

Waldemar Broser, Harry Kurreck und Peter Siegle

Über substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen und Tetracyclone, III¹⁾

Symmetrische Cyclopentadienyl-Kationen mit nachweisbaren Tripletzuständen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 17. September 1966)

Symmetrische *p*-substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienole **2** werden über die entsprechenden Tetraphenyl-cyclopentadienone **1** synthetisiert. Mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR) werden die Singulett/Triplett-Gleichgewichtsverhältnisse (Termabstände) der aus den Carbinolen zugänglichen Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen **3** bestimmt. Eine Korrelation zwischen Substituenteneinfluß und Termabstand wird diskutiert.

Das Cyclopentadienyl-Kation besitzt nach HMO-Berechnungen²⁾ einen Triplett-Grundzustand mit einer Delokalisationsenergie von $1.24 \beta \approx 21$ kcal. Breslow et. al.³⁾ gelang es, für das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kation (**3a**) und das Pentachlor-cyclopentadienyl-Kation im EPR-Spektrum Tripletzustände durch Halbfeldübergänge nachzuweisen und die Termabstände der Singulett/Triplett-Gleichgewichte zu bestimmen (ca. 500 cal bzw. 6–8 cal energiereicherer Tripletzustand). Wir konnten an unsymmetrisch *p*-dimethylamino-substituierten Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen keine Halbfeldübergänge feststellen¹⁾. Symmetrisch *p*-substituierte Kationen sollten dagegen derartige Übergänge zeigen.

Darstellung der Tetracyclone und Carbinole

Die Synthesen der Muttersubstanzen dieser Kationen, der Carbinole **2**, erfolgten durch Umsetzung der entsprechenden Tetracyclone **1** mit Aryllithium bzw. Arylmagnesiumbromid⁴⁾. **1a–d** und **1f** sind literaturbekannt⁶⁾. Das zur Synthese des Tetracyclons **1e** erforderliche 1,3-Bis-biphenyl-(4)-aceton konnten wir analog einer Synthese des Bis-[*p*-dimethylamino-benzyl]-ketons¹⁾ aus Biphenyl-(4)-essigsäure erhalten. Die Kondensation des Ketons mit 1,2-Dioxo-1,2-bis-biphenyl-(4)-äthan führte zu **1e**, dessen Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet völlig denen anderer Tetracyclone entspricht (vgl. l. c.¹⁾ und Tab. 2).

¹⁾ I. Mitteil.: H. Kurreck und W. Broser, Chem. Ber. 98, 11 (1965); II. Mitteil.: W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle, Chem. Ber. 99, 2246 (1966).

Die Darstellung der Substanzen ist Teil der beabsichtigten Dissertat. P. Siegle, Freie Univ. Berlin.

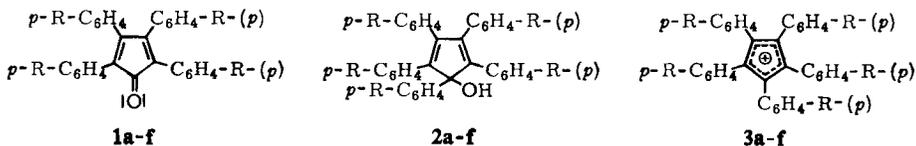
²⁾ J. D. Roberts, A. Streitwieser und C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952).

³⁾ R. Breslow, Hai Won Chang und W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. 85, 2033 (1963); R. Breslow, R. Hill und E. Wassermann, ebenda 86, 5349 (1964).

⁴⁾ **2b**, **2d** und **2f** wurden bereits ohne nähere präparative Angaben in einer zusammenfassenden Arbeit erwähnt⁵⁾.

⁵⁾ M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, Chem. Reviews 65, 261 (1965).

⁶⁾ S. B. Coan, D. E. Trucker und E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. 77, 60 (1955); F. J. Thaller, D. E. Trucker und E. I. Becker, ebenda 73, 228 (1951).

Tab. 1. *g*-Faktoren und Termabstände der Kationen **3** sowie chemische Verschiebungen δ^a)

| | R | <i>g</i> -Faktoren (in Chloroform) | | | ΔE (cal/Mol) (± 50) (CHCl ₃) | δ |
|------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---|---|----------|
| | | Monoradikal (± 0.0002) | $\Delta m = 1$ (± 0.005) | Triplett $\Delta m = 2$ (± 0.005) | | |
| 3 a | H | 2.0025 | 1.740 2.439 | 4.325 | 690 ^{b)} | 0 |
| b | Cl | 2.0034 | 1.740 2.442 | 4.322 | 860 | -0.24 |
| c | Br | 2.0064 | 1.745 2.438 | 4.330 | 790 | -0.23 |
| d | CH ₃ | 2.0024 | 1.755 2.400 | 4.279 | 970 | -0.55 |
| e | C ₆ H ₅ | 2.0024 | — | 4.232 \pm 0.01 | 900 | -0.27 |
| f | CH ₃ O ^{c)} | 2.0024 | — | 4.0066 \pm 0.002 | 50 | — |

a) δ ist die durch die betreffenden Substituenten bewirkte chemische Verschiebung des NMR-Absorptionssignals des ¹⁹F-Atoms in *p*-substituierten Fluorbenzolen¹³⁾.

b) Breslow³⁾ gibt die Werte 480 \pm 50 und 550 cal in Methylenchlorid als Lösungsmittel an.

c) Für **1f** und **2f** gilt R = CH₃O, dagegen muß für **3f** auf Grund der Reaktionsbedingungen

R = CH₃O[⊕]B₃F₃[⊖] gelten (siehe Text).

Darstellung und Eigenschaften der Kationen **3**

Aus den Carbinolen **2** wurden unterhalb von -50° in Chloroform durch Einleiten von Bortrifluorid unter Sauerstoffausschluß intensiv farbige Lösungen erhalten. Die eingefrorenen Lösungen wurden im Bereich von ca. 100 bis 150°K EPR-spektroskopisch untersucht. Alle Lösungen zeigten neben Absorptionssignalen bei $g = 2$, die auf in Nebenreaktionen entstandene Monoradikale (² $\Sigma_{1/2}$) zurückzuführen sind, Signale beim halben Feld ($g \approx 4$), die $\Delta m = 2$ -Übergängen entsprechen und nur von im Tripletzustand (³ Σ_1) vorliegenden Molekülen herrühren können. Die Lösungen von **3a–d** zeigten ferner die für Tripletmoleküle charakteristischen $\Delta m = 1$ -Satelliten-Linien um $g = 2$ (Tab. 1). Die Carbinole **2e** und **2f** sind in Chloroform so schwer löslich, daß die Konzentration der Kationen **3e** und **3f** zum Nachweis der $\Delta m = 1$ -Satelliten-Linien nicht ausreichte.

Die einzelnen Reaktionslösungen sind von unterschiedlicher Beständigkeit: Erwärmt man die Lösungen von **3a–e** auf Raumtemperatur, so lassen sich nach erneutem Abkühlen keine Halbfeldübergänge mehr feststellen; die Lösung des Kations **3f** ist dagegen auch bei Raumtemp. unter Sauerstoffausschluß stabil.

Die Halbfeldabsorptions-Signalamplituden der einzelnen Kationen weisen verschiedene Temperaturabhängigkeiten auf: Mit steigender absol. Temperatur nehmen die Amplituden bei **3a–e** zu, bei **3f** ab. Da sich die Temperaturabhängigkeit der

Linienbreite des Resonanzsignals als vernachlässigbar erwies, kann die Amplitude als relatives Konzentrationsmaß der Triplettmoleküle angesehen werden⁷⁾. Der Temperaturgang der Signalamplitude ist in dem untersuchten Temperaturbereich völlig reversibel⁸⁾.

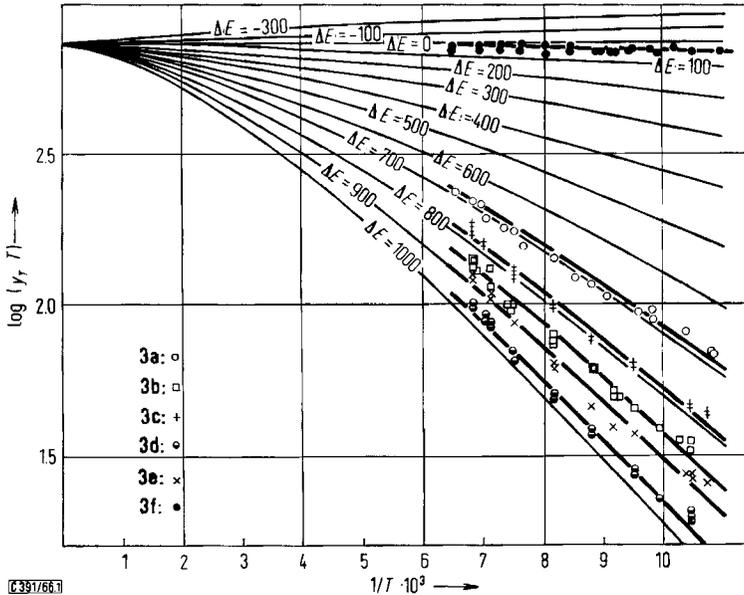
Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse⁹⁾

Interpretiert man den Temperaturgang der Signalamplitude als Folge eines Singulett/Triplett-Gleichgewichts, so hängt die Signalintensität unter Berücksichtigung des Curie-Gesetzes¹⁰⁾ nach der folgenden Beziehung von der Temperatur ab (vgl. I. c.³⁾):

$$y_T = \frac{C}{T} \cdot \frac{3e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{1 + 3e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} \quad (1)$$

y_T : Signalamplitude
 T : absol. Temperatur
 C : Konstante (vgl. I. c.⁸⁾)
 ΔE : Termabstand
 R : Gaskonstante

Aus dieser Gleichung, die auch den dünnen Linien der Abbild. 1 zugrunde liegt, läßt sich der Termabstand $\Delta E = E_{\text{Triplett}} - E_{\text{Singulett}}$ errechnen⁸⁾. Man erkennt aus Abbild. 1, daß die Meßwerte dieser Gleichung gehorchen.



Abbild. 1. Temperaturabhängigkeit der Halfeld-Signalamplitude der Kationen 3

7) Das eigentliche — angenäherte — Konzentrationsmaß ist bei gleichbleibender Linienform das Produkt aus Linienbreite zum Quadrat mal Amplitude. Da einige der untersuchten Kationen drei Absorptionslinien, die beiden $\Delta m = 1$ -Übergänge und den $\Delta m = 2$ -Übergang, zeigen, und sich aus dem Temperaturgang jeder Einzellinie innerhalb der Fehlergrenze der gleiche Termabstand ΔE errechnet, ist diese Näherung erlaubt.

8) Genaue Meßanordnung und rechnerische Auswertung vgl. Beschreibung der Versuche.

9) Hier möchten wir Herrn Dr. K. Möbius, Freie Univ. Berlin, für die stete Diskussionsbereitschaft in allen EPR-Fragen besonders danken.

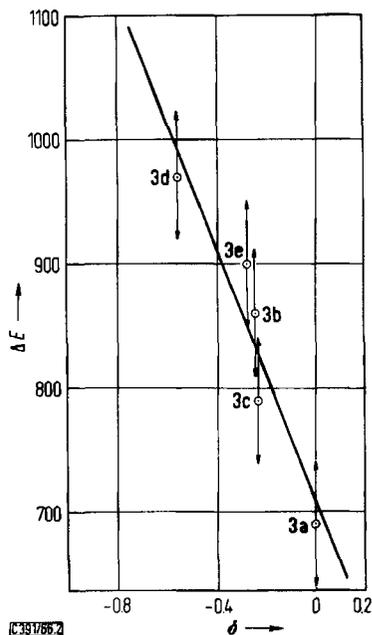
10) Die Weißsche Korrektur ist unberücksichtigt.

Die berechneten Termabstände ΔE sind in Tab. 1 zusammengestellt. Diese Werte geben nur dann die wahren Termabstände des Singulett/Triplett-Gleichgewichtes wieder, wenn andere Gleichgewichte, wie zum Beispiel das Gleichgewicht Kation/Carbinol, den Temperaturgang der Signalamplitude nicht zusätzlich beeinflussen. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Messungen bei sehr tiefen Temperaturen und im eingefrorenen Lösungsmittel durchgeführt wurden (vgl. l. c.³⁾).

Die Kationen **3d** und **3f** zeigten bei einigen Versuchen noch ein weiteres Signal bei $g = 4.010 \pm 0.01$. Diese Linien wiesen aber einen anderen Temperaturgang auf (in beiden Fällen ist $\Delta E = +50$ cal/Mol); ihre Herkunft ist ungeklärt. Da die Kationen bei diesen Messungen in Lösungsmittel-Wirtskristalle eingebaut sind, ist eine andere Kristallform des Lösungsmittels denkbar, die den Termabstand und auch die Feldlage (g -Faktor) zu beeinflussen vermag.

Aus einem Vergleich der Termabstände der verschiedenen Kationen **3** (Tab. 1) ergibt sich, daß elektronenliefernde Substituenten den Termabstand offenbar vergrößern (Methylgruppe).

Für eine quantitative Abschätzung des Substituenteneinflusses lassen sich weder die Hammettschen σ -Konstanten¹¹⁾ noch die Taftschen σ^+ -Konstanten¹²⁾ verwenden. Dagegen zeigt die Korrelation zwischen Substituenteneinfluß auf die magnetische Abschirmung des ¹⁹F-Atomes in Fluorbenzolen^{13,14)} (chemische Verschie-



Abbild. 2

Termabstand ΔE des Singulett/Triplett-Gleichgewichtes der Kationen **3** als Funktion von δ (durch die betreffenden Substituenten bewirkte chemische Verschiebung des NMR-Signals des ¹⁹F-Atoms in *p*-substituierten Fluorbenzolen¹³⁾)

¹¹⁾ H. H. Jaffe, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

¹²⁾ R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4231 (1953).

¹³⁾ H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey und L. H. Meyer, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4809 (1952).

¹⁴⁾ R. W. Taft hat eine Beziehung zwischen Substituentenkonstanten und den hier benutzten δ -Werten hergestellt¹⁵⁾.

bung δ) und Substituenteneinfluß auf den Termabstand ΔE , also den Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand der Kationen **3**, einen annähernd linearen Zusammenhang (Abbild. 2)¹⁶⁾.

Aus diesem Zusammenhang läßt sich grob abschätzen, daß Verbindungen des Typs **3** mit fünf *p*-ständigen Carboxyl- ($\delta = +0.69$), Cyan- ($\delta = +0.96$) oder Nitro-Gruppen ($\delta = +1.08$) einen — bezogen auf den Grundkörper **3a** — tiefer liegenden Triplettzustand besitzen sollten. Bei diesen Kationen sollten Singulett- und Triplettzustand nahezu entartet sein. Mit der Synthese derartiger Verbindungen sind wir beschäftigt.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, zeigen die *g*-Faktoren sowohl der $\Delta m = 1$ - als auch der $\Delta m = 2$ -Übergänge eine erhebliche Abhängigkeit von der Art der Substituenten. Zur näheren Untersuchung dieser Abhängigkeit wollen wir weitere symmetrisch substituierte Kationen synthetisieren.

Unerwarteterweise konnten wir auch an gewissen unsymmetrisch substituierten Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen Triplettzustände durch EPR-Halbfeldübergänge nachweisen (so an Kationen mit nur einer *p*-CH₃-Gruppe, mit vier *p*-CH₃-Gruppen und mit vier *p*-CH₃O^{⊕⊖} bzw. *p*-CH₃OBF₃-Gruppen). Zur Zeit untersuchen wir daher Termabstände bei unsymmetrischen Kationen dieses Typs.

Herrn Dipl.-Chem. *W. Harrer* danken wir für die Diskussion über die Meßanordnungen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die materielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unkorrigiert.

Absorptionsspektren

Die Spektren wurden in einem Beckman-DK-2-Spektrophotometer in Küvetten der Schichtdicke 1 cm aufgenommen; Konzentration der Tetracyclone ca. 10^{-4} bis 10^{-5} *m* in Chloroform.

Tab. 2. Absorptionsmaxima der Tetracyclone in Chloroform^{a)}

| | λ_{\max} | (nm) | | λ_{\max} | (nm) |
|-----------|------------------|------|-----------|------------------|------|
| 1a | 347 | 515 | 1d | 346 | 525 |
| 1b | 337 | 517 | 1e | 370 | 539 |
| 1c | 338 | 518 | 1f | 365 | 550 |

a) Absorptionsmaxima für **1b–d** und **1f** in Benzol vgl. i.c. ⁴⁾.

EPR-Messungen

Die EPR-Messungen wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12 X, 125 kHz) durchgeführt.

In die unter -50° abgekühlte Mischung von *Carbinol* **2** und Chloroform (Bodenkörper) wurde unter Sauerstoffausschluß trockenes, sauerstofffreies *Bortrifluorid* bis zur Sättigung eingeleitet.

¹⁵⁾ *R. W. Taft*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1045 (1957).

¹⁶⁾ **3f** kann für diese Diskussion nicht herangezogen werden, da für die CH₃OBF₃-Gruppe keine σ -, σ^* - und δ -Werte zur Verfügung stehen.

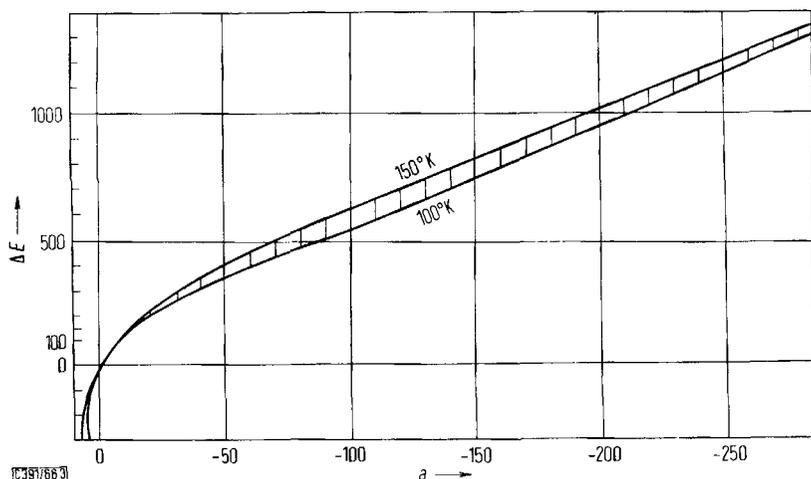
Der Temperaturgang wurde im Bereich von 100–150°K untersucht. Er konnte nicht bis zur Schmelztemperatur des Lösungsmittels verfolgt werden, da bereits oberhalb von 150°K erhebliche Änderungen der Resonatorgüte auftraten, die mit beginnenden Veränderungen des kristallinen Zustandes der eingefrorenen Mischung zu erklären sind.

Auswertung

Die zur jeweiligen Temperatur T gehörenden Amplituden y_x der $\Delta m = 1$ - und $\Delta m = 2$ -Übergänge wurden auf die gleichzeitig bestimmten Amplituden y_N eines in den Resonator eingebauten paramagnetischen Rubineinkristalles bezogen. Damit sind die Messungen von Änderungen der die Signalintensität beeinflussenden Resonatorgüte unabhängig. Nach jeder Einzelmessung wurde die zu einer mittleren Normtemperatur T_N (123°K) gehörende Intensität ermittelt. Somit errechnet sich die Signalintensität y_T bei einer bestimmten Temperatur T nach

$$y_T = \frac{(y_x)_T}{(y_N)_T} : \frac{(y_x)_{T_N}}{(y_N)_{T_N}} \quad (2)$$

Mit Gleichung (2) läßt sich der Termabstand ΔE aus (1) auf die folgende Weise bestimmen: Die Funktion $\log(y_T) = f(1/T)$ wird näherungsweise innerhalb des Meßbereiches als Gerade angesehen, und aus den entsprechend umgeformten Meßwerten wird die Gaußsche Gerade berechnet. Mit Hilfe einer Näherung läßt sich zeigen, daß die Steigung a dieser Geraden mit dem Termabstand ΔE auf die in Abbild. 3 wiedergegebene Weise zusammenhängt. Durch diese Art der Auswertung wird die Steigung der logarithmischen Geraden von der Konstanten C der Gleichung (1) und damit auch von apparativen Faktoren unabhängig (die Konstante C wurde hier willkürlich gleich 10^3 gesetzt). In Abbild. 1 sind in ein Netz von $\log(y_T) = f(1/T)$ -Kurven einige Meßreihen der Kationen 3 eingetragen. Die Meßwerte streuen um die zu dem jeweiligen nach Abbild. 3 ermittelten Termabstand gehörenden Kurven.



Abbild. 3. Termabstand ΔE des Singulett/Triplett-Gleichgewichtes als Funktion der Steigung a der Geraden $\log(y_T) = a(1/T) + b$

1.3-Bis-biphenyl-(4)-aceton: Unter Stickstoff wird eine Mischung von 120.2 g (0.50 Mol) *Biphenyl-(4)-essigsäure-äthylester* und 150 ccm absol. Äther in eine aus 21.4 g *Magnesium* und 108.2 g (0.88 Mol) *Isopropylbromid* in 300 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung

getropft. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Stehenlassen über Nacht wird mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige Rückstand mit 800 ccm Eisessig und 10 ccm 18-proz. Salzsäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und aus Benzol/Aceton umkristallisiert, Ausb. 90–110 g (50–60%), Schmp. 169°.

$C_{27}H_{22}O$ (362.5) Ber. C 89.47 H 6.12 Gef. 89.16 H 6.01

Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 154–155° (aus Äthanol).

$C_{33}H_{26}N_4O_4$ (542.6) Ber. C 73.05 H 4.83 N 10.33 Gef. C 73.28 H 4.33 N 10.46

2.3.4.5-Tetrakis-biphenyl-(4)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) (1e): In die unter Rühren zum Sieden erhitzte Mischung von 23.2 g (64 mMol) *1.2-Dioxo-1.2-bis-biphenyl-(4)-äthan* („Xenil“), 23.2 g (64 mMol) *1.3-Bis-biphenyl-(4)-aceton* und 1500 ccm Äthanol wird eine Lösung von 5 g *Kaliumhydroxid* in Äthanol gegeben. Nach 5stdg. Erhitzen zum Sieden wird heiß abgesaugt, der Rückstand mehrmals mit 500 ccm Äthanol ausgekocht und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 15 g (34%), Schmp. 254–256°.

$C_{53}H_{36}O$ (688.9) Ber. C 92.41 H 5.27 Gef. C 92.31 H 5.41

1.2.3.4.5-Pentaaryl-cyclopentadien-(2.4)-ole-(1) 2b–f: 25 mMol des feingepulverten *Tetracyclons* (**1b**: 13.0 g, **1c**: 17.5 g, **1d**: 11.0 g, **1e**: 17.2 g, **1f**: 12.6 g) werden unter Stickstoff und kräftigem Rühren langsam zur Lösung der entsprechenden metallorgan. Verbindung (vgl. unten) gegeben. Nach 1–2stdg. Erwärmen wird mit Wasser zersetzt, schwach angesäuert, mit Benzol extrahiert, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Wasserdampfdestillation wird der Rückstand mit Äthanol ausgekocht, heiß abgesaugt, aus Eisessig und dann aus Benzol, Verbindung **2b** und **2c** aus Aceton/Wasser und dann aus Petroläther, umkristallisiert.

Zu **2b**: *p-Chlor-phenylmagnesiumbromid*: 9.6 g (50 mMol) *p*-Brom-chlorbenzol, 1.2 g Magnesium in 50 ccm absol. Äther; zu **2c**: *p-Brom-phenylmagnesiumbromid*: 11.8 g (50 mMol) *p*-Dibrombenzol, 1.2 g Magnesium in 80 ccm absol. Äther; zu **2d**: *p-Tollyllithium*: 8.6 g (50 mMol) *p*-Brom-toluol, 1.0 g Lithium in 50 ccm absol. Äther; zu **2e**: *Biphenyl-(4)-lithium*: 11.7 g (50 mMol) *Biphenyl-(4)-bromid*, 1.0 g Lithium in 80 ccm absol. Äther; zu **2f**: *p-Methoxy-phenyllithium*: Aus 9.4 g (50 mMol) *p*-Brom-anisol durch Zutropfen der äquivalenten Menge äther. *n*-Butyllithium-Lösung bei 0° innerhalb von 15 Min.

Tab. 3. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Carbinole **2b–f**

| -cyclopentadien-(2.4)-ol-(1) | Schmp. | Summenformel (Mol.-Gew.) | Ausb. (%) | C | Analyse H | Cl |
|---|----------|--------------------------------|-----------|--------------------------|--------------|------------------------------------|
| 1.2.3.4.5-Pentakis- <i>[p</i> -chlor-phenyl]- (2b) | 224–225° | $C_{35}H_{21}Cl_5O$ (634.8) | 70 | Ber. 66.22 Gef. 66.23 | 3.33 3.32 | 27.93 27.79 |
| 1.2.3.4.5-Pentakis- <i>[p</i> -brom-phenyl]- (2c) | 252–255° | $C_{35}H_{21}Br_5O$ (857.1) | 40 | Ber. 49.05 Gef. 49.45 | 2.47 2.28 | |
| 1.2.3.4.5-Penta-tolyl- (2d) | 206–208° | $C_{40}H_{36}O$ (532.7) | 70 | Ber. 90.18 Gef. 90.26 | 6.81 6.91 | |
| 1.2.3.4.5-Pentakis-biphenyl-(4)- (2e) | 265–268° | $C_{65}H_{46}O$ (843.1) | 55–60 | Ber. 92.60 Gef. 92.36 | 5.50 5.28 | |
| 1.2.3.4.5-Pentakis- <i>[p</i> -methoxy-phenyl]- (2f) | 209–210° | $C_{40}H_{36}O_6$ (612.7) | 40–45 | Ber. 78.41 Gef. 78.23 | 5.92 5.98 | OCH ₃ 25.33 25.38 |