

Waldemar Broser, Peter Siegle und Harry Kurreck

Über substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen
und Tetracyclone, IV *)¹⁾

Unsymmetrisch *p*-methyl- und *p*-phenyl-substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen und -Radikale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 26. Juni 1967)

p-Methyl- und *p*-phenyl-substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienole und -cyclopentadienylbromide werden über die entsprechenden Tetraaryl-cyclopentadienone („Tetracyclone“) synthetisiert. Die Elektronenspektren der aus den Bromiden zugänglichen Cyclopentadienyl-Radikale werden diskutiert. Bei den aus den Carbinolen oder aus den Bromiden zugänglichen Pentaaryl-cyclopentadienyl-Kationen ist der Triplettzustand mit der Elektronenspinresonanz nachweisbar. Innerhalb beider homologer Reihen wird der Substituenteneinfluß auf das Singulett/Triplett-Gleichgewicht bestimmt.

Wie bereits berichtet¹⁾, konnten wir bei unseren Untersuchungen des Substituenteneinflusses auf das Singulett/Triplett-Gleichgewicht bei symmetrisch *p*-substituierten Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen auch an einigen nicht fünffach *p*-substituierten derartigen Kationen mit Hilfe der Elektronenresonanz (EPR) Triplettzustände nachweisen. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir die mono-*p*-chlor-, die mono-*p*-brom- und die Reihe aller denkbaren *p*-methyl- und *p*-phenyl-substituierten Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen dargestellt und ihr spektroskopisches Verhalten untersucht.

In die Reihe der Pentaaryl-cyclopentadienyl-Verbindungen gelangt man durch Umsetzung der Tetracyclone mit Aryllithium bzw. Arylmagnesiumbromid. Die resultierenden Carbinole führen mit Bromwasserstoff zu Pentaaryl-cyclopentadienylbromiden, aus denen freie Radikale vom Typ des Zieglerschen Radikals zugänglich sind. Die zugehörigen Pentaaryl-cyclopentadienyl-Kationen lassen sich sowohl aus den Carbinolen als auch aus den Bromiden erhalten.

Darstellung und Eigenschaften der Tetracyclone

Die *p*-methyl-substituierten Tetracyclone sind bis auf **2e**, **2h**, **2o** und **2p** literaturbekannt²⁾. In der Phenyl-Reihe sind bisher die Tetracyclone **3c**, **3f** und **3u** dargestellt worden^{1,3)}. Um in beiden Reihen alle denkbaren Stellungsisomeren zu erhalten, müssen zehn neue Tetracyclone synthetisiert werden. Grundsätzlich bieten sich hierfür folgende Verfahren an:

*) Unter Verwendung der Dissertat. P. Siegle, Freie Univ. Berlin 1967.

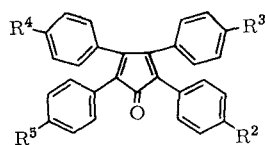
¹⁾ III. Mitteil.: W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle, Chem. Ber. **100**, 788 (1967).

²⁾ S. B. Coan, D. E. Trucker und E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. **75**, 900 (1953); **77**, 60 (1955).

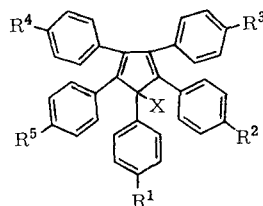
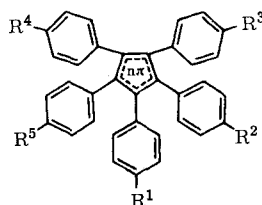
³⁾ W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum und W. Schommer, J. prakt. Chem. **141**, 331 (1934).

-Reihe	Tetracyclon	Carbinol	Bromid	Radikal	Kation
Stamm- verbindung	1	6	11	16	21
<i>p</i> -Methyl-	2	7	12	17	22
<i>p</i> -Phenyl-	3	8	13	18	23
<i>p</i> -Chlor-	4	9	14	19	24
<i>p</i> -Brom-	5	10	15	20	25

	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		+	+		+
r	+	+	+	+	
s	+	+	+		+
t		+	+	+	+
u	+	+	+	+	+



1-5

X = OH: **6-10**X = Br: **11-15**n = 5: **16-20**n = 4: **21-25**

*) + im R-Schlüssel bedeutet Rⁿ ≠ H. Leerstelle im R-Schlüssel bedeutet Rⁿ = H oder Rⁿ tritt als Substituent in der betreffenden Verbindung nicht auf.

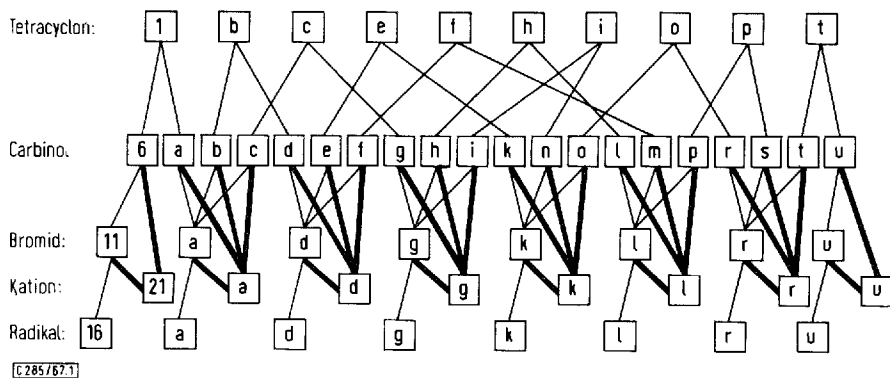
a) Einige substituierte Tetracyclone, wie z. B. **2i**, kann man in Analogie zur Synthese der Stammverbindung **1** erhalten, die durch Kondensation von Desoxybenzoin mit Formaldehyd zu Methylen-bis-desoxybenzoin, reduktiven Ringschluß und Verseifung des entstandenen Anils entsteht^{4,5)}.

⁴⁾ K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

⁵⁾ L. Mehr, E. I. Becker und P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. **77**, 984 (1955).

b) Auf einem eingehend von *Schrauzer*⁶⁾ untersuchten Reaktionsweg bildet Tolan in benzolischer Lösung mit Eisenpentacarbonyl unter UV-Bestrahlung verschiedene isolierbare Eisencarbonyl-Komplexe, die sich thermisch zu Tetracyclone zersetzen lassen. Analog konnten wir das Tetrakis-*p*-tolyl-cyclopentadienon (**2t**) aus *p,p'*-Dimethyl-tolan synthetisieren und seine Konstitution durch Vergleich mit authent., nach c) zugänglichem **2t** sicherstellen.

c) Der einfachste und meist erfolgreiche Weg, den wir auch in früheren Arbeiten besprochen haben, gründet sich auf die alkalische Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon nach *Dilthey* und *Quint*⁷⁾. Die Mono- und Di-*p*-methyl-Abkömmlinge der entsprechend substituierten Benzile und Dibenzylketone sind literaturbekannt. So stellten wir die noch unbekanntenen Tetracyclone **2o** und **2p** durch Umsetzung von *p*-Tolil⁸⁾ mit Benzyl-[*p*-methyl-benzyl]-keton⁹⁾ bzw. von *p*-Methyl-benzil¹⁰⁾ mit Bis-[*p*-methyl-benzyl]-keton¹¹⁾ dar. Die Reihe der *p*-methyl-substituierten Tetracyclone **2** ist damit vollständig bis auf die 2,3- und die 2,4-bis-*p*-tolyl-substituierten Verbindungen (**2e** und **2h**). Bei der Kondensation von *p*-Methyl-benzil mit Benzyl-[*p*-methyl-benzyl]-keton kann entweder **2e** oder **2h** oder ein Gemisch beider entstehen. Wie bereits berichtet¹²⁾, zeigten wir im Falle der entsprechenden *p*-Dimethylamino-Verbindungen, daß die Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzil mit Benzyl-[*p*-di-



Abbild. 1. Genetischer Zusammenhang der Cyclopentadienyl-Verbindungen *)

*) Zur Charakterisierung identischer Bromide, Kationen und Radikale wird hier und im Text immer der erste Buchstabe der alphabetischen Reihenfolge verwendet. So steht beispielsweise **17d** für **17d**, **17e** und **17f**. Die einzelnen Bromide sind bis auf **11** und die fünfmal substituierten **u** jeweils Br-Stellungsisomere (siehe Text).

6) G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5307 (1959).

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

8) W. Braun, Dtsch. Bundes-Pat. 913 891 und Dtsch. Bundes-Pat. 878 647, C. **1954**, 9392 und C. **1955**, 11 288.

9) S. B. Coan und E. I. Becker, Org. Syntheses **35**, 30 (1955).

10) H. Halt, A. Pilgrim und W. Hurran, J. Chem. Soc. [London] **1936**, 93.

11) J. B. Conant und A. H. Blatt, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1227 (1929).

12) H. Kurreck und W. Broser, Chem. Ber. **98**, 11 (1965).

methylamino-benzyl]-keton nur 4,5-Diphenyl-2,3-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadien-(2,4)-on-(1) und nicht die 2,4-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-Verbindung ergibt. Der dort diskutierte Kondensationsmechanismus läßt sich wegen des gleichsinnigen Substituenteneinflusses auch auf die Methyl-Verbindungen übertragen. So führt das fragliche Tetracyclon über Carbinol und Bromid zum Radikal **17d** und nicht zu **17g**. Damit ist sichergestellt, daß diese Kondensation **2e** ergibt; **2h** ist also nach c) nicht zugänglich (vgl. Abbild. 1).

Den Substituenteneinfluß auf die Kondensation von Benzilen mit Dibenzylketonen zu Tetracyclonen untersuchen wir zur Zeit gesondert.

Die in der Reihe der phenyl-substituierten Tetracyclone **3** bisher unbekanntem Verbindungen konnten wir bis auf **3e** und **3h** (vgl. das für **2e** und **2h** beschriebene Problem) darstellen. Von den Ausgangsstoffen sind *p*-Phenyl-benzil¹³⁾, 1,2-Dioxo-1,2-bis-[biphenyl-(4)]-äthan („Xenil“)¹⁴⁾ und 1,3-Bis-[biphenyl-(4)]-aceton¹⁾ bekannt. Das 1-Phenyl-3-[biphenyl-(4)]-aceton erhielten wir in Analogie zu der oben zitierten Synthese⁹⁾ des Benzyl-[*p*-methyl-benzyl]-ketons durch Kondensation von Benzylcyanid mit Biphenyl-(4)-essigsäure-äthylester und anschließende Verseifung und Decarboxylierung.

Die Kondensation von *p*-Phenyl-benzil mit 1,3-Bis-[biphenyl-(4)]-aceton gelingt nur durch eine Variation der Kondensationsmethode (Triäthylenglykol als Lösungsmittel und Trimethyl-benzyl-ammoniumhydroxid als Base) und ergibt in geringer Ausbeute **3p**, dessen Existenz durch das Elektronenspektrum nachgewiesen werden konnte.

Tetracyclone sind der *Diels-Alderschen* Synthese zugänglich. So führt die Umsetzung der Stammverbindung **1** mit Tolan unter CO-Eliminierung zu Hexaphenylbenzol¹⁵⁾. Hierzu analog konnten wir Hexakis-[*p*-brom-phenyl]-benzol, Hexakis-*p*-tolyl-benzol und Hexakis-[*p*-methoxy-phenyl]-benzol darstellen. Ebenfalls im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion ergibt **1** mit 1,2,3-Triphenyl-cyclopropen Heptaphenyl-cycloheptatrien¹⁶⁾. Hierzu analog haben wir aus dem Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-cyclopentadienon¹⁾ durch Umsetzung mit 1,2,3-Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-cyclopropen das Heptakis-[*p*-methoxy-phenyl]-cycloheptatrien erhalten.

Diese Reaktionen sollten zur Aufklärung des Substituenteneinflusses auf die Tetracyclonenbildung von Bedeutung sein, da mit ihrer Hilfe die Verbindungen e vom Typ h unterschieden werden können. Beispielsweise wäre die Konstitution von **2e** gesichert, wenn sowohl die Umsetzung von **2e** als auch die des authentischen Tetracyclons **2f** mit Tolan ein identisches Produkt, das 3,4,5,6-Tetraphenyl-1,2-bis-*p*-tolyl-benzol ergäben.

Die Elektronenspektren der neu dargestellten Tetracyclone ordnen sich gut in die der bereits bekannten ein^{12,17)}. **1** zeigt im sichtbaren Gebiet zwei Absorptionsbanden. Die längerwellige Bande wird besonders durch Substitution des der Keto-Gruppe benachbarten 2-Phenylringes, die kürzerwellige Bande durch Substitution am 3-Phenylring beeinflusst (Tab. 1).

¹³⁾ S. L. Silver und A. Lowy, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2429 (1934).

¹⁴⁾ M. Gomberg und F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2238 (1929).

¹⁵⁾ L. F. Fieser, Organic Experiments, S. 307, D. C. Heath and Comp., Boston 1965.

¹⁶⁾ M. Battiste, Chem. and Ind. **1961**, 550; R. Breslow und Hai Won Chang, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2200 (1965).

¹⁷⁾ W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle, Chem. Ber. **99**, 2246 (1966).

Tab. 1. Absorptionsmaxima und molare Extinktionen der methyl- und phenyl-substituierten Tetracyclone **2** und **3** in Benzol

Tetracyclone	λ_{\max_1} (nm)	$\epsilon_{\max_1} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)	λ_{\max_2} (nm)	$\epsilon_{\max_2} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)
1	342	6.76	512	1.32
2b	340	6.30	515	1.51
2i	341	7.20	518	2.26
2c	350	7.50	510	1.07
2f	354	8.95	510	1.25
2e	352	7.22	516	1.60
2p	350	7.20	521	1.59
2o	352	8.55	519	1.36
2t	350	8.30	520	1.90
3b	—	—	519	2.32
3i	—	—	532	2.97
3c	361	10.20	512	1.26
3f	364	13.50	510	1.04
3o	365	13.00	526	1.52
3p	—	—	531	—
3t	370	15.80	540	2.32

Darstellung der Carbinole und Bromide

Die Tetracyclone lassen sich in guter Ausbeute mit entsprechenden metallorganischen Komponenten zu den Pentaaryl-cyclopentadienolen umsetzen, die aus Benzol/Petroläther in analysenreiner Form anfallen. Lediglich **7e** und **7k** mußten durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt werden.

Die Cyclopentadienylbromide werden durch Einleiten von Bromwasserstoff in die Lösungen der Carbinole in absolutem Benzol erhalten (da die Carbinole in Eisessig schwer löslich sind, verläuft ihre Umsetzung in HBr/Eisessig unvollständig). Die Bromide sind rötlich-gelbe, amorphe, feuchtigkeitsempfindliche Pulver. So bildet sich bei der dünn-schichtchromatographischen Untersuchung der analysenreinen Bromide auf nicht sorgfältig getrockneten Kieselgelplatten oder mit wasserhaltigem Benzol als Laufmittel sofort ein Schwanz des langsamer laufenden Carbinols. Die experimentellen Ergebnisse machen die Bildung stellungsisomerer Bromide wahrscheinlich, denn für alle unsymmetrisch substituierten Bromide fanden wir ein Schmelzintervall von 60–120°. Aus den symmetrischen, fünffach *p*-substituierten Carbinolen müssen dagegen einheitliche und scharf schmelzende Bromide entstehen, was bei **11**, **12u** und **13u** der Fall ist.

Bildung und Eigenschaften der Cyclopentadienyl-Radikale

Ziegler und Schnell¹⁴⁾ konnten **11** in Benzol mit Molekularsilber unter Sauerstoffausschluß zum Pentaphenyl-cyclopentadienyl (**16**) umsetzen. Wie berichtet¹⁷⁾, konnten wir **16** und die Reihe der *p*-dimethylamino-substituierten Radikale aus den entsprechenden Bromiden auch mit Triäthylamin oder mit fein gepulvertem Kaliumhydroxid erzeugen. Analog ergibt die Umsetzung der hier dargestellten Bromide sowohl mit Basen als auch mit Molekularsilber jeweils identische Radikale. Aus verschiedenen OH-stellungsisomeren Carbinolen erhält man identische Radikale. In Tab. 2 sind die Absorptionsmaxima der freien Cyclopentadienyl-Radikale in Benzol als Lösungsmittel aufgeführt.

Der in Abbild. 1 verdeutlichte genetische Zusammenhang der Cyclopentadienyl-Verbindungen läßt sich zum Konstitutionsbeweis sämtlicher Ausgangsverbindungen heranziehen. So beweist beispielsweise die Identität der Radikale **17a**, **17b** und **17c** die Konstitution der Carbinole **7a**, **7b** und **7c**, die der Tetracyclone **1**, **2b** und **2c** und schließlich auch die der zur Tetracyclon-Synthese erforderlichen substituierten Benzile und Dibenzylketone. Im Sinne dieser Beweisführung war auch die oben beschriebene Festlegung des Kondensationsmechanismus bei der Bildung von **2e** möglich, da die weitere Umsetzung des Reaktionsproduktes **17d** ergab. Das etwa entstandene Tetracyclon **2h** hätte zum Radikal **17g** führen müssen.

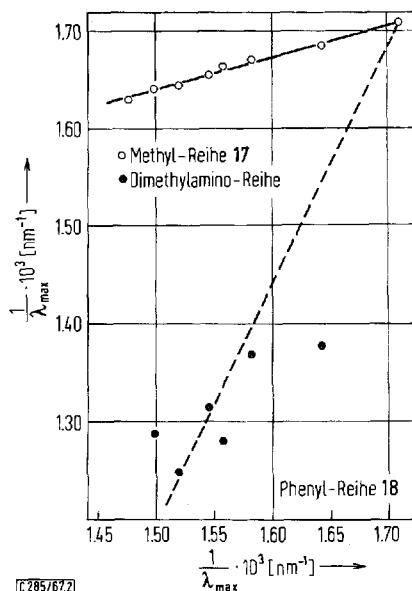
Tab. 2. Absorptionsmaxima der methyl- und phenyl-substituierten Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Radikale in Benzol/Triäthylamin bzw. Benzol und Silber^{a)}

Radikal	aus Bromid	λ_{\max} (nm)	Radikal	aus Bromid	λ_{\max} (nm)
16	11	585			
17a	12a	593	18a	13a	609
17b	12b	593	18b	13b	609
17c	12c	593	18c	13c	609
17d	12d	598	18d	13d	632
17f	12f	598	18f	13f	632
17g	12g	601	18g	13g	642
17i	12i	601	18i	13i	642
17k	12k	604			
17n	12n	604	18n	13n	647
17o	12o	604	18o	13o	647
17m	12m	608	18m	13m	658
17p	12p	608			
17r	12r	609	18r	13r	658
17s	12s	609			
17t	12t	609	18t	13t	667
17u	12u	613	18u	13u	677

^{a)} Obwohl die Bromide aus den Carbinolen unter Isomerisierung entstehen (siehe Text), ist in der Tabelle die Differenzierung zur Charakterisierung der Herkunft beibehalten worden. So ist beispielsweise **17a** = **17b** = **17c** (vgl. Abbild. 1).

Mit zunehmender Substitution wird das Absorptionsmaximum nach längeren Wellen verschoben. Dabei ist der Einfluß der Phenyl-Substitution erheblich stärker als der der Methyl-Substitution. So sinkt die Anregungsenergie des ersten Anregungszustandes durch Einführung von fünf Methyl-Gruppen (**17u**) um 2.3 kcal/Mol, durch Einführung von fünf Phenyl-Gruppen (**18u**) um 6.7 kcal/Mol. Erwartungsgemäß besteht im Sinne der *Hammettschen* Vorstellungen über den Substituenteneinfluß ein linearer Zusammenhang zwischen den Wellenzahlen der Radikale der Methyl-Reihe und denen der Phenyl-Reihe (Abbild. 2). Dagegen ordnen sich die Wellenzahlen der bereits früher beschriebenen Radikale der *p*-Dimethylamino-Reihe hier nicht ein. Dieser Befund stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, daß die *p*-Dimethylamino-Gruppe der unmodifizierten *Hammettschen* Beziehung nicht folgt.

Über den Substituenteneinfluß auf die Elektronenspektren der Pentaaryl-cyclopentadienyl-Radikale wollen wir durch die Synthese weiterer, etwa der *p*-Chlor-, der *p*-Brom- und der *p*-Methoxy-Serien eingehendere Untersuchungen anstellen.



Abbild. 2. Wellenzahlen der Radikale der Methyl- und der Dimethylamino-Reihe gegen die der Radikale der zugehörigen Phenyl-Reihe

Alle hier beschriebenen $2\Sigma\frac{1}{2}$ -Radikale geben Absorptionssignale im EPR-Spektrum bei $g = 2$. Der Substituenteneinfluß auf den g -Faktor soll eingehend untersucht werden.

Bildung und Eigenschaften der Cyclopentadienyl-Kationen

Wie früher¹⁾ haben wir aus den Carbinolen der Methyl-Reihe 7, der Phenyl-Reihe 8 und aus den halogensubstituierten Carbinolen **9a** und **10a** die entsprechenden Kationen mittels Bortrifluorid erzeugt. Außerdem konnten wir alle Kationen aus den Carbinolen mit Aluminiumchlorid, **21** und **22u** auch mit Antimonpentafluorid gewinnen.

Aus den Muttersubstanzen der Radikale, den Pentaaryl-cyclopentadienylbromiden, lassen sich die Kationen mit Bortrifluorid nicht erzeugen. Dagegen sind sie mit Aluminiumchlorid, mit Antimonpentafluorid und auch mit Silbertetrafluoroborat aus den Bromiden zugänglich. (Die Stammverbindung **11** läßt sich nur mit Aluminiumchlorid und mit Antimonpentafluorid, nicht aber mit Silbertetrafluoroborat zum Kation **21** umsetzen.) Die Termabstände (vgl. unten) und die g -Faktoren der auf verschiedenen Wegen dargestellten gleichen Kationen stimmen jeweils weitgehend überein. Da die Carbinole der Phenylreihe **8** in Chloroform schlecht, die entsprechenden Bromide **13** gut löslich sind, läßt sich über die Bromide eine erheblich höhere Konzentration an Kationen und damit höhere EPR-Signalintensität erreichen.

Die thermische Stabilität der Kationen ist durch Substitution beeinflussbar. So sind die fünffach substituierten Kationen **22u** und **23u** (aus **7u** und **8u** mit Bortrifluorid in Chloroform) noch bei -30° längere Zeit stabil, während sich die Grundsubstanz **21**

(aus **6** mit Bortrifluorid in Chloroform) bereits oberhalb von -60 bis -50° zersetzt (vgl. Beschreibung der Versuche). Ein großer Überschuß der erzeugenden Ansolvo-säure erhöht ebenfalls die Stabilität. In diesem Zusammenhang soll auch der für eine Isolierung der Kationen in Substanz wichtige Einfluß des Gegenions eingehend untersucht werden.

Der Triplettzustand ist mit der Elektronenspinresonanz durch den $\Delta m = 2$ -, „Halbfeldübergang“ und durch die aus der Nullfeldaufspaltung resultierenden $\Delta m = 1$ -Satellitenlinien nachweisbar. Aus dem Temperaturgang der Signalamplituden läßt sich der Termabstand ΔE des Triplett/Singulett-Gleichgewichtes nach der Gleichung

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

bestimmen¹⁸⁾.

Die Termabstände ΔE wurden für jedes Kation in mehreren voneinander unabhängigen Dauermessungen bestimmt (Tab. 3). Dabei gibt es hin und wieder Einzelmessergebnisse, die erheblich (bis zu 300 cal/Mol) von den angegebenen Werten abweichen. In der anschließenden Diskussion der g -Faktoren und der Linienform der Absorptionssignale wird eine Erklärung für diese Abweichungen gegeben.

Tab. 3. Termabstände ΔE der Kationen aus den Carbinolen in Chloroform/Bortrifluorid (cal/Mol) (± 50)

	22	23	24	25
a	900	780	710	710
d	960	850		
g	1000	780		
k	970	790		
l	1190	—		
r	1010	750 ^{a)}		
u	970	900		

^{a)} Ermittelt aus der Mischung des entsprechenden Bromids mit Aluminiumchlorid in Chloroform (die Umsetzung der zugehörigen Carbinole mit Bortrifluorid führte zu einer zur genauen Untersuchung der Termabstände zu geringen Signalintensität).

Bei der unsubstituierten Verbindung **21** ist der Triplettzustand um ca. 700 cal/Mol energiereicher als der Singulettzustand^{1,19)}. Fünffache p -Chlor-, p -Brom-, p -Methyl- oder p -Phenyl-Substitution erhöht den Termabstand geringfügig, und zwar bis auf 970 cal/Mol beim Kation **22u**¹⁾. Obwohl bei einer Symmetrierniedrigung eine erhebliche Vergrößerung des Termabstandes zu erwarten wäre, fanden wir für die Methyl-Reihe **22a** bis **22u**, daß mit Ausnahme von **22l** (für das sich ein Termabstand von ca. 1200 cal/Mol ergibt), alle Kationen einen Energieunterschied von 950 ± 50 cal/Mol zwischen Triplett- und Singulettzustand aufweisen (Tab. 3). Die Einführung der ersten Methyl-Gruppe (**22a**) bewirkt also bereits eine Erhöhung des Termabstandes um ca. 200 cal/Mol. Weitere Methyl-Gruppen geben keine erhebliche Veränderung mehr. Dies gilt auch für die wieder die C_5 -Symmetrie besitzende fünffach p -methyl-substituierte Verbindung **22u**. In der Phenyl-Reihe **23a** bis **23u** liegt der Termabstand

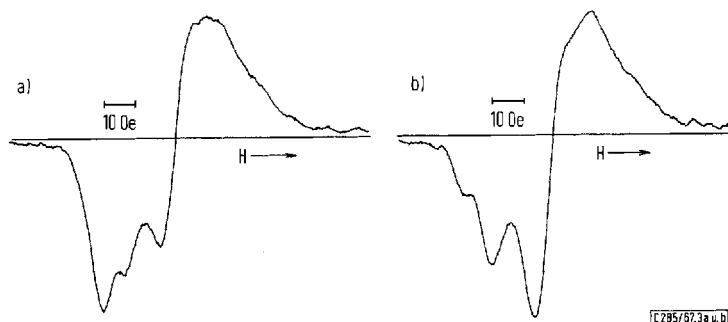
¹⁸⁾ Die Interpretation dieser Gleichung und die Errechnung von ΔE ist in l.c.¹⁾ ausführlich beschrieben worden.

¹⁹⁾ R. Breslow, Hai Won Chang und W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2033 (1963).

zwischen ca. 800 und 900 cal/Mol. Die mono-*p*-chlor- und mono-*p*-brom-substituierten Verbindungen **24a** und **25a** geben einen innerhalb der Meßgenauigkeit von der Stammverbindung **21** nicht abweichenden Termabstand²⁰⁾. Die Einführung eines Phenyl-Ringes, eines Chlor- oder eines Brom-Atoms verändert also den Termabstand trotz der Symmetrierniedrigung nicht oder nur wenig.

Die EPR-Absorptionsspektren aller Kationen bestehen aus fünf Linien. Das Signal bei $g = 2$ schreiben wir einem in einer Nebenreaktion entstandenen $2\Sigma^{1/2}$ -Monoradikal zu. Rechts und links von $g = 2$, bei $g \approx 1.7$ und bei $g \approx 2.4$ finden sich die von der Nullfeldaufspaltung herrührenden $\Delta m = 1$ -Satellitenlinien der $3\Sigma_1$ -Moleküle. Die Linienbreite dieser Signale ist erheblich (ca. 30 Oe; vergleichsweise hat das Halbfeldsignal eine Linienbreite von ca. 10 Oe). Der Abstand der Satellitenlinien voneinander (ca. 1000 Oe), aus dem sich die Größe der Nullfeldaufspaltung D errechnet, nimmt innerhalb der Methyl-Reihe mit steigender Substitution ab. Der bei $g \approx 4.3$ liegende $\Delta m = 2$ -Übergang wird mit dem Substitutionsgrad zu größeren Feldern verschoben, d. h. der Halbfeld- g -Faktor wird kleiner.

Obwohl der g -Faktor auch bei geringer Signalintensität innerhalb jeder Einzelmessung mit hoher Genauigkeit (10^{-4}) bestimmt werden kann, ergibt die Untersuchung verschiedener Proben der gleichen Substanz sehr unterschiedliche Werte. Diese Streuung ist offenbar darauf zurückzuführen, daß in dem eingefrorenen Gemisch von Substanz, Chloroform und Bortrifluorid auf Grund der verschiedenen chemischen Umgebung Tripletzmoleküle unterschiedlicher Gestalt vorliegen, die zu Absorptionen bei unterschiedlicher Resonanzfeldstärke führen. Das beobachtete Signal ist daher eine Envelope über mehrere Signale. Die Halbfeld-Absorptionslinien sind meist stark unsymmetrisch und zeigen häufig Schultern, was nur von der Überlagerung mindestens zweier Linien herrühren kann. Kurzzeitiges Auftauen und erneutes Einfrieren verändert die Kurvenform. Abbild. 3 zeigt das Signal des Kations **22d** nach der Darstellung bei -60° aus **7d** mit Bortrifluorid in Chloroform und Einfrieren auf -150° (Abbild. 3a); nach 20 Min. Erwärmen auf -45° und erneutem Einfrieren



Abbild. 3. Linienform des Halbfeldsignals des Kations **22d** in Chloroform/Bortrifluorid

²⁰⁾ Gleichzeitig mit unserer vorangegangenen Arbeit¹⁾, in der bereits auf nachweisbare Tripletzzustände bei unsymmetrischen Kationen hingewiesen wurde und während der Abfassung des Manuskriptes der vorliegenden Arbeit erschien von *R. Breslow, Hai Won Chang* und *E. Wassermann*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1112 (1967), eine Arbeit, in der auch über die Synthese der beiden monosubstituierten Kationen **22a** und **24a** und deren EPR-Spektren berichtet wird. Die dortigen Ergebnisse stimmen mit unseren weitgehend überein.

auf -150° hat sich die Lage der Schulter erheblich verändert (Abbild. 3b). Die verschiedenen Kation-Spezies befinden sich offenbar in einem (eingefrorenen) thermischen Gleichgewicht, das sich durch Auftauen auf bestimmte Temperaturen einstellt und damit das Mischungsverhältnis der einzelnen Typen verändert. Da der g -Faktor sich aus dem Nulldurchgang errechnet, ist es verständlich, daß die g -Faktoren der Signale in Abbild. 3a und 3b sich weit über die Meßgenauigkeit hinaus unterscheiden. Sie sollen daher numerisch nicht angegeben werden.

Dieser hier diskutierte „ g -Faktor“ stellt somit nur eine rechnerische Größe dar, die das Verhältnis von Mikrowellenfrequenz zu derjenigen Feldstärke beschreibt, bei der der Nulldurchgang der ersten Ableitung der Absorptionslinie liegt, ist aber nicht der echte Landésche Aufspaltungsfaktor g . Die oben beschriebenen Termabstände ΔE sind für Triplettmoleküle unterschiedlicher Gestalt verschieden und daher Mittelwerte. Somit sind unterschiedliche Mischungsverhältnisse für die bei einzelnen Messungen beobachteten erheblichen Abweichungen von einem mittleren Termabstand verantwortlich.

Die Energie der Zeeman-Terme ist in der Näherung des starken Feldes ($D \ll g\mu_B H$) durch folgende Beziehung gegeben²¹⁾:

$$E = + m_s g \mu_B H \pm \frac{1}{2} D m_s^2 (3 \cos^2 \Theta - 1)$$

Θ ist der Winkel zwischen der Achse des äußeren Feldes und der Symmetrieachse der Molekel.

m_s ist für ein Triplettmolekül $+1$, 0 und -1 . $\Delta m_s = 1$ -Übergänge, also die der Satellitenlinien, sind anisotrop; der $\Delta m_s = 2$ -Übergang beim halben Feld ist dagegen isotrop, da das winkelabhängige Glied zu null wird. In Lösung, d. h. bei der Möglichkeit der statistisch regellosen Orientierung, können daher die Satellitenlinien nicht gefunden werden. Da wir aber die drei Triplet-Absorptionslinien der Kationen bei hinreichender Signalintensität²²⁾ auch in geschmolzenem Chloroform (beispielsweise bei -30°) nachweisen konnten, müssen die Triplet-Spezies auch unter diesen Bedingungen eine Vorzugsorientierung besitzen. Die Kationen sollten daher mindestens teilweise in kristalliner Form vorliegen.

Die bereits früher¹⁾ beim Kation **22u** entdeckte zusätzliche Absorptionslinie bei $g = 4$ konnte in den Lösungen aller hier beschriebenen Kationen nachgewiesen werden (Linienbreite ≈ 8 Oe). In allen Fällen liegt dieses Signal bei $g = 4.0066 \pm 0.002$; aus dem Temperaturgang errechnet sich der Termabstand ΔE für alle Kationen innerhalb der Fehlergrenze zu null. Die für diese Linie verantwortliche Spezies muß also von völlig anderer Geometrie oder Struktur sein als die oben beschriebenen. Satellitenlinien zu diesem Halbfeldübergang konnten wir nicht feststellen. Möglicherweise werden sie von dem bereits erwähnten starken $g = 2$ -Signal des Dublett-Radikals überdeckt. Die thermische Stabilität der diese Linie verursachenden Spezies ist erheblich größer als die der anderen Kationen; erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur läßt sich nach erneutem Einfrieren eine Abnahme der Intensität feststellen. Über die Ursache für das Auftreten dieses Signals können wir keine Angaben machen.

²¹⁾ G. E. Pake, Paramagnetic Resonance, W. A. Benjamin, New York 1962.

²²⁾ Die Resonatorgüte und damit die Meßempfindlichkeit nimmt beim Aufschmelzen des Lösungsmittels erheblich ab.

Herrn Dr. K. Möbius und Herrn W. Harrer, beide Freie Universität Berlin, danken wir für die fruchtbaren Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unkorrigiert.

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

Die Radikale wurden auf die früher^{12,17)} bereits beschriebene Weise erzeugt; anstelle von Triäthylamin kann auch Molekularsilber verwendet werden.

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

Die Kationen wurden wie früher¹⁾ erzeugt (hier jedoch bei -60°); dort findet sich auch die experimentelle und rechnerische Ermittlung der Termabstände ΔE . Die Gewinnung der Kationen aus den Carbinolen oder aus den Bromiden mittels Aluminiumchlorid, Antimonpentafluorid oder aus den Bromiden mittels Silbertetrafluoroborat erfolgte bei -60° in Chloroform unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluss. Dabei ließen sich die Bromide der Phenylreihe 13 besonders gut durch 20 Min. Erwärmen der Reaktionsmischung auf ca. -40° umsetzen. Zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurde die Probe nach Messung der Kationen-Konzentration bei -150° jeweils 20 Min. auf die gewünschte Temperatur oberhalb des Schmp. des Lösungsmittels erwärmt. Dann wurde nach erneutem Einfrieren auf -150° die Konzentrationsänderung untersucht.

Bei der präparativen *Dünnschichtchromatographie* wurde auf 20×20 cm großen Platten mit Kieselgel GF 254 in 1 mm Schichtdicke gearbeitet. Die Substanzlösung wurde mit einem „Chromatocharger“ der Fa. CAMAG aufgetragen.

1-Phenyl-3-[biphenyl-(4)]-aceton: In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 7 g Natriumamid in 200 ccm absol. Benzol aufgeschlämmt und 20 g (170 mMol) Benzylcyanid zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei rot und erwärmt sich. Nach 1 stdg. Erwärmen läßt man langsam 24 g (100 mMol) Biphenyl-(4)-essigsäure-äthylester einfließen und erhitzt dann 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zersetzen mit Eiswasser und Extrahieren mit Äther wird mit Salzsäure angesäuert und das entstandene 1-Phenyl-3-[biphenyl-(4)]-I-cyan-aceton mit Äther extrahiert, die Extrakte werden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bleiben 24 g festes Produkt zurück. Schmp. $129-130^\circ$ (aus Äthanol), Ausb. ca. 80%.

Das Rohprodukt wird zur Verseifung und Decarboxylierung mit 300 ccm Eisessig und 10 ccm Salzsäure 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Dann wird auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel nach Trocknen der Auszüge abdestilliert. Schmp. aus Äthanol $104-110^\circ$, Ausb. 19 g (85%).

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.34 Gef. C 87.95 H 6.25

Tetraaryl-cyclopentadienone (Tetracyclone): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wird die Lösung bzw. Suspension des entsprechenden Benzils mit dem substituierten Dibenzylketon in Äthanol zum Sieden erhitzt (Mengen in Tab. 4) und nach Zugabe einer Lösung von 3 g KOH in Äthanol 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Danach wird heiß abgesaugt, mehrmals mit Äthanol ausgekocht und zweimal aus Benzol oder Toluol umkristallisiert (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen und Ansätze der dargestellten Tetracyclone

-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)	Schmp.	Ausb. g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	Ansatz
4.5-Diphenyl-2.3-bis- <i>p</i> -tolyl- (2e)	203–204°	21 (50)	C ₃₁ H ₂₄ O (412.5)	Ber. 90.26 5.86 Gef. 90.53 6.17	22.4 g (100 mMol) <i>p</i> -Methyl-benzil und 22.4 g (100 mMol) Benzyl-[<i>p</i> -methyl-benzyl]-keton in 250 ccm Äthanol gelöst
5-Phenyl-2.3.4-tris- <i>p</i> -tolyl- (2o)	207–209°	32 (75)	C ₃₂ H ₂₆ O (426.6)	Ber. 90.11 6.14 Gef. 90.06 6.16	23.8 g (100 mMol) <i>p</i> -Tolil u. 22.4 g (100 mMol) Benzyl-[<i>p</i> -methyl-benzyl]-keton in 250 ccm Äthanol gelöst
4-Phenyl-2.3.5-tris- <i>p</i> -tolyl- (2p)	204–206°	26 (60)	C ₃₂ H ₂₆ O (426.6)	Ber. 90.11 6.14 Gef. 89.96 6.29	22.4 g (100 mMol) <i>p</i> -Methyl-benzil u. 23.8 g 1.3-Bis- <i>p</i> -methyl-benzylketon in 250 ccm Äthanol gelöst
3.4.5-Triphenyl-2-[biphenyl-(4)]- (3b)	220–221°	24 (52)	C ₃₅ H ₂₄ O (460.6)	Ber. 91.27 5.25 Gef. 91.23 5.16	21.0 g (100 mMol) Benzil u. 28.6 g (100 mMol) 1-Phenyl-3-[biphenyl-(4)]-aceton in 1000 ccm Äthanol gelöst
3.4-Diphenyl-2.5-bis-[biphenyl-(4)]- (3i)	280–282°	51 (95)	C ₄₁ H ₂₈ O (536.7)	Ber. 91.76 5.26 Gef. 91.46 5.08	21.0 g (100 mMol) Benzil u. 36.3 g (100 mMol) 1.3-Bis-[biphenyl-(4)]-aceton in 1500 ccm Äthanol suspendiert
5-Phenyl-2.3.4-tris-[biphenyl-(4)]- (3o)	282–284°	40 (65)	C ₄₇ H ₃₂ O (612.8)	Ber. 92.12 5.26 Gef. 92.15 5.27	36.3 g (100 mMol) 1.2-Dioxo-1.2-bis-[biphenyl-(4)]-äthan (Xenil) und 28.6 g (100 mMol) 1-Phenyl-3-[biphenyl-(4)]-aceton in 1000 ccm Äthanol gelöst

1.2.3.4.5-Pentaaryl-cyclopentadien-(2.4)-ole-(1): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoff-Einleitung wird eine Lösung der *metallorg. Verbindung* in absol. Äther bereitet, anschließend 30 Min. gelinde erwärmt und unter Stickstoff durch Glaswolle filtriert. Unter Stickstoff und kräftigem Rühren werden 50 mMol des entsprechenden feingepulverten *Tetracyclons* eingetragen. Die Reaktionslösung wird mit absol. Benzol verdünnt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt, anschließend vorsichtig mit Eiswasser zersetzt und mit Salzsäure neutralisiert. Nach mehrmaliger Extraktion mit Benzol und Waschen der Benzolextrakte mit Wasser wird das Lösungsmittel abdestilliert, das zurückbleibende Öl durch Wasserdampfdestillation von Nebenprodukten befreit und mit Äthanol ausgekocht, wobei das *Carbinol* ausfällt. Umkristallisation aus Benzol/Petroläther ergibt dünnschichtchromatographisch einheitliche Produkte. Ausb. von 50–80% (s. Tab. 5).

Pentaaryl-cyclopentadienylbromide: In die Lösung des *Pentaaryl-cyclopentadienols* in absol. Benzol wird trockener *Bromwasserstoff* geleitet. Während des Einleitens wird die rote Reaktionslösung zweimal zum Sieden erhitzt. Dabei werden jeweils einige ccm Benzol abdestilliert, um das entstandene Wasser zu entfernen. Nach insgesamt ca. 30 Min. Einleiten ist die Lösung kalt gesättigt. Nach 3 Tagen unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß wird das Benzol i. Vak. weitgehend abdestilliert und das zurückbleibende Öl durch mehrtägiges Stehenlassen i. Vak. völlig von Lösungsmittelresten befreit. Es resultieren rötlich-gelbe, amorphe Pulver, die dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Benzol absol.) einheitlich sind. Tritt noch ein Carbinolfleck auf ($R_{F\text{Bromid}} > R_{F\text{Carbinol}}$), so muß erneut mit Bromwasserstoff behandelt werden. Die *Bromide* sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und haben keinen definierten Schmp. (vgl. Kapitel Darstellung der Carbinole und Bromide); Ausnahmen sind die *symm. Bromide 11* (Schmp. 188–189°)⁴, **12u** (210–212°) und **13u** (292–294°) (Tab. 6).

2.3.4.5-Tetrakis-*p*-tolyl-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) (**2t**): 2.1 g (10 mMol) *p,p'*-Dimethyltolan werden in 50 ccm Benzol mit 2.5 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt. Dann wird 12 Stdn. mit der Quecksilber-Tauchlampe bestrahlt, deren Wärme die Lösung am Sieden hält; anschließend destilliert man das Benzol ab und kristallisiert aus Eisessig/Wasser um. Es lassen sich ver-

Tab. 5. Schmelzpunkte, Analysen und Ansätze der dargestellten Carbinole

-cyclopentadien- (2.4)-ol-(1)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Ansatz	
			C	H	Tetracyclone	metallorg. Verb. ^{a)}
3.4.5-Triphenyl- 1.2-bis- <i>p</i> -tolyl-	181–183° (7d)	C ₃₇ H ₃₀ O (490.7)	Ber. 90.58 Gef. 91.04	6.16 6.57	19.9 g 2b	2)
1.2.5-Triphenyl- 3.4-bis- <i>p</i> -tolyl-	203–205° (7f)	C ₃₇ H ₃₀ O (490.7)	Ber. 90.58 Gef. 90.55	6.16 6.00	20.6 g 2f	1)
2.4.5-Triphenyl- 1.3-bis- <i>p</i> -tolyl-	166–168° (7g)	C ₃₇ H ₃₀ O (490.7)	Ber. 90.58 Gef. 90.43	6.16 6.26	19.9 g 2c	2)
1.3.4-Triphenyl- 2.5-bis- <i>p</i> -tolyl-	170–172° (7i)	C ₃₇ H ₃₀ O (490.7)	Ber. 90.58 Gef. 90.69	6.16 6.36	20.6 g 2i	1)
4.5-Diphenyl-1.2.3- tris- <i>p</i> -tolyl-	196–198° (7k)	C ₃₈ H ₃₂ O (504.7)	Ber. 90.44 Gef. 90.22	6.39 6.05	20.6 g 2e	2)
2.5-Diphenyl-1.3.4- tris- <i>p</i> -tolyl-	188–190° (7m)	C ₃₈ H ₃₂ O (504.7)	Ber. 90.44 Gef. 90.88	6.39 6.70	20.6 g 2f	2)
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris- <i>p</i> -tolyl-	217–219° (7n)	C ₃₈ H ₃₂ O (504.7)	Ber. 90.44 Gef. 90.06	6.39 6.24	20.6 g 2i	2)
1.5-Diphenyl-2.3.4- tris- <i>p</i> -tolyl-	213–215° (7o)	C ₃₈ H ₃₂ O (504.7)	Ber. 90.44 Gef. 90.75	6.39 6.69	21.3 g 2o	1)
1.4-Diphenyl-2.3.5- tris- <i>p</i> -tolyl-	183–185° (7p)	C ₃₈ H ₃₂ O (504.7)	Ber. 90.44 Gef. 90.63	6.39 6.89	21.3 g 2p	1)
5-Phenyl-1.2.3.4- tetrakis- <i>p</i> -tolyl-	194–195° (7r)	C ₃₉ H ₃₄ O (518.7)	Ber. 90.31 Gef. 90.73	6.61 6.65	21.3 g 2o	2)
4-Phenyl-1.2.3.5- tetrakis- <i>p</i> -tolyl-	171–172° (7s)	C ₃₉ H ₃₄ O (518.7)	Ber. 90.31 Gef. 90.37	6.61 6.40	21.3 g 2p	2)
1-Phenyl-2.3.4.5- tetrakis- <i>p</i> -tolyl-	235–237° (7t)	C ₃₉ H ₃₄ O (518.7)	Ber. 90.31 Gef. 90.27	6.61 6.95	22.0 g 2t	1)
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1-[biphenyl-(4)]-	214–216° (8a)	C ₄₁ H ₃₀ O (538.7)	Ber. 91.42 Gef. 91.16	5.61 5.73	19.3 g 1	3)
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2-[biphenyl-(4)]-	170–172° (8b)	C ₄₁ H ₃₀ O (538.7)	Ber. 91.42 Gef. 91.63	5.61 5.51	23.0 g 3b	1)
1.2.4.5-Tetraphenyl- 3-[biphenyl-(4)]-	199–200° (8c)	C ₄₁ H ₃₀ O (538.7)	Ber. 91.42 Gef. 91.23	5.61 5.88	23.0 g 3c	1)
3.4.5-Triphenyl-1.2- bis-[biphenyl-(4)]-	227–229° (8d)	C ₄₇ H ₃₄ O (614.8)	Ber. 91.82 Gef. 91.96	5.57 5.47	23.0 g 3b	3)
1.2.5-Triphenyl-3.4- bis-[biphenyl-(4)]-	213–215° (8f)	C ₄₇ H ₃₄ O (614.8)	Ber. 91.82 Gef. 92.08	5.47 5.82	26.8 g 3f	1)
2.4.5-Triphenyl-1.3- bis-[biphenyl-(4)]-	221–223° (8g)	C ₄₇ H ₃₄ O (614.8)	Ber. 91.82 Gef. 92.00	5.57 5.74	23.0 g 3c	3)
1.3.4-Triphenyl-2.5- bis-[biphenyl-(4)]-	220–222° (8i)	C ₄₇ H ₃₄ O (614.8)	Ber. 91.82 Gef. 91.72	5.57 6.20	26.8 g 3i	1)
2.5-Diphenyl-1.3.4- tris-[biphenyl-(4)]-	242–244° (8m)	C ₅₃ H ₃₈ O (690.9)	Ber. 92.14 Gef. 92.11	5.54 5.65	26.8 g 3f	3)
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris-[biphenyl-(4)]-	229–231° (8n)	C ₅₃ H ₃₈ O (690.9)	Ber. 92.14 Gef. 92.35	5.54 5.66	26.8 g 3i	3)
1.5-Diphenyl-2.3.4- tris-[biphenyl-(4)]-	224–226° (8o)	C ₅₃ H ₃₈ O (690.9)	Ber. 92.14 Gef. 91.77	5.54 5.43	30.6 g 3o	1)
5-Phenyl-1.2.3.4-tetrakis- [biphenyl-(4)]-	217–219° (8r)	C ₅₉ H ₄₂ O (767.0)	Ber. 92.39 Gef. 92.01	5.52 5.49	30.6 g 3o	3)
1-Phenyl-2.3.4.5-tetrakis- [biphenyl-(4)]-	227–229° (8t)	C ₅₉ H ₄₂ O (767.0)	Ber. 92.39 Gef. 91.96	5.52 5.62	34.4 g 3t	1)
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-	225–226° (9a)	C ₃₅ H ₂₅ ClO (497.1)	Ber. 84.57 Gef. 84.41	5.06 4.89	19.3 g 1	4)
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1-[<i>p</i> -brom-phenyl]-	232–234° (10a)	C ₃₅ H ₂₅ BrO (541.5)	Ber. 77.63 Gef. 77.57	4.65 4.34	19.3 g 1	5)
			Ber. Cl 7.13 Gef. Cl 7.20			
			Ber. Br 14.75 Gef. Br 14.48			

^{a)} Metallorganische Verbindungen: 1) Phyllithium: aus 1.4 g Lithium in 150 ccm absol. Äther und 15.7 g (100 mMol) Brombenzol. 2) *p*-Tollolithium: aus 1.4 g Lithium in 150 ccm absol. Äther und 17.1 g (100 mMol) *p*-Brom-toluol. 3) Biphenyl-(4)-lithium: aus 1.4 g Lithium in 100 ccm absol. Äther und 23.4 g (100 mMol) Biphenyl-(4)-bromid in absol. Äther. 4) *p*-Chlor-phenylmagnesiumbromid: aus 2.4 g Magnesium in 100 ccm absol. Äther und 19.2 g (100 mMol) *p*-Brom-chlorbenzol in absol. Äther. 5) *p*-Brom-phenylmagnesiumbromid: aus 2.4 g Magnesium in 200 ccm absol. Äther und 23.6 g (100 mMol) *p*-Dibrombenzol in absol. Äther.

Tab. 6. Analysen und Ausgangs-Carbinole der dargestellten Bromide^{a)}

-cyclopentadienyl-(2.4)- bromid	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			aus Carbinol	
		C	H	Br		
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1- <i>p</i> -tolyl- (12a)	C ₃₆ H ₂₇ Br (539.5)	Ber.	80.14	5.04	14.81	7a
		Gef.	79.70	4.85	14.92	
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2- <i>p</i> -tolyl- (12b)	C ₃₆ H ₂₇ Br (539.5)	Ber.	80.14	5.04	14.81	7b
		Gef.	80.14	4.89	15.04	
1.2.4.5-Tetraphenyl- 3- <i>p</i> -tolyl- (12c)	C ₃₆ H ₂₇ Br (539.5)	Ber.	80.14	5.04	14.81	7c
		Gef.	80.19	5.16	14.75	
3.4.5-Triphenyl- 1.2-bis- <i>p</i> -tolyl- (12d)	C ₃₇ H ₂₉ Br (553.6)	Ber.	80.28	5.28	14.43	7d
		Gef.	80.56	5.42	14.11	
1.2.5-Triphenyl- 3.4-bis- <i>p</i> -tolyl- (12f)	C ₃₇ H ₂₉ Br (553.6)	Ber.	80.28	5.28	14.43	7f
		Gef.	79.94	4.40	14.49	
2.4.5-Triphenyl- 1.3-bis- <i>p</i> -tolyl- (12g)	C ₃₇ H ₂₉ Br (553.6)	Ber.	80.28	5.28	14.43	7g
		Gef.	79.76	5.53	14.62	
1.3.4-Triphenyl- 2.5-bis- <i>p</i> -tolyl- (12i)	C ₃₇ H ₂₉ Br (553.6)	Ber.	80.28	5.28	14.43	7i
		Gef.	80.78	5.13	14.01	
4.5-Diphenyl-1.2.3-tris- <i>p</i> -tolyl- (12k)	C ₃₈ H ₃₁ Br (567.6)	Ber.	80.41	5.51	14.08	7k
		Gef.	80.74	5.30	13.71	
2.5-Diphenyl-1.3.4-tris- <i>p</i> -tolyl- (12m)	C ₃₈ H ₃₁ Br (567.6)	Ber.	80.41	5.51	14.08	7m
		Gef.	80.61	5.70	14.36	
3.4-Diphenyl-1.2.5-tris- <i>p</i> -tolyl- (12n)	C ₃₈ H ₃₁ Br (567.6)	Ber.	80.41	5.51	14.08	7n
		Gef.	79.98	5.55	14.35	
1.5-Diphenyl-2.3.4-tris- <i>p</i> -tolyl- (12o)	C ₃₈ H ₃₁ Br (567.6)	Ber.	80.41	5.51	14.08	7o
		Gef.	80.19	5.59	14.42	
1.4-Diphenyl-2.3.5-tris- <i>p</i> -tolyl- (12p)	C ₃₈ H ₃₁ Br (567.6)	Ber.	80.41	5.51	14.08	7p
		Gef.	80.07	6.01	13.82	
5-Phenyl-1.2.3.4-tetrakis- <i>p</i> -tolyl- (12r)	C ₃₉ H ₃₃ Br (581.6)	Ber.	80.54	5.72	13.74	7r
		Gef.	80.36	5.47	13.70	
4-Phenyl-1.2.3.5-tetrakis- <i>p</i> -tolyl- (12s)	C ₃₉ H ₃₃ Br (581.6)	Ber.	80.54	5.72	13.74	7s
		Gef.	80.46	5.45	14.31	
1-Phenyl-2.3.4.5-tetrakis- <i>p</i> -tolyl- (12t)	C ₃₉ H ₃₃ Br (581.6)	Ber.	80.54	5.72	13.74	7t
		Gef.	80.18	5.54	13.96	
1.2.3.4.5-Pentakis- <i>p</i> -tolyl- (12u)	C ₄₀ H ₃₅ Br (595.6)	Ber.	80.66	5.92	13.42	7u
		Gef.	80.47	5.69	13.70	
2.3.4.5-Tetraphenyl-1- [biphenyl-(4)]- (13a)	C ₄₁ H ₂₉ Br (601.6)	Ber.	81.86	4.86	13.28	8a
		Gef.	81.71	4.76	13.55	
1.3.4.5-Tetraphenyl-2- [biphenyl-(4)]- (13b)	C ₄₁ H ₂₉ Br (601.6)	Ber.	81.86	4.86	—	8b
		Gef.	81.41	4.73	—	
1.2.4.5-Tetraphenyl-3- [biphenyl-(4)]- (13c)	C ₄₁ H ₂₉ Br (601.6)	Ber.	81.86	4.86	13.28	8c
		Gef.	81.58	4.99	13.44	
3.4.5-Triphenyl-1.2-bis- [biphenyl-(4)]- (13d)	C ₄₇ H ₃₃ Br (677.7)	Ber.	83.30	4.91	11.79	8d
		Gef.	83.19	4.82	11.46	
1.2.5-Triphenyl-3.4-bis- [biphenyl-(4)]- (13f)	C ₄₇ H ₃₃ Br (667.7)	Ber.	83.30	4.91	11.79	8f
		Gef.	82.90	5.04	11.84	
2.4.5-Triphenyl-1.3-bis- [biphenyl-(4)]- (13g)	C ₄₇ H ₃₃ Br (677.7)	Ber.	83.30	4.91	11.79	8g
		Gef.	83.67	4.84	11.36	
1.3.4-Triphenyl-2.5-bis- [biphenyl-(4)]- (13i)	C ₄₇ H ₃₃ Br (677.7)	Ber.	83.30	4.91	11.79	8i
		Gef.	83.69	5.07	11.77	
2.5-Diphenyl-1.3.4-tris- [biphenyl-(4)]- (13m)	C ₅₃ H ₃₇ Br (753.8)	Ber.	84.45	4.95	10.60	8m
		Gef.	83.91	4.51	10.84	
3.4-Diphenyl-1.2.5-tris- [biphenyl-(4)]- (13n)	C ₅₃ H ₃₇ Br (753.8)	Ber.	84.45	4.95	10.60	8n
		Gef.	84.30	5.03	10.52	

Tab. 6 (Fortsetzung)

-cyclopentadienyl-(2,4)-bromid	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			aus Carbinol
		C	H	Br	
1,5-Diphenyl-2,3,4-tris-[biphenyl-(4)]- (13o)	C ₅₃ H ₃₇ Br (753.8)	Ber. 84.45 Gef. 84.70	4.95 5.07	10.60 10.07	8o
5-Phenyl-1,2,3,4-tetrakis-[biphenyl-(4)]- (13r)	C ₅₉ H ₄₁ Br (829.9)	Ber. 85.39 Gef. 85.01	4.98 4.90	— —	8r
1-Phenyl-2,3,4,5-tetrakis-[biphenyl-(4)]- (13t)	C ₅₉ H ₄₁ Br (829.9)	Ber. 85.39 Gef. 84.96	4.98 4.91	9.63 9.41	8t
1,2,3,4,5-Pentakis-[biphenyl-(4)]- (13u)	C ₆₅ H ₄₅ Br (906.0)	Ber. 86.17 Gef. 86.34	5.01 4.76	8.82 9.09	8u

^{a)} Zur besseren Übersicht sind die Bromide in der Tabelle nach ihrer Herkunft benannt und beziffert worden. Die im Text und in Abbild. 1 beschriebene Isomerisierung bei der Bildung aus den Carbinolen wurde also nicht berücksichtigt.

schiedene, bisher nicht näher untersuchte Eisencarbonyl-Komplexe isolieren, die sich durch 3stdg. Erhitzen in Diphenyläther auf **2t** zersetzen lassen. Aus Benzol Schmp. 250° (Lit.²⁾; 250.4—251.4°. Das erhaltene Produkt ist dünnschichtchromatographisch einheitlich. Der Misch-Schmp. mit authent. Material ergibt keine Depression.

Hexaarylbenzole: 10 mMol des *Tetracyclons* werden vorsichtig mit 20 mMol des entsprechenden *Tolans* zusammengeschmolzen. Die Schmelze entfärbt sich unter Gasentwicklung, wobei sich farblose Kristalle an der Glaswand absetzen. Das Produkt wird mit Aceton ausgekocht und aus Diphenyläther umkristallisiert (s. Tab. 7).

Tab. 7. Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen und Ansätze der dargestellten Hexaarylbenzole

-benzol	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ausb. (g (%))	Analyse			Ansatz
				C	H	Br	
Hexakis-[<i>p</i> -bromophenyl]-	460°	C ₄₂ H ₂₄ Br ₆ (1008.1)	8 (80)	Ber. 50.04 Gef. 50.09	2.40 2.51	47.56 47.23	7.0 g 5t und 6.7 g <i>p,p'</i> -Dibrom-tolan
Hexakis- <i>p</i> -tolyl-	401—403°	C ₄₈ H ₄₂ (618.9)	4.5 (75)	Ber. 93.16 Gef. 93.38	6.84 7.23	— —	4.4 g 2t und 4.1 g <i>p,p'</i> -Dimethyl-tolan
Hexakis-[<i>p</i> -methoxyphenyl]-	396—398° (Zers.)	C ₄₈ H ₄₂ O ₆ (714.9)	5.5 (77)	Ber. 80.65 Gef. 80.64	5.92 5.70	— —	5.0 g Tetrakis-[<i>p</i> -methoxyphenyl]-cyclopentadienon und 4.8 g <i>p,p'</i> -Dimethoxy-tolan

1,2,3-Tris-[p-methoxy-phenyl]-cyclopropen: 4.37 g (10 mMol) *Tris-[p-methoxy-phenyl]-cyclopropenylumbromid*²³⁾ werden zu 437 mg *Lithiumalanat* in 100 ccm absol. Äther gegeben. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird mit Seignette-Salz-Lösung zersetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wird aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 109°, Ausb. 2.5 g (70%).

C₂₄H₂₂O₃ (358.4) Ber. C 80.42 H 6.19 3OCH₃ 25.98 Gef. C 80.51 H 5.71 OCH₃ 25.99

1,2,3,4,5,6,7-Heptakis-[p-methoxy-phenyl]-cycloheptatrien: In einem 500-ccm-Kolben werden 250 ccm Xylol, 14.34 g (40 mMol) *1,2,3-Tris-[p-methoxy-phenyl]-cyclopropen* und 23.30 g (40 mMol) *Tetrakis-[p-methoxy-phenyl]-cyclopentadienon*²⁾ 3 Tage zum Sieden erhitzt. Dann wird das Xylol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Äthanol ausgekocht und aus Benzol, dann aus Aceton umkristallisiert, Schmp. 309—311°, Ausb. 15 g (45%).

C₅₆H₅₀O₇ (835.0) Ber. C 80.55 H 6.04 Gef. C 80.35 H 6.01

²³⁾ R. Breslow und Hai Won Chang, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2367 (1961).