

Peter Bergmann¹⁾ und Heinz Paul

Zur Synthese gemischter Hexa-hetaryl-aryl-benzole und ähnlicher Verbindungen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 20. August 1966)

Die klassische Dien-Synthese hocharylierter Kohlenwasserstoffe aus Cyclonen und Tolan wird auf heterocyclisch substituierte Cyclone bzw. Cyclon-hydrate übertragen und in der Kombination mit Phenyl-pyridyl-acetylen zur Synthese von gemischt hexasubstituierten Hetaryl-aryl-benzolen **5** und ähnlichen hocharylierten Systemen angewandt.

Die wegen ihrer großen thermischen Stabilität wertvollen hocharylierten Aromaten sind noch wenig untersucht worden; insbesondere fehlen Zusammenhänge zwischen Struktur und Stabilität²⁾. Auch quantenchemische Berechnungen an diesen Systemen stießen auf Schwierigkeiten.

Zum Vergleich mit Hexaphenylbenzol waren analoge Verbindungen erwünscht, in denen die Arylreste teilweise durch Hetarylreste ersetzt waren. Die bekannte Synthese von *Dilthey* und *Hurtig*³⁾ — Reaktion von Tetracyclon (**3f**) mit Tolan (**4a**) unter Abspaltung von CO — wurde daher auf solche Ausgangsstoffe übertragen, die an Stelle von Phenylresten zum Teil heterocyclische Reste tragen. Dazu versuchten wir, die elegante Synthese von **3f** durch alkalische Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon⁴⁾ auf verschiedene Heterobenzile zu übertragen⁵⁾. Gemischt hetaryl-aryl-substituierte Tetracyclone sind bisher unbekannt⁶⁾.

Die Kondensation von α -Pyridil (**1a**) mit Dibenzylketon in Äthanol liefert eine tiefrotgefärbte Reaktionslösung, aus der sich beim Erkalten 2.5-Diphenyl-3.4-di-[pyridyl-(2)]-cyclopentenolon (**2a**) als farbloses Kristallinat abscheidet (IR-Spektrum: ν CO 1713/cm; ν OH 3370/cm)⁷⁾. Beim Schmelzen geht **2a** irreversibel in ein tiefrotes, nicht kristallines Produkt über, aus dem sich das entsprechende Cyclopentadienon (**3a**) jedoch nicht in Substanz isolieren ließ. Daß aber in der Schmelze von **2a** das Heterotetracyclon **3a** zumindest in situ gebildet wird, beweisen die direkten Reaktionen mit **4a** oder Phenyl-[pyridyl-(2)]-acetylen (**4b**), die unter Eliminierung von Kohlenmonoxid

1) Teil d. laufenden Dissertat. P. Bergmann, Humboldt-Univ. Berlin 1967.

2) Über unsere Untersuchungen in dieser Hinsicht wird gesondert berichtet werden.

3) W. Dilthey und G. Hurtig, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 495 (1934).

4) W. Dilthey und F. Quint, J. prakt. Chem. **128**, 139 (1930).

5) P. Bergmann, Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1962.

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

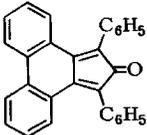
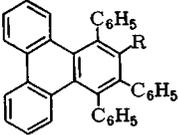
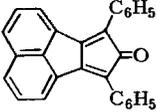
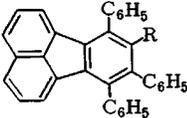
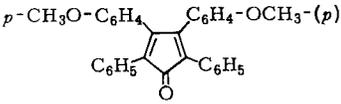
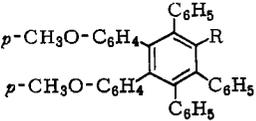
7) Analyse, Mol.-Gew. und IR-Spektrum beweisen, daß in **2a** kein Diels-Alder-Dimeres von **3a** vorliegt.

Pyridoin mit Dibenzylketon gebildet werden, aber offenbar ist hier durch die starke Chelatisierung des α -Pyridoins die Elektrophilie der Äthen-C-Atome so stark vermindert, daß es nicht mehr zur Kondensation kommt.

Phenyl-[pyridyl-(2)]-glyoxal (**1b**) kondensiert mit Dibenzylketon zum Cyclopentenolon **2b**, wobei man von den möglichen Isomeren **2bB** den Vorzug vor **2bA** geben könnte, da nach dem IR-Spektrum in **2b** eine wesentlich stärker ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindung als in **2a** vorliegt, die in **2bB** einem bevorzugten Sechsering angehören würde. Die Hydroxylbande liegt für **2b** bei 2975/cm, während sie für **2a** mit 3370/cm auf normale innermolekulare Bindungen und für Tetraphenylcyclopentenolon mit 3560/cm auf eine freie Hydroxylgruppe hinweist. Die Diels-Alder-Reaktion von **2b** mit **4a** ergibt das Pentaphenyl-[pyridyl-(2)]-benzol (**5b**), das wir auch aus **3f** bzw. dem Tetraphenylcyclopentenolon mit **4b** erhielten.

Im Gegensatz zu den genannten pyridylsubstituierten Glyoxalen kondensieren die 1,2-Diketone Phenyl-[thienyl-(2)]- und Phenyl-[pyrrolyl-(2)]-glyoxal sowie Furil-(2,2') (**1c–e**) mit Dibenzylketon unter gleichen Bedingungen direkt zu den Cyclopentadienonen **3c–e**. Das braunrote 2,4,5-Triphenyl-3-[thienyl-(2)]-cyclopentadienon (**3c**) bildet beim Schmelzen mit **4a** unter Abspaltung von Kohlenmonoxid Pentaphenyl-[thienyl-(2)]-benzol (**5c**).

Tab. 1. Umsetzungen einiger Cyclone mit Tolanen (**4a** bzw. **4b**)

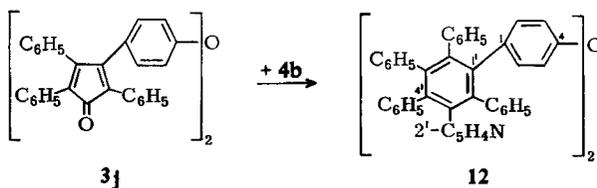
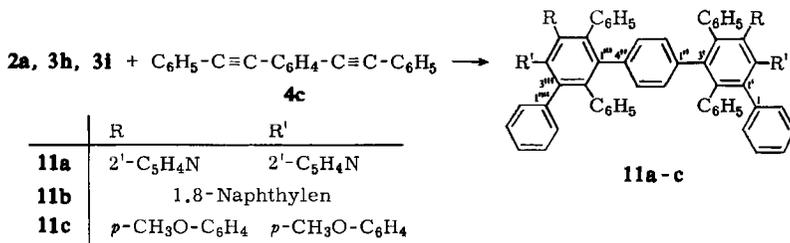
Ausgangs-Cyclon	Produkt	Nr. der Verbindung
 <p>3g. Phencyclon</p>	 <p>8a: R = C₆H₅ 8b: R = 2'-C₅H₄N</p>	
 <p>3h. Acecyclon</p>	 <p>9a: R = C₆H₅ 9b: R = 2'-C₅H₄N</p>	
 <p>3i</p>	 <p>10a: R = C₆H₅ 10b: R = 2'-C₅H₄N</p>	

Die kondensierten bis-Cyclopentadienone Phen- bzw. Acecyclon⁸⁾ (**3g, h**), wie auch 2,5-Diphenyl-3,4-bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopentadienon (**3i**) und 3,3'-[Oxydi-*p*-

⁸⁾ W. Dilthey, S. Henkels und A. Schäfer, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 974 (1938).

phenylen]-bis-[2.4.5-triphenyl-cyclopentadienon-(1)] (3j), ein Vertreter aus der Reihe der Bis-tetracyclone, kondensieren mit **4a** oder **4b** zu den Verbindungen **8–10** bzw. **12**. Die in der Strukturformel von **12** gewählte Anordnung ist willkürlich; die Frage, ob der Pyridinkern in 3'- oder 4'-Stellung des Terphenylyläthers addiert wird, ist noch offen.

Der Reaktion von **3f** mit 1.4-Bis-phenyläthynyl-benzol (**4c**) entsprechend, die zum 2'.3'.5'.6'.2'''.3'''.5'''.6'''-Octaphenyl-quinquephenyl führt⁹⁾, reagieren **2a**, **3h** und **3i** mit **4c** zu den entsprechenden Quinquephenylen **11a–c**. **2b**, **3c** und **3g** scheinen mit **4c** ähnlich zu reagieren, die definierten Quinquephenyle konnten jedoch bisher noch nicht gefaßt werden.



Die durch Diels-Alder-Reaktion zugänglichen hexasubstituierten Hetaryl-aryl-benzole **5a–d** sind sämtlich farblose bis schwach rötliche, hochschmelzende Substanzen, deren Elektronenspektren dem des Hexaphenylbenzols stark ähneln. Hexaphenylbenzol besitzt, analog zum Biphenyl¹⁰⁾, ein Absorptionsmaximum bei 247 nm. Der molare Extinktionskoeffizient liegt in Tetrahydrofuran bei $33 \cdot 10^3$ (Lit.¹¹⁾: $56.8 \cdot 10^3$). Möglicherweise ist die Verschiedenheit der Lösungsmittel — der zitierte Extinktionskoeffizient wurde in Dichloräthan bestimmt — für die erhebliche Differenz der Extinktionen verantwortlich. Die pyridylsubstituierten Benzole **5a**, **5b** und **5d** wie auch das Thienylbenzol **5c** weisen gleichfalls Maxima bei 248 nm auf, ihre molaren Extinktionen sind aber etwa doppelt so groß wie jene des Hexaphenylbenzols. Die weitreichende Ähnlichkeit der verglichenen Elektronenspektren, bei denen kaum eine Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet wird, deutet darauf hin, daß sich sowohl die optischen Eigenschaften als auch die damit verknüpften sterischen Besonderheiten des Hexaphenylbenzol-Moleküls in den neuen Heteroanalogen nahezu unverändert wiederfinden. Im Hexaphenylbenzol sind die sechs substituierenden

⁹⁾ W. Ried und K.-H. Bönninghausen, Chem. Ber. 93, 1769 (1960).

¹⁰⁾ A. E. Gillam und D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] 1939, 1170.

¹¹⁾ E. I. Becker und M. A. Ogliaruso, J. org. Chemistry 30, 3354 (1965).

Phenylkerne bekanntlich nahezu orthogonal zum zentralen Benzolkern orientiert, so daß Versuche zur Berechnung der längstwelligsten Bande auf der Basis eines durchkonjugierten Systems bisher nicht erfolgreich waren¹²⁾.

Tab. 2. Absorptionsmaxima hetaryls substituierter Benzolderivate (in nm)

	λ_{\max_1}	ϵ	λ_{\max_2}	ϵ	λ_{\max_3}	ϵ
Hexaphenylbenzol	247	$33 \cdot 10^3$	208	$75 \cdot 10^3$		
5b	247	$52.5 \cdot 10^3$	<200			
5a	249	$52.5 \cdot 10^3$	213	$11.7 \cdot 10^4$		
5d	245	$52.5 \cdot 10^3$	212	$11.4 \cdot 10^4$		
5c	247	$48 \cdot 10^3$	<200			
8a	289	$60.2 \cdot 10^3$	220	$76.9 \cdot 10^3$		
8b	288	$63.9 \cdot 10^3$	220	$80 \cdot 10^3$		
9a	328	$8 \cdot 10^3$	295	$33.9 \cdot 10^3$	220	$72.2 \cdot 10^3$
9b	328	$14 \cdot 10^3$	296	$38.7 \cdot 10^3$	238	$60.2 \cdot 10^3$
10a	251	$38.7 \cdot 10^3$	224	$92 \cdot 10^3$	210	$48 \cdot 10^3$
10b	250	$35.6 \cdot 10^3$	222	$85.4 \cdot 10^3$		

Beschreibung der Versuche¹³⁾

2.5-Diphenyl-3.4-di-[pyridyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1) (2a): 2.0 g **1a** (10 mMol) werden mit 2.5 g *Dibenzylketon* (etwa 10 mMol) in 40 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt. Zu der gerührten, siedenden Lösung gibt man 4 ccm einer Lösung von 10 g KOH in 40 ccm Äthanol oder 4 ccm einer 10-proz. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid und hält 20 Min. am Sieden. Nach dem Erkalten wird der gebildete Kristallbrei abgesaugt, dreimal mit wenig Äthanol gewaschen und daraus umkristallisiert. Man erhält 2.5–3.0 g **2a** in feinen, farblosen Nadeln; Schmp. 186°; Ausb. 63–73 %.

$C_{27}H_{20}N_2O_2$ (404.5) Ber. C 80.18 H 4.98 N 6.92

Gef. C 79.95 H 5.11 N 7.05

Mol.-Gew. 386 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-di-[pyridyl-(2)]-benzol (5a): 0.4 g **2a** (1 mMol) bringt man zum Schmelzen und erhitzt die tiefrote Schmelze nach Zusatz von 1.8 g *Tolan* (**4a**) (10 mMol) im Metallbad 3 Stdn. auf 190°. Dabei ist eine feine, sehr geringe Gasentwicklung zu beobachten. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit je 10–15 ccm Benzol ausgekocht. Man erhält **5a** als farbloses, benzolunlösliches Pulver; Ausb. 0.35–0.40 g (70–80%). Aus Dimethylformamid Schmp. 455°, ab 420° zunehmende Dunkelfärbung.

$C_{40}H_{28}N_2$ (536.7) Ber. C 89.51 H 5.26 N 5.22 Gef. C 89.57 H 5.32 N 5.62

¹²⁾ C. Duculot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **242**, 2641 (1956).

¹³⁾ Die Schmelzpunkte wurden im Schwefelsäureapparat bzw. im Metallblock unter Zuhilfenahme eines Quecksilbereinschlußthermometers bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem UR 10 (VEB Carl Zeiss Jena), die UV-Spektren von Hexaphenylbenzol und **5a–d** mit einem Cary-Spektrophotometer, von **8–10** mit dem Spektrophotometer CF 4 von Optica Milano aufgenommen, und zwar an $10^{-4}m$ Lösungen in Tetrahydrofuran.

1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tri-[pyridyl-(2)]-benzol (5d): 2.0 g **2a** (5 mMol) bringt man zum Schmelzen und erhitzt die tiefrote Schmelze mit 1.8 g *Phenyl-[pyridyl-(2)]-acetylen*¹⁴⁾ (**4b**) (10 mMol) auf etwa 200°. Nach 10 Min. beginnt eine kräftige Gasentwicklung, die nach 30 Min. beendet ist. Das Reaktionsgut wird mit 50 ccm Äthanol und 20 ccm Benzol ausgekocht. Ausb. 0.9 g (36%); Schmp. 468–470° (aus Dimethylformamid).

$C_{39}H_{27}N_3$ (537.7) Ber. C 87.11 H 5.06 N 7.83 Gef. C 87.14 H 4.84 N 7.89

2.5-Diphenyl-3.4-di-[pyridyl-(2)]-cyclopenten-(3)-on-(1) (7): 1.0 g **2a** (2.5 mMol) löst man in 20 ccm Eisessig in der Siedehitze und gibt zu der dunkelroten Lösung 0.6 g *Zinkstaub*. Nach etwa 20 Min. ist die Lösung entfärbt. Es wird sofort heiß filtriert, das Reaktionsprodukt im Eisbad auskristallisiert, die resultierenden, farblosen Kristalle werden abgesaugt und mehrmals aus Äthanol/Wasser (1 : 2) umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (80%); Schmp. 144°.

$C_{27}H_{20}N_2O$ (388.5) Ber. C 83.46 H 5.24 N 7.22 Gef. C 83.10 H 5.83 N 7.45

2.4.5-Triphenyl-3-[pyridyl-(2)]-cyclopenten-(2)-ol-(4)-on-(1) (2b): 2.1 g *Phenyl-[pyridyl-(2)]-glyoxal*¹⁵⁾ (**1b**) (10 mMol) werden mit 2.1 g *Dibenzylketon* (10 mMol) in 30 ccm absol. Äthanol unter Rühren zum Sieden erhitzt und portionsweise mit 2.5 ccm einer 10-proz. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid in 2.5 ccm Äthanol versetzt. Die sich sofort tiefrot färbende Lösung wird noch 1.5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das über Nacht im Kühlschrank auskristallisierte, rosafarbene **2b** wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus 400 ccm absol. Äthanol umgelöst. Ausb. 2.2 g (55%); Schmp. 138–140°; IR: ν_{CO} 1710; ν_{OH} 2975/cm.

$C_{28}H_{21}NO_2$ (403.5) Ber. C 83.34 H 5.24 N 3.47 Gef. C 82.87 H 5.81 N 3.08

Pentaphenyl-[pyridyl-(2)]-benzol (5b): 0.8 g **2b** (2 mMol) werden zum Schmelzen gebracht und mit 1.8 g **4a** (10 mMol) versetzt. Nach Beendigung der sofort einsetzenden, kräftigen Gasentwicklung wird das erkaltete, feste Reaktionsprodukt zweimal mit je 50 ccm Benzol ausgekocht. Ausb. 0.88 g (82%); Schmp. 455°.

$C_{41}H_{29}N$ (535.7) Ber. C 91.93 H 5.46 N 2.62 Gef. C 92.03 H 5.46 N 2.70

Die gleichartig geführte Kondensation von **3f** mit **4b** liefert ebenfalls **5b**. Die Identität wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen.

1.2.3.4-Tetraphenyl-5-[pyridyl-(2)]-6-[pyridyl-(4)]-benzol (5e) bzw. *1.2.3.4-Tetraphenyl-5-[pyridyl-(3)]-6-[pyridyl-(4)]-benzol (5f)*: 1.8 g **6a** bzw. **6b** (jeweils 10 mMol) werden mit 3.8 g **3f** (10 mMol) direkt verschmolzen und langsam auf 200° erhitzt. Unter geringer Gasentwicklung bildet sich im Verlauf von 20 bzw. 16 Stdn. aus der Schmelze ein fester Kuchen, der zerstoßen und zweimal mit je 20 ccm Benzol ausgekocht wird. Man erhält 3.7 g **5e** (69%) als farbloses Kristallinat. Schmp. 419° (aus Dimethylformamid).

$C_{40}H_{28}N_2$ (536.7) Ber. C 89.51 H 5.26 N 5.22 Gef. C 89.32 H 5.17 N 5.68

5f bildet gleichfalls farblose Kristalle. Ausb. 2.7 g (50%); Schmp. 425° (aus Dimethylformamid).

Gef. C 89.12 H 5.29 N 5.51

2.4.5-Triphenyl-3-[thienyl-(2)]-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) (3c): 2.2 g *Phenyl-[thienyl-(2)]-glyoxal*¹⁶⁾ (**1c**) und 2.1 g *Dibenzylketon* (jeweils 10 mMol) löst man in 50 ccm Äthanol und gibt zur siedenden Lösung 6 ccm einer 10-proz. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid.

¹⁴⁾ G. Scheuing und L. Winterhalder, *Liebigs Ann. Chem.* **473**, 135 (1929).

¹⁵⁾ C. A. Buehler, J. O. Harris und W. F. Arendale, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 4953 (1950).

¹⁶⁾ J. H. Biel, E. P. Spengeler, H. A. Leiser, J. Horner, A. Drukker und H. L. Friedman, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2250 (1955).

Die sofort tiefbraun gefärbte Lösung wird noch 5 Min. zum Sieden erhitzt und der über Nacht ausgefallene Kristallbrei aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (37%); Schmp. 171–173°.

$C_{27}H_{18}OS$ (390.5) Ber. C 83.04 H 4.64 Gef. C 82.19 H 4.83

Pentaphenyl-[thienyl-(2)]-benzol (**5c**): 2.0 g **3c** (etwa 5 mMol) werden mit 1.8 g **4a** (10 mMol) zur Schmelze gebracht und eine Stde. bis zur Beendigung der Gasentwicklung über den Schmp. erhitzt. Der rötliche Schmelzkuchen wird mit 30 ccm Benzol ausgekocht und aus etwa 500 ccm Benzol umkristallisiert. Man erhält 1.6 g **5c** (64%) als rötlich gefärbtes Pulver, Schmp. 435°.

$C_{40}H_{28}S$ (540.7) Ber. C 88.85 H 5.22 S 5.94 Gef. C 88.69 H 5.32 S 5.68

2.4.5-Triphenyl-3-[pyrrolyl-(2)]-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) (**3d**): 2.0 g *Phenyl-[pyrrolyl-(2)]-glyoxal*¹⁷⁾ (**1d**) und 2.1 g *Dibenzylketon* (jeweils 10 mMol) werden in 60 ccm absol. Äthanol zum Sieden erhitzt und unter Stickstoff mit 5 ccm einer 10-proz. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid versetzt. Im Verlauf von 2 Stdn. nimmt die Lösung eine sich ständig vertiefende Rotfärbung an. Die nach dem Erkalten im Kühlschrank anfallenden glänzend schwarzen Kristalle werden in Benzol an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Benzol/Essigester/Äthanol (6 : 3 : 1) eluiert **3d** in kupferroten Kristallen, die aus Benzol/Petroläther (30–50°) umgefällt werden. Ausb. 0.8 g (20%); Schmp. 158–160°; IR: ν_{CO} 1695/cm.

$C_{27}H_{19}NO$ (373.4) Ber. C 86.84 H 5.13 N 3.75 Gef. C 86.36 H 5.78 N 3.91

2.5-Diphenyl-3,4-di-[furyl-(2)]-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) (**3e**): 4.7 g *Furyl-(2.2')*¹⁸⁾ (**1e**) und 5.2 g *Dibenzylketon* (jeweils 25 mMol) werden in 80 ccm absol. Äthanol zum Sieden erhitzt. Nach der Zugabe von 25 ccm 10-proz. Tetraäthylammoniumhydroxid-Lösung färbt sich die Mischung rotviolett. Das nach der Kristallisation im Kühlschrank anfallende rohe **3e** wird aus Benzol/Petroläther (30–50°) umgefällt und liegt dann als rotbraunes Pulver vor. Ausb. 3.5 g (44%); Schmp. 140–150° (Zers.); IR: ν_{CO} 1708/cm.

$C_{25}H_{16}O_3$ (364.4) Ber. C 82.40 H 4.43 Gef. C 82.40 H 5.15

1.2.4-Triphenyl-3-[pyridyl-(2)]-triphenylen (**8b**); *7.8.10-Triphenyl-9-[pyridyl-(2)]-fluoranthen* (**9b**) und *1.2.5-Triphenyl-3,4-bis-[4-methoxy-phenyl]-6-[pyridyl-(2)]-benzol* (**10b**): Je 10 mMol **3g**, **3h** bzw. **3i** werden mit 2.7 g **4b** (15 mMol) auf dem Metallbad vorsichtig zum Schmelzen gebracht und 5–6 Stdn. bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 200–220° erhitzt. Die festen Reaktionsprodukte werden zerstoßen, 3–5 mal mit je 30–50 ccm Benzol ausgekocht und die nahezu farblosen Diels-Alder-Addukte aus Dimethylformamid oder Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält 2.3 g **8b** (43%) in blaßgelben Kristallen; Schmp. 280°.

$C_{41}H_{27}N$ (533.7) Ber. C 92.27 H 5.10 N 2.63 Gef. C 92.05 H 5.40 N 2.67

9b bildet grünlich-gelbe Kristalle. Ausb. 2.8 g (54%); Schmp. 334–335°.

$C_{39}H_{25}N$ (521.8) Ber. C 92.28 H 4.96 N 2.70 Gef. C 92.27 H 5.13 N 2.84

10b wird als farbloses Kristallisat erhalten. Ausb. 3.9 g (67%); Schmp. 283°.

$C_{43}H_{33}NO_2$ (595.7) Ber. C 86.69 H 5.58 N 2.35 Gef. C 87.49 H 6.05 N 2.60

1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-benzol (**10a**): 4.5 g **3i** (10 mMol) werden mit 3.6 g **4a** (20 mMol) wie oben umgesetzt. Man erhält 3.8 g **10a** (64%) als farbloses Pulver. Schmp. 274–275° (aus Dimethylformamid).

$C_{44}H_{34}O_2$ (594.8) Ber. C 88.82 H 5.76 Gef. C 89.64 H 5.78

¹⁷⁾ T. S. Gardener, E. Wenis und J. Lee, J. org. Chemistry **23**, 823 (1958).

¹⁸⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **211**, 218 (1882).

2'.4'.2'''.6'''-Tetraphenyl-5'.6'.4'''.5'''-tetra-[pyridyl-(2)]-1.1':3'.1'':4''.1''':3'''.1''''-quinquephenyl (**11a**) sowie 2'.4'.2'''.6'''-Tetraphenyl-diacenaphtho[1.2-e':1'.2'-d''']-1.1':3'.1'':4''.1''':3'''.1''''-quinquephenyl (**11b**) und 2'.4'.2'''.6'''-Tetraphenyl-5'.6'.4'''.5'''-tetrakis-[4-methoxyphenyl]-1.1':3'.1'':4''.1''':3'''.1''''-quinquephenyl (**11c**): Jeweils 6 mMol **2a**, **3h** bzw. **3i** werden mit 1.0 g 1.4-Bis-phenyläthynyl-benzol¹⁹⁾ (**4c**) (etwa 3 mMol) direkt verschmolzen. Zwischen 220 und 260° beginnt die Schmelze erst langsam, dann kräftig Gas zu entwickeln. Nach 1–2stdg. Reaktionsdauer werden die zerstoßenen Schmelzen mit je 30 ccm Benzol ausgekocht und aus Dimethylformamid, Benzol oder Nitrobenzol umgelöst. Man erhält 1.9 g **11a** (32%) als schwachgraues Pulver; Schmp. 488–490° (aus Dimethylformamid).

C₇₄H₅₀N₄ (995.2) Ber. C 89.31 H 5.06 N 5.63 Gef. C 88.53 H 5.72 N 5.67

11b bildet ein schwach grünliches Pulver. Ausb. 2.0 g (37%); Schmp. 434° (aus Dimethylformamid).

C₇₄H₄₆ (935.2) Ber. C 95.04 H 4.96 Gef. C 94.91 H 5.12

11c fällt als farbloses Pulver an. Ausb. 2.0 g (30%); Schmp. 419–420° (Zers.) (aus Dimethylformamid).

C₈₂H₆₂O₄ (1111.4) Ber. C 88.62 H 5.26 Gef. C 88.40 H 5.72

Bis-[2'.3'.6'-triphenyl-5'-(pyridyl-(2))-p-terphenyl-(4)]-äther (**12**): 0.8 g **3j**²⁰⁾ (1 mMol) werden mit 1.8 g **4b** (10 mMol) 2 Stdn. auf 190–200° erhitzt. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt und viermal mit je 30 ccm Benzol ausgekocht. Ausb. 0.55 g (50%); Schmp. 451°.

C₈₂H₅₆N₂O (1085.4) Ber. C 90.65 H 5.20 N 2.58 Gef. C 89.89 H 5.29 N 2.42

¹⁹⁾ W. Ried und A. Urschel, Chem. Ber. **91**, 2459 (1958); W. Ried, A. Urschel und H.-J. Schmidt, ebenda **91**, 2472 (1958).

²⁰⁾ M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff und E. I. Becker, J. org. Chemistry **28**, 2725 (1963).