

DARSTELLUNG UND EPR-SPEKTROSKOPIE *m*-PHENYLEN-VERKNÜEPFTER BIRADIKALISCHER BISTETRACYCLON-METALLKETYLE¹

H. KURRECK und S. OESTREICH*

Organisch-Chemisches Institut der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33,
Thielallee 63/67, Deutschland

(Received in Germany 21 January 1974; Received in the UK for publication 9 May 1974)

Zusammenfassung—Die Synthese substituierter *m*-phenylen-verknüpfter Bistetracyclone wird beschrieben. Mittels Alkalimetall werden die entsprechenden Metallketylyle erzeugt und mit der EPR spektroskopiert. Aus der Konzentrations-, Gegenionen- und Substituentenabhängigkeit der EPR-Pulverspektren lassen sich inter- und intramolekulare dipolare Kopplungen der ungepaarten Spins zu Triplettzuständen erkennen und unterscheiden. Die Grösse der für die einzelnen Bistetracyclonyl-Ketylylspesies aus den EPR-Messungen erhaltenen Nullfeldaufspaltungsparameter ist mit der Annahme unterschiedlicher Vorzugskonformationen (*cis/cis*- und *cis/trans*-Orientierung der Sauerstoffatome) zufriedenstellend deutbar.

Abstract—The synthesis of several substituted bistetracyclones bridged by phenyl rings at *meta* positions is described. From the corresponding metal ketylyls—obtained by alkali metal reduction—EPR triplet powder spectra have been recorded. The spectra can be interpreted in terms of electron-electron dipolar coupling between the unpaired spins of randomly oriented molecules. The influences of substitution, concentration of the paramagnetic species and of the nature of the alkali metal counter ion on the magnitude of the zero field splitting parameters are investigated. Assuming two different conformations of the bis-tetracyclone ketyl biradicals (*cis cis* and *cis trans*—referred to the position of the oxygen atoms) the EPR data can be explained satisfactorily.

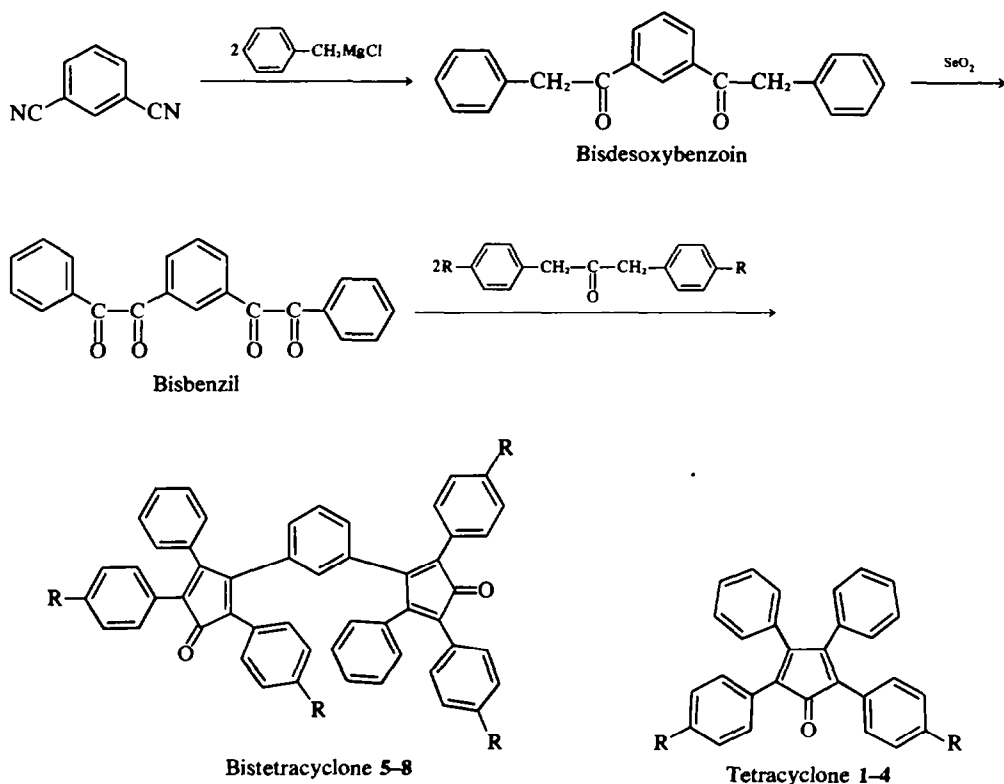
EINLEITUNG

Es ist bekannt, dass Metallketylyle in Lösung sehr unterschiedlich strukturierte Spezies auszubilden vermögen. Dabei ist der organische Rest wegen der geringeren Solvation im nichtwässrigen System meist in Form eines Kontaktionenpaares mit 'seinem' Gegenion verknüpft. Durch magnetische Kopplung des ungepaarten Elektrons beispielsweise mit Alkalionen können daher in der EPR-HFS zusätzliche Komponenten auftreten, wobei die Grösse der Aufspaltungs konstanten vom Ausmass der Delokalisation der ungepaarten Spindichte in das Gegenion abhängt. Kontaktionenpaare können in Lösung paramagnetische und diamagnetische Dimere oder Ionen-Cluster und schliesslich Polymere ausbilden.² Die Existenz derartiger Assoziate haben Hirota und Weissman³ an Fluoren-, Xanthon- und Hexamethylaceton-Ketylylen sowohl durch Elektronenspektroskopie als auch mit EPR nachgewiesen. Wie bereits berichtet,⁴ lassen sich auch Tetraphenylcyclopentadienone (Tetracyclone) mittels Alkalimetall zu relativ stabilen Anion-Radikalen reduzieren. Aus der Untersuchung der Substituentenabhängigkeit der elektronischen isotropen *g*-Faktoren dieses Systems geht hervor,⁵ dass die

ungepaarte Spindichte zu etwa 80% am Ketylyl-Sauerstoff konzentriert ist. Ausserdem ergaben die EPR-Festkörper-Spektren, dass die Tetracyclonyl-Ketylyle stabile Dimerenkomplexe ausbilden, in denen die Elektronenspins intermolekular zum Triplettzustand ($S = 1$) koppeln.⁶ Es erschien daher interessant zu prüfen, ob bei den Ketylylen von Bistetracyclonen neben diesen intermolekularen Kopplungen der Elektronenspins auch *intramolekulare* Triplettzustände auftreten. Solche intramolekularen Zweispinsysteme sind besonders bei *m*-phenylen-verknüpften Tetracyclonyl-Ketylylen zu erwarten, da für diese Moleküle vom Bindungstyp des Schlenkschen Kohlenwasserstoffs ein Valenzgleichgewicht zum Singulett-Zustand nicht möglich ist (es gibt keine klassischen '*m*-chinoiden Formulierungen'). Zweispinsysteme lassen sich am besten durch die Grösse der Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen charakterisieren. Mit der EPR kann man sowohl die skalare Austauschwechselwirkung an geeigneten Systemen in Lösung als auch die dipolare Kopplung in Glasmatrix mit regelloser Molekolorientierung ermitteln. Da die aus den EPR-Pulverspektren zugänglichen Nullfeldaufspaltungsparameter D' und E'^* mit dem Abstand der in Schwerpunkten lokalisiert gedachten Spindichten korreliert sind (Punkt-Dipolmodell), erlauben diese Messungen auch Aussagen über die Molekülstruktur.⁷ Im folgenden soll über die Synthese der im R-Schlüssel aufgeführten Bistetracyclone, über EPR-Untersuchungen an

*Die Publikation enthält Teile der beabsichtigten Dissertationsarbeit S. Oestreich, FU Berlin.

*Die Bezeichnung aller angegebenen Parameter ist konventionell.



R	H	Br	CH ₃	C ₆ H ₅
Tetracyclon	1	2	3	4
Bistetracyclon	5	6	7	8

Gegenion	Li	Na	K	Rb
Ketyl ^a	a	b	c	d

^aDie verschiedenen Reduktionsstufen der Bistetracyclon-Ketyle werden durch eine zusätzliche Indizierung unterschieden: Index 1 für Monoanionen, 2 für Dianionen in *cis/cis*- und 3 für Dianionen in *cis/trans*-Konformation.

Abb 1. Reaktionsschema zur Synthese der Bistetracyclon, R-Schlüssel sowie Chiffrierung der Substanzen.

Tetracyclon- und Bistetracyclon-Ketylen in Glasmatrix und über die Zuordnung der EPR-Daten zu bestimmten Molekelkonformationen berichtet werden.

SYNTHESEN, RADIKALERZEUGUNG UND EPR-SPEKTROSKOPIE

Dilthey und Quint⁸ haben erstmals Tetracyclon durch alkalische Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon hergestellt. Diese Synthese verläuft auch mit substituierten Komponenten erfolgreich. Später⁹ konnte gezeigt werden, dass "Bisbenzile"

mit Dibenzylketon in analoger Weise zu Bistetracyclonen reagieren. Wir haben zur Darstellung von *m*-phenylenverknüpften Bistetracyclonen das bekannte¹⁰ korrespondierende Bisbenzil eingesetzt.

Die Synthese dieses Bisbenzils geht von Isophthalsäuredinitril aus, aus dem sich mit Benzylmagnesiumchlorid das entsprechende Bisdesoxybenzoin herstellen lässt. Dieses kann mit SeO₂ zum Bisbenzil oxidiert werden, das im alkalischen Medium mit substituierten Dibenzylketonen in ca. 35% iger Ausbeute zu Bistetracyclonen kondensiert werden kann, vgl. Abb 1.

Zur Konstitutionssicherung der neuen Bistetracyclone wurden neben Massenspektren und Elementaranalysen auch die Elektronenspektren herangezogen, vgl. Tabelle 1. So stimmen die Absorptionsmaxima gleichartig substituierter Tetracyclone und Bistetracyclone überein; ferner führt die "Verdoppelung" des Tetracyclone-Systems zu annähernd doppelt so grossen molaren Extinktionskoeffizienten.

Aus Tetracyclonen und Bistetracyclonen lassen sich nach Standardverfahren (sorgfältig gereinigtes und entgastes Lösungsmittel; Sauerstoffausschluss) in 2-Methyl-tetrahydrofuran (MTHF) mittels Alkalimetall je nach Einwirkungsdauer verschiedene Reduktionsstufen einstellen. Die erste Reduktionsstufe entsteht auch durch Symproportionierung, also beim Mischen der Lösungen von unreduziertem und doppelt reduziertem Bistetracyclone.

Von besonderem Interesse sind die EPR-Festkörperspektren der einzelnen paramagnetischen Bistetracyclone-Abkömmlinge.* Nach kurzer Einwirkung des Alkalimetalls bildet sich eine radikalische Spezies, die auch in Glasmatrix nur bei H_0 —dem Dublettresonanzfeld—ein Absorptionssignal zeigt. Erst durch Konzentrieren der Lösung treten zusätzliche, um H_0 zentrierte, für ein axialsymmetrisches Triplett charakteristische z- und xy-Satellitenpaare und der wesentlich intensitätsschwächere $\Delta m = 2$ -Übergang beim halben Feld auf, vgl. Abb 2b. Die Grösse der aus den Triplettenspektren bestimmaren Nullfeldaufspaltungsparameter D'^{II} hängt hier stark von der Art des Gegenions ab und ist jeweils vergleichbar mit den D' -Parametern der (mono-) Tetracyclone-Ketyldimeren, vgl. Tabelle 2 und Abb 2a.

Durch längere Reduktion verringert sich die Intensität des Dublettensignals und es erscheinen im EPR-Spektrum ohne Konzentrieren der Lösung neue Triplettenspezies mit kleineren D' -Parametern, wie Tabelle 2 und die Abb 2c und 2d zeigen. Auch für diese Triplettzustände ist der Halbfeldübergang nachweisbar (Tabelle 3). Die gemessenen $\Delta m = 2$ -Resonanzfelder stimmen mit den aus D' berechneten¹¹ gut überein und sind damit den im Hochfeld beobachtbaren Triplettensignalen eindeutig zugeordnet.

Der Einfluss der Gegenionen auf die Grösse der Nullfeldaufspaltung ist im Gegensatz zu den vorher beschriebenen bei diesen Triplettenspezies sehr gering ($\Delta D' \leq 2$ Gauss). Ist Natrium das Gegenion, so lässt sich noch ein weiteres Triplett mit deutlich kleinerem D' -Parameter erkennen.

Wenn die Lösung reines Bistetracyclone-Dianion

Tabelle 1. Wellenlängen und molare Extinktionen für die Absorptionsmaxima der Elektronenspektren der Tetracyclone und Bistetracyclone, jeweils in 10^{-4} bis 10^{-3} m Lösung in $CHCl_3$

Verb.	λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^{-3}$)		
	$\lambda_{max I}$	$\lambda_{max II}$	$\lambda_{max III}$
1	263 (30.5)	344 (9.4)	512 (1.1)
2	272 (34.6)	340 (8.4)	515 (2.2)
3	269 (27.5)	330 ^a (7.2)	528 (1.5)
4	292 (51.0)	345 ^a (9.4)	528 (3.0)
5	262 (47.5)	342 (12.6)	512 (2.4)
6	272 (57.5)	335 ^a (15.4)	515 (3.6)
7	268 (50.2)	333 ^a (12.7)	528 (3.0)
8	291 (88.5)	348 ^a (16.6)	532 (6.0)

^aSchulter.

enthält, lässt sich im Spektrum auch bei stärkster Konzentration kein weiteres, Ketyl-Dimeren zuzuordnendes Triplett beobachten.

Die ebenfalls untersuchte Substituentenabhängigkeit der D' -Werte (vgl. Abb 1 und Tabelle 2) ist wenig charakteristisch; sie ist nur deutlich im Falle der zuerst erhaltenen Triplettenspezies.

Die Resonanzfelder der korrespondierenden Triplettensatellitenlinien sind unterschiedlich weit vom H_0 -Feld entfernt ($\Delta H_{H_0/H_2} = 58.6$ Gauss, $\Delta H_{H_0/H_1} = 57.4$ Gauss). Danach zeigen die hier untersuchten Systeme eine ausgeprägte g-Faktor-anisotropie ($g_{\parallel} \neq g_{\perp}$).

DISKUSSION

Der Habitus der EPR-Pulverspektren der Tetracyclone- und Bistetracyclone-Ketyle beweist eindeutig die Kopplung von ungepaarten Elektronen zum Spin $S = 1$, also zu Triplettzuständen. Die Interpretation der Hochfeldsatellitenlinien als z- und xy-Komponenten von Triplettmolekülen wird besonders durch den im Tieffeldbereich beobachtbaren $\Delta m = 2$ -Halbfeldübergang bei ' $g = 4$ ' gestützt. Die Halbfeldsignale der verschiedenen Triplettenspezies der Bistetracyclone-Ketyle treten nicht separiert auf, da die Unterschiede der Halbfeldresonanzen ($\Delta H \leq 1.5$ Gauss, berechnet aus D' und H_0) klein sind gegen die Linienbreite (~ 6 Gauss) der Halbfeldabsorption. Da aber diese Übergänge sowohl unter Bedingungen messbar sind, bei denen das rein intermolekulare Triplett des Bistetracyclone-Monoanions vorliegt, vgl. unten, als auch dann, wenn am ausreduzierten Bistetracyclone-Dianion spektroskopiert wird, ist sichergestellt, dass die jeweiligen Tripletttypen individuelle und zum Nachweis hinreichend intensive Halbfeldübergänge besitzen. Das Absorptionssignal bei ' $g = 2$ ' dürfte auf Dublettenspezies zurückzuführen sein.[†] Bei der Abschätzung des Rest-Dublettgehaltes aus der Signalintensität des Festkörperspektrums muss

*Die beste spektrale Auflösung erhält man in MTHF bei ca. 120 K, wenn das Lösungsmittel noch nicht erstarrt, die Probe also 'diamagnetisch verdünnt' ist.

[†] g' soll hier nur die Resonanzlage der Absorptionen charakterisieren.

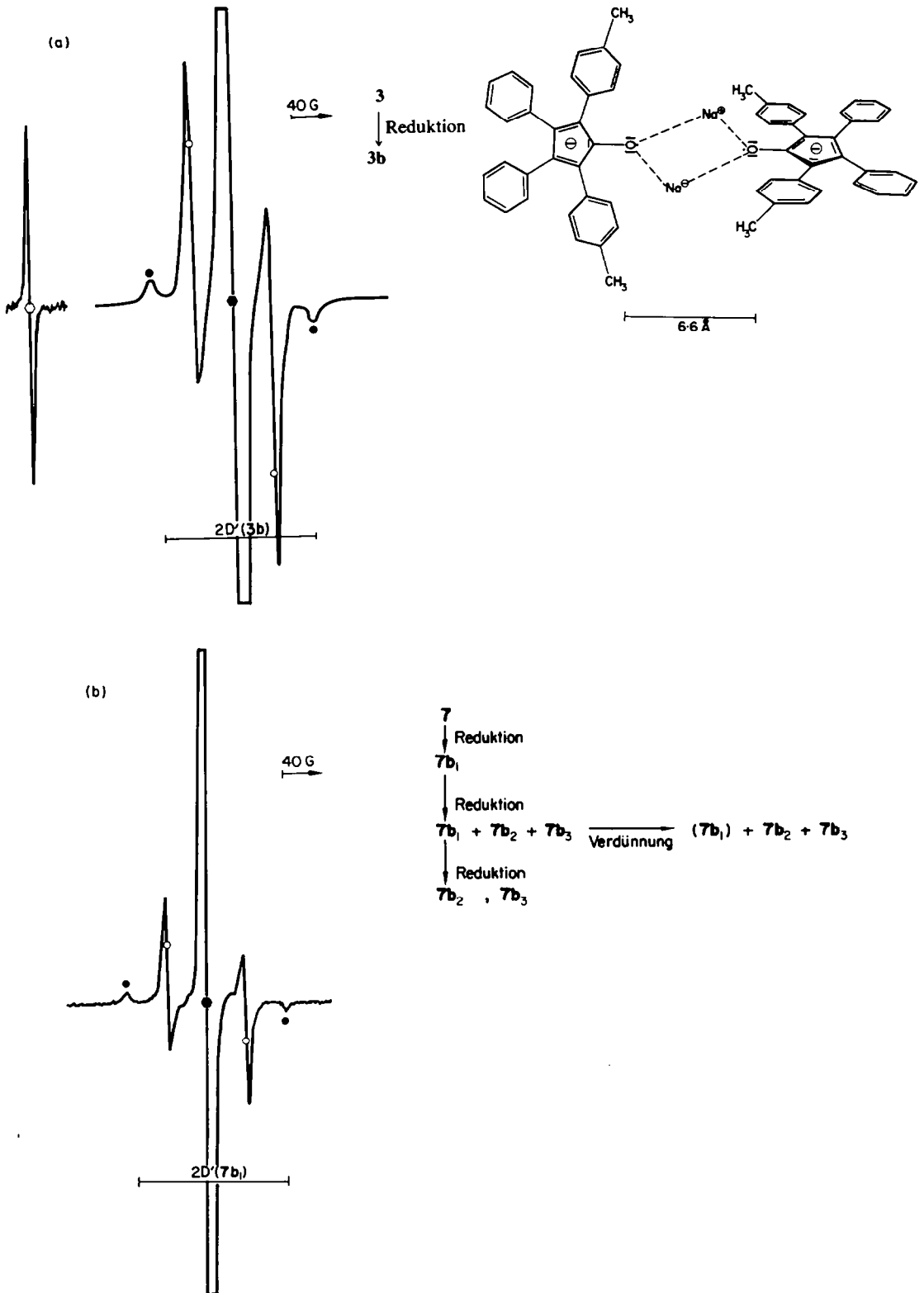


Abb 2. (a) und (b).

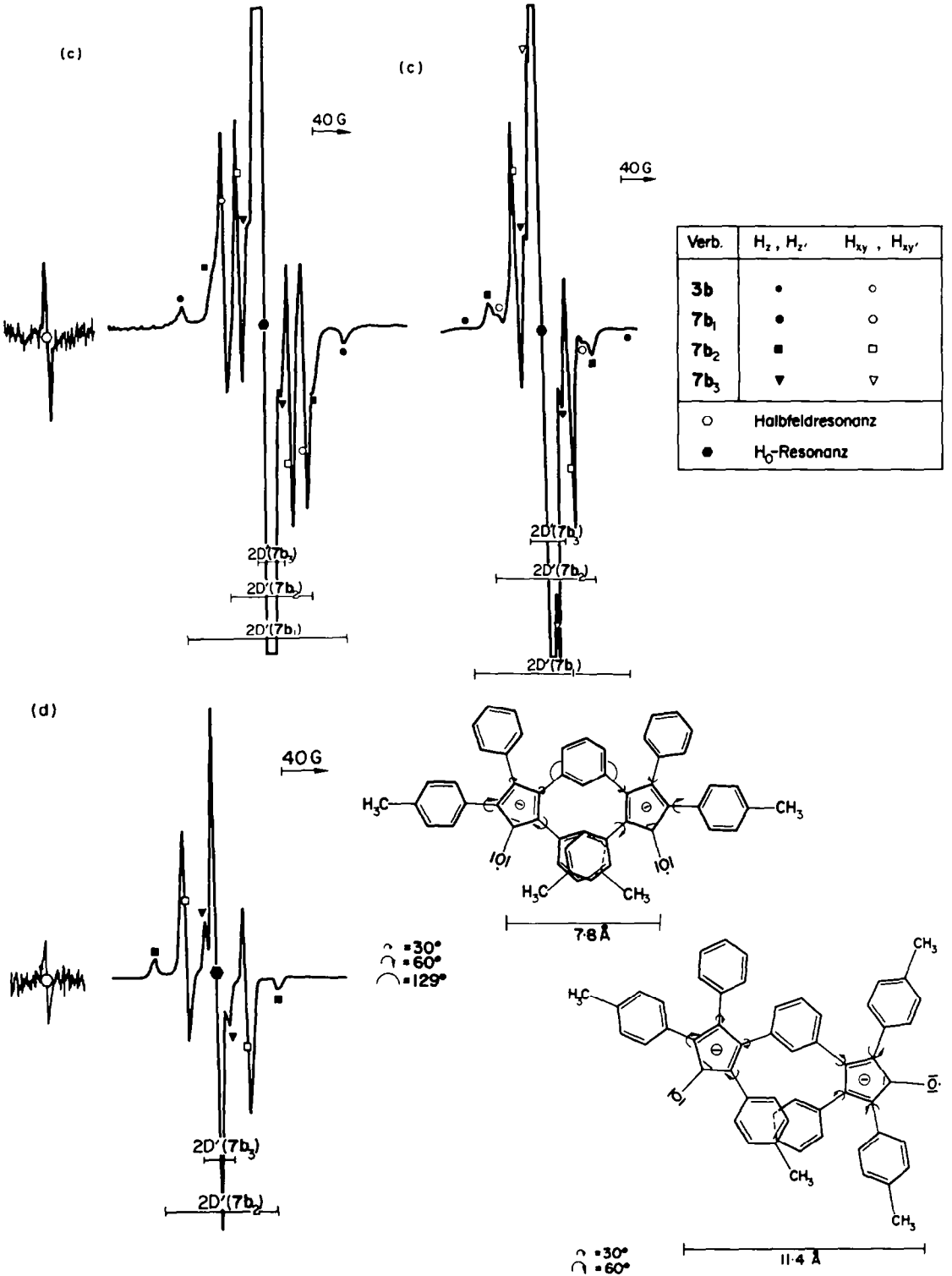


Abb 2. (c) und (d).

Abb 2. EPR-Pulverspektren der Ketyle 3b und 7b in MTHF bei 120K; neben den Spektren die möglichen Molekelkonformationen.

Tabelle 2. Hochfeldresonanzen, D'-Parameter und aus D' berechnete Abstände der Spindichteschwerpunkte der Metall-Ketyly (MTHF, 120 K)

Verb. ^a	H ₀ (Gauss)	H _z (Gauss)	H _y (Gauss)	D' _z ^b (Gauss)	H ₀ (Gauss)	H _{xy} (Gauss)	H _{xy'} (Gauss)	D' _{xy} (Gauss)	\bar{r}_z (Å)
1a	3265.53	3136.76	3393.29	128.4					6.01
1b	3262.82	3166.16	3360.99	97.4					6.59
1c	3263.65	3209.17	3318.95	54.4					8.02
1d	3263.82	3218.41	3312.65	47.0					8.40
2a	3273.33	3134.99	3411.97	138.3					5.82
2b	3271.81	3175.79	3369.96	96.5	3271.81	3224.17	3319.50	95.3	6.61
3b	3273.04	3178.00	3367.84	95.0	3273.04	3225.92	3320.29	94.3	6.64
5a₂	3264.57	3205.66	3324.02	58.9	3263.49	3234.87	3293.04	58.2	7.79
5b₁	3264.22	3164.99	3361.86	98.5					6.56
5b₂	3265.13	3206.93	3322.38	58.0	3265.27	3236.18	3294.38	58.2	7.83
5b₃					3253.00	3263.67	3275.00	22.0	10.8
5c₂	3264.04	3206.68	3321.38	57.2	3266.27	3238.28	3295.16	56.8	7.86
6a₂	3273.21	3212.61	3332.49	60.0	3272.29	3244.39	3303.18	58.8	7.74
6b₂	3272.8	3212.0	3331.5	59.7	3272.8	3243.6	3302.6	59.0	7.75
6c₂	3273.30	3213.56	3331.88	59.2	3273.30	3244.77	3302.74	58.0	7.77
7a₂	3265.40	3206.37	3323.10	58.3	3265.00	3236.16	3294.02	57.9	7.81
7b₁	3265.08	3172.42	3356.10	91.9	3264.45	3218.63	3310.40	91.8	6.71
7b₂	3261.97	3203.37	3319.34	57.9	3265.15	3236.15	3294.45	58.3	7.83
7b₃	3262.48	3245.15	3281.32	17.7					11.5
7c₂	3262.73	3204.80	3319.73	57.5	3262.3	3233.1	3291.1	58.0	7.85
8a₂	3264.20	3204.88	3324.02	59.6					7.76
8b₂	3264.26	3204.64	3322.94	58.7	3265.00	3236.39	3294.56	59.5	7.80
8b₃	3264.1	3244.0	3284.3	20.5					11.0
8c₂	3265.49	3207.09	3322.56	57.8	3265.49	3236.91	3294.33	57.5	7.84

^aDie D'-Werte der intermolekularen Kopplung bei den Ketylen **1a**, **1b**, **1c**, **2a** und **5b₁**, wurden aus den z-Komponenten der Triplett-Spektren ermittelt. Auf die Auswertung der xy-Komponenten bei **1d**, **7b₃**, und **8b₃**, wurde wegen Überlagerung mit dem H₀-Signal, auf die der z-Komponente bei **5b₃**, wegen Überlagerung mit der xy-Komponente der Spezies **5b₂**, verzichtet.

^bDie angegebenen Aufspaltungen sind Beispiele für bestimmte einzelne Versuche, die D'-Werte aus z sind aus den Ergebnissen mehrerer Messungen ermittelt. Daher gehören die tabellierten Werte nicht exakt zueinander.

Tabelle 3. Gemessene und aus D' berechnete Halbfeldresonanzen einiger Metallketyly

Verb.	H ₀ [Gauss]	H _{min} (ber.) [Gauss]	H _{min} (gem.) [Gauss]
5a₂	3263.49	1631.39	1631.61
5b₁		1631.68	
5b₂	3265.28	1632.26	1632.24
5b₃		1632.58	
5c₂	3266.19	1632.80	1632.92

erstens berücksichtigt werden, dass die Linienbreite des H₀-Signals wesentlich kleiner ist als die der Satellitenlinien (daher grössere Signalamplitude bei gleicher Konzentration an radikalischen Zentren), zweitens, dass beim H₀-Feld an allen Dublettmolekülen spektroskopiert wird, während die Triplettabsorptionslinien nur von Molekülen bestimmter Orientierung zum äusseren Feld

herrühren (Spektroskopie an den Abrisskanten) und drittens, dass zumindest bei den Bistetra-cyclon-Ketylen noch Konformationen mit so kleiner dipolarer Kopplung denkbar sind, dass deren Absorption ebenfalls bei der H₀-Resonanz auftritt (beispielsweise *trans/trans*-Orientierung der Sauerstoffatome, vgl. unten).

Zur Deutung der erhaltenen Triplettabsorptionen war zunächst zu prüfen, ob sie aus inter- oder aus intramolekularen Elektronen-Spin/Spin-Kopplungen resultieren: Aus den oben beschriebenen und aus unseren früheren Untersuchungen geht hervor, dass (mono-) Tetracyclon-Ketyly zu intermolekularen Kopplungen der Spins zu S=1 befähigt sind. Die Stärke dieser Kopplungen—gemessen durch den Nullfeldaufspaltungsparameter D'—hängt nach Tabelle 2 sehr stark von der Art des Gegenions ab. Dabei besteht zwischen den aus D' berechenbaren Abständen der ungepaarten Elektronen (vgl. unten) und den Ionenradien

der Alkaliionen* ein recht guter linearer Zusammenhang, wie Abb 3 zeigt. Bei den Bistetracyclonen bilden sich nach kurzer Reduktionszeit offenbar zunächst die Mono-Anionen, so dass *intramolekulare* Triplettzustände nicht auftreten können. Dagegen sind *intermolekulare* Kopplungen wie bei den (mono-) Tetracyclon-Ketylen möglich. Da zudem die Nullfeldaufspaltungsparameter der zuerst bei der Reduktion der Bistetracyclone auftretenden Triplettmoleküle den Verhältnissen der korrespondierenden (mono-) Tetracyclon-Ketylen entsprechen, ordnen wir diese Triplets *intermolekulare* Kopplungen zwischen jeweils zwei Bistetracyclon-Monoanionen zu. Diese Interpretation wird dadurch bestätigt, dass das erste Triplett auch dann auftritt, wenn der unten beschriebenen, weiterreduzierten Lösung noch unreduziertes Bistetracyclon zugesetzt wird (Symproportionierung).

Die in den weiterreduzierten Lösungen nachweisbaren Triplettzustände ordnen wir dagegen *intramolekularen* Spin/Spin-Kopplungen zu. Auch das bereits erwähnte (nur mit Natrium als Gegenion auftretende) zweite Triplett dürfte *intramolekular* sein. Mit dieser Deutung ist auch der experimentelle Befund konsistent, dass die Grösse der Nullfeldaufspaltung bei diesen Triplettmolekülen von der Art des Gegenions nahezu unabhängig ist, vgl. Abb 3.

Ein signifikanter und den Erwartungen entsprechender Unterschied zwischen den *inter-* und den *intramolekularen* Triplettzuständen liegt in der Abhängigkeit der EPR-Signalintensität von der Konzentration: Während die *intramolekularen* Triplets die übliche Abnahme der Signalamplituden mit der Verdünnung zeigen, treten die *inter-*

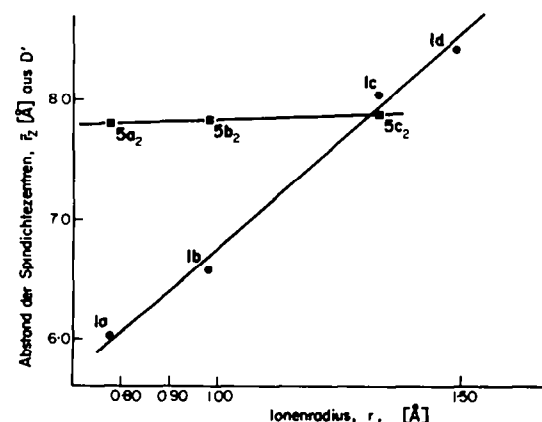


Abb 3. Abhängigkeit des aus D' berechneten.

molekularen Triplettabsorptionen nur in hochkonzentrierten Lösungen auf und verschwinden beim Verdünnen schnell. (Der Effekt ist am besten erkennbar an der Konzentrationsabhängigkeit des Amplitudenverhältnisses zweier korrespondierender Satellitenlinien von *intra-* und *intermolekularem* Triplett, vgl. Abb 2c).

Die aus den EPR-Spektren der Zweispinsysteme bestimmbaren Nullfeldaufspaltungsparameter D' und E' sind in definierter Weise mit der Geometrie der betrachteten Moleküle verknüpft. Ihre Grösse gibt daher Auskunft über die Winkel zwischen einzelnen Ringebenen (innermolekulare Torsionswinkel) und über mögliche Vorzugskonformationen.

E' misst die Inäquivalenz von x - und y -Koordinate. Obwohl bei den hier betrachteten Molekülen aus Symmetriegründen eine Aufspaltung der xy - in eine x - und eine y -Komponente zu erwarten wäre, dürfte E' nach den in Abb 2 wiedergegebenen EPR-Spektren (verglichen mit der Linienbreite) klein sein. Bei den 'intermolekularen' Dimeren-Komplexen der Tetracyclon-Ketylen ist eine Äquivalenz von x - und y -Achse mit der Annahme der in Abb 2a wiedergegebenen Struktur erklärbar, nach der die beiden C-O-Bindungen der Ketylhälften kollinear und die beiden Fünfringebenen senkrecht zueinander orientiert sind. Eine derartige Konformation wäre von D_{2d} -Symmetrie, E' wäre null, vgl.¹²

D' misst im Punkt/Dipolmodell den Abstand der in Schwerpunkten lokalisiert gedachten Spindichten. Für Moleküle in Glasmatrix mit regelloser Orientierung ist der Abstand r_{12} der beiden ungepaarten Spins durch $D' = 3\mu_B r_{12}^{-3}$ gegeben.³ Da bei den Tetracyclon-Ketylen die ungepaarte Spindichte nach eigenen g -Faktoruntersuchungen⁵ zu etwa 80% am Ketyl-Sauerstoff lokalisiert ist und diese Spindichteverteilung sicher auch für die radikalischen Hälften der Bistetracyclon-Ketylen zutrifft, dürfte der messbare Abstand r_{12} der Spins etwa dem Abstand der beiden Sauerstoffatome voneinander entsprechen. Bei den Bistetracyclonen sind nun verschiedene Molekelkonformationen denkbar, da die Sauerstoffatome nicht auf der Linie der C-C-Bindung zwischen verbrückendem Phenylring und Fünfring liegen. Es lassen sich drei ebene Konformationen konstruieren, *cis/cis* mit einem Abstand der Sauerstoffatome von 9.2 Å, *cis/trans* mit 10.4 Å und *trans/trans* mit 12.2 Å (Bindungslängen: Phenyl- und Fünfring-C-C: 1.39 Å; Phenylring-Fünfring-Verknüpfungs-C-C: 1.50 Å; C-O: 1.36 Å). Das von der Art des Gegenions unabhängige Triplett kommt mit 7.8 Å (errechnet aus D') der *cis/cis*-Konformation am nächsten. Eine Bindungswinkeldeformation von je 9°—die Fünfringe nähern sich dabei einander, vgl. Abb 2d—bringt die Abstände von Modell und Messung in Übereinstimmung. Das mit Natrium als Gegenion *zusätzlich* auftretende Triplett entspricht

*Als Ionenradien werden die scheinbaren Ionenradien nach V. M. Goldschmidt verwendet, vgl. H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie Bd. I, 11. Aufl., S. 186 (1960).

bei ebener Anordnung der zentralen Ringe einer *cis/trans*-Konformation, vgl. Abb 2d. Erlaubt man allerdings die Senkrechtorientierung der Fünfringebenen gegen die Brückenphenylringebene, so könnte bei diesem Triplett auch eine der beiden dann möglichen Konformationen, beide Sauerstoffatome oberhalb der Brückenphenylringebene (Abstand 10.4 Å) bzw. je eines ober- und unterhalb dieser Ebene (11.1 Å) vorliegen. Nimmt man schliesslich bei den Bistetracyclon-Ketylen eine ähnliche Verdrillung der Phenyl-Substituenten wie beim Tetracyclon-Ketyl an (60° für die α -, 30° für die β -Phenyle),* vgl. l.c.³, so lassen sich die EPR-Ergebnisse mit folgenden Molekelkonformationen plausibel interpretieren: Unabhängig vom Gegenion liegt das Bistetracyclon-Dianion als Zweispinsystem in einer *cis/cis*-Konformation mit um je 9° aufeinanderzuegebogenen Fünfringen vor; dabei sind die α -Phenyle um etwa 60°, die β -Phenyle um etwa 30° gegen die Fünfringebene verdrillt. Mit Natrium als Gegenion tritt daneben eine weitere Konformation mit *cis/trans*-Orientierung der Sauerstoffatome auf—wenn man auch hier die mehr ebene Konformation favorisiert. Die *cis/trans*-Konformation ist nach unseren Untersuchungen offenbar nur mit dem Gegenion Natrium (Elektronegativität, Ionenradius?) stabil und nachweisbar. Eine ebenfalls denkbare *trans/trans*-Konformation ist wegen des zu grossen Abstandes der Sauerstoffatome und damit der Spindichteschwerpunkte von ca. 12.2 Å

*Dieser Analogieschluss scheint uns erlaubt, weil die gleichartige Substitution im Bistetracyclon-Monoanion und im Tetracyclon-Anion zu gleichgrossen g-Verschiebungen führt.¹³ Das macht aber gleiche Torsionswinkel wahrscheinlich [Δg (1b/2b) = 140×10^{-6} ; Δg (2b/6b) = $0 \pm 10 \times 10^{-6}$; gemessen in MTHF bei RT].

†Mit K. Möbius und H. Witek, 2.Physik. Inst. der FU Berlin.

mit unserem Messverfahren nicht nachweisbar.

Über analoge Untersuchungen an Bistetracyclon-Ketylen mit mobiler Brücke ((CH₂)_n) soll an anderer Stelle berichtet werden.†

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Elektronenspektren wurden in einem Beckmann DK2A- und einem Leitz-Unicam-Spektralphotometer aufgenommen. Die Konzentration der Tetracyclone betrug 10^{-4} bis 10^{-5} m in Chloroform.

Die EPR-Messungen wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12 X, 125 Hz) und einem AEG-Kernresonanzfeldmesser in Verbindung mit einem Hewlett-Packard-Frequenzzähler (5245 L) durchgeführt. Die Temperierung auf 120 K erfolgte durch einen regulierbaren Kaltluftstrom. Die Ermittlung der Resonanzfelder der stark unsymmetrischen Triplett-Satelliten-Linien erfolgte nach dem in l.c.¹¹ angegebenen Verfahren. Der g-Faktor wurde aus dem Nulldurchgang der Envelope, dem Schwerpunkt des EPR-Spektrums, ermittelt.

Radikalerzeugung

Die Ketylen zur EPR-Messung werden in Glasgefässen erzeugt, die ein ausgezogenes EPR-Messrohr und mehrere Seitenarme aufweisen. In einen Seitenarm wird die Substanz gegeben und in einen anderen Teil des Gefässes am Hochvakuum-Pumpstand bei 10^{-4} bis 10^{-5} torr ein Metallspiegel von Na, K oder Rb—mehrfach destilliert—eingedampft. Das Lösungsmittel—über K/Na-Legierung getrocknetes und sorgsam entgastetes MTHF—wird auf das Tetracyclon destilliert, bis eine Konzentration von 10^{-3} bis 10^{-4} mol/l gegeben ist, und das Probengefäss abgeschmolzen. Soll zur Reduktion Li verwendet werden, so wird zunächst aus Hg und Li-Schnitzeln im offenen Probengefäss Li-Amalgam bereitet und dann die Probe am Pumpstand fertiggestellt.

Durch Kontakt der Lösung mit dem Metall wird die Substanz reduziert und die jeweils eingestellte Reduktionsstufe optisch und durch das EPR-Spektrum verfolgt. Durch Destillation des Lösungsmittels innerhalb des Probengefässes lässt sich die Konzentration der Lösungen in weiten Bereichen variieren.

Tabelle 4. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der hergestellten Bistetracyclone

Verbindung	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)		Analyse		
					C	H	Br
1,3-Bis-[1-oxo-2.4.5-triphenylcyclopentadien-(2.4)-yl-(3)]-benzol	308-310	40	C ₅₂ H ₃₄ O ₂ (690.8)	Ber.	90.46	4.96	—
				Gef.	90.06	5.15	—
1,2-Bis-[1-oxo-2.5-bis-(p-bromphenyl)-4-phenylcyclopentadien-(2.4)-yl-(3)]-benzol	206	25	C ₅₂ H ₃₀ Br ₂ O ₂ (1006.5)	Ber.	62.06	3.00	31.76
				Gef.	62.56	3.29	31.10
1,3-Bis-[1-oxo-2.5-bis-(p-tolyl)-4-phenylcyclopentadien-(2.4)-yl-(3)]-benzol	140	30	C ₃₆ H ₄₂ O ₂ (747.0)	Ber.	90.05	5.77	—
				Gef.	90.43	5.98	—
1,3-Bis-[1-oxo-2.5-bis-(p-biphenyl)-4-phenylcyclopentadien-(2.4)-yl-(3)]-benzol	264	45	C ₇₆ H ₅₀ O ₂ (995.2)	Ber.	91.72	5.06	—
				Gef.	91.85	5.24	—

Darstellung der Substanzen

Darstellung und Eigenschaften der Tetracyclone 1–4 vgl. frühere Mitteilungen dieser Reihe.

Darstellung der Bistetracyclone 5–8: Die Synthese von *m*-phenylenverknüpftem Bisdesoxybenzoin und Bisbenzil ist in der Literatur¹⁴ beschrieben. Die Kondensationen von Bisbenzil mit unsubstituiertem und mit *p,p'*-disubstituiertem Dibenzylketon erfolgte analog dem von Dilthey und Quint⁸ angewandten Verfahren.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analysenreines Produkt.

1,3-Bis-(1-*oxo*-2-phenyl-äthyl)-benzol nach 1.c.¹⁴ (Lit.¹⁴: braunes Öl); erhalten wurde ein gelbes Öl, das zu 1,3-Bis-(1,2-dioxo-2-phenyl-äthyl)-benzol weiterverarbeitet wurde.

1,3-Bis-(1,2-dioxo-2-phenyl-äthyl)-benzol nach 1.c.¹⁴ Das erhaltene rotgelbe Öl wurde durch wiederholte Säulenchromatographie an Al₂O₃, sauer (Woelm) mit Chloroform und mit Aceton als Elutionsmittel zur Kristallisation gebracht. Schmp.: 95°C (aus Äther/Petroläther) Lit.¹⁰ Schmp.: 87°C; weitere Säulenchromatographie an SiO₂ (Merck)/Benzol ergab gelbe Nadeln, Schmp.: 98°C.

m-phenylenverknüpfte Bistetracyclone. (Allgemeine Darstellungsvorschrift) 2 mmol Bisbenzil und 4 mmol Dibenzylketon werden in 100 ml siedendem Äthanol gelöst und mit 0.1 g KOH in Methanol versetzt. Die Lösung wird rot und nach 30 min. Sieden scheiden sich am Rande dunkelrote Kristalle ab. Sie werden abgesaugt, sorgsam mit Alkohol gewaschen und aus Benzol/Alkohol umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in Benzol gelöst und zweimal an SiO₂/Benzol einer Säulenchromatographie unterworfen. Die erste rote Zone enthält das gesuchte Bistetracyclon. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der erstmals hergestellten Bistetracyclone s. Tabelle 4.

Danksagung—Die Autoren danken Herrn Dipl.-Phys. H. Witek, 2. Physikalisches Institut der FU Berlin, für viele Hinweise im Zusammenhang mit der Radikalerzeugung.

H.K. dankt dem Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die materielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹XI. Mitteil.: Über substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen und Tetracyclone; X. Mitteil.: D. Janzen und H. Kurreck, *Tetrahedron Letters* **51**, 5231 (1972)
- ²H. Van Willigen, *Thesis*, Amsterdam (1965)
- ³N. Hirota und S. I. Weissmann, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 2538 (1964)
- ⁴H. Kurreck und W. Broser, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1094 (1970)
- ⁵H. Th. Grunder, H. J. Haink, H. Kurreck, W. J. Richter und W. D. Woggon, *Ibid.* **27b**, 532 (1972); W. Broser, H. Kurreck, D. Rennoch und J. Reusch, *Tetrahedron* **29**, 3959 (1973)
- ⁶H. Kurreck und W. Broser, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1199 (1969) und 1.c.⁴
- ⁷vgl. z.B.: G. R. Luckhurst, G. F. Pedulli und M. Tiecco, *J. Chem. Soc. (B)*, 329 (1971); D. Janzen und H. Kurreck, *Tetrahedron Letters* **51**, 5231 (1972); K. Hinrichs, H. Kurreck und W. Niemeier, *Tetrahedron* **30**, 315 (1974)
- ⁸W. Dilthey und F. Quint, *J. prakt. Chem.*, **128**, 139 (1930)
- ⁹M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff und E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **28**, 2725 (1963)
- ¹⁰J. Schmitt, P. Comoy, J. Boitard und M. Suquet, *Bull. Soc. chim. France* **5**, 636 (1956)
- ¹¹E. Wassermann, L. C. Snyder und W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **41**, 1763 (1964)
- ¹²N. Hirota, in *Radical Ions*, Herausgeber E. T. Kaiser und L. Kevan 1968, Interscience Publishers, New York, S. 35; A. M. Trozzolo, R. W. Murray und E. Wassermann, *J. Am. chem. Soc.* **84**, 4990 (1962)
- ¹³H. Kurreck und S. Oestreich, unveröffentlichte Ergebnisse und Diplomarbeit S. Oestreich, FU Berlin (1970)
- ¹⁴B. Krieg und G. Manecke, *Z. Naturforsch.* **22b**, 132 (1967)