

Waldemar Broser, Harry Kurreck und Peter Siegle

Über substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen und Tetracyclone, II¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 19. Januar 1966)



Weitere dimethylaminosubstituierte Tetraphenyl-cyclopentadienone **3**, Pentaphenyl-cyclopentadienole **4** und -cyclopentadienylbromid-hydrobromide werden synthetisiert. Die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften dieser Tetraphenyl-cyclopentadienone, der entsprechenden Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen **6** und -Radikale **5** werden untersucht und mit denen der früher¹⁾ beschriebenen Verbindungen verglichen.



Wie bereits berichtet¹⁾, konnte eine Anzahl von Cyclopentadien-Abkömmlingen nicht dargestellt werden, weil das als Ausgangsprodukt benötigte Bis-*p*-dimethylamino-benzyl]-keton (**2i**) nicht zugänglich war. Inzwischen ist es gelungen, **2i** durch Kalksalz-Destillation des Calcium-Doppelsalzes der *p*-Dimethylamino-phenylessigsäure im Vakuum und analog einer von Coan, Trucker und Becker²⁾ angegebenen Methode aus dem *p*-Dimethylamino-phenylessigsäure-methylester mit Isopropylmagnesiumbromid und anschließender saurer Verseifung und Decarboxylierung herzustellen.

Versuche, **2i** aus dem Natriumsalz des *p*-Dimethylamino-benzylcyanids durch Umsetzung mit Phosgen und anschließende Verseifung und Decarboxylierung zu gewinnen, blieben erfolglos, obwohl **2a** nach dieser Methode erhältlich war.

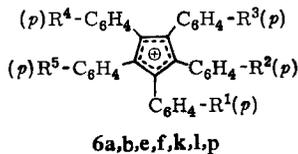
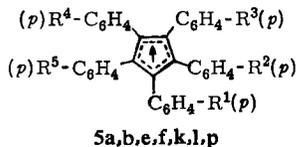
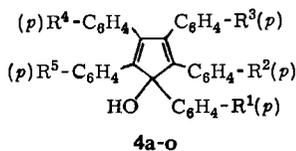
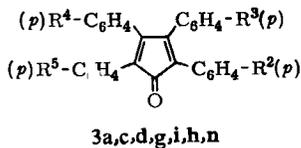
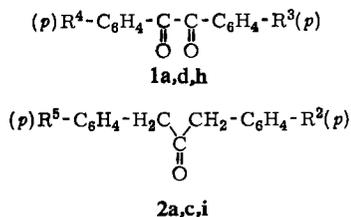
2i ließ sich mit **1a** und **1d** zu den Tetracyclonen **3i** und **3n** kondensieren. **3i** und **3n** führten mit Phenyllithium bzw. *p*-Dimethylamino-phenyllithium zu den vier Carbinolen **4i** und **4m—o**, die mit Bromwasserstoff in Eisessig die entsprechenden Bromid-hydrobromide ergaben.

Eigenschaften der Tetracyclone

Die Elektronenspektren von **3i** und **3n** entsprechen denen der bereits früher beschriebenen *p*-dimethylamino-substituierten Tetracyclone **3a, c, d, g** und **h**. Die dort gegebene Deutung der Absorptionsmaxima läßt sich sinngemäß auf **3i** und **3n** übertragen.

¹⁾ I. Mitteil.: H. Kurreck und W. Broser, Chem. Ber. **98**, 11 (1965).

²⁾ S. B. Coan, D. E. Trucker und E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. **77**, 60 (1955).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	*)				
b	+*)				
c		+			
d			+		
e	+	+			
f	+		+		
g		+	+		
h			+	+	
i		+			+
k	+	+	+		
l	+		+	+	
m	+	+			+
n		+	+		+
o	+	+	+		+
p	+	+	+	+	

*) + im R-Schlüssel bedeutet Rⁿ = N(CH₃)₂.
 Leerstelle im R-Schlüssel bedeutet hier
 „Rⁿ = H“ oder „Rⁿ tritt als Substituent in
 der betreffenden Verbindung nicht auf“.

derung gesichert. Damit ist ein weiterer Konstitutionsbeweis für die Ausgangsverbindungen erbracht. Lediglich das Radikal **5p** und das Kation **6p** sind nur auf einem Wege — über **3n/4o** — zugänglich. **6p** konnte auf die früher¹⁾ beschriebene Weise in ein Isomerengemisch des Ausgangscarbinols **4o** übergeführt werden. Die Elektronen- und EPR-Spektren von **5p** und **6p** entsprechen denen der übrigen Radikale **5** und der Kationen **6**. Insbesondere zeigt **6p** kein EPR-Signal beim halben Feld ($g = 4$), liegt also — wie aus Symmetriegründen nicht anders zu erwarten — nicht im Triplettzustand vor.

Bisher konnte **2i** mit **1h** nicht zu dem entsprechenden 2.3.4.5-Tetrakis-*p*-dimethylamino-phenyl-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) kondensiert werden. Auch das Methojodid von **2i** ergab mit **1h** kein Tetracyclon.

Schließlich waren auch Versuche, *p,p'*-Dinitro-benzil mit **2i** zu einem Tetracyclon zu kondensieren, aus dem dann durch Reduktion und Methylierung die gewünschte Verbindung zugänglich sein sollte, erfolglos; das *p,p'*-Dinitro-benzil erleidet im alkalischen Medium eine homolytische Spaltung³⁾.

Das erwähnte substituierte Tetracyclon ist für die Synthese des die C_5 -Symmetrie besitzenden 1.2.3.4.5-Pentakis-*p*-dimethylamino-phenyl-cyclopentadienyl-Kations erforderlich, an dem der Einfluß von Elektronendonatoren auf das Singulett/Triplett-Gleichgewicht⁴⁾ untersucht werden kann. Wir sind daher bemüht, symmetrische Kationen dieses Typs zu synthetisieren.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die materielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unkorrigiert.

Absorptionsspektren und Elektronenresonanzmessungen

Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckman DK-2-Spektrophotometer in Küvetten der Schichtdicke 1 cm, die EPR-Messungen mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrographen (Typ 12-X, 125 kHz-Feldmodulation) aufgenommen. Einzelheiten s. I. Mitteil.¹⁾ Die Lage der Absorptionsmaxima der Kationen im sichtbaren Bereich ist stark abhängig von der Vorbehandlung des als Lösungsmittel verwendeten Dimethylformamids⁵⁾. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Werte beziehen sich auf nach einer besonderen Vorschrift⁶⁾ gereinigtes Dimethylformamid. Früher¹⁾ wurde lediglich dest. Dimethylformamid benutzt, daher weichen die in beiden Arbeiten angegebenen Werte zum Teil erheblich voneinander ab.

p-Dimethylamino-phenylelessigsäure-methylester: In die Lösung von 160.2 g (1.00 Mol) *p*-Dimethylamino-benzylcyanid in 750 ccm Methanol und 30 ccm Wasser wird unter Rühren bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Anschließend wird unter Rühren so lange weiter zum Sieden erhitzt, bis sich der größte Teil des ausgefallenen Hydrochlorids gelöst hat (ca. 20 Stdn.). Dann gießt man auf Eis und neutralisiert unter Kühlung mit verd. Natronlauge.

³⁾ H. Kurreck und W. Broser, Z. Naturforsch. **20b**, 943 (1965).

⁴⁾ Das unsubstituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kation (**6a**) liegt im Grundzustand als Singulett vor, der Triplettzustand liegt um 0.48 kcal höher (R. Breslow und Hai Won Chang, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2033 (1963)).

⁵⁾ Diese Abhängigkeit ist auf bei der Zersetzung des Dimethylformamids auftretendes Dimethylamin zurückzuführen, das das Prototropiesystem beeinflusst.

⁶⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 831, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

Nach Extraktion mit Äther und Trocknen über Natriumsulfat wird i. Vak. destilliert. Sdp.₁₁ 158–160°, Ausb. 146 g (76%), Schmp. 15°.

Pikrat: Schmp. 113°.

C₁₁H₁₆[NO₂]C₆H₂N₃O₇ (422.3) Ber. C 48.34 H 4.30 N 13.27 Gef. C 48.62 H 4.43 N 13.23

Bis-[p-dimethylamino-benzyl]-keton (2i)

1. 96.6 g (500 mMol) des *Methylesters* werden mit 16.8 g (300 mMol) *Calciumoxid* in 500 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Erhitzen in einer Porzellanschale wird das Wasser völlig entfernt. Aus dem sirupösen Rückstand geht oberhalb 300°/0.5 Torr ein gelbes Öl über, das sich in der Vorlage verfestigt. Nach erneuter Destillation bei 225–235°/0.5 Torr erhält man 40.0 g (54%) des *Ketons* vom Schmp. 107°⁷⁾.

C₁₉H₂₄N₂O (296.4) Ber. C 77.00 H 8.16 N 9.45 Gef. C 77.40 H 8.25 N 9.52

2. In die aus 5.1 g (210 mMol) *Magnesium* und 25.1 g (210 mMol) *Isopropylbromid* in 125 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung werden unter Rühren 24.0 g (120 mMol) *p-Dimethylamino-phenyllessigsäure-methylester* eingetropt. Nach 3stdg. Rühren und Stehenlassen über Nacht wird mit 10-proz. Ammoniumchloridlösung zersetzt und dann mit 10-proz. Salzsäure angesäuert. Die wäbr. Phase äthert man nach Neutralisieren mit 10-proz. Natronlauge aus und destilliert den Äther nach Trocknen über Natriumsulfat ab. Der Rückstand wird in 250 ccm Eisessig und 35 ccm 18-proz. Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Am anderen Morgen zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und neutralisiert den Rückstand unter Kühlen in Äther mit 10-proz. Natronlauge. Der Äther wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser i. Vak. entfernt. Umkristallisation aus Äthanol liefert 5.0 g (27%) des *Ketons* vom Schmp. 107°. Die Konstitution des über 1. und 2. erhaltenen *Ketons* ist durch die Kondensation mit **1a** und **1d** zu **3i** und **3n** und deren weitere Umsetzungen gesichert.

Bis-[p-dimethylamino-benzyl]-keton-methojodid: 29.6 g (100 mMol) des *Ketons 2i* und 31.2 g (220 mMol) *Methyljodid* läßt man im doppelten Vol. Dimethylformamid 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und erwärmt dann 30 Min. auf dem Wasserbad. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal aus Äthanol/Essigester umkristallisiert, Schmp. 242°, Ausb. 36.0 g (62%).

C₂₁H₃₀N₂O₂J₂ (580.3) Ber. C 43.47 H 5.21 N 4.83 Gef. C 43.82 H 4.86 N 4.85

Dibenzylketon (2a): In die warme Lösung des Natriumsalzes von 24.0 g (200 mMol) *Benzylcyanid*⁸⁾ werden ca. 10 g (100 mMol) *Phosgen* in 100 ccm Toluol eingetropt. Anschließend wird 4 Stdn. zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen mit verd. Natronlauge alkalisiert. Nach Abtrennen der wäbr. Phase wird mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird durch zweitägiges Erhitzen unter Rückfluß in einer Mischung von 50 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Eisessig verseift und decarboxyliert. Man gießt auf Eis, neutralisiert, extrahiert mit Benzol und destilliert nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. Das bei 180–190°/14 Torr übergehende Öl erstarrt nach einiger Zeit in der Vorlage, Ausb. 12.0 g (56%), Schmp. 35° (Lit.⁹⁾: 35°). Die Konstitution ist durch die Bildung von **3a** mit **1a** gesichert.

3,4-Diphenyl-2,5-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadien-(2,4)-on-(1) (3i) und 4-Phenyl-2,3,5-tris-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadien-(2,4)-on-(1) (3n): Zur siedenden Lösung von 3.0 g (100 mMol) **2i** und 2.1 g (100 mMol) **1a** bzw. 2.5 g (100 mMol) **1d** in 60 ccm

⁷⁾ Aus dem Vorlauf läßt sich *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin isolieren, das durch IR- und Pikrat-Yergleich mit authent. Material identifiziert wurde.

⁸⁾ Das Natriumsalz wurde dargestellt nach *E. M. Hancock* und *A. C. Cope*, *Org. Syntheses* **25**, 25 (1949).

⁹⁾ *J. R. Johnson* und *O. Grummitt*, *Org. Syntheses* **23**, 92 (1943).

Äthanol wird eine Lösung von 1.0 g Kaliumhydroxyd in Äthanol gegeben. Nach 3–5stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird heiß abgesaugt und mit viel Äthanol gewaschen. Ausb. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol/Ligroin 4.0 g (85%) **3i** bzw. 2.3 g (45%) **3n**, deren Konstitution durch die Bildung von **4i** und **4m** bzw. **4n** und **4o** und deren teils bereits auf anderem Wege¹⁾ erhaltene Folgeprodukte gesichert ist.

3i: Schmp. 206–208°.

$C_{33}H_{30}N_2O$ (470.6) Ber. C 84.23 H 6.43 N 5.95 Gef. C 84.37 H 6.25 N 5.97

3n: Schmp. 223–225°.

$C_{35}H_{35}N_3O$ (513.7) Ber. C 81.83 H 6.87 N 8.18 Gef. C 81.62 H 6.94 N 8.23

Pentaaryl-cyclopentadienole 4i, 4m, 4n und 4o: Die Carbinole werden nach der l. c.¹⁾ angegebenen allgemeinen Vorschrift aus **3i** und **3n** in 55–70-proz. Ausb. erhalten. Die Konstitution der Carbinole ist durch die im Text beschriebenen Untersuchungen der Folgeprodukte eindeutig gesichert.

Tab. 1. Die dargestellten Carbinole **4i**, **4m**, **4n** und **4o**

-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1)		Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
1.3.4-Triphenyl-2.5-bis-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-	(4i)	218–220°	$C_{39}H_{36}N_2O$ (548.7)	Ber. 85.37	6.61	5.11
				Gef. 85.30	6.68	5.03
3.4-Diphenyl-1.2.5-tris-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-	(4m)	247–249°	$C_{41}H_{41}N_3O$ (591.8)	Ber. 83.21	6.98	7.10
				Gef. 83.47	6.69	7.04
1.4-Diphenyl-2.3.5-tris-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-	(4n)	222–224°	$C_{41}H_{41}N_3O$ (591.8)	Ber. 83.21	6.98	7.10
				Gef. 82.75	6.83	7.11
4-Phenyl-1.2.3.5-tetrakis-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-	(4o)	256–258°	$C_{43}H_{46}N_4O$ (634.9)	Ber. 81.35	7.30	8.83
				Gef. 81.22	6.84	9.08

Pentaaryl-cyclopentadienylbromid-hydrobromide: Die *Hydrobromide* werden nach der in l. c.¹⁾ angegebenen allgemeinen Vorschrift aus den *Carbinolen* nahezu quantitativ erhalten. Ihre Konstitution ist durch die Überführung in die Radikale und Kationen, die bis auf **5p** und **6p** bereits auf anderem Wege¹⁾ erhalten wurden, gesichert. Ferner gelang auf die früher¹⁾ angegebene Weise die Umwandlung in ein Isomerengemisch der Ausgangscarbinole.

Tab. 2. Analysen der Bromid-hydrobromide

Bromid-hydrobromid	aus Carbinol	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			Br	N
1.3.4-Triphenyl-2.5-bis-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid-dihydrobromid	4i	$C_{39}H_{37}BrN_2$ 2Br (773.5)	Ber. 31.00	3.62
			Gef. 31.30	3.52
3.4-Diphenyl-1.2.5-tris-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid-trihydrobromid	4m	$C_{41}H_{43}BrN_3$ 3Br (897.5)	Ber. 35.62	4.68
			Gef. 35.56	4.38
1.4-Diphenyl-2.3.5-tris-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid-trihydrobromid	4n	$C_{41}H_{43}BrN_3$ 3Br (897.5)	Ber. 35.62	4.68
			Gef. 35.32	4.85
4-Phenyl-1.2.3.5-tetrakis-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid-tetrahydrobromid	4o	$C_{43}H_{49}BrN_4$ 4Br (1024.5)	Ber. 39.12	5.49
			Gef. 39.28	5.43

[22/66]