38.4 H 2.7 Gef. C 39.8 H 2.8

Zerlegung des HgCl₂-Addukts XVI: Beim Schütteln von 40 mg XVI mit 0.5 ccm Äthanol fiel das *Pentatetraen II* kristallisiert aus. Das UV-Spektrum stimmte mit dem von authent. *II* überein (λ_{max} 355 und 435 m μ).

Partialhydrierung des *Pentatetraens I* mit Lindlar-Katalysator: 0.37 g *I* in 20 ccm THF nahmen bei Gegenwart von 0.4 g Lindlar-Katalysator in 43 Min. 1.87 Moläquivv. H₂ auf; danach kam die Hydrierung fast völlig zum Stillstand. Beim Aufkochen des Hydrierungsprodukts in Äthanol fielen 0.17 g (45%) 1.1.2.2-Tetrakis-[β , β -diphenyl-vinyl]-äthan (XVII) vom Schmp. 163—165° aus. Mischprobe mit authent. Material¹⁷⁾ 167°.

Das alkoholische Filtrat vom Dimeren XVIII zeigte auf dem Dünnschichtchromatogramm 2 Flecken: R_F 0.57, λ_{max} 264 m μ (Extinktion 1.8); R_F 0.50, λ_{max} 294 m μ (Extinktion 0.4). Wir dampften das Filtrat ein und chromatographierten den Rückstand an Kieselgel mit Benzin/Cyclohexan (4:1). Dabei erhielten wir nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 60 mg (16%) 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentadien-(1.4) (XIX) vom Schmp. 70—71°, das beim Mischen mit authent. Dien¹⁷⁾ keine Schmp.-Depression zeigte.

1.1.4.4-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-butadien-(1.2) (XXI): 0.30 g Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-butatrien wurden wie üblich (unter Lichtausschluß) mit Aluminiumamalgam in wäbr. THF reduziert. Nach dem Filtrieren wurde eingedampft, der Rückstand ergab aus Benzol/Benzin 0.18 g (60% d. Th.) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 145°. λ_{max} (log ϵ): 234 (4.51), 276 m μ (4.39).

$C_{32}H_{30}O_4$ (478.6) Ber. C 80.4 H 6.3 Gef. C 80.9 H 6.5

Mikrohydrierung in THF mit Pd: 1.96 Moläquivv. Wasserstoffverbrauch.

Isomerisierung des Diens XXI

a) 0.1 g Dien XXI wurden 2 Stdn. auf 120° erhitzt, wobei die Substanz allmählich schmolz. Die erstarrte Schmelze nahmen wir in THF auf und versetzten nach dem Filtrieren mit Methanol. Es fielen 60 mg gelbe Prismen vom Schmp. 206° aus [λ_{max} (log ϵ) 270 (4.48), 365 m μ (4.60)], identisch mit authent. 1.1.4.4-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3)¹⁹⁾ (XXII) (Vergleich der UV-Spektren).

b) 50 mg *Dien XXI* wurden in 1 ccm *Eisessig* gelöst und mit einem Tropfen *Perchlorsäure* versetzt. Nach dem Aufkochen wurde filtriert und stehengelassen. Nach kurzer Zeit fielen 25 mg *XXII* aus (Vergleich der UV-Spektren).

1.1.6.6-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-hexatetraen-(1.2.4.5) (*XXIII*): 0.5 g Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-hexapentaen suspendierten wir in 1 l 90-proz. THF und rührten 20 Stdn. mit einem Überschuß an *Al/Hg*. Nach dieser Zeit war die rote Farbe des Kumulens praktisch verschwunden. Wir filtrierten ab, dampften ein und nahmen den Rückstand in wenig THF auf. Auf Zusatz von Methanol fielen 50 mg (10% d. Th.) gelbe Nadelchen vom Schmp. 171–175° (Rotfärbung ab 120°) aus. λ_{\max} (log ϵ) 252 m μ (4.75).

$C_{34}H_{30}O_4$ (502.6) Ber. C 81.4 H 6.0 Gef. C 81.9 H 6.5

Mikrohydrierung in THF mit Pd: Nach 8 Min. 3.98 Moläquivv., dann keine weitere H_2 -Aufnahme mehr.

1.1.6.6-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-hexatetraen-(1.2.3.5) (*XXIV*): 0.1 g Hexatetraen *XXIII* wurden in 3 ccm DMF zum Sieden erhitzt und mit 5 Tropfen 2 *n* methanol. KOH versetzt. Nach dem Abkühlen fiel eine rote Substanz aus, die wir mit Wasser wuschen und aus DMF umkristallisierten. Orangerote Nadelchen vom Schmp. 180–182°; Ausb. 40 mg (40% d. Th.), λ_{\max} (log ϵ) 288 (4.46), 456 m μ (4.58).

$C_{34}H_{30}O_4$ (502.6) Ber. C 81.4 H 6.0 Gef. C 81.1 H 6.2

Mikrohydrierung in THF mit Pd: Nach 8 Min. 4.1 Moläquivv., dann keine weitere H_2 -Aufnahme.

Hydrierung des Pentatetraens I mit Al/Hg: 1 g *I* wurde in 500 ccm 95-proz. THF 30 Min. mit *Al/Hg* (aus 10 g *Al*-Grieß) gerührt (Selbsterwärmung bis auf 50°). Beim Absaugen von anorganischen Bestandteilen erhielt man ein farbloses Filtrat. Dieses zeigte im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Lösungsmittel: Cyclohexan/Benzol (20:1)) im wesentlichen 2 Flecken: R_F 0.59, λ_{\max} 294 m μ , tiefgrün beim Tüpfeln mit Perchlorsäure; R_F 0.20, λ_{\max} 385 m μ . Wir dampften das farblose Filtrat ein, wobei zunehmend Gelbfärbung zu beobachten war. Den Rückstand chromatographierten wir an einer Al_2O_3 -Säule mit Cyclohexan/Benzol (20:1) und erhielten ein farbloses Eluat, aus dem wir durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser das *Naphthalinderivat XXVIII* in farblosen Kristallen vom Schmp. 134–135° isolierten. λ_{\max} (log ϵ) 294 m μ (4.13).

$C_{29}H_{22}$ (370.4) Ber. C 94.1 H 5.9 Gef. C 94.3 H 5.4 Mol.-Gew. 378 (Mechrolab, in THF)

Diphenyl-[4-phenyl-naphthyl-(1)]-carbinol (XXX): Aus 17 g *1-Brom-4-phenyl-naphthalin* ²²⁾ und 1.5 g *Magnesium* stellten wir in Äther die Grignard-Verbindung her und setzten 10 g *Benzophenon* zu. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen zersetzten wir mit 2 *n* HCl und dampften die getrocknete Ätherphase ein. Den öligen Rückstand filtrierten wir durch eine kurze Kieselgel-Säule und wuschen mit Benzin. Cyclohexan eluierte ein farbloses, nicht kristallisierendes Öl, das nach dem IR-Spektrum den *Alkohol XXX* darstellt. Starke Blaufärbung mit Eisessig/Perchlorsäure.

Diphenyl-[4-phenyl-naphthyl-(1)]-chlormethan (XXXI): 0.8 g des öligen *Carbinols XXX* lösten wir in 25 ccm Benzin/Äther (1:2) und leiteten bis zur Sättigung trockenen *Chlorwasserstoff* ein. Nach 15 stdg. Stehenlassen waren 0.6 g (73%) farblose Nadeln vom Schmp. 174–175° ausgefallen.

$C_{29}H_{21}Cl$ (404.9) Ber. C 86.0 H 5.2 Gef. C 86.3 H 5.4

Diphenyl-[4-phenyl-naphthyl-(1)]-methan (XXVIII): 0.48 g des *Chlorids XXXI* nahmen in 15 ccm Essigester bei Gegenwart von 0.4 g vorhydriertem PdO in 30 Min. 0.96 Moläquivv. H_2

auf. Das Hydrierungsprodukt kristallisierte aus Äthanol, als man vorsichtig Wasser zusetzte, doch war der Schmp. noch unscharf. Durch Chromatographie mit Benzol/Cyclohexan an einer Kieselgel-Säule und nachfolgendes Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhielten wir ein farbloses Kristallinat vom Schmp. 134–135°. Der Misch-Schmp. mit dem aus dem Pentatetraen I erhaltenen *XXVIII* lag bei 135°. λ_{\max} (log ϵ) 295 m μ (4.13).

Bei 5stdg. Kochen des *Carbinols XXX* mit *Eisessig/Zinkstaub* wurde aus Äthanol/Wasser ein farbloses Kristallpulver erhalten (λ_{\max} 290, 296 m μ), das nach dem Dünnschichtchromatogramm nur etwa 20% der Verbindung *XXVIII* enthält. Die Hauptmenge dürfte 9-[4-Phenyl-naphthyl-(1)]-fluoren (*XXXII*) darstellen (mit DMF/KOH erhielten wir ein orangegelbes, fluoreszierendes Anion, wie beim Phenylfluoren).

Hydrierung des Pentatetraens II mit Al/Hg

a) 1.1.2.2-Tetrakis- $[\beta,\beta$ -bis-(*p*-methoxy-phenyl)-vinyl]-äthan (*XXXIII*): 1.0 g *Pentatetraen II* in 100 ccm THF und 5 ccm Wasser wurde 2 Stdn. mit einem Überschuß an *Al/Hg* gerührt. Es wurde vom anorganischen Material abgesaugt und gründlich nachgewaschen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 0.6 g eines bräunlichen Sirups. Aufkochen in Äthanol und Umkristallisieren aus Essigester/Methanol lieferten daraus 0.2 g (50%) *XXXIII* in farblosen Prismen vom Schmp. 200–202°.

$C_{66}H_{62}O_8$ (983.2) Ber. C 80.5 H 6.3

Gef. C 80.1 H 6.3 Mol.-Gew. 988 (Mechrolab, in THF)

b) 7-Methoxy-1-[4,4'-dimethoxy-benzhydryl]-4-[*p*-methoxy-phenyl]-naphthalin (*XXIX*): Die Mutterlauge von *XXXIII* wurde eingedampft und in benzolischer Lösung auf eine Aluminiumoxidsäule (Woelm, basisch) gebracht. 1 l Benzol eluierte 50 mg eines farblosen Sirups, der beim Aufkochen mit 5 ccm Äthanol kristallisierte. Das *Naphthalinderivat XXIX* bildet farblose Prismen vom Schmp. 124–125°. λ_{\max} (log ϵ) 288 (4.15), 338 m μ (3.75).

$C_{33}H_{30}O_4$ (490.6) Ber. C 80.8 H 6.2

Gef. C 80.8 H 6.1 Mol.-Gew. 493 (Mechrolab, in Benzol)

Chromsäureoxydation von XXXIII: 0.11 g *XXXIII* in 10 ccm siedendem Eisessig p. a. wurden mit 0.15 g *Chromsäure* in 0.5 ccm Wasser versetzt. Danach gaben wir 15 ccm Wasser hinzu, worauf 79 mg 4,4'-Dimethoxy-benzophenon vom Schmp. 135–137° ausfielen (2.93 Moläquivv.). Aus Methanol/Wasser Schmp. 142°, keine Depression mit authent. Material.

*Reduktion von Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadienyl-perchlorat (XXVII)*

a) 1.0 g *XXVII* wurde in 40 ccm THF mit Pd (aus 0.5 g PdO) hydriert. Nach 20 Min. waren 0.8 Moläquivv. *Wasserstoff* aufgenommen. Weitere Aufnahme erfolgte nicht. Nach Entfernung des Katalysators setzten wir langsam 20-proz. Methanol zur Lösung, wobei eine farblose Substanz ausfiel. Aus Methanol/Essigester/Wasser erhielten wir 0.6 g (72% d. Th.) des *Dimeren XXXIII* vom Schmp. 200–201° in farblosen Nadeln. Keine Depression des Schmp. beim Mischen mit dem aus II erhaltenen *Dimeren*.

$C_{66}H_{62}O_8$ (983.2) Ber. C 80.5 H 6.3 Gef. C 81.2 H 6.3

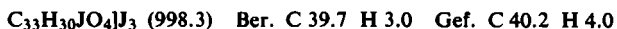
b) 0.5 g *XXVII* in 10 ccm Aceton wurden mit 0.3 g *Zinkpulver* 3 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren setzten wir etwas Wasser zum Aceton und konnten 0.22 g (53% d. Th.) des *Dimeren XXXIII* isolieren. Schmp. 196–198°, Misch-Schmp. mit dem nach a) dargestellten Präparat 197–199°.

c) 0.5 g *XXVII* in 10 ccm Aceton versetzten wir mit 0.3 g *KJ* in 80-proz. Aceton. Die blaue Farbe der Lösung verschwand rasch, und auf Zusatz von etwas Wasser fiel das *Dimere XXXIII* aus. Aus Essigester/Methanol/Wasser kamen 0.3 g (72% d. Th.) der reinen Substanz vom Schmp. 199°.

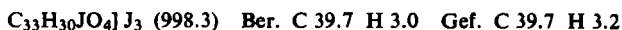
Spaltung von XXXIII mit Perchlorsäure: 0.2 g XXXIII wurden in 3 ccm Eisessig in der Siedehitze mit 3 Tropfen 72-proz. Perchlorsäure und mit 0.2 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit Äther verdünnt, worauf 40 mg (30%) des Perchlorats XXVII vom Schmp. 174–176° auskristallisierten. Keine Depression mit nach WIZINGER²¹⁾ hergestelltem Perchlorat.

2-Jod-1.1.5.5-tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-pentadienyl-perjodid (XXXIV)

a) 0.2 g XXXIII in 3 ccm CCl₄ versetzten wir mit 0.25 g Jod in CCl₄. Es fielen sofort 0.1 g fast schwarze Prismen aus, die wir mit CCl₄ gründlich auswuschen.



b) 1.3 g Perchlorat XXVII wurden in 25 ccm THF suspendiert und mit 5 ccm 2*n* NaOH langsam zersetzt. Zur gelben Lösung gab man 20 ccm Benzol und schüttelte das THF mit viel Wasser aus. Die getrocknete Benzollösung versetzten wir darauf mit der Lösung von 1 g Jod in der nötigen Menge Benzol und konnten nach Zusatz von 50 ccm Äther 0.8 g (40%) schwarzviolette Kristalle absaugen. Aus Chloroform/Äther erhält man das Salz rein.



Dimerisierung des Pentatetraens I: 0.1 g I ließen wir in 1 ccm DMF 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die reichlich ausgeschiedenen Kristalle lieferten aus Essigester/Methanol 35 mg (35%) farblose Prismen vom Schmp. 260–262°, keine Depression beim Mischen mit auf anderem Wege erhaltenen *dimerem Pentatetraen*²⁷⁾.

Berechnungen zu Tab. 1: Alle Coulomb-Integrale α_j wurden gleich Null gesetzt; alle Resonanz-Integrale β_{jk} für Doppelbindungen und für die Bindungen in den Phenylringen wurden gleich β gesetzt. Dem Umstand, daß die beiden geminalen Phenylgruppen nicht gleichzeitig planar sein können, wurde durch ein kleineres Resonanzintegral für die Bindung von Phenyl zur Kumulenkette Rechnung getragen (0.7 β ; dieser Wert hatte für die Tetraphenylkumulene eine gute Korrelation der berechneten mit den experimentellen Anregungsenergien ergeben²⁹⁾). Die Säkulardeterminante wurde aufgestellt und ihre Nullstellen bestimmt³⁰⁾.

²⁹⁾ R. KUHN und H. FISCHER, *Angew. Chem.* **75**, 870 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 692 [1963].

³⁰⁾ A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 39, John Wiley and Sons, New York 1961.