

Waldemar Broser und Dieter Rahn<sup>1)</sup>

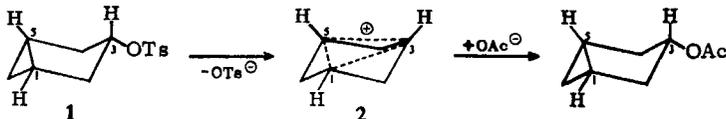
## Über triarylierte Bicyclo[3.1.0]hexanole-(3) und Tris-homocyclopropenyl-Kationen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 12. April 1967)

1.3.5-Triaryl-bicyclo[3.1.0]hexanole-(3) werden synthetisiert. Sie liefern in geeigneten Lösungsmitteln mit Lewis- oder Protonensäuren Kationen, die möglicherweise dem nicht-klassischen Tris-homocyclopropenyl-Typ entsprechen.

Nach Winstein und Mitarbb.<sup>2,3)</sup> verläuft die Acetolyse des *cis*-Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-tosylats (**1**) über ein nicht-klassisches Carbenium-Kation **2**, in welchem das ursprünglich die C-Atome 1 und 5 verbindende Elektronenpaar delokalisiert ist. Winstein und Mitarbb.



faßten dieses nicht-klassische Kation **2** als Tris-homo-Gegenstück des aromatischen Cyclopropenyl-Kations auf und entwickelten, von diesen Vorstellungen ausgehend, das Konzept der Homoaromatizität<sup>4-7)</sup>.

Corey und Uda<sup>8)</sup> kamen dagegen zu dem Ergebnis, daß bei der Acetolyse des 1.5-Diphenyl-Derivats von **1** kein nicht-klassisches, sondern ein im wesentlichen klassisches Carbenium-Kation mit lokalisierter Ladung und Bindung als Reaktionszwischenstufe auftritt. Sie erwähnten ferner, daß 1.3.5-Triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanol-(3) beim Behandeln mit Säuren unter milden Bedingungen nicht reagiert und keine farbige Lösung ergibt. Unter schärferen Bedingungen (z. B. Bortrifluorid-Diäthyläther-Komplex) bilde sich daraus unter Auftreten einer rosaroten Farbe 1.3.5-Triphenyl-benzol.

Corey und Uda zogen den Schluß, daß kein besonders langlebiges oder stabiles 1.3.5-Triphenyl-Derivat von **2** existiert. Andererseits sollte, wenn das Konzept eines nicht-klassischen Tris-homocyclopropenyl-Kations zutrifft, die Stabilität des bislang noch nicht direkt beobachteten Systems **2** durch Einführung von Arylresten in 1-, 3- und 5-Stellung erhöht werden,

1) Dissertat. D. Rahn, Freie Univ. Berlin 1965.

2) S. Winstein, J. Sonnenberg und L. De Vries, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6523 (1959).

3) S. Winstein und J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3235, 3244 (1961).

4) S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6524 (1959).

5) S. Winstein und J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3248 (1961).

6) R. J. Piccolini und S. Winstein, Tetrahedron [London] **19** (Suppl. II), 430 (1963).

7) S. Winstein, P. Bruck, P. Radlick und R. Baker, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1867 (1964).

8) E. J. Corey und H. Uda, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1788 (1963).

da diese im nicht-klassischen Kation in einer auch im Absorptionsspektrum erkennbaren mesomeren Wechselwirkung miteinander stehen müßten, ähnlich wie dies bei den Triarylmethyl-Kationen der Fall ist.

Die miteinander nur schwer vereinbaren Auffassungen von *Corey* und *Winstein* veranlaßten uns, auf einem unabhängigen Wege triarylierte Bicyclo[3.1.0]hexanole-(3) zu synthetisieren. Als *p*-ständige Substituenten wählten wir Gruppen, die im Falle der Triarylmethyl-Kationen zu einer Stabilisierung führen, wie z. B. die Dimethylamino-gruppe. Das Verhalten dieser Alkohole gegenüber Lewis- und Protonensäuren wurde untersucht.

### Darstellung der 1.3.5-Triaryl-bicyclo[3.1.0]hexanole-(3)

Nach *Fraisse-Julien* und Mitarbb.<sup>9)</sup> liefert die Kondensation von  $\alpha$ -Halogenphenylelessigsäure-äthylester (3) mit Atropasäure-äthylester (4) unter der Einwirkung starker Basen *cis*-1.2-Diphenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (5a) im Gemisch mit dem *trans*-Isomeren 6. Als wir für die Synthese 3a und als Base Natriumhydrid einsetzten, bildete sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen (s. Versuchsteil) ausschließlich das gewünschte *cis*-Isomere 5a<sup>10)</sup>. Der mit Diazomethan erhaltene Dimethylester 5b lieferte bei Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das Diol 8, das mit Methansulfochlorid in das Bis-methansulfonat 7a übergeführt wurde. Die gleiche Veresterung mit *p*-Toluolsulfochlorid zum Ditosylat 7b verlief mit nur mäßiger Ausbeute. Der Austausch der Mesylreste in 7a (bzw. der Tosylreste in 7b) erfolgte mit Lithiumchlorid in Aceton. Aus dem Dichlorid 9 war mit Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid mit befriedigender Ausbeute das Bis-acetonitril 10 erhältlich, das wir auch durch direkte Umsetzung der Sulfonate 7a bzw. 7b mit Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid gewinnen konnten.

Wie für Sulfonate<sup>11)</sup> und Halogenide<sup>12)</sup>, die sich von Cyclopropylcarbinolen ableiten, zu erwarten, reagieren 7a, 7b und 9 unter Solvolysebedingungen zu nicht näher untersuchten, olefinischen Produkten. Bei den Umsetzungen von 7a (bzw. 7b) zu 9, von 9 zu 10 wie auch der direkten Reaktion von 7a (bzw. 7b) zu 10 waren indessen Veränderungen des Kohlenstoffgerüsts (Ringerweiterung oder Ringöffnung) nicht zu erwarten und wurden auch nicht beobachtet.

Aus dem Dinitril 10 erhielten wir durch alkalische Verseifung leicht die *cis*-Dicarbonsäure 11a, welche nach Veresterung mit Diazomethan zum Dimethylester 11b der Dieckmann-Kondensation unterworfen wurde. Der cyclische  $\beta$ -Ketoester 14 wurde in schwach alkalischer Lösung zum 1.5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(3) (13) verseift und decarboxyliert. Das bicyclische Keton war ferner auf einem einfacheren Wege mit wesentlich besseren Ausbeuten zugänglich: Das Dinitril 10 wurde nach *Ziegler* und Mitarbb.<sup>13)</sup> cyclisiert; das so gewonnene  $\alpha$ -Cyan-ketimin 12 ließ sich mit verdünnten Mineralsäuren in Eisessig zu 90% in 13 überführen. Die Zwischenstufe eines  $\alpha$ -Cyan-ketons war dabei nicht zu fassen. Eine Ringöffnung trat bei dieser sauren Verseifung nicht ein.

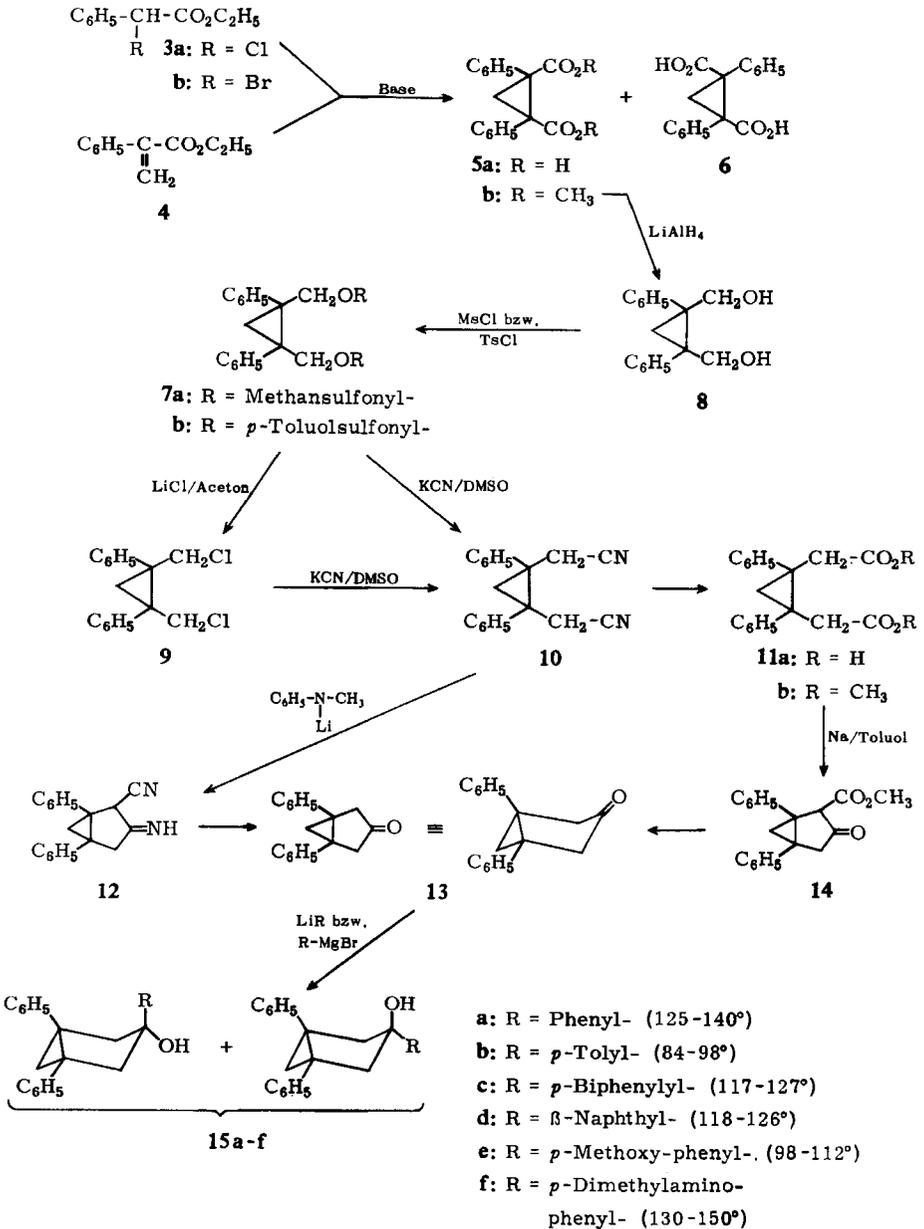
<sup>9)</sup> R. *Fraisse-Julien*, G. *Bonavent*, M. *Gausse* und M. *Guitard*, Bull. Soc. chim. France 1964 (10), 2462.

<sup>10)</sup> Diplomarb. D. *Rahn*, Freie Univ. Berlin 1961.

<sup>11)</sup> C. G. *Bergstrom* und S. *Siegel*, J. Amer. chem. Soc. 74, 145 (1952).

<sup>12)</sup> J. D. *Roberts* und R. H. *Mazur*, J. Amer. chem. Soc. 73, 1509 (1951).

<sup>13)</sup> K. *Ziegler*, H. *Eberle* und H. *Ohlinger*, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933), 511, 1 (1934).



Wir haben **13** auch nach dem von Corey und Uda<sup>8)</sup> angegebenen Verfahren synthetisiert. Es erwies sich nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem oben beschriebenen Keton als identisch.

Das Keton **13** ließ sich mit Aryllithium bzw. Arylmagnesiumbromid zu 80–90% zu *cis/trans*-Gemischen der Bicyclohexanole **15a–f** umsetzen. Trotz Variation von

Reaktionstemperatur, Lösungsmittel und metallorganischer Komponente konnte das Verhältnis *cis*:*trans*  $\approx$  1:1 nicht verändert werden. **15a–e** ließen sich zwar dünn-schichtchromatographisch in zwei Komponenten aufspalten, die Unterschiede der  $R_F$ -Werte reichten jedoch zur präparativen Trennung nicht aus. **15f** konnten wir durch zweimalige Schichtchromatographie an Aluminiumoxid präparativ in die beiden *cis*- und *trans*-Isomeren vom Schmp. 163° und vom Schmp. 175° auftrennen. Da für die folgenden Untersuchungen belanglos, wurde die Konfiguration bisher noch nicht zugeordnet. Beide Isomeren stimmen in ihren IR-Spektren nahezu überein.

Nach Corey und Uda<sup>8)</sup> bildet sich aus **13** mit Phenyllithium ein 1.3.5-Triphenyl-bicyclo-[3.1.0]hexanol-(3) vom Schmp. 150.5–151.5°. Ein Hinweis auf die zu erwartende *cis-trans*-Isomerie fehlt jedoch.

Allen hier dargestellten Substanzen, die einen Dreiring enthalten, ist die von der Deformationsschwingung des Cyclopropanringes<sup>14,15)</sup> herrührende Doppelbande von 1010 bis 1030/cm gemeinsam. Ferner tritt die in der Literatur<sup>16)</sup> häufig erwähnte, für Cyclopropylverbindungen charakteristische Absorption bei 840–880/cm bei allen hier beschriebenen Verbindungen auf. Die CH-Waggingschwingungen monosubstituierter Aromaten erscheinen stets als Doppelbande im Bereich von 740–790/cm und 690–715/cm. Wir konnten dabei die Befunde von Lüttke<sup>17)</sup>, der das Auftreten von Doppelbanden für ein IR-spektroskopisches Kriterium der *cis*-Anordnung von Phenylgruppen hält, bestätigen.

Typische Absorptionen im UV-Bereich liegen bei 242 und 219 nm. Das NMR-Spektrum von **15a** stützt die angegebene Konstitution (s. Versuchsteil).

### Reaktionen der 1.3.5-Triaryl-bicyclo[3.1.0]hexanole-(3)

In Benzol, Äther, Dioxan oder Tetrahydrofuran setzen sich **15a–f** mit Bortrifluorid (als Lewis-Säure) unter Wasserstoffentwicklung um. Dabei entsteht aus einem Mol **15a** etwa ein Mol Wasserstoff. Als einziges Reaktionsprodukt erhielten wir, wie von Corey und Uda beschrieben<sup>8)</sup>, dünn-schichtchromatographisch reines 1.3.5-Triphenyl-benzol, das auch aus **15a** mit Thionylchlorid oder Acetylchlorid entstand. Die Reaktionen von **15b–f** mit Bortrifluorid verliefen weniger übersichtlich. **15b–d** lieferten neben 80–90% und **15e–f** neben nur 30–40% der zu erwartenden Wasserstoffmenge uneinheitliche, olefinische Folgeprodukte. Die Zugabe von Tropiliden führte nicht zur Bildung des Tropyliumsalzes und hatte keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion.

In Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, Nitromethan oder Acetonitril reagierten **15a–e** mit Bortrifluorid (ohne Wasserstoffentwicklung) unter Bildung tief orange bis rot gefärbter Lösungen, die im Laufe einiger Sekunden bis Stunden verblassen. Tab. 1 zeigt die Absorptionsmaxima. Einleiten von Sauerstoff ergab keine Farbänderung. Die aus **15a** gebildete Farblösung lieferte mit überschüss. alkoholischer

14) F. S. Bridson-Jones, G. D. Buckley, L. H. Cross und A. P. Driver, J. chem. Soc. [London] 1951, 2999, 3009.

15) S. E. Wiberley und S. C. Bunce, Analytic. Chem. 24, 623 (1952).

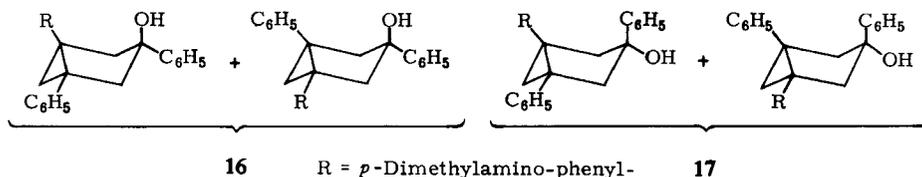
16) L. J. Bellamy, „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

17) W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 668, 184 (1963).

Kalilauge **15a** zurück. Wurden die Farblösungen in Methylenchlorid bei  $-60^\circ$  mit überschüssigem Tropiliden versetzt, so fiel Tropylium-hydroxyfluorborat<sup>18)</sup> aus.

Bei der Einwirkung von Bortrifluorid auf **15f** (Schmp.  $130-150^\circ$ ,  $163^\circ$  oder  $175^\circ$ ) in Chloroform oder Methylenchlorid färbte sich die Lösung anfangs tief orange. Die Farbe ging im Laufe von 30 Min. in ein tiefes Rot über und veränderte sich dann nicht mehr (Absorptionsmaxima s. Tab. 1). Einleiten von Sauerstoff ergab wiederum keine Farbänderung. Tropiliden wurde in Tropylium-hydroxyfluorborat übergeführt. Nach Eingießen der Farblösung in überschüssige, alkoholische Kalilauge konnte eine Substanz isoliert werden, deren Schmelzintervall ( $75-105^\circ$ ) tiefer als das von **15f** ( $130-150^\circ$ ) lag, deren IR-Spektrum aber identisch mit dem von **15f** ( $130-150^\circ$ ,  $163^\circ$  oder  $175^\circ$ ) war. Auch die Analysenwerte stimmten mit denen von **15f** überein. Sie ließ sich dünnschichtchromatographisch in 4 Komponenten auftrennen, von denen zwei die gleichen  $R_F$ -Werte wie **15f** besaßen. Eine Trennung in präparativem Maßstab zu ermöglichen. Die Substanz ergab mit Bortrifluorid in Methylenchlorid oder Chloroform die gleiche Farblösung wie **15f** ( $130-150^\circ$ ,  $163^\circ$  und  $175^\circ$ ); sie ließ sich daraus mit alkoholischer Kalilauge zurückgewinnen.

Die Befunde deuten darauf hin, daß es sich bei dieser Substanz um ein Gemisch der isomeren Carbinole **15f** ( $130-150^\circ$ ), **16** und **17** handelt. Da **16** und **17** Antipodenpaare sind, können im Dünnschichtchromatogramm nur 4 Komponenten beobachtet werden.



**15f** ( $130-150^\circ$ ,  $163^\circ$  oder  $175^\circ$ ) oder das Isomeregemisch aus **15f** ( $130-150^\circ$ ), **16** und **17** ergaben mit 5proz. Bromwasserstoff in Eisessig zunächst farblose Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser tief rot wurden (Absorptionsmaxima s. Tab. 1). Die Farblösungen verblaßten im Laufe einer Stunde. Mit überschüssiger, wäßriger Kalilauge wurde das Isomeregemisch aus **15f** ( $130-150^\circ$ ), **16** und **17** erhalten.

Auch mit anderen Lewis-Säuren (z. B. Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid) in Chloroform oder Methylenchlorid sowie mit konz. Schwefelsäure bildeten sich aus **15a-f** farbige Lösungen (Absorptionsmaxima s. Tab. 1).

Bezeichnenderweise lieferten auch **7**, **8** und **9** sowie das *cis*-1.5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]-hexanol-(3)<sup>8)</sup>, also Verbindungen, die eine leicht als Anion abspaltbare Gruppe in geeigneter Stellung zum Cyclopropanring enthalten, mit Lewis-Säuren bzw. konz. Schwefelsäure farbige Lösungen (Absorptionsmaxima s. Tab. 1). Im Gegensatz dazu gab 1-Phenyl-cyclohexanol unter den gleichen Bedingungen keine Farbreaktion.

Das NMR-Spektrum des aus **15a** resultierenden Kations zeigte bei  $38^\circ$  in einer  $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{SOCl}_2$ -Mischung nach Zusatz eines doppelten Äquivalents  $\text{SbCl}_5$  3 Multi-

<sup>18)</sup> *Shuichi Seto und Kyoza Ogura*, Tohoku Daigaku Hisuioeki Kagaku Kenkyusho Hokoku **9**, 111 (1960), zit. nach C. A. **55**, 24602 (1961).

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Farblösungen (nm)

Substanz	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SbCl <sub>5</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HBr/Eisessig/H <sub>2</sub> O
<b>15a</b>	492	500 <sup>a)</sup>	460	—
<b>15b</b>	499	531 <sup>b)</sup>	502 <sup>b)</sup>	—
<b>15c</b>	496 + 530	521 <sup>b)</sup>	527 <sup>b)</sup>	—
<b>15d</b>	494	501 <sup>b)</sup>	479 <sup>b)</sup>	—
<b>15e</b>	499	516 <sup>b)</sup>	518 <sup>b)</sup>	—
<b>15f</b>	493	501 + 526	469 <sup>c)</sup>	509
<b>15f</b>	—	—	510 <sup>d)</sup>	—
<b>7</b>	—	485	450	—
<b>8</b>	450	485	450	—
<b>9</b>	—	485	—	—
<i>cis</i> -1.5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]-hexanol-(3) <sup>8)</sup>	506	508	480 + 507	—

<sup>a)</sup> Der Extinktionskoeffizient liegt ungefähr bei  $4.5 \cdot 10^4$ . <sup>b)</sup> Sehr schnelle Abnahme der Extinktion. <sup>c)</sup> Nach zwei Min. <sup>d)</sup> Nach 30 Min.

plets zentriert um  $\delta -1.2$ ,  $-0.4$  und  $0.1$  ppm sowie eine scharfe Linie bei  $\delta 5.4$  ppm im Verhältnis 2 : 1 : 2 : 2 (Benzol als innerer Standard). Das IR-Spektrum von **15a**, in einer CHCl<sub>3</sub>/SbCl<sub>5</sub>/SOCl<sub>2</sub>-Mischung aufgenommen, läßt gegenüber dem Ausgangscarbinol **15a** das Verschwinden der Cyclopropan-Deformationsschwingungen bei 1012 und 860/cm erkennen. Statt der aufgespaltenen CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung bei 1451 und 1437/cm (Methylengruppen im Cyclopropan- und Cyclopentanring) im Carbinol **15a** erscheint im Kation nur noch eine Bande bei 1455/cm.

## Diskussion der Ergebnisse

In Äther, Benzol, Dioxan oder Tetrahydrofuran, die bekanntlich die Bildung organischer Kationen behindern, entsteht bei der Einwirkung von Säuren auf **15a** das 1.3.5-Triphenyl-benzol (vgl. l. c.<sup>8)</sup>). In Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, Acetonitril oder Nitromethan sowie in Eisessig/Wasser, also in Lösungsmitteln, welche die Bildung organischer Kationen begünstigen, entstehen dagegen, wie die Umsetzungen mit Tropiliden beweisen<sup>19, 20)</sup>, bei der Einwirkung von Lewis- oder Protonensäuren auf **15a–f** organische Kationen<sup>21)</sup>. Das NMR-Spektrum von **15a** zeigt nur Aromatenprotonen ( $-1.2$ ,  $-0.4$  und  $0.1$  ppm) und eine Sorte von Ring-Methylenprotonen ( $5.4$  ppm) im richtigen Verhältnis. Das bedeutet, daß es sich entweder nur um klassische Kationen mit fluktuierenden Bindungen<sup>22)</sup> oder um nicht-klassische Kationen handeln kann. Die gleiche Alternative ergibt sich aus der allerdings noch nicht gesicherten Bildung von **15f–17**. Die Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich lassen eine Wechselwirkung der Arylreste im Sinne einer Mesomerie

<sup>19)</sup> H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon und D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 (1957).

<sup>20)</sup> H. H. Freedman und A. M. Fautz, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4165 (1964).

<sup>21)</sup> E. J. Corey und H. Uda<sup>8)</sup> hatten die Reaktionen des von ihnen synthetisierten 1.3.5-Triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanols-(3) (Schmp. 150.5–151.5°) mit Lewis-Säuren in diesen Lösungsmitteln nicht untersucht.

<sup>22)</sup> Hinsichtlich der Definition der fluktuierenden Bindung s. G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, Angew. Chem. **77**, 774 (1965).

ähnlich wie bei den Triarylmethyl-Kationen erkennen. Zusammen mit den Ergebnissen des IR-Spektrums (Verschwinden der für Cyclopropan- und Cyclopentanringe charakteristischen Banden) sind sie ein starkes Argument für den nicht-klassischen Charakter dieser Kationen. Dabei erlaubt das NMR-Spektrum des aus **15a** resultierenden nicht-klassischen Kations die Aussage, daß es entweder eben gebaut ist, oder daß es eine cyclohexan-ähnliche Gestalt mit sehr rascher Konstellationsänderung besitzt.

Somit haben die Arylreste das nicht-klassische Tris-homocyclopropenyl-Kation soweit stabilisiert, daß es in Lösung in einer für die Untersuchung hinreichenden Konzentration und Beständigkeit erhalten werden kann. Das unsubstituierte homoaromatische Kation **2** ist dagegen eine Reaktionszwischenstufe, auf deren Existenz nur indirekt geschlossen werden konnte<sup>2,3)</sup>.

Im Gegensatz zu dieser homoaromatischen Zwischenstufe **2**, welche nur bei der Acetylyse des *cis*-Tosylats **1**, nicht aber der entsprechenden *trans*-Verbindung durchlaufen wird, werden die triarylierten Tris-homocyclopropenyl-Kationen sowohl aus den *cis*- als auch aus den *trans*-Triaryl-bicyclohexanolen gebildet. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten dürfte in der erwähnten Stabilisierung zu suchen sein.

Abschließend kann gesagt werden, daß die vorliegenden Ergebnisse für den Fall der triarylierten Tris-homocyclopropenyl-Kationen ein starkes Argument für das Konzept der Homoaromatizität sind. Versuche zur weiteren Klärung sind im Gange.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die materielle Unterstützung. Herrn Dr. D. Rewicki danken wir für die Aufnahme und seine Hilfe bei der Diskussion der NMR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Die Spektren im UV- und sichtbaren Bereich wurden mit dem Beckman DK-2-Spektrophotometer in Küvetten der Schichtdicke 1 cm aufgenommen. Als Lösungsmittel im UV-Bereich diente Methanol. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät der Fa. Leitz. Die Substanzen wurden dabei entweder in KBr oder in CHCl<sub>3</sub>-Lösung (CHCl<sub>3</sub> im Vergleichsstrahl) vermessen. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian-A 60 A bei 40° aufgenommen. Lösungsmittel und innerer Standard s. unten.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten entsprechen Durchschnittswerten, wie sie sich aus mehreren Ansätzen ergaben.

*cis*-1.2-Diphenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (**5a**)<sup>10)</sup>: 5.8 g (0.12 Mol) 50proz. Natriumhydrid-Suspension in Mineralöl wurden durch mehrfaches Waschen mit absol. Toluol von dem Öl befreit, in 50 ccm absol. Toluol suspendiert und unter Stickstoffschutz auf 70–80° (Innentemp.) erhitzt. Man tropfte eine Lösung von 19.8 g (0.10 Mol)  $\alpha$ -Chlor-phenyllessigsäure-äthylester<sup>23)</sup> (**3a**) und 17.6 g (0.10 Mol) Atropasäure-äthylester<sup>24)</sup> (**4**) in 30 ccm absol. Toluol zu und hielt durch Regulieren der Tropfgeschwindigkeit bei 70–80°. Anschließend wurde noch 5 Stdn. weiter erhitzt, das überschüss. Natriumhydrid mit Methanol zerstört und die organische Phase rasch mehrmals mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser, 5proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde i. Vak. destilliert: Sdp.<sub>0.5</sub> 160–170°. Der rohe Diäthylester wurde durch 4stdg. Kochen mit 16 g

<sup>23)</sup> E. L. Eliel, M. T. Fisk und T. Prosser, *Org. Syntheses* **36**, 3 (1956).

<sup>24)</sup> G. R. Ames und W. Davey, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 1798.

KOH in 100 ccm Äthanol und 25 ccm Wasser verseift. Nach Entfernung des Alkohols wurde mehrmals ausgeäthert, mit HCl angesäuert und die ausgefallene *Dicarbonsäure* zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 60–70%, Schmp. 183–184° (Lit. 9): 186°.

$C_{17}H_{14}O_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00 Gef. C 72.23 H 4.85

IR: 3370 (ss), 2800–3100 (s), 1705 (ss), 1024 (m), 1012 (w), 869 (m), 767 (s), 704 (ss), 696/cm (ss).

Wird bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet als oben angegeben, so entsteht auch das *trans*-Isomere 6.

Der *Dimethylester* **5b** wurde durch Veresterung mit *Diazomethan* hergestellt. Aus Methanol Schmp. 135°.

$C_{19}H_{18}O_4$  (310.3) Ber. 2OCH<sub>3</sub> 20.00 Gef. OCH<sub>3</sub> 19.79

IR: 1725 (ss), 1028 (m), 1022/cm (w).

*cis*-1.2-Bis-hydroxymethyl-1.2-diphenyl-cyclopropan (**8**): 0.1 g *Lithiumhydrid* und 3.8 g *Lithiumaluminiumhydrid* suspendierte man in 300 ccm absol. Äther, kochte eine Stde. unter Rückfluß und schaltete zwischen Kolben und Rückflußkühler eine Extraktionshülse zur kontinuierlichen Extraktion. Aus der Hülse wurden im Laufe von 1–2 Stdn. 12.5 g **5b** der siedenden Suspension zugeführt und noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Am nächsten Morgen zersetzte man mit Wasser und brachte die anorganischen Salze mit 100 ccm 2*n* HCl in Lösung. Die äther. Phase wurde mit Wasser, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende, kristalline Rückstand aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausb. 90–95%, Schmp. 118–119°.

$C_{17}H_{18}O_2$  (254.3) Ber. C 80.28 H 7.13 Gef. C 80.79 H 6.67

IR: 3420 (ss), 3200 (ss), 2880 (s), 1045 (ss), 1028 (ss), 1015/cm (m).

*Bis-phenylurethan*: Schmp. 179° (Chlf.).

$C_{31}H_{28}N_2O_4$  (492.6) Ber. N 5.69 Gef. N 5.59

*Bis*-[3.5-dinitro-benzoat]: Schmp. 161–162° (Äthanol/Benzol).

$C_{31}H_{22}N_4O_{12}$  (642.3) Ber. N 8.73 Gef. N 8.36

*Bis-methansulfonat* **7a**: Zu 10 g **8** in 60 ccm absol. Aceton wurden 13.8 g *Methansulfochlorid* gegeben und bei –10° Innentemp. 30 ccm absol. Pyridin im Laufe von 30 Min. zugetropft. Nach kurzer Zeit begann sich Pyridiniumchlorid abzuscheiden. Es wurde noch 5 Stdn. bei –10° gerührt; ein Ansteigen der Innentemp. über –5° wurde peinlichst vermieden. Das überschüss. Sulfochlorid wurde durch Zutropfen von 10 ccm Wasser bei –5° zerstört, die Mischung auf fein zerstoßenes Eis gegeben und das ausgeschiedene Dimesylat in Methylenchlorid aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser, eiskalter 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Wasser und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurde das Methylenchlorid bei maximal 35° i. Vak. abdestilliert und der teils kristalline Rückstand mit Äther digeriert. Nach Absaugen und Waschen mit Äther wurde 1 Stde. i. Vak. über KOH getrocknet. Eine Probe wurde aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Ausb. 60–70%, Zers.-P. 86–87°.

$C_{19}H_{22}O_6S_2$  (410.4) Ber. C 55.61 H 5.40 S 15.63 Gef. C 55.70 H 5.43 S 15.15

IR: 1346 (ss), 1172 (ss), 1026 (m), 1013/cm (m).

Das bei Raumtemp. nur wenige Stdn. beständige Dimesylat muß im Eisschrank aufbewahrt werden.

*Bis-p-toluolsulfonat* **7b**: Herstellung analog **7a** mit 19.1 g *p-Toluolsulfochlorid*. Ausb. 30–40%, Zers.-P. 88–89°.

$C_{31}H_{30}O_6S_2$  (562.6) Ber. C 66.18 H 5.38 S 11.35 Gef. C 65.94 H 5.19 S 11.45

*cis-1.2-Bis-chlormethyl-1.2-diphenyl-cyclopropan* (9): 4.1 g **7a** bzw. 5.6 g **7b** wurden unter Rühren mit 2.1 g trockenem *Lithiumchlorid* in 30 ccm absol. Aceton 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anorganischen Salze wurden nach dem Erkalten abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde der Äther abgezogen und das resultierende Öl in wenig Methanol aufgenommen. Das *Dichlorid* fiel rasch aus und wurde, da es sehr solvolyseempfindlich ist, wenig später abgesaugt und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausb. 60–70%, Schmp. 138°.

$C_{17}H_{16}Cl_2$  (291.2) Ber. C 70.09 H 5.49 Cl 24.39 Gef. C 69.49 H 4.21 Cl 24.15  
IR: 1273 (ss), 1034 (m), 1018/cm (m).

*cis-1.2-Bis-cyanmethyl-1.2-diphenyl-cyclopropan* (10)

a) 2.9 g **9** wurden mit 6.5 g trockenem *Kaliumcyanid* in 30 ccm absol. Dimethylsulfoxid 2 Tage lang bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie unter b) beschrieben.

b) 4.1 g **7a** bzw. 5.6 g **7b** wurden mit 6.5 g trockenem *Kaliumcyanid* in 30 ccm absol. Dimethylsulfoxid 2 Tage lang geschüttelt. Die hellbraune Reaktionslösung wurde in 200 ccm Wasser gegossen, zweimal mit Äther/Benzol (1:1) extrahiert und die organische Phase mit Wasser, 5*n* HCl und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Benzol/Diisopropyläther umkristallisiert. Ausb. 90–95%, Schmp. 115°.

$C_{19}H_{16}N_2$  (272.3) Ber. C 83.79 H 5.92 N 10.29 Gef. C 83.98 H 5.90 N 10.39  
IR: 2225 (s), 1026 (m), 1018/cm (m).

*cis-1.2-Diphenyl-cyclopropan-diessigsäure-(1.2)* (**11a**): 5.4 g **10** wurden durch 12stdg. Kochen mit 6 g *KOH* in 20 ccm Wasser und 60 ccm Äthylenglykol verseift. Die alkalische Lösung wurde nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, mit Aktivkohle geklärt und die beim Ansäuern mit verd. Salzsäure ausfallende *Diessigsäure* aus Benzol/Diisopropyläther umkristallisiert. Ausb. 85–96%, Schmp. 198–199°.

$C_{19}H_{18}O_4$  (310.3) Ber. C 73.53 H 5.85 Gef. C 73.45 H 5.79  
IR: 3560 (ss), 3325 (s), 1720 (ss), 1025 (m), 1015/cm (m).

*Bis-[p-brom-phenacyl-ester]*: Schmp. 175–176° (Methanol/Butanon-(2)).

$C_{35}H_{28}Br_2O_6$  (704.2) Ber. C 59.70 H 3.98 Br 22.72 Gef. C 59.42 H 4.02 Br 22.51

*Diäthylester*: Durch Veresterung mit Thionylchlorid/*Äthanol*. Schmp. 131° (Benzol/Ligroin).

$C_{23}H_{26}O_4$  (366.4) Ber. C 75.38 H 7.15 2OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 24.61  
Gef. C 75.41 H 7.20 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 24.15

*Dimethylester 11b*: Aus **11a** mit *Diazomethan*. Schmp. 129° (Benzol/Cyclohexan).

$C_{21}H_{22}O_4$  (338.4) Ber. C 74.53 H 6.55 2OCH<sub>3</sub> 18.36  
Gef. C 74.76 H 6.28 OCH<sub>3</sub> 18.30

*1.5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(3)* (**13**): Zu einer Suspension von 1.4 g *Natriumpulver* in 30 ccm absol. Toluol wurden 9.9 g **11b** gegeben und unter Stickstoffschutz auf 110° erhitzt. Nach Zugabe einiger Tropfen absol. Methanols begann eine heftige Reaktion. Man gab noch 20 ccm absol. Toluol zu, um besseres Rühren zu ermöglichen, und kochte 30 Min. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wurde in 10proz. eiskalte Essigsäure gegossen, mit Äther extrahiert und die organische Phase mit Wasser, gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in eiskalter 0.1*n* NaOH gelöst. Die alkalische Lösung wurde zweimal ausgeäthert, mit *n* HCl angesäuert und der β-Ketoester

in Äther aufgenommen. Nach Waschen der äther. Phase wie oben wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der  $\beta$ -Ketoester kristallisierte nicht. Mit  $\text{FeCl}_3$  in 80proz. Äthanol dunkelgrüne Enolreaktion. Rohausb. an **14** ca. 60%.

29.2 g *Bariumhydroxid* wurden in 100 ccm siedendem Wasser suspendiert, mit 5.6 g des  $\beta$ -Ketoesters **14** in 200 ccm Äthanol in einem Zuge versetzt und 12 Stdn. unter gutem Rühren rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 20 ccm konz. Salzsäure angesäuert, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und mit Wasser verdünnt. Man extrahierte zweimal mit Äther/Benzol (1 : 1), wusch die organische Phase mit Wasser, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser und stellte aus dem rohen Keton **13** das Semicarbazon her, das nach Umlösen aus 50proz. Äthanol (Aktivkohle) mit halbkonz. Salzsäure gespalten wurde. Ausb. 30 bis 40% (bez. auf **11b**), aus Benzol/Ligroin Schmp.  $134-135^\circ$  (Lit.<sup>8)</sup>:  $135-135.5^\circ$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$  (248.3) Ber. C 87.06 H 6.05 Gef. C 86.88 H 6.19

IR: 1732 (ss), 1026 (s), 1015 (m), 965 (m), 928 (m), 870 (w), 774 (s), 767 (ss), 708 (ss), 702/cm (ss).

*Semicarbazon*: Schmp.  $200^\circ$  (50proz. Äthanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$  (305.4) Ber. C 74.73 H 6.27 N 13.76 Gef. C 74.50 H 6.61 N 14.24

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp.  $183^\circ$  (Äthanol/Essigester).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$  (428.4) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.08 Gef. C 68.05 H 4.84 N 13.33

*3-Imino-1,5-diphenyl-2-cyan-bicyclo[3.1.0]hexan (12)*: Zu 3.5 g *Lithiumschneitzeln* in 100 ccm absol. Äther wurden unter Stickstoffschutz 25.1 g *Brombenzol* zugetropft und noch eine Stde. unter Rühren rückfließend gekocht. Nach Filtration in einen stickstoffgespülten Kolben wurden 43 ccm *Methylanilin* in 100 ccm absol. Äther unter Kühlen zugegeben und weitere 30 Min. gekocht. Dieser Lösung von *Lithium-N-methyl-anilid* wurden im Laufe von 3 Stdn. 10.8 g **10** aus der Extraktionshülse kontinuierlich zugeführt. Die rote Reaktionslösung wurde anschließend 3 Stdn. im Sieden gehalten und nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt. Aus der äther. Phase wurde das Methylanilin mit der stöchiometrischen Menge kalter, verd. Salzsäure extrahiert. Nach Waschen mit Wasser, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser fielen die gelben Nadeln des  $\alpha$ -Cyan-ketamins bereits beim Einengen der Lösung aus. Schmp.  $148-149^\circ$  (n-Propanol), Ausb. 80–90%.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (272.3) Ber. C 83.79 H 5.92 N 10.29 Gef. C 84.22 H 5.21 N 10.27

IR: 3450 (s), 3340 (ss), 3230 (s), 2175 (ss), 1642 (ss), 1628 (s), 1563 (ss), 1025 (m), 1010/cm (w).

*1,5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(3) (13)*: 5.4 g **12** wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, 10 ccm halbkonz. Salzsäure zugegeben und 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Noch heiß wurde mit 20 ccm Wasser verdünnt. Beim Erkalten fiel das Keton aus. Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich. Nach Schmp. und IR-Spektrum war es mit dem aus **11b** dargestellten Keton identisch. Ausb. 90%.

*1,3,5-Triaryl-bicyclo[3.1.0]hexanole-(3) 15a–f (cis-trans-Isomerengemische)*: Zu einer wie oben aus 60 mMol *Arylbromid* und 0.2 Mol *Lithiumschneitzeln* dargestellten äther. Gilman-Lösung (bzw. einer analog aus 60 mMol *Arylbromid* und 0.1 Mol *Magnesium* bereiteten Grignard-Lösung) wurde unter Kühlen und Rühren tropfenweise eine Lösung von 5 g **13** (20.15 mMol) in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gegeben und noch 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde vorsichtig mit Wasser (im Falle der Grignard-Lösung mit konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung) zersetzt, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Der meist ölige Rückstand wurde bei 12 Torr mit Wasserdampf behandelt,

um Nebenprodukte (Biaryle, nicht umgesetztes Arylbromid usw.) zu entfernen, ausgeäthert und der Äther abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig Methanol aufgenommen, von eventuell ausgefallenem Biaryl abfiltriert, wieder eingedampft und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausb. 80–90%. Die Schmelzintervalle änderten sich auch nach Umkristallisation aus anderen Lösungsmitteln nicht. Analysenwerte usw. s. Tab. 2.

NMR-Spektrum von **15a**: ( $\text{CDCl}_3$ , Tetramethylsilan als innerer Standard) Singulett  $\tau = 8.28$  (1H, OH); Dublett  $\tau = 8.32$  (1H,  $J = 4.8$  Hz, Cyclopropan-H), durch Kopplung mit zwei Methylenprotonen des Cyclopentanringes ist jede Linie zu einem Triplett aufgespalten ( $J = 1.5$  Hz); Dublett  $\tau = 7.55$  (1H,  $J = 4.8$  Hz, Cyclopropan-H); Dublett  $\tau = 7.40$  (2H,  $J = 14$  Hz, Methylenprotonen des Cyclopentanringes); Dublett  $\tau = 6.88$  (2H,  $J = 14$  Hz, Methylenprotonen des Cyclopentanringes), durch Kopplung mit einem Cyclopropanproton ist jede Linie zu einem Triplett aufgespalten ( $J = 1.5$  Hz); Multiplett  $\tau = 2.3$ – $3.0$  (15 H, arom. Protonen).

*Dünnschichtchromatographische Trennung von 15f (Schmp. 130–150°) in die beiden Isomeren vom Schmp. 163° und 175°*: Aluminiumoxid  $\text{HF}_{254}$  der Fa. Merck/Darmstadt wurde in wäßr. Suspension mit einem Beschichtungsgerät der Fa. Desaga/Heidelberg in 2 cm dicker Schicht auf  $25 \times 25$ -cm-Glasplatten aufgetragen. Nach der üblichen Lufttrocknung wurde 12 Std. bei 120° aktiviert. Auf gleichmäßige Schichtdicke wurde peinlichst geachtet. Insgesamt 1 g **15f** wurde mit einer Injektionsspritze in Portionen zu je 50 mg in je 1 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst auf 20 Glasplatten gleichmäßig aufgetragen. Je 10 der Platten wurden, durch kleine Papprahmen voneinander getrennt, in einer Kammer mit Methylenchlorid, dem ein Tropfen Triäthylamin zugesetzt wurde, chromatographiert. Nach Kennzeichnen der Absorptionszonen unter der UV-Lampe wurde das Absorptionsmittel mit einem Spatel abgehoben und auf der Säule mit Aceton p.A. extrahiert. Da eine dünnschichtchromatographische Prüfung noch keine völlige Einheitlichkeit der Produkte ergab, wurde die Trennoperation wiederholt. Nach Eindampfen der Acetonextrakte und Umkristallisation aus Benzol/Ligroin ergaben sich 121 mg **15f** vom Schmp. 175° und 87 mg **15f** vom Schmp. 163°. Alle Operationen wurden im Halbdunkel durchgeführt, da **15f** recht lichtempfindlich ist.

*Zur Umwandlung von 15f (Schmp. 130–150° bzw. 163° bzw. 175°) in das Isomerengemisch aus 15f (Schmp. 130–150°), 16 und 17*: 300 mg **15f** (Schmp. 130–150°) bzw. 30 mg **15f** (Schmp. 163°) bzw. 30 mg **15f** (Schmp. 175°) löste man in wenig Chloroform und leitete unter Eiskühlung *Bortrifluorid* ein. Die Mischung wurde 45 Min. stehengelassen und in überschüss. eisgekühlte, alkoholische Kalilauge gegossen. Nach Versetzen mit Wasser wurde ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und nach Abziehen des Lösungsmittels aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausb. 60–70%, Schmp. 75–105° (Analysenwerte usw. s. Tab. 2).

*Zur Umsetzung der Farbkationen mit Tropiliden*: Ca. 1 g des jeweiligen Alkohols löste man in 10 ccm Methylenchlorid und leitete in die auf  $-70^\circ$  abgekühlte Lösung einen trockenen Strom *Bortrifluorid* ein. Nach Sättigung mit  $\text{BF}_3$  wurde 1 Min. stehengelassen und anschließend 10 ccm *Tropiliden* zugegeben. Nach 30 Min. wurde mit etwas absol. Äther verdünnt und das ausgefallene *Tropylum-hydroxyfluorborat* abgesaugt. Ausb. 47% (ein analoger Versuch mit Triphenyl-methanol ergab eine Ausb. von 51%). Schmp. 223–224° (Lit.<sup>18</sup>): 224°,  $\lambda_{\text{max}}$  (0.1 n HCl) 374 nm ( $\log \epsilon$  3.61).

*Zur Messung der Wasserstoffentwicklung*: 32.6 mg **15a** wurden in einem 100-ccm-Reagenzglas in 50 ccm absol. *p*-Xylol gelöst. Es wurde solange Kohlendioxid durchgeleitet, bis in einem mit 50proz. Kalilauge gefüllten Azotometer keine Luftblasen mehr aufstiegen. Dann wurden aus einem Tropftrichter 20 ccm  $\text{BF}_3$ -gesätt. Anisol zugegeben und der entstehende Wasserstoff mit  $\text{CO}_2$  übergetrieben, bis im Azotometer wieder Mikrobüchsen auftraten.

Ber. 2.24 ccm  $\text{H}_2$ , gef. 2.20 ccm  $\text{H}_2$  (entspr. 98.2%).

Tab. 2. Dargestellte Carbinole **15a-f**; **15f**, **16** und **17**

-bicyclo[3.1.0]hexanol-(3)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N	IR-Spektrum (cm <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub> )	R <sub>F</sub> -Werte (Laufmittel)
1.3.5-Triphenyl- (15a)	120—145°	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O (326.3)	Ber. 88.31 6.79 — Gef. 88.30 6.69 —	3410 (ss), 1342 (m), 1021 (m), 1012 (w)	0.88 und 0.92 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /CHCl <sub>3</sub> = 1:1)
1.5-Diphenyl-3-[ <i>p</i> -tolyl]- (15b)	84—98°	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O (340.4)	Ber. 88.19 7.11 — Gef. 87.64 7.24 —	3430 (ss), 1330 (m), 1028 (s), 1018 (m)	0.87 und 0.92 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /CHCl <sub>3</sub> = 1:1)
1.5-Diphenyl-3- [ <i>p</i> -biphenyl]- (15c)	117—127°	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O (402.5)	Ber. 89.51 6.51 — Gef. 89.92 6.65 —	3503 (ss), 1332 (m), 1018 (m), 1007 (s)	0.86 und 0.90 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /CHCl <sub>3</sub> = 1:1)
1.5-Diphenyl-3- [β-naphthyl]- (15d)	118—126°	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O (376.5)	Ber. 89.32 6.43 — Gef. 88.84 6.55 —	3575 (ss), 1337 (m), 1031 (s), 1018 (m)	0.85 und 0.89 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /CHCl <sub>3</sub> = 1:1)
1.5-Diphenyl-3- [ <i>p</i> -methoxy-phenyl]- (15e)*	98—112°	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (356.4)	Ber. 84.24 6.79 — Gef. 84.34 6.94 —	3450 (s), 1335 (w), 1029 (ss), 1019 (m)	0.82 und 0.89 (CHCl <sub>3</sub> )
1.5-Diphenyl-3-[ <i>p</i> -dimethyl- amino-phenyl]- (15f)	130—150°	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> NO (369.5)	Ber. 84.51 7.37 3.79 Gef. 84.52 7.34 3.69	3350 (ss), 1326 (m), 1022 (s), 1015 (m)	0.80 und 0.92 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
1.5-Diphenyl-3-[ <i>p</i> -dimethyl- amino-phenyl]- (15f)	163°	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> NO (369.5)	Ber. 84.51 7.37 3.79 Gef. 84.69 7.31 3.63	3350 (ss), 1325 (m), 1022 (s), 1013 (m)	0.92 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
1.5-Diphenyl-3-[ <i>p</i> -dimethyl- amino-phenyl]- (15f)	175°	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> NO (369.5)	Ber. 84.51 7.37 3.79 Gef. 84.45 7.25 3.96	3350 (ss), 1326 (m), 1025 (s), 1012 (m)	0.80 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Diphenyl-[ <i>p</i> -dimethylamino- phenyl]-: Isomerenmisch aus <b>15f</b> , <b>16</b> , <b>17</b>	75—105°	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> NO (369.5)	Ber. 84.51 7.37 3.79 Gef. 85.03 7.34 3.66	3340—3420 (ss), 1325 (m), 1025 (m), 1015 (m), 850—875 (m)	0.80; 0.89; 0.93 und 0.96 (CHCl <sub>3</sub> )

\*) OCH<sub>3</sub>: ber. 8.70, gef. 8.57.

*Zur Messung des NMR- und IR-Spektrums des aus 15a resultierenden Kations*

a) 1.8 ccm *Thionylchlorid* und 3.4 ccm *Antimonpentachlorid* wurden mit absol. Chloroform auf 10 ccm aufgefüllt. In ca. 0.5 ccm dieser Lösung wurden unter Kühlen mit Aceton/Trockeneis 15 mg **15a** in kleinen Portionen eingetragen, auf Raumtemp. erwärmt und die so hergestellte Lösung des Kations sofort gemessen.

IR: ( $\text{CHCl}_3/\text{SbCl}_5/\text{SOCl}_2$  im Vergleichsstrahl, Schichtdicke 0.1 mm) 3030 (s), 2880 (s), 1603 (ss), 1499 (ss), 1455 (s), 960/cm (m).

b) 0.2 ccm *Thionylchlorid* und 0.52 ccm *Antimonpentachlorid* wurden mit absol. Nitromethan auf 10 ccm aufgefüllt. Unter Kühlen mit Eis wurden 45 mg **15a** in 0.5 ccm dieser Mischung gelöst, auf Raumtemp. erwärmt und sofort gemessen.

NMR: (Benzol als innerer Standard) m zentriert um  $\delta -1.2$  ppm (6H, aromat. *o*-Protonen); m zentriert um  $\delta -0.4$  ppm (3 H, aromat. *p*-Protonen); m zentriert um  $\delta 0.1$  ppm (6 H, aromat. *m*-Protonen); s bei  $\delta 5.4$  ppm (6 H, Methylenprotonen).

[168/67]