

Waldemar Broser, Joachim Reusch, Harry Kurreck und Peter Siegle

Über substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen und Tetracyclone, VI^{*}, 1, 2)

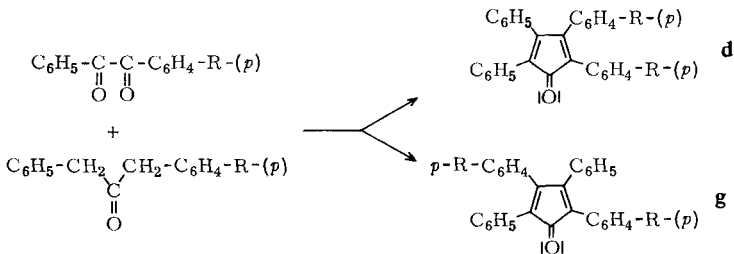
Zur Frage des Mechanismus der Kondensation mono-*p*-substituierter Benzile und Dibenzylketone zu Tetracyclonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 12. November 1968)

Mono-*p*-substituierte Benzile und Dibenzylketone lassen sich im alkalischen Medium zu disubstituierten Tetracyclonen kondensieren. Die Konstitution dieser Tetracyclone wird durch Überführung in Metallketyle, durch Umsetzung zu Pentaaryl-cyclopentadienolen und -bromiden, aus denen freie Radikale vom Typ des Zieglerischen Radikals zugänglich sind, und durch Umsetzung mit Tolan im Sinne einer Diels-Alder-Synthese zu Hexaarylbenzolen untersucht. Als Ergebnis wurde übereinstimmend eine „*cis*“-Kondensation für alle verwendeten Substituenten festgestellt, d.h., es werden die 4,5-Diphenyl-2,3-diaryl-cyclopentadien-(2,4)-one-(1) (Typ **d**) gebildet.

Benzile lassen sich im alkalischen Medium mit Dibenzylketonen zu Tetracyclonen kondensieren. In früheren Arbeiten³⁾ hatten wir festgestellt, daß aus **7** mit **14** und aus **2** mit **9** nur die an benachbarten Phenylringen substituierten Tetracyclone **21d** bzw. **16d** entstehen, obwohl auch die Tetracyclone **21g** bzw. **16g** gebildet werden könnten:



Um Einblicke in den Reaktionsmechanismus dieser Kondensation zu erhalten und um die Möglichkeiten der Vervollständigung der Serien der substituierten Tetracyclone und deren Folgeprodukte zu prüfen, haben wir diese Reaktion an einem größeren Material untersucht. Umgesetzt wurden mono-*p*-methyl-, -phenyl-, -chlor-, -brom-, -methoxy- und -dimethylamino-substituierte Benzile mit den gleich-

^{*} In dieser Arbeit sind die Diplomarbeit und Teile der beabsichtigten Dissertation *J. Reusch* enthalten.

¹⁾ IV. Mittel.: *W. Broser, P. Siegle und H. Kurreck*, Chem. Ber. 101, 69 (1968).

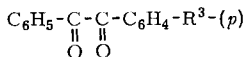
²⁾ V. Mittel.: *W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle und J. Reusch*, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

³⁾ *H. Kurreck und W. Broser*, Chem. Ber. 98, 11 (1965), und IV. Mittel. 1).

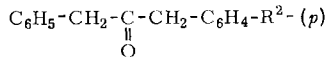
-Reihe	Benzil	Dibenzylketon	Tetracyclon	Carbinol	Bromid	Radikal	Hexaarylbenzol
Stammverbindung	1	8	15	22	29	36	43
<i>p</i> -Methyl-	2	9	16	23	30	37	44
<i>p</i> -Phenyl-	3	10	17	24	31	38	45
<i>p</i> -Chlor-	4	11	18	25	32	39	46
<i>p</i> -Brom-	5	12	19	26	33	40	47
<i>p</i> -Methoxy-	6	13	20	27	34	41	48
<i>p</i> -Dimethylamino-	7	14	21	28	35	42	49

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

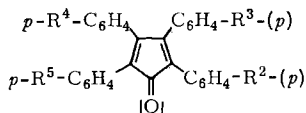
+ im R-Schlüssel bedeutet Rⁿ ≠ H. Leerstelle bedeutet Rⁿ = H oder Rⁿ tritt in der betreffenden Verbindung nicht als Substituent auf. Für 1–14 genügt zur Charakterisierung die Zahl allein (so steht 7 für 7b).



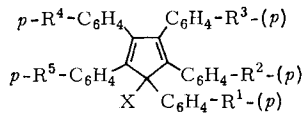
Benzile: 1-7



Dibenzylketone: 8-14

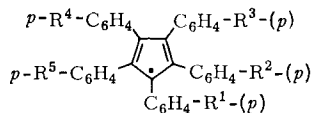


Tetracyclone: 15-21

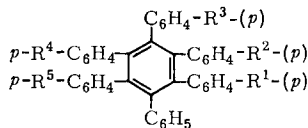


Carbinole X = OH: 22-28

Bromide X = Br: 29-35



Radikale: 36-42



Hexaarylbenzole: 43-49

artig substituierten Dibenzylketonen. Zur Bestimmung der Konstitution — also der Substituentenanordnung — der gebildeten Tetracyclone bieten sich folgende Methoden an:

1. Überführung der Tetracyclone durch Reduktion in die entsprechenden Metallketylen und EPR-spektroskopische Untersuchung dieser Radikale (HFS und *g*-Faktoren).

2. Überführung der Tetracyclone über die Pentaaryl-cyclopentadienole und Pentaaryl-cyclopentadienylbromide in freie Radikale vom Typ des Zieglerischen Radikals und deren EPR-spektroskopische Untersuchung.

3. Überführung der Tetracyclone durch Umsetzung mit Tolan in Hexaaryl-benzole und Schmelzpunkts- und Misch-Schmelzpunkts-Vergleiche mit authentischen Hexaaryl-benzolen.

4. NMR-, massen- und elektronenspektroskopische Untersuchung der Tetracyclone und der Folgeprodukte.

Darstellung der Substanzen

Die als Ausgangsverbindungen erforderlichen substituierten Benzile **1–7** und Dibenzylketone **8–14** sind literaturbekannt. Sie lassen sich in äthanolischer Kalilauge zu den Tetracyclonen **15–21** kondensieren. Obwohl ihre Synthesen und analytischen Charakterisierungen in der V. Mitteil.²⁾ und in früheren Mitteilungen bereits beschrieben wurden, wird die Kondensationsreaktion — da sie das Thema dieser Arbeit ist — im Versuchsteil eingehender behandelt. Die hier erstmals beschriebenen Pentaaryl-cyclopentadienole, Pentaaryl-cyclopentadienylbromide und Pentaaryl-cyclopentadienyl-Radikale wurden wie früher (vgl. Mitteilungen I–V) erhalten. Die Synthesewege sind im Versuchsteil kurz skizziert. Hexaaryl-benzole entstehen im Sinne einer Diels-Alder-Synthese aus Tetracyclonen durch Umsetzung mit Tolan^{1,4)}. Analog haben wir alle in ihrer Konstitution fraglichen Tetracyclone **16d/g–21d/g** (**d/g** bedeutet im folgenden Konstitution **d** oder **g**) und zum Vergleich die authentischen Tetracyclone **16e–21e** und **16h–21h** zu Hexaaryl-benzolen umgesetzt.

Meßergebnisse und Diskussion

Elektronenspektren der Tetracyclone

Die Stammverbindung **15** zeigt im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums zwei Maxima, deren Lage durch Substitution in charakteristischer Weise beeinflusst wird: Das kürzerwellige Maximum wird besonders durch *p*-Substitution in den 3- bzw. 3,4-Phenylresten (Tetracyclone des Typs **b** bzw. **e**), das längerwellige durch *p*-Substitution in den 2- bzw. 2,5-Phenylresten (Typ **a** bzw. **h**) verschoben. Tab. 1 zeigt, daß sich die Tetracyclone **d/g** diesem Verhalten anschließen, daß Aussagen über die Konstitution mit Hilfe der Elektronenspektren allerdings nicht möglich sind.

Tab. 1. Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Tetracyclone in Benzol

Tetracyclon	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)	λ_{\max} (nm)	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)
15	342	6.76	512	1.32
17d	361	11.30	521	2.10
18d	342	7.10	514	1.46
19d	342	7.65	512	1.42
20d	382	9.33	533	1.68

Elektronenspektren der freien Radikale

Die substituierten freien Radikale vom Typ des Zieglerischen Radikals **36** zeigen im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, das zur Konstitutionsaufklärung herangezogen werden kann (Tab. 2). In der Gruppe

⁴⁾ L. F. Fieser, Organic Experiments, S. 307, D. C. Heath and Comp., Boston 1965.

Tab. 2. Absorptionsmaxima der freien Radikale in Benzol/Triäthylamin

Radikal	aus Bromid	λ_{\max} (nm)
36	29	585
37 c	30 c	598
37 d	30 d	598
37 e	30 e	598
37 f	30 f	601
37 h	30 h	601
37 i	30 i	604
37 k	30 k	604
37 m	30 m	608
37 n	30 n	604
37 o	30 o	608
38 c	31 c	632
38 d	31 d	632
38 e	31 e	632
38 f	31 f	642
38 h	31 h	642
38 i	31 i	647
38 k	31 k	647
38 o	31 o	658
39 c	32 c	599
39 d	32 d	599
39 e	32 e	599
39 h	32 h	607
39 k	32 k	604
39 n	32 n	604
42 c	35 c	730
42 d	35 d	730
42 e	35 e	730
42 f	35 f	780
42 h	35 h	780
42 i	35 i	760
42 m	35 m	800
42 n	35 n	760
42 o	35 o	800

der an zwei Phenylresten substituierten Radikale sind nämlich sowohl Typ **d** als auch Typ **g** auf eindeutigem Wege zugänglich, und zwar über die Tetracyclone der Substituentenstellung **e** bzw. **h** und über die Carbinole des Typs **c** bzw. **f**. Durch die Delokalisation des Radikalelektrons wird $\mathbf{d} \equiv \mathbf{e} \equiv \mathbf{c}$ bzw. $\mathbf{g} \equiv \mathbf{h} \equiv \mathbf{f}$. Entsprechendes gilt für die Gruppe der an drei Phenylresten substituierten Radikale, weil $\mathbf{i} \equiv \mathbf{k} \equiv \mathbf{n}$ und $\mathbf{l} \equiv \mathbf{m} \equiv \mathbf{o}$ ist; **k**, **n**, **m** und **o** sind eindeutig darstellbar. Die Gegenüberstellung der Spektren der jeweiligen authentischen mit den konstitutionell ungesicherten Radikalen in Tab. 2 ergibt, daß die aus den ungesicherten Tetracyclonen **d/g** abgeleiteten Radikale mit den Spektren der gesicherten Radikale **e** und **c** bzw. **k** und **n**, nicht aber mit den Typen **h** und **f** bzw. **m** und **o** übereinstimmen. Diese Befunde machen die „*cis*“-Kondensation wahrscheinlich. Für die an den

Phenylresten unsubstituierten, *p*-chlor- und *p*-dimethylamino-substituierten Tetracyclone erscheint uns die Zuordnung zum Typ **d** gesichert. Die Verbindungsreihen **33** und **34** wurden für diese Untersuchungen nicht herangezogen.

Elektronenresonanzmessungen

Metallketyle und Pentaaryl-cyclopentadienyl-Radikale: Aus den Tetracyclonen bilden sich durch Reduktion mit Alkalimetallen Metallketyle, deren EPR-Hyperfeinstrukturaufspaltung²⁾ jedoch keine Aussagen über die Substituentenordnung erlaubt. Auch die *g*-Faktoren sind für eine Zuordnung des Typs **d/g** ungeeignet. Nur *p*-Halogen-Substitution ergibt eine meßbare *g*-Faktorvariation, die von uns festgestellte und an anderer Stelle diskutierte „Inkrementbildung“²⁾ läßt aber keine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Typ **d** und Typ **g** zu. Beispielsweise muß das Ketyl von **19d** die gleiche *g*-Faktorvergrößerung — bezogen auf das Ketyl der Stammverbindung **15** — zeigen wie das Ketyl von **19g**. Auch bei den freien Radikalen lassen weder die HFS noch die *g*-Faktorverschiebung Schlüsse auf die Substituentenordnung zu.

NMR- und massenspektroskopische Messungen

Die NMR-Messungen erlauben weder bei den Tetracyclonen noch bei den Folgeprodukten Schlüsse auf die Substituentenstellung. Auch die Massenspektren der Hexaaryl-benzole sind ungeeignet. Dagegen sind die Massenspektren der Tetracyclone in diesem Zusammenhang von Interesse:

Im Massenspektrum des Tetracyclons **15** erscheint neben der Molmasse ($m/e = 384$) die Masse des unter CO-Eliminierung ($M - 28$) gebildeten Tetraphenyl-cyclobutadiens ($m/e = 356$). Als weiteres Zerfallsprodukt wird Tolan ($m/e = 178$) angezeigt. Für die massenspektrometrischen Untersuchungen haben wir die drei vorhandenen *p*-bromdisubstituierten Tetracyclone **19e**, **19h** und **19d/g** eingesetzt, da Brom als Substituent hier besonders geeignet ist. Die Spektren der drei Verbindungen stimmen überein. Bei allen erscheint unsubstituiertes ($m/e = 178$), mono- ($m/e = 256, 258$) und disubstituiertes ($m/e = 334, 336, 338$) Tolan. Das Auftreten des *p,p'*-Dibrom-tolans bei **19h** ist wegen der intermediären Bildung von Tetraaryl-cyclobutadien verständlich. Da auch im Spektrum von **19d/g** *p,p'*-Dibrom-tolan erscheint, muß dieses Tetracyclon die Konstitution **d** besitzen, da aus dem etwaigen **19g** nur unsubstituiertes und mono-substituiertes Tolan entstehen sollte. Diese Schlußfolgerung aus den Massenspektren ist aber nur dann zwingend, wenn die Tolanbildung aus dem Tetraaryl-cyclobutadien, nicht über eine Tetraaryl-tetrahedran-Zwischenstufe erfolgt. Über Tetrahedran wäre auch die Entstehung von *p,p'*-Dibrom-tolan aus **19g** möglich^{5,5a)}.

⁵⁾ Bei Abfassung dieses Manuskriptes erschien eine Arbeit von *M. Bursey, R. D. Rieke, T. A. Elwood* und *L. R. Dusold*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1557 (1968), über die Massenspektren der beiden deuterium- und fluor-substituierten Tetracyclone des Typs **e**. Die Autoren ziehen zur Deutung ihrer Ergebnisse unter anderem auch eine intermediäre Tetrahedran-Bildung in Betracht. — ^{5a)} Bei der Fahnkorrektur (28. 3. 1969) erhielten wir Kenntnis von einer neuen Arbeit von *M. Bursey* und *T. Elwood*, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 531 (1968), in der sichergestellt wird, daß bei der Massenspektroskopie von Tetracyclonen die Tetrahedran-Zwischenstufe durchlaufen wird. Für die uns in der vorliegenden Arbeit interessierende Konstitutionsaufklärung der Tetracyclone **d/g** ist die Massenspektroskopie daher nicht geeignet.

Hexaaryl-benzole

Die Tetracyclone des Typs **d/g** geben mit Tolan Hexaaryl-benzole des Typs **d/g**, also Verbindungen mit fraglicher Konstitution. Aus den authentischen Tetracyclonen **e** erhält man authentische Hexaaryl-benzole des Typs **e**, **e** muß aber mit **d** identisch sein. In der Konstitution eindeutige Hexaaryl-benzole der Substituentenanordnung **f** sind über diese Diels-Alder-Synthese nicht darstellbar. Zu Vergleichszwecken haben wir jedoch die Hexaaryl-benzole des Typs **h** aus den Tetracyclonen **h** synthetisiert und die Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte bestimmt.

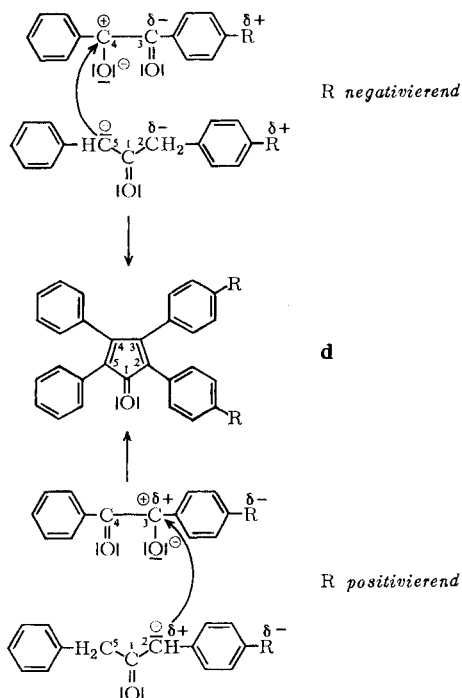
Tab. 3. Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte an zwei Phenylresten *p*-substituierter Hexaphenyl-benzole

Hexaaryl-benzol	Schmp.	Mischung der Hexaaryl-benzole	Schmp.
44d	338°	44d und 44e	338°
44e	338°	44d und 44h	335°
44h	365°	44e und 44h	335°
45d	307°	45d und 45e	307°
45e	307°	45d und 45h	265°
45h	310°	45e und 45h	265°
46d	319°	46d und 46e	324°
46e	325°	46d und 46h	325°
46h	371°	46e und 46h	325°
47d	317°	47d und 47e	320°
47e	321°	47d und 47h	320°
47h	374°	47e und 47h	321°
48d	284°	48d und 48e	284°
48e	284°	48d und 48h	307°
48h	339°	48e und 48h	307°
49d	306°	49d und 49e	306°
49e	306°	49d und 49h	306°
49h	362°	49e und 49h	310°

Die Schmelzpunkte der Hexaaryl-benzole Typ **e** und **h** unterscheiden sich erheblich. Die Schmelzpunkte der Hexaaryl-benzole aus den Tetracyclonen **d/g** stimmen in allen Fällen mit denen von **e** überein. Die Misch-Schmelzpunkte der Typen **e** mit **d/g** zeigen *keine* Depression, die von **h** mit **d/g** und die von **h** mit **e** ergeben eine erhebliche Depression von etwa 30–60° (vgl. Tab. 3). Diese Befunde ergeben für die Konstitution der fraglichen Tetracyclone die Substituentenanordnung **d**.

Kondensationsmechanismus

Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß die in ihrer Konstitution fraglichen Tetracyclone **d/g** zum Typ **d** gehören. Demnach erfolgt die Bildung der Tetracyclone aus mono-*p*-substituierten Benzilen und mono-*p*-substituierten Dibenzylketonen im Sinne einer „*cis*“-Kondensation. Bemerkenswerterweise dirigieren sowohl Substituenten mit negativen als auch solche mit positiven Hammett- σ -Konstanten in die Richtung auf das Endprodukt des Typs **d**. Die folgende mechanistische Betrachtung macht diese Befunde verständlich:



Das von uns bereits früher für die Dimethylaminogruppe in ähnlicher Weise angegebene Reaktionsschema soll am Beispiel der Substituenten mit negativen Hammett-Konstanten näher erläutert werden: Im Dibenzylketon wird das spätere C-Atom 2 durch den Substituenten negativiert und somit die Abspaltung eines Protons vom C-Atom 5 begünstigt. Im Benzil schwächt der Substituent den elektrophilen Charakter des zukünftigen C-Atoms 3. Daher wird sich das zuerst am C-Atom 5 formal entstehende einsame Elektronenpaar bevorzugt an das spätere C-Atom 4 des Benzils anlagern. Durch diese Verknüpfung ist aber die Stellung der Substituenten im Endprodukt festgelegt. Für Substituenten mit positiven Hammett- σ -Konstanten ist der Ablauf der Kondensationsreaktion zum Reaktionsprodukt **d** im Schema ebenfalls skizziert.

Abschließend ist festzustellen, daß eine Kondensation zum Typ **g** offenbar nicht möglich ist, wenn Benzil und Dibenzylketon gleichartig substituiert sind. Dagegen wäre zu erwarten, daß Tetracyclone vom Typ **g** entstehen, wenn die Substituenten der beiden Ausgangsverbindungen Hammett-Konstanten mit entgegengesetzten Vorzeichen haben. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Herrn Dr. *K. Möbius* und Herrn Dr. *W. Harrer*, beide Freie Universität Berlin, danken wir für die fruchtbaren Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit. Herrn Dr. *H.-J. Förster*, Freie Universität Berlin, danken wir für die Aufnahme und Deutung der Massenspektren, Herrn Dr. *D. Rewicki*, Freie Universität Berlin, für die Aufnahme und Deutung der NMR-Spektren.

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

Beschreibung der Versuche⁶⁾

Die Schmp. sind unkorrigiert.

Die Elektronenspektren wurden in einem Beckman DK2-Spektrophotometer aufgenommen. Die Konzentration der Tetracyclone betrug ca. 10^{-4} bis 10^{-5} *m* in Benzol.

Die Radikale wurden in Spezialküvetten, die das Arbeiten unter Sauerstoffausschluss erlauben, auf die früher²⁾ beschriebene Weise oder durch einfaches UV-Bestrahlen der benzolischen Lösung des Ausgangsbromids erzeugt.

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

Tetraaryl-cyclopentadien-(2.4)-one-(1): Da die bei der Kondensation der Benzile mit den Dibenzylketonen auftretenden Schwierigkeiten in starkem Maße von der Art der Substituenten abhängen, führen die in unseren bisherigen Arbeiten angegebenen generellen Vorschriften nicht in allen Fällen zum Erfolg. Zweckmäßig ist daher der folgende Weg: Der siedenden Lösung oder Aufschlämmung von jeweils 100 mMol des substituierten *Benzils* und des substituierten *Dibenzylketons* in 60–100 ccm Äthanol werden ca. 5 ccm entnommen. Durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von *KOH* in Äthanol (bis zur bleibenden Dunkel-färbung), dauerndes Erhitzen der Probe und kräftiges Reiben mit einem Glasstab bilden sich die stark farbigen Kristalle des *Tetracyclons*. Der erhaltene Kristallbrei wird dem siedenden

Tab. 4. Schmelzpunkte, Analysen und Ansätze der dargestellten Carbinole

-cyclopentadien- (2.4)-ol-(1)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Ansatz	
			C	H	Cl/Br	Tetra- cyclon	metallorg Verb. ^{a)}
1.4.5-Triphenyl-2.3- di- <i>p</i> -tolyl- (23d)	105–107°	C ₃₇ H ₃₀ O (490.7)	Ber. 90.58	6.16		20.6 g	1d
1.4.5-Triphenyl-2.3- bis-[biphenyl-(4)]- (24d)	130–132°	C ₄₇ H ₃₄ O (614.8)	Ber. 91.82	5.57		26.8 g	17d
4.5-Diphenyl-1.2.3- tris-[biphenyl-(4)]- (24i)	232–233°	C ₅₃ H ₃₈ O (690.9)	Ber. 92.14	5.54		26.8 g	17d
			Gef. 92.37	5.67			2)
					Cl		
1.4.5-Triphenyl-2.3- bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25d)	184–186°	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531.5)	Ber. 79.10	4.55	13.34	22.6 g	18d
4.5-Diphenyl-1.2.3- tris-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25i)	236–238°	C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ O (565.9)	Ber. 79.13	4.38	13.42	22.6 g	18d
1.2.5-Triphenyl-3.4- bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25e)	179–181°	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531.5)	Ber. 74.28	4.10	18.79		
1.3.4-Triphenyl-2.5- bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25h)	157–159°	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531.5)	Gef. 74.25	4.02	18.87	22.6 g	18e
1.3.4-Triphenyl-2.5- bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25i)	157–159°	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531.5)	Ber. 79.10	4.55	13.34	22.6 g	18h
3.4.5-Triphenyl-1.2- bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25c)	186–188°	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531.5)	Gef. 78.99	4.44	13.49		
1.4-Diphenyl-2.3.5- tris-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25o)	188–189°	C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ O (565.9)	Ber. 79.10	4.55	13.34	20.9 g	18c
1.5-Diphenyl-2.3.4- tris-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25k)	195–197°	C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ O (565.9)	Gef. 78.91	4.58	13.60		
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris-[<i>p</i> -chlor-phenyl]- (25n)	229–231°	C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ O (565.9)	Ber. 74.28	4.10	18.79	24.4 g	18o
			Gef. 74.17	4.21	18.92		
			Ber. 74.28	4.10	18.79	24.4 g	18k
			Gef. 74.06	4.07	18.86		
			Ber. 74.28	4.10	18.79	22.6 g	18h
			Gef. 74.20	4.02	18.87		
					Br		
1.4.5-Triphenyl-2.3- bis-[<i>p</i> -brom-phenyl]- (26d)	149–151°	C ₃₅ H ₂₄ Br ₂ O (620.4)	Ber. 67.76	3.90	25.76	27.1 g	19d
4.5-Diphenyl-1.2.3- tris-[<i>p</i> -brom-phenyl]- (26i)	279–280°	C ₃₅ H ₂₃ Br ₃ O (699.3)	Gef. 67.65	4.17	25.61		
1.4.5-Triphenyl-2.3- bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]- (27d)	185–186°	C ₃₇ H ₃₀ O ₃ (522.6)	Ber. 60.11	3.31		27.1 g	19d
			Gef. 60.07	3.40			4)
			Ber. 85.03	5.79		22.2 g	20d
			Gef. 84.80	5.65			1)

^{a)} Metallorganische Verbindungen: 1) Phyllithium: aus 1.4 g Lithium in 150 ccm absol. Äther und 15.7 g (100 mMol) Brombenzol. – 2) 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. – 3) *p*-Chlor-phenylmagnesiumbromid: aus 2.4 g Magnesium in 100 ccm absol. Äther und 19.2 g (100 mMol) 4-Chlor-1-brom-benzol in absol. Äther. – 4) *p*-Brom-phenylmagnesiumbromid: aus 2.4 g Magnesium in 100 ccm absol. Äther und 23.6 g (100 mMol) *p*-Dibrombenzol in absol. Äther.

⁶⁾ Angaben über die im Text erwähnten, in dieser Arbeit nicht neu dargestellten Verbindungen vgl. die früheren Mitteilungen dieser Serie und Literaturzitate dort.

Tab. 5. Analysen und Ausgangscarbinole der dargestellten Bromide^{a)}

-cyclopentadienyl- (2.4)-bromid		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				aus Carbinol
			C	H	Br	Cl	
1.4.5-Triphenyl- 2.3-di- <i>p</i> -tolyl-	(30d)	C ₂₇ H ₂₀ Br (533.6)	Ber. 80.28 Gef. 80.09	5.28 5.09	14.44 14.64		23d
1.4.5-Triphenyl-2.3- bis-[biphenyl(4)]-	(31d)	C ₄₇ H ₃₃ Br (677.7)	Ber. 83.30 Gef. 83.18	4.91 4.83	11.79 11.68		24d
4.5-Diphenyl-1.2.3- tris-[biphenyl(4)]-	(31i)	C ₅₃ H ₃₇ Br (753.8)	Ber. 84.45 Gef. 84.25	4.95 4.90	10.60 10.53		24i
1.4.5-Triphenyl-2.3- bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-	(32d)	C ₃₅ H ₂₃ BrCl ₂ (594.4)	Ber. 70.72 Gef. 70.48	3.90 3.84	13.44 13.27	11.93 11.75	25d
3.4.5-Triphenyl-1.2- bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-	(32c)	C ₃₅ H ₂₃ BrCl ₂ (594.4)	Ber. 70.72 Gef. 70.97	3.90 3.86	13.44 13.14	11.93 11.70	25c
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-	(32n)	C ₃₅ H ₂₂ BrCl ₃ (628.9)	Ber. 66.85 Gef. 66.65	3.53 3.35	12.71 12.90	16.92 17.02	25n

^{a)} Zur besseren Übersicht sind die Bromide der Tabelle nach ihrer Herkunft benannt und beziffert worden. Die früher¹⁾ beschriebene Isomerisierung bei der Bildung aus den Carbinolen wurde nicht berücksichtigt.

Tab. 6. Schmelzpunkte, Analysen, Ausbeuten und Ansätze der dargestellten Hexaarylbenzole^{a)}

-benzol	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				Ausb. g (%)	Ansatz 7.1 g Tolan und
			C	H	Cl/Br/N			
1.4.5.6-Tetraphenyl- 2.3-di- <i>p</i> -tolyl-	(44d) 338°	C ₄₄ H ₃₄ (562.8)	Ber. 93.91 Gef. 93.81	6.09 6.08		4.4 (78)	4.1 g 16d	
1.2.5.6-Tetraphenyl- 3.4-di- <i>p</i> -tolyl-	(44e) 338°	C ₄₄ H ₃₄ (562.8)	Ber. 93.91 Gef. 93.95	6.09 6.19		4.2 (75)	4.1 g 16e	
1.3.4.6-Tetraphenyl- 2.5-di- <i>p</i> -tolyl-	(44h) 365°	C ₄₄ H ₃₄ (562.8)	Ber. 93.91 Gef. 93.95	6.09 6.29		4.4 (78)	4.1 g 16h	
1.4.5.6-Tetraphenyl- 2.3-bis-[biphenyl(4)]-	(45d) 307°	C ₅₄ H ₃₈ (686.9)	Ber. 94.42 Gef. 94.59	5.58 5.64		5.6 (81)	5.4 g 17d	
1.2.5.6-Tetraphenyl- 3.4-bis-[biphenyl(4)]-	(45e) 307°	C ₅₄ H ₃₈ (686.9)	Ber. 94.42 Gef. 94.37	5.58 5.62		5.8 (84)	5.4 g 17e	
1.3.4.6-Tetraphenyl- 2.5-bis-[biphenyl(4)]-	(45h) 310°	C ₅₄ H ₃₈ (686.9)	Ber. 94.42 Gef. 94.20	5.58 5.86		5.8 (84)	5.4 g 17h	
Cl								
1.4.5.6-Tetraphenyl-2.3-bis- [<i>p</i> -chlor-phenyl]-	(46d) 319°	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₂ (603.6)	Ber. 83.58 Gef. 83.65	4.68 4.83	11.75 11.82	4.3 (72)	4.5 g 18d	
1.2.5.6-Tetraphenyl-3.4-bis- [<i>p</i> -chlor-phenyl]- ^{b)}	(46e) 325°	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₂ (603.6)	Ber. 83.58 Gef. 83.46	4.68 4.96	11.75 11.80	4.7 (78)	4.5 g 18e	
1.3.4.6-Tetraphenyl-2.5-bis- [<i>p</i> -chlor-phenyl]-	(46h) 371°	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₂ (603.6)	Ber. 83.58 Gef. 83.48	4.68 4.73	11.75 11.48	4.2 (71)	4.5 g 18h	
Br								
1.4.5.6-Tetraphenyl-2.3-bis- [<i>p</i> -brom-phenyl]-	(47d) 317°	C ₄₂ H ₂₈ Br ₂ (692.5)	Ber. 72.84 Gef. 72.98	4.08 4.23	23.08 23.10	5.1 (74)	5.4 g 19d	
1.2.5.6-Tetraphenyl-3.4-bis- [<i>p</i> -brom-phenyl]-	(47e) 321°	C ₄₂ H ₂₈ Br ₂ (692.5)	Ber. 72.84 Gef. 73.05	4.08 4.06	23.08 23.04	5.4 (78)	5.4 g 19e	
1.3.4.6-Tetraphenyl-2.5-bis- [<i>p</i> -brom-phenyl]-	(47h) 374°	C ₄₂ H ₂₈ Br ₂ (692.5)	Ber. 72.84 Gef. 73.04	4.08 4.27	23.08 22.97	5.2 (75)	5.4 g 19h	
1.4.5.6-Tetraphenyl-2.3-bis- [<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	(48d) 284°	C ₄₄ H ₃₄ O ₂ (594.8)	Ber. 88.86 Gef. 89.02	5.76 5.72		4.8 (80)	4.4 g 20d	
1.2.5.6-Tetraphenyl-3.4-bis- [<i>p</i> -methoxy-phenyl]- ^{b)}	(48e) 284°	C ₄₄ H ₃₄ O ₂ (594.8)	Ber. 88.86 Gef. 88.95	5.76 5.71		5.1 (84)	4.4 g 20e	
1.3.4.6-Tetraphenyl-2.5-bis- [<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	(48h) 339°	C ₄₄ H ₃₄ O ₂ (594.8)	Ber. 88.86 Gef. 88.97	5.76 5.81		4.8 (80)	4.4 g 20h	
N								
1.4.5.6-Tetraphenyl-2.3-bis- [<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-	(49d) 306°	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ (620.8)	Ber. 88.99 Gef. 88.85	6.49 6.41	4.51 4.51	4.8 (77)	4.7 g 21d	
1.2.5.6-Tetraphenyl-3.4-bis- [<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-	(49e) 306°	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ (620.8)	Ber. 88.99 Gef. 88.86	6.49 6.76	4.51 4.56	4.6 (74)	4.7 g 21e	
1.3.4.6-Tetraphenyl-2.5-bis- [<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-	(49h) 362°	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ (620.8)	Ber. 88.99 Gef. 89.08	6.49 6.71	4.51 4.42	4.9 (78)	4.7 g 21h	

^{a)} Zur besseren Übersicht sind die Hexaarylbenzole nach ihrer Herkunft benannt und beziffert worden.

^{b)} Die Verbindungen wurden bereits beschrieben: 46e: *W. Hübel* und *C. Hoogzand*, Chem. Ber. 93, 103 (1960); 48e: *P. Bergmann* und *H. Paul*, Chem. Ber. 100, 828 (1967).

den Hauptansatz gemeinsam mit der ermittelten KOH-Menge in Äthanol zugegeben. Die analytischen Daten der dargestellten Tetracyclone sind in den Mitteilungen I—V dieser Serie enthalten.

Pentaaryl-cyclopentadien-(2.4)-ole-(1) und Pentaaryl-cyclopentadienylbromide: Die nach unseren Erfahrungen besten Methoden der metallorganischen Umsetzung zu Carbinolen und der Überführung von Carbinolen in Bromide haben wir in I.c.¹⁾ bereits beschrieben. Daher sind nur die nach obigem Verfahren in dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen zusammengefaßt (Tabb. 4, 5).

Hexaaryl-benzole: 10 mMol des *Tetracyclons* werden mit 40 mMol *Tolan* zusammengeschmolzen. Man erhitzt bis zum leichten Rückfluß, die Schmelze entfärbt sich unter Gasentwicklung, wobei sich farblose Kristalle an der Glaswand absetzen. Das Produkt wird mit Aceton ausgekocht und aus Diphenyläther umkristallisiert (Tab. 6).

[518/68]
