

SYNTHESE UND EPR-SPEKTROSKOPIE DICYCLOPENTADIENYLANALOGER DER SCHLENKSCHEN UND TSCHITSCHIBABINSCHEN KOHLENWASSERSTOFFE†

W. BROSER, D. JANZEN, H. KURRECK,* D. BRAASCH‡ und S. OESTREICH
Organisch-Chemisches Institut der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland

und

M. PLATO
Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Boltzmannstr. 20, Deutschland

(Received in Germany 13 October 1975; Received in the UK for publication 29 January 1976)

Zusammenfassung—Die Synthese biradikalischer Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlich verbrückten Tetraarylcyclopentadienyl-Hälften ('Bis-ZIEGLER-Radikalen') wird beschrieben. Aus den EPR-Pulverspektren lassen sich bei den regellos orientierten Zweispinsystemen intramolekulare Elektronen-Spin-Spin-Kopplungen zu Triplettzuständen erkennen. Aus der Grösse der Nullfeldaufspaltung wird zunächst anhand einfacher Molekülmodellbetrachtungen auf die Molekülkonformation geschlossen. Insbesondere werden jedoch mit Hilfe quantenmechanischer Modellrechnungen und durch Vergleich der Rechenergebnisse mit den experimentellen Daten detailliertere Strukturuntersuchungen durchgeführt. Dabei wird der Einfluss der Verdrillung zwischen den einzelnen Ringsystemen und damit auch ggf. der *cis*- oder *trans*-Orientierung der hälftigen Spindichtezentren auf die Grösse der D-Parameter ermittelt. Schliesslich wird das Verhalten der vier höchsten besetzten, nahezu entarteten Molekülorbitale gegenüber strukturellen Veränderungen diskutiert.

Abstract—The synthesis of several hydrocarbon biradicals consisting of two tetraphenylcyclopentadienyl moieties with different bridge fragments is described. The ESR powder spectra show that there is an intramolecular coupling of two unpaired electron spins to a triplet spin state. The magnitude of the zero field splitting (zfs) is used to discriminate between different molecular conformations. More detailed structural informations are obtained from the observed zfs by quantummechanical calculations of the zfs-parameter D as a function of various torsional angles and *cis*- or *trans*-orientations of molecular fragments. The behaviour of the four highest occupied MO's with respect to structural changes in the biradicals is discussed.

EINLEITUNG

An organischen Zweispinsystemen lassen sich—wenn der Triplettzustand nach der Lage des Singlett/Triplett - Gleichgewichts unter den Versuchsbedingungen zum Nachweis hinreichend bevölkert ist—Strukturuntersuchungen mit Hilfe der EPR - Spektroskopie besonders dann erfolgreich durchführen, wenn diese Systeme in ihrer radikalischen Form stabil sind, wenn sie also nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung von Folgeprodukten zeigen, sei es durch Wasserstoffabstraktion, durch Assoziation oder auch durch Reaktion mit Sauerstoff bzw. dem Lösungsmittel. Wir konnten kürzlich¹ nachweisen, dass die vom 2,6 - Di - tert - butyl - phenoxy abgeleiteten Oligogalvinoxyl - Mehrspinsysteme aussergewöhnlich stabil sind und sich sogar in recht reiner Form in Substanz isolieren lassen. Aber auch die reaktionsfreudigen Biradikale vom Typ des SCHLENKSCHEN und des TSCHITSCHIBABINSCHEN Kohlenwasserstoffs (KW) lassen sich durch *p*-ständige Phenylierung der Phenylringflügel erheblich stabilisieren.²

Ein vergleichsweise stabiles, heteroatomfreies Kohlenwasserstoff - Radikal ist das ZIEGLERSche Pentaphenylcyclopentadienyl - Radikal, das leicht aus dem entsprechenden Cyclopentadienylbromid zugänglich ist.³ Der KW hat besonderes Interesse gefunden, weil hier die obersten besetzten π -Niveaus nach der einfachen

HÜCKEL-Theorie aus Symmetriegründen entartet sind und sich daher der Einfluss unsymmetrischer Substitution auf die Bahnentartung untersuchen lässt.⁴ Es erschien nun erfolgversprechend, das 'ZIEGLERSche Radikal' zum Aufbau von Zweispinsystemen zu verwenden, da sich an dieser dicyclopentadienylanalogen Verbindung vom Typ des SCHLENKSCHEN bzw. des TSCHITSCHIBABINSCHEN KW der Einfluss der Struktur des Brückengliedes auf die dipolare Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen besonders gut studieren lassen sollte. Die Struktur sollte sich durch einen gezielten Syntheseweg beliebig einstellen lassen, so z.B. die Länge der Brücke, die Konjugation und auch die Unterbrechung der Konjugation zwischen den hälftigen π -Systemen durch Einführung isolierender (CH₂)_n-Gruppen, durch *m*-Verknüpfung oder durch sterisch erzwungene Torsion. Schliesslich war zu prüfen, welchen Einfluss die zu erwartende 'nahezu-Entartung' der vier obersten besetzten π -MO's auf das elektronische Verhalten der Biradikale hat. In der vorliegenden Arbeit soll über die Synthese derartiger Zweispinsysteme, über die EPR-Messungen sowie über die quantenmechanische Interpretation der Ergebnisse berichtet werden.

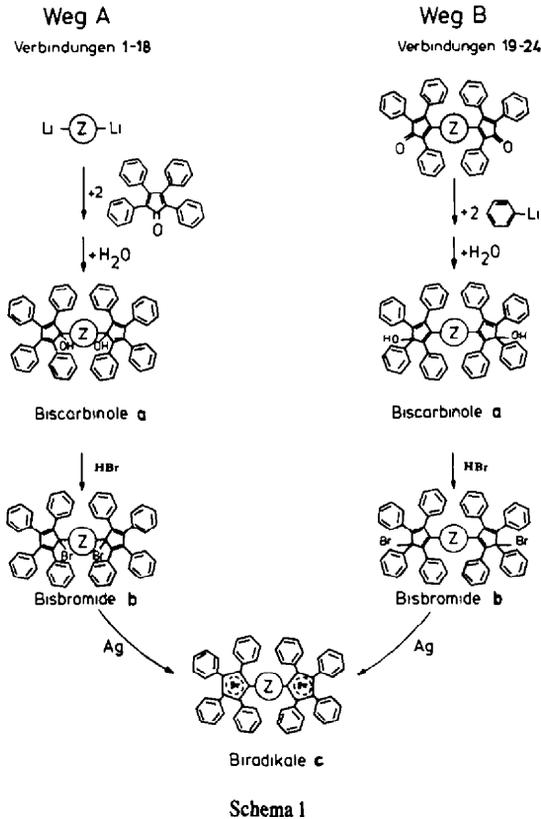
SYNTHESEN

Das ZIEGLERSche Radikal wird üblicherweise durch Umsetzung von Pentaphenylcyclopentadienylbromid mit Molekularsilber gewonnen, da sich das Brom bereits unter milden Bedingungen homolytisch abspalten lässt. Die Herstellung der entsprechenden Biradikale erfordert daher zunächst die Synthese geeigneter Biscarbinole und

†vgl. Kurzveröffentlichung D. Janzen, H. Kurreck, *Tetrahedron Letters* 5231 (1972).

‡Die Arbeit enthält Teile der beabsichtigten Dissertationsarbeit von D. Braasch, FU Berlin.

Bisbromide. Dafür boten sich prinzipiell zwei Wege an, die im nachstehenden Syntheschema skizziert seien:



Im Sinne dieses Schemas bilden sich Biscarbinole einmal durch Umsetzung doppelt metallierter Brückenglieder mit Tetracyclonen (Tetracyclone) (Weg A)—wobei auch substituierte Tetracyclone eingesetzt werden können, wie die Synthese von **6a** zeigt—, während der zweite Weg B von Bisbenzylen ausgeht, die in bekannter Weise mit Dibenzylketon zu Bistracyclonen reagieren,³ aus denen die Biscarbinole durch Umsetzung mit Phenyllithium bzw. Phenylmagnesiumbromid gebildet werden. Zu den Bisbromiden gelangt man durch Reaktion der Biscarbinole mit Bromwasserstoff in Benzol. Wir haben die im R-Schlüssel (Tabelle 1) aufgeführten Verbindungen 1 bis 18 nach dem Reaktionsweg A, die Verbindungen 19 bis 24 über die jeweiligen Bistracyclone (Weg B) hergestellt und die Konstitution der neuen Biscarbinole **a** und Bisbromide **b** analytisch und spektroskopisch gesichert. Während die Biscarbinole (Ausnahmen **3a** und **17a**) bei der Massenspektroskopie einen deutlichen Molpeak ergeben, werden bei den Bisbromiden als Peaks grösster Massenzahl die der (M-2Br) - Fragmente beobachtet. Zur Konstitutionssicherung trägt auch der Befund bei, dass die paramagnetischen Abkömmlinge **c** der auf beiden Wegen dargestellten Verbindungen, das sind 1/19, 5/20, 7/21, 15/22 und 16/23, in allen spektroskopischen Eigenschaften übereinstimmen, vgl. unten. Aus Br-stellungsisomeren Bisbromiden entstehen also identische Biradikale, die daher im folgenden Text dieselbe Chiffre erhalten. Bei den Verbindungstypen 3, 4, 17 und 18 ist uns bislang nur die Synthese der Biscarbinole, nicht aber deren

Weiterumsetzung zu den Bisbromiden und damit zu den korrespondierenden Biradikalen gelungen.

MESSERGEBNISSE

EPR-Messungen. Für die EPR-Messungen ist die direkte Radikalerzeugung im EPR-Messröhrchen besonders geeignet. Dazu wird die ca. 10^{-3} molare toluolische Lösung des entsprechenden Bisbromids kurzzeitig unter Stickstoff mit Molekularsilber geschüttelt und dann schnell auf die Messtemperatur von ca. 160 K abgekühlt, wobei eine hochviskose, glasartige Matrix entsteht. Mit Ausnahme der Verbindungen **1c** und **24c** erhält man unter diesen Bedingungen für alle Radikale **c** das für Zweispinsysteme mit kleiner dipolarer Kopplung typische EPR-Spektrum: Neben den sogen. *z*- und *xy*-Hochfeldsatellitenlinien⁴ erhält man in vielen Fällen auch den nur bei der Spektroskopie an Mehrspinsystemen möglichen, wesentlich (ca. 10^3) intensitätsschwächeren Halbfeldübergang bei "*g*" = 4 (vgl. Tabelle 1). Als Beispiel ist in Abb. 1 das EPR-Glasspektrum von Biradikal **5c** wiedergegeben. Das Bisbromid **1b** (bzw. **19b**) liess sich zwar zu einer radikalischen Spezies umsetzen, eine Nullfeldaufspaltung war jedoch unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht nachweisbar. Die Lösung des aus **16b** (bzw. **23b**) hergestellten Biradikals zeigt zwei überlagerte EPR-Triplettspektren unterschiedlicher Intensität mit unterschiedlich grosser Nullfeldaufspaltung.

Der Abstand der korrespondierenden EPR-Satellitenlinien eines Triplettspektrums hängt von der Stärke der dipolaren Kopplung ab und wird üblicherweise in Form des Nullfeldaufspaltungsparameters *D* angegeben (siehe Tabelle 1). Bei allen hier untersuchten Systemen ist der zweite Nullfeldaufspaltungsparameter *E* Null oder klein gegen die Linienbreite der *xy*-Komponenten ($\Delta H \sim 14$ MHz) so dass sich diese Systeme im Rahmen

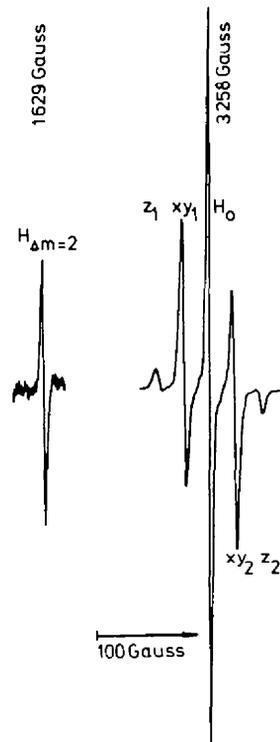


Abb. 1. EPR-Glasspektrum des Biradikals **5c** in Toluol bei 160 K.

⁴Die Bezeichnung aller hier verwendeten Parameter ist konventionell.

Tabelle 1. Substanzschlüssel, Nullfeldaufspaltungsparameter $D(\pm 3 \text{ MHz})$, aus D_z sowie aus Molekülmodellen berechneter Abstand der Fünfringzentren, gemessene und berechnete Halbfeldresonanzen $H_{\Delta m=2}$

Brücke $\text{---}\text{C}^{\bullet}\text{---}$	Carbinol	Bromid	Radikal	D_z (MHz)	D_{xy} (MHz)	r_{D_z} (Å)	$r_{\text{Mod.}}$ (Å)	gem. $H_{\Delta m=2}$ (Gauss)	ber. $H_{\Delta m=2}$ (Gauss)
	1a 19a	1b 19b	1c	-	-	-	8,3	-	-
	2a	2b	2c	109,7	108	8,9	8,3	1628	1629
	3a	-	-	-	-	-	-	-	-
	4a	-	-	-	-	-	-	-	-
	5a 20a	5b 20b	5c	147,2	144	8,1	7,1	1628	1629
	6a	6b	6c	145,7	138	8,3	7,1	1629	1629
	7a 21a	7b 21b	7c	92,3	87	9,5	12,5	1630	1630
	8a	8b	8c	39,3	42	12,6	12,5	-	-
	9a	9b	9c	51,0	57	11,6	12,5	-	-
	10a	10b	10c	41,4	41	12,6	12,5	-	-
	11a	11b	11c	58,9	53	11,05	11,05	-	-
	12a	12b	12c	62,0	60	10,8	11,0(tr) 3,4(cis)	1630	1630
	13a	13b	13c	31,5	36	13,5	16,7	-	-
	14a	14b	14c	100,7	95	9,25	8,3	-	-
	15a 22a	15b 22b	15c	50,1	60	11,6	11,5	-	-
	16a 23a	16b 23b	16c	116,0 32,4	123 36	8,8 13,4	9,2 (g) 14,8 (tr)	1629	1630 1630
	17a	-	-	-	-	-	-	-	-
	18a	-	-	-	-	-	-	-	-
	24a	24b	24c	-	-	-	15-22,5	-	-

*Beim Biradikal 6c ist die Brücke mit Tetrakis(*p*-tolyl)-cyclopentadienylresten verbunden.

eines Punkt/Dipol-Modells abschätzen lassen sollten. Lediglich für das Biradikal 14c liess sich bei Temperaturen unter 140 K eine Inäquivalenz von x - und y -Koordinate durch eine ausgeprägte Schulter an der xy -Komponente erkennen.

Elektronenspektren. Die aus den Bisbromiden mit Molekularsilber in Toluol erhaltenen Lösungen sind stark farbig und zeigen im sichtbaren Bereich eine ausgeprägte Absorptionsbande (vgl. Tabelle 2). Die Absorptionsmaxima aller Biradikale mit nichtkonjugierten, häftigen π -Systemen liegen dicht bei dem des ZIEGLERschen Dublettradikals (585 nm in Toluol). Die Konjugation kann unterbrochen sein durch *M*-Verknüpfung (Verbindung 5c,

6c, 11c, 12c), durch in die Brücke eingebaute $(\text{CH}_2)_n$ -Gruppen (15c, 16c, 24c) oder auch durch sterisch erzwungene Torsion konjugationsfähiger Systeme (Einbau von *o*-Substituenten), vgl. die Zweispinsysteme 2c mit 1c sowie 8c, 9c und 10c mit 7c; zunehmende Verdrillung am mittleren Phenylring im Terphenylsystem führt auch beim Übergang von 13c zu 14c zu einer Annäherung an den λ_{max} -Wert des ZIEGLERschen Radikals. Ist das gesamte π -System konjugiert, so stellt man eine signifikante Verschiebung der Absorption bis zu 100 nm nach längeren Wellen fest. Die farbigen Lösungen verblassen an der Luft sofort; lediglich 1c bleibt bis zu 8 h intensiv blau, was sich möglicherweise aus der Lage des

Tabelle 2. Längstwellige Absorptionsmaxima der Radikal - Elektronenspektren. (± 2 nm) (Toluol, Zimmertemperatur)

Radikal	λ_{\max} (nm)	Radikal	λ_{\max} (nm)	Radikal	λ_{\max} (nm)
1c	584	8c	575	13c	614
2c	567	9c	596	14c	590
5c	577	10c	596	15c	590
6c	578	11c	589	16c	590
7c	670	12c	588	24c	594

Singlett/Triplett - Gleichgewichts erklären lässt (s. Diskussion).

DISKUSSION UND QUANTENMECHANISCHE MODELLRECHNUNGEN

Im Rahmen des Punkt/Dipol-Modells gilt zwischen dem Nullfeldaufspaltungsparameter D (Gauss) und dem Abstand r_{12} der beiden ungepaarten Elektronen die Beziehung $D = 3\mu_B r_{12}^{-3}$. Betrachtet man die Fünfringzentren als Schwerpunkte der häftigen Spindichten, so sollte ein linearer Zusammenhang zwischen dem aus D berechneten Abstand $r_{(D)}$ und dem aus Molekülmodellen ermittelten Abstand $r_{(Mod.)}$ der Fünfringmittelpunkte bestehen.

Aus Abb. 2 geht hervor, dass dieser Zusammenhang für

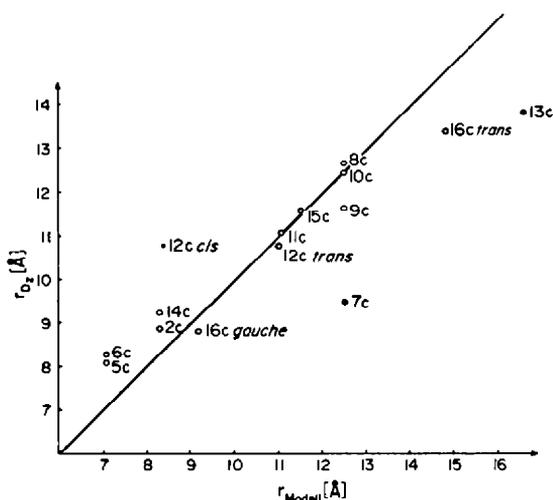
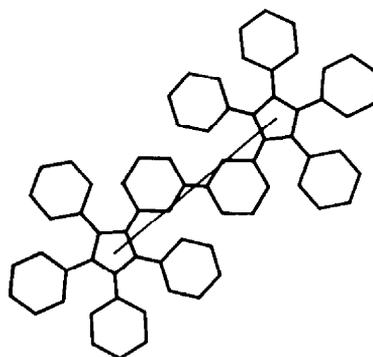
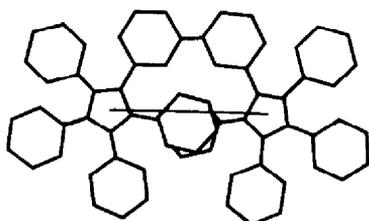


Abb. 2. Darstellung des aus D_z berechneten Abstands der Fünfringzentren r_{Dz} gegen den aus Molekülmodellen ermittelten Wert r_{Modell} . (Die ausgefüllten Punkte (●) bezeichnen Werte für Verbindungen bzw. deren Konformationen, bei denen die Linearität nicht erfüllt sein sollte, siehe Text.)



Formelbild 1.

alle Moleküle mit unterbrochener Konjugation recht gut erfüllt ist. Dagegen weichen die voll konjugierten Biradikale 7c und 13c von der Linearität in der Weise ab, dass der über D gemessene Abstand deutlich kleiner ist als der aus dem Modell erhaltene. Interessanterweise wird die einfache Verknüpfung von Nullfeldaufspaltung und Abstand der Fünfringmittelpunkte bei diesen Verbindungen wieder erfüllt, wenn man die Konjugation in der Brücke durch den Einbau sterisch hindernder Substituenten herabsetzt. Dies zeigt der Übergang von 7c zu 8c, 9c und 10c. Es ergibt sich also, dass eine Konjugation zwischen den häftigen π -Systemen die Nullfeldaufspaltung vergrößert.

Die Abstandbeziehung erlaubt weiterhin den Schluss, dass das Biradikal 12c in der transoiden Konformation vorliegt, denn nur dann ist die geforderte Linearität (vgl. oben) erfüllt; für eine eher cisoiden Konformation wäre ein wesentlich grösserer D -Wert zu erwarten (vgl. Formelbild 1.)

Schliesslich verdeutlicht Abb. 2, dass die für Verbindung 16c nachgewiesenen zwei verschiedenen Triplettspesies einer mehr cisoiden und einer mehr transoiden Konformation zugeordnet werden können, wobei für die *cis*-Anordnungen im Modell eine *gauche*-Konformation des Substituenten an der Äthylenbrücke angenommen werden muss.

Bei dieser Interpretation der Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass die gemessenen Triplettabsorptionen aus intramolekularen Wechselwirkungen resultieren. Intermolekulare Kopplungen der Elektronenspins schliessen wir aus, erstens, weil das diesen Systemen zugrunde liegende ZIEGLERSche Dublettradikal selbst in hohen Konzentrationen weder zur Ausbildung von diamagnetischen noch von paramagnetischen Dimeren neigt und zweitens, weil in einem solchen Fall die hier nachgewiesene Abhängigkeit der Grösse des D -Wertes von der Brückengeometrie nicht zu verstehen wäre. Bei einer intermolekularen Spin/Spin-Kopplung ist die Grösse der Nullfeldaufspaltung vielmehr nahezu unabhängig von der Art der Brücke und von weiteren Resten, wie wir kürzlich am substituierten Triphenylmethyl-System zeigen konnten.⁶

Gewissermassen eine Mittelstellung zwischen inter- und intramolekularer Kopplung könnte eine Verbindung einnehmen, bei der die häftigen π -Systeme über eine $(CH_2)_n$ -Kette mit einer solchen Länge der Kette verknüpft sind, dass durch die Faltung der Kette ein sandwichartiger π -Komplex ausgebildet werden kann. Am Beispiel von Verbindung 24c mit einer $(CH_2)_8$ -Kette liess sich jedoch keine Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen feststellen, vielmehr konnte im Glaszustand

des Lösungsmittels nur ein unstrukturiertes EPR-Signal am Dublettresonanzfeld nachgewiesen werden.

In einer früheren Arbeit² haben wir, füssend auf erstmals von G. R. Luckhurst *et al.*⁷ durchgeführten Modellrechnungen, nachgewiesen, dass aus den gemessenen Nullfeldaufspaltungsparametern von Biradikalen mit Hilfe von D-Tensorberechnungen eingehendere Aussagen über die Molekülstruktur möglich sind; Einzelheiten der Rechnung sind in der zitierten Arbeit² ausführlich dargelegt. Danach gehen in die Tensorberechnungen die Hückel-Koeffizienten der beiden einfach besetzten Orbitale ein.

Die Abhängigkeit der relativen Energielagen der vier höchsten besetzten π -MO's (aus der HMO-Rechnung) vom Diederwinkel θ zwischen den Fünfringen und dem verbindenden Phenylring ist in Abb. 3 bei konstanten Winkeln α und β zu den äusseren Phenylringen am Beispiel des Biradikals **2c** dargestellt. Man erkennt, dass die exakt entarteten Orbitale nicht bei allen θ -Werten auch die höchsten besetzten Orbitale sind.

Da der strukturelle Unterschied zwischen **2c** und **1c**, die Methylsubstitution am verbindenden Phenylring, für die HMO-Rechnungen ohne Belang ist, lässt sich aus Abb. 3 auch verstehen, warum bei der dem THIELEschen Kohlenwasserstoff analogen Dicyclopentadienyl-Verbindung **1c** im Gegensatz zu **2c** kein Triplettzustand mit der EPR nachgewiesen werden kann: Der Abstand zwischen den beiden höchsten bindenden Orbitalen—und damit der Singlett/Triplett-Abstand—beträgt für die Konformation mit der kleinstmöglichen Verdrillung ($\theta = 20^\circ$, $\alpha = \beta = 50^\circ$) $0.16 \beta = 2.9$ kcal/mol. Danach dürfte der Triplettzustand von **1c** unter den EPR-Messbedingungen für einen Nachweis nicht hinreichend bevölkert sein. Für **2c** ist ein θ -Wert von 20° wegen der o -ständigen Methylgruppen nicht möglich, vielmehr ist mit $\theta = 55^\circ$ (vgl. Tabelle 3) die Konzentration an Triplettmolekülen bei einem Termabstand von $0.04 \beta = 0.72$ kcal/mol zum EPR-Nachweis ausreichend.

Bei den von uns früher untersuchten Zweispinsystemen² waren die beiden höchsten, einfach besetzten MO's entartet und ihre Energieeigenwerte unterschieden sich deutlich von den benachbarten Orbitalen ($\Delta E \geq 0.7 \beta$). Bei den Dicyclopentadienyl-Biradikalen sind die

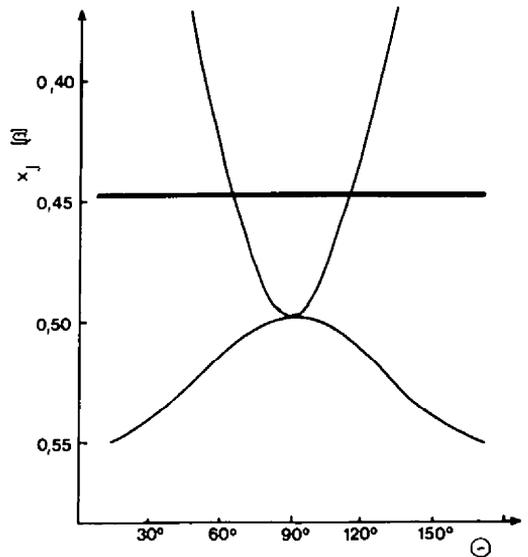


Abb. 3. Abhängigkeit der Energieeigenwertkoeffizienten $x_i = (\epsilon - \alpha)/\beta$ der vier obersten bindenden Orbitale des Biradikals **2c** vom Diederwinkel (die übrigen Winkel haben die konstanten Werte $\alpha = 50^\circ$, $\beta_1 = 49^\circ$, $\beta_2 = 51^\circ$).

Verhältnisse insofern komplizierter, als sich hier innerhalb der vier obersten bindenden Orbitale, die mit sechs Elektronen zu besetzen sind, die MO-Energien der einfach zu besetzenden Orbitale nur geringfügig von denen der anderen unterscheiden ($\Delta E \leq 0.05 \beta$, Verdrillungswinkel etwa 55°).

Die energetische Reihenfolge der berechneten MO's ist in diesem Fall wegen der Vernachlässigung der Elektron/Elektron-COULOMB-Wechselwirkung im HMO-Verfahren nicht hinreichend gesichert, um nach dem Aufbau-Prinzip und der HUNDSchen Regel die energetisch tiefstliegende Elektronenkonfiguration zu bestimmen. Die Unzulässigkeit der einfachen HMO-Betrachtung zeigt sich bereits darin, dass im HMO-Rahmen für die Mehrzahl der hier untersuchten Verbindungen ein Singlett-Grundzustand vorausgesagt wird. Ein Triplett-Grundzustand oder ein thermisch zum

Tabelle 3. Konformationen und Elektronenkonfigurationen (HMO) einiger Biradikale sowie berechnete und experimentelle D-Parameter

Biradikal	Torsionswinkel ($^\circ$)					Besetzung (HMO)	D (MHz)	
	α	β_1	β_2	θ	ψ		Berechnet	Experiment.
2c	50	49	51	55	--	30 31 32 33 + + + +	109,9	
	25	24	26	72	--			109,7
5c	50	49	51	60	--	30 31 32 33 + + + +	159,6	147,2
	25	24	26	45	--			146,7
7c	50	49	51	20	44	33 34 35 36 -+ -+ -+ -+	92,5	92,3
10c	50	49	51	20	73	33 34 35 36 + + + +	41,2	41,4
11c	50	49	51	20	44	33 34 35 36 -+ -+ -+ -+	59,9	59,9
12c	50	49	51	20	-45 ⁺⁺	33 34 35 36 + + -+ -+	60,9	62,0
15c ⁺	50	49	51	50	20	33 34 35 36 -+ -+ -+ -+	50,9	50,1

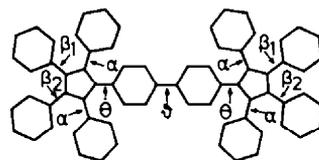
⁺Für die zentrale CH_2 -Gruppe wurde eine Aufweitung des Tetraederwinkels von 109° auf 120° angenommen.

⁺⁺ $\psi = 0^\circ$ bei koplaraner Anordnung der Diphenylgruppe und transständigen Fünfringen.

Nachweis hinreichend angeregter Triplettzustand, wie ihn das Experiment fordert, ist aber nach der HUNDschen Regel nur dann zu realisieren, wenn die höchsten zu besetzenden MO's exakt oder fast (mit $\Delta E \ll kT$) entartet sind. Da die vier höchsten bindenden MO's in den Dicyclopentadienylen stets zwei exakt entartete Orbitale enthalten, ist es somit naheliegend, diese mit den beiden ungepaarten Elektronen jeweils halb zu besetzen, auch dann, wenn dabei das Aufbauprinzip scheinbar verletzt wird. Dieses Verfahren wurde bei allen D - Wert - Berechnungen konsequent angewendet. Für ein solches Vorgehen spricht auch der Befund, dass bei einer schematischen Anwendung des Aufbauprinzips auf die HÜCKEL - MO's—die immer zu angeregten Triplett - Zuständen führt, wenn das höchste zu besetzende MO nicht entartet ist—unsinnig grosse D-Werte erhalten werden, die bis zum Faktor 10 von den experimentellen Werten abweichen. Der Grund hierfür liegt in den sehr unterschiedlichen Elektronendichteverteilungen der entarteten bzw. nicht entarteten MO's der vier höchsten bindenden Zustände. Abb. 4 gibt die HMO-Spindichteverteilung in den vier höchsten bindenden Orbitalen 30 bis 33 des Biradikals **2c** für $\alpha = \beta = 50^\circ$ und $\theta = 45^\circ$ wieder. (Die Numerierung der MO's erfolgte—wie auch in Tabelle 3—nach zunehmender HMO-Energie.)

Die exakt (oder durch Einbringung einer kleinen Symmetriestörung fast, s. unten) entarteten MO's haben verschwindend kleine Elektronendichten in allen Brücken - C - Atomen, während die nicht entarteten MO's dort beträchtliche Elektronendichten aufweisen. Bei einfacher Besetzung der letzteren läge somit ein deutlich kleinerer mittlerer Abstand der beiden ungepaarten Elektronen vor, aus dem der drastische Anstieg des D - Wertes resultierte ($D \sim r^{-3}$). Aus dem gleichen Grunde ist es plausibel, dass die entarteten MO's energetisch höher liegen können als die nicht entarteten: Die Elektronendichte der entarteten MO's ist maximal auf den beiden Fünfringen, also in dem Bereich, in dem auch die gesamte π -Elektronendichte am grössten ist. Daher erfahren die Elektronen in den entarteten MO's eine stärkere COULOMBSche Abstossung als die Elektronen der nicht entarteten MO's, die gleichmässiger über das gesamte Molekül verteilt sind.

Den HMO- und D-Tensorberechnungen wurde die Geometrie regelmässiger, ebener Fünf- und Sechsringe mit Bindungslängen von 1.395 Å zugrunde gelegt, variiert wurden nur die Diederwinkel zwischen Fünf- und Sechsebenen; zur Bezeichnung der Winkel s. Formelbild 2.



Formelbild 2.

Zur Vermeidung etwaiger entartungsbedingter Schwierigkeiten wurden die Werte von β_1 etwas verschieden von denen für β_2 gewählt. Durch systematisches Probieren wurden die Konformationen ermittelt, für die berechnete und gemessene Nullfeldaufspaltung am besten übereinstimmen. Ausgegangen wurde von Verdrehungswinkeln zwischen Phenylring und Fünfring von $25/30^\circ$ und von 50° . Erstere hatten sich bei den in der Struktur ähnlichen Bistetraacyclon - Metallketylen bewährt,⁸ während letztere Torsionswinkeln entsprechen, die für das ZIEGLERsche Dublettradikal aus der Literatur bekannt sind⁴ ($\alpha = \beta = 50^\circ$). In Tabelle 3 sind die ermittelten Konformationen zusammengestellt. Es sei jedoch betont, dass die angegebenen Torsionswinkel infolge der vielen Vereinfachungen, die den Modellrechnungen zugrunde liegen, keine grosse Genauigkeit im Zahlenwert beanspruchen, sie sollen vielmehr nur den Trend ihrer Abhängigkeit von den strukturellen Verhältnissen widerspiegeln.

Wie Tabelle 3 zeigt, wird bei den Biradikalen **2c** und **5c** bei zwei gerechneten Winkelkombinationen, sowohl mit 25° —als auch mit 50° —Verdrehung der äusseren Phenylringe gegen die Fünfringebene, ein brauchbarer D-Wert erhalten. Es ist jedoch plausibel anzunehmen, dass die Fünfring/Phenylring - Diederwinkel α und β unabhängig von der Art der Brücke und darüber hinaus demjenigen im ZIEGLER-Radikal ähnlich sein werden. Daher geben wir bei allen Biradikalen dieser Reihe solchen Konformationen den Vorzug, bei denen $\alpha = \beta = 50^\circ$ ist, so dass die berechneten D-Werte den experimentellen nur durch Variation der Winkel an der Brücke (das sind θ und ggf. ϑ) angepasst werden können. Für **5c** wird der gemessene D-Wert mit der Rechnung dann allerdings nicht exakt erreicht; die geringe Differenz zwischen Messwert und Rechenergebnis liesse sich mit der Annahme einer sterisch bedingten Aufspreizung desjenigen Winkels verstehen, den die Bindungen zwischen den Verknüpfungs - C - Atomen und der Brücke einschliessen. Eine Bindungswinkel - Deformation wird von dem verwendeten HMO -

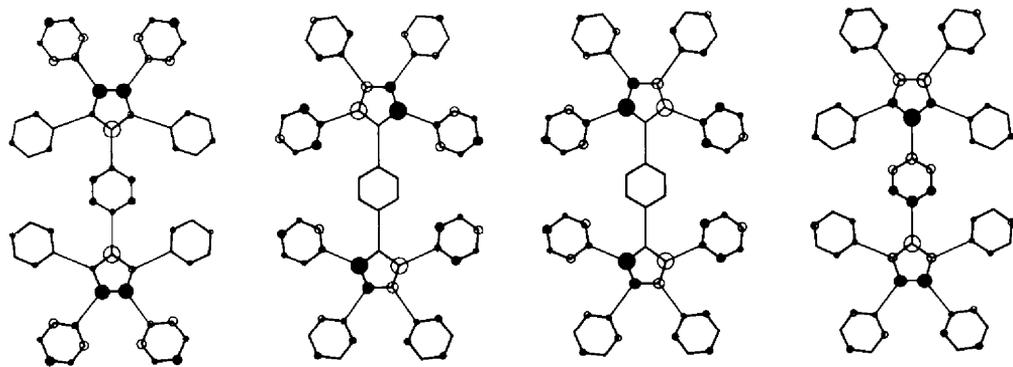


Abb. 4. HMO-Spindichteverteilung der vier obersten bindenden Orbitale des Biradikals **2b** bei $\alpha = 50^\circ$, $\beta_1 = 49^\circ$, $\beta_2 = 51^\circ$ und $\theta = 45^\circ$ (Kreisflächen proportional den HMO-Spindichten der einzelnen Zentren; ● positives, ○ negatives Vorzeichen der Hückel-Koeffizienten).

Rechenmodell, das ausschliesslich von 120° -Bindungswinkeln ausgeht und nur die Torsionswinkel variiert, nicht erfasst. τ —Bei den Biradikalen **5c** und **15c** ist bei den vorgegebenen Konformationen das Aufbauprinzip nach der HMO - Rechnung auch ohne Einführung einer Elektron/Elektron - COULOMB - Wechselwirkung erfüllt.

Aus dem Vergleich von **7c** mit **10c** ist zu ersehen, dass die Rechnung der Erwartung entsprechend eine Vergrößerung des ϑ -Wertes (von 44° auf 73°) anzeigt, wenn zur Verknüpfungsstelle σ -ständige Methylgruppen eingeführt werden. Übereinstimmend mit dem einfachen Abstandsmodell (vgl. oben) ergibt die Rechnung nur für die transoide Konformation von **12c** einen mit dem experimentellen (60 MHz) übereinstimmenden D-Wert von 60.9 MHz, während für die cisoidale Konformation der zu grosse D-Parameter von 309 MHz berechnet wird.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass Triplettzustände auch für unsymmetrisch substituierte Pentaaryl - cyclopentadienyl - Kationen mit starker dipolarer Kopplung (D ~ 3000 MHz) EPR - spektroskopisch nachgewiesen werden konnten⁹ und dass daher Untersuchungen im Gange sind, aus den hier vorgestellten (Dihalogen-) Verbindungen Dikationen zu erzeugen. Dabei soll geprüft werden, ob diese Systeme zur Ausbildung von höherer als der Triplettmultiplizität befähigt sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Elektronenspektren wurden bei Raumtemp. mit einem LEITZ UNICAM SP 800-Spektralphotometer aufgenommen. Die Radikallösungen wurden unter Stickstoff in Toluol mit Molekularsilber direkt in der Küvette erzeugt. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein VARIAN CH5-D. Die EPR-Spektren wurden mit einem AEG - Elektronenresonanzspektrometer (12X, 125 kHz) aufgenommen. Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Analysendaten der Biscarbinole und Bisbromide enthält Tabelle 4. Die dünn-schichtchromatographische Prüfung der Substanzen erfolgte an Kieselgelplatten (MERCK) mit Benzol als Laufmittel.

Die Dibromarylverbindungen als Ausgangsstoffe für die doppelt metallierten Brückenglieder der Biscarbinolsynthese über Weg A sind zum Teil im Handel erhältlich; 4,4' - Dibrom - 3,3' - dimethyldiphenyl für **8a** wurde nach¹⁰ hergestellt, 4,4' - Dibrom - 2,2' - dimethyldiphenyl für **9a** nach,¹¹ 4,4' - Dibrom - 2,6,2',6' - tetramethyldiphenyl für **10a** nach,¹² 3,4' - Dibromdiphenyl für **11a** nach,¹³ 3,3' - Dibromdiphenyl für **12a** nach,¹⁴ 4,4' - Dibrom - *p* - terphenyl für **13a** nach,¹⁵ 4,4' - Dibrom - *o* - terphenyl für **14a** nach¹⁶ und 4,4' - Dibromdiphenylmethan für **15a** nach.¹⁷

Biscarbinole **1a** bis **4a**, **8a** bis **16a** (Weg A)

Zu einer Mischung aus 100 ml abs. Äther und 200 mMol *n* - Butyllithium in Hexan werden unter Stickstoff 86.5 mMol der Dibromarylverbindung, in Substanz oder in Benzol gelöst, in kleinen Portionen hinzugegeben. Dabei scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab; zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h zum Sieden erhitzt. Bei Raumtemp. wird dann das Tetracyclon hinzugegeben zunächst als Feststoff, später in Benzol gelöst, wobei die Reaktion durch die Entfärbung des Tetracyclons verfolgt wird. Sobald das Reaktionsgemisch die rote Farbe des Tetracyclons behält, wird vorsichtig mit Wasser hydrolysiert, angesäuert, die organische Phase mit eventuell ungelösten organischen Resten gesammelt und eingedampft. Der Rückstand wird mehrfach mit Benzol und Äthanol ausgekocht, dann abgesaugt und getrocknet. Die Substanzen fallen dabei schon in analytisch reiner Form an. Ausbeute: **1a**, **2a**, **3a**, **4a**: 10–30%, **10a** und **12a**: ca. 25%, sonst 60–75%; R_F -Werte 0.1–0.2.

[†]Eine solche sterisch bedingte Aufweitung der Bindungswinkel am Sechsring haben wir kürzlich auch bei Bis - Galvinoxylen mit 1,3 - Phenyl - sowie 2,4 - und 3,5 - Pyridinyl - Verknüpfung beobachtet, wobei interessanterweise das 2,6 - Pyridinyl - verknüpfte Biradikal diesen Effekt nicht zeigt.

Biscarbinole **5a** und **6a** (modifizierter Weg A)

Zu der GRIGNARD - Lösung aus 5.8 g Magnesium (240 mMol) und 28.5 g *m*-Dibrombenzol (120 mMol) in 300 ml abs. Tetrahydrofuran¹⁸ werden unter Stickstoff 80.4 g fein gepulvertes Tetraphenyl - cyclopentadienon (208 mMol) in kleinen Portionen hinzugegeben (für **6a** die äquimolare Menge Tetrakis - (*p* - tolyl -) cyclopentadienon). Die von überschüssigem Tetracyclon rotgefärbte Lösung wird noch 1 h gerührt, dann auf Eis gegossen und angesäuert. Die organischen Bestandteile werden mehrmals mit Benzol und schliesslich mit Äthanol ausgekocht. Ausbeute: 22% gelbliches Pulver; R_F -Wert 0.1.

Biscarbinole **17a** und **18a** (modifizierter Weg A)

Zu der GRIGNARD - Lösung aus 50 mMol Dibromalkan und 124 mMol Magnesium in 150 ml abs. Tetrahydrofuran werden 38.6 g feingepulvertes Tetracyclon (100 mMol) gegeben. Nach einstädtigem Rühren wird auf Eis gegossen, angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolphase wird abgetrennt und getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols wird das Produkt mehrfach mit Äthanol ausgekocht. Ausbeute: 20–30% **17a**, Pulver; R_F 0.4; **18a**, körnige farblose Kristalle aus Äthanol; R_F 0.1.

Die Herstellung der Bistetracyclone für die Biscarbinole **19a**, **21a**, **22a** und **23a** wurde von Ogljaruso und Becker¹⁹ beschrieben. Über die Darstellung des *m*-phenylenverknüpften Bistetracyclons für **20a** haben wir an anderer Stelle berichtet.² Im folgenden wird daher nur die Synthese der Vorstufen zu **24a**, des entsprechenden Diphenylalkans, Bisdesoxybenzoin, Bisbenzils und Bistetracyclons, wiedergegeben.

1,8-Diphenyloctan wird in einer modifizierten WURTZschen Synthese aus 1,8-Dibromoctan und der doppelt molaren Menge Phenyllithium in Äther hergestellt.

p,p' - Bis - (1 - oxo - 2 - phenyläthyl) - 1,8 - diphenyloctan wird durch Friedel - Crafts - Acylierung von Diphenyloctan mit Phenylacetylchlorid dargestellt. Ausbeute 30%, Schmp. 126–128°C. Es wurde spektroskopisch und durch Umsetzung zum Bisbenzil identifiziert.

p,p' - Bis (1,2 - dioxo - 2 - phenyläthyl) - 1,8 - diphenyloctan wird aus dem Bisdesoxybenzoin durch Kondensation mit *p* - Nitroso - N,N - dimethylanilin und saure Hydrolyse des Anils hergestellt. Ausbeute 60%, Schmp. 100–102°C, Analyse: Ber. C, 81.48; H, 6.46. Gef. C, 81.48; H, 6.73%.

p,p' - Bis - [3 - oxo - 2,4,5 - triphenyl - cyclopentadien - (1,4) - yl - (1)] - 1,8 - diphenyloctan wird durch alkalische Kondensation des Bisbenzils mit der doppelt molaren Menge Dibenzylketon in Äthanol erhalten. Ausbeute 45%, Schmp. 140°C, Analyse: Ber. C, 90.17; H, 6.19; Gef. C, 90.28; H, 6.46%.

Biscarbinole **20a** und **24a** (Weg B)

Phenylmagnesiumbromid wird aus Magnesium und der äquimolaren Menge Brombenzol in abs. Äther hergestellt. Es wird soviel GRIGNARDverbindung zu einer Lösung des entsprechenden Bistetracyclons in Benzol getropft, dass diese nicht mehr die rote Farbe des Tetracyclons zeigt. Nach Hydrolyse und Ansäuern wird mit Benzol extrahiert, Wasserspuren werden durch azeotrope Destillation entfernt. Das erhaltene Rohprodukt, ein gelbliches Öl, wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel/Benzol gereinigt und die Carbinolfractionen werden dünn-schichtchromatographisch identifiziert. Ausbeute: 75%, R_F -Werte 0.3.

Biscarbinole **19a**, **21a**, **22a**, **23a** (Weg B)

In 3 bis 4 g des Bistetracyclons werden unter Stickstoff in 100 ml abs. Benzol suspendiert, wobei sich ein Teil mit tieferer Farbe löst. Unter Rühren wird eine ätherische Lösung von Phenyllithium zugegetropft, bis das Bistetracyclon vollständig gelöst und die rote Farbe verschwunden ist. Nach Hydrolyse mit Eis wird mit HCl angesäuert, das organische Lösungsmittel abgedampft und das wässrige Gemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Rückstand wird mit Benzol ausgeschüttelt, das Lösungsmittel nach dem Trocknen abgezogen und der erhaltene Feststoff in Äthanol aufgenommen. Das Biscarbinol wird mit Wasser ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und gegebenenfalls einer Säulenchromatographie (Benzol/Kieselgel) unterworfen. Ausbeuten: 70–80%; R_F -Werte 0.3–0.4.

Bisbromide 1b, 2b, 5b-16b, 19b-24b

Durch eine Lösung bzw. Suspension von 5 g des jeweiligen Biscarbinols in 100 ml abs. Benzol wird unter Lichtausschluss¹ trockenes HBr-Gas geleitet. Die Lösung färbt sich dabei gelb (in

einigen Fällen rot), nicht gelöstes Biscarbinol geht in Lösung. Nach ca. 7 h wird von eventuell auftretenden Feststoffen abfiltriert, das Filtrat sofort zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit abs. Benzol aufgenommen und einer

Tabelle 4. Analysendaten der Biscarbinole und Bisbromide

Biscarbinol	Formel Molgewicht	Schmp. °C	Ber. C Gef. C	Ber. H Gef. H	Ber. Br Gef. Br
1,4-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	1a C ₆₄ H ₄₆ O ₂ 847,07	290-191	90,75 90,92	5,47 5,29	
1,4-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,5-dimethyl-benzol	2a C ₆₆ H ₅₀ O ₂ 875,13	294-296	90,58 90,59	5,76 5,97	
1,4-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-tetramethyl-benzol	3a C ₆₈ H ₅₄ O ₂ 903,18	150-151	90,43 90,73	6,03 6,24	
9,10-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-anthracen	4a C ₇₂ H ₅₀ O ₂ 947,19	242-244	91,20 91,10	5,32 5,36	
1,3-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	5a C ₆₄ H ₄₆ O ₂ 847,07	270-271	90,75 90,45	5,47 5,49	
1,3-Bis-[1-hydroxy-tetrakis-(p-tolyl)-cyclopentadienyl]-benzol	6a C ₇₂ H ₆₂ O ₂ 959,29	269-270	90,15 99,99	6,52 5,63	
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	7a C ₇₀ H ₅₀ O ₂ 923,17	278-280	91,07 91,37	5,46 5,31	
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-3,3'-dimethyl-diphenyl	8a C ₇₂ H ₅₄ O ₂ 951,22	293-295	90,91 90,78	5,72 6,00	
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,2'-dimethyl-diphenyl	9a C ₇₂ H ₅₄ O ₂ 951,22	264-267	90,91 90,69	5,72 5,95	
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,6,2',6'-tetramethyl-diphenyl	10a C ₇₄ H ₅₈ O ₂ 979,28	223-225	90,78 91,20	5,79 6,09	
3,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	11a C ₇₀ H ₅₀ O ₂ 923,17	146-148	91,07 90,70	5,46 5,76	
3,3'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	12a C ₇₀ H ₅₀ O ₂ 923,17	253-254	91,07 90,91	5,46 5,81	
4,4''-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-p-terphenyl	13a C ₇₆ H ₅₄ O ₂ 999,27	296-298	91,35 91,54	5,45 5,26	
4,4''-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-o-terphenyl	14a C ₇₆ H ₅₄ O ₂ 999,27	246-249	91,35 91,42	5,45 5,31	
4,4'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenylmethan	15a C ₇₁ H ₅₂ O ₂ 937,20	187-192	90,99 91,37	5,59 5,55	
p,p'-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-1,2-diphenyläthan	16a C ₇₂ H ₅₄ O ₂ 951,22	209-210	90,95 90,83	5,68 5,98	
1,3-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-propan	17a C ₆₁ H ₄₈ O ₂ 813,06	153-156	90,11 90,21	5,95 6,16	
1,4-Bis-(1-hydroxy-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-butan	18a C ₆₂ H ₅₀ O ₂ 827,08	272-274	90,04 90,15	6,09 5,79	
1,4-Bis-(3-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	19a C ₆₄ H ₄₆ O ₂ 847,07	145-148	90,75 90,17	5,47 5,41	
1,3-Bis-(3-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	20a C ₆₄ H ₄₆ O ₂ 847,07	148-155	90,75 89,82	5,47 5,86	
4,4'-Bis-(3-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	21a C ₇₀ H ₅₀ O ₂ 923,17	163-165	91,07 90,15	5,46 5,67	
4,4'-Bis-(3-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenylmethan	22a C ₇₁ H ₅₂ O ₂ 937,20	144-150	90,99 90,45	5,59 5,59	
p,p'-Bis-(3-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-1,2-diphenyläthan	23a C ₇₂ H ₅₄ O ₂ 951,22	147-148	90,95 91,25	5,68 5,68	
p,p'-Bis-(3-hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-1,8-diphenylöktan	24a C ₇₈ H ₆₆ O ₂ 1035,38	94-99	90,48 90,07	6,43 6,76	
1,4-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	1b C ₆₄ H ₄₄ Br ₂ 972,87	269-270	79,01 78,79	4,56 4,46	16,43 16,20
1,4-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,5-dimethyl-benzol	2b C ₆₆ H ₄₈ Br ₂ 1000,93	200-203	79,20 78,86	4,83 5,06	15,97 16,71
1,3-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-benzol	5b C ₆₄ H ₄₄ Br ₂ 972,87	217-219	79,01 79,04	4,56 4,55	16,43 16,63
1,3-Bis-(1-brom-tetrakis-(p-tolyl)-cyclopentadienyl)-benzol	6b C ₇₂ F ₂ Br ₂ 1085,09	143-145	79,70 80,22	5,57 5,01	14,73 15,58
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	7b C ₇₀ H ₄₈ Br ₂ 1048,97	295-300	80,15 80,42	4,61 4,73	15,24 15,09
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-3,3'-dimethyl-diphenyl	8b C ₇₂ H ₅₂ Br ₂ 1077,03	171-173	80,29 79,83	4,87 5,14	14,84 14,05
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,2'-dimethyl-diphenyl	9b C ₇₂ H ₅₂ Br ₂ 1077,03	126-128	80,29 79,98	4,87 5,02	14,84 14,91
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-2,6,2',6'-tetramethyl-diphenyl	10 ^b C ₇₄ H ₅₆ Br ₂ 1105,08	138-140	80,43 80,82	5,11 5,42	14,46 13,94
3,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	11b C ₇₀ H ₄₈ Br ₂ 1048,97	165-167	80,15 80,53	4,61 4,97	15,24 14,51
3,3'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenyl	12b C ₇₀ H ₄₈ Br ₂ 1048,97	136-148	80,15 80,04	4,61 5,03	15,24 14,56
4,4''-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-p-terphenyl	13b C ₇₆ H ₅₂ Br ₂ 1125,07	151-153	81,14 80,97	4,60 4,94	14,21 13,48
4,4''-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-o-terphenyl	14b C ₇₆ H ₅₂ Br ₂ 1125,07	130-133 ⁺	81,14 81,37	4,60 5,02	14,21 13,80
4,4'-Bis-(1-brom-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-diphenylmethan	15b C ₇₁ H ₅₀ Br ₂ 1063,00	180-184 ⁺	80,22 80,64	4,74 5,10	15,03 14,73

⁺Bisbromide wurden durch vollständiges Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen.

Bisbromid	Formel Molgewicht	Schmp. °C	Ber. C Gef. C	Ber. H Gef. H	Ber. Br Gef. Br
<i>p,p'</i> -Bis-(1-brom-tetra-phenyl-cyclopenta- dienyl)-1,2-diphenyläthan	16b C ₇₂ H ₅₂ Br ₂ 1077,03	130-135 ⁻	80,29 80,64	4,87 4,70	14,84 15,03
1,4-Bis-(3-brom-2,3,4,5-tetra-phenyl-cyclopenta- dienyl)-benzol	19b C ₆₄ H ₄₄ Br ₂ 972,87	273-274	79,01 79,45	4,56 4,86	16,43 16,34
1,3-Bis-(3-brom-2,3,4,5-tetra-phenyl-cyclopenta- dienyl)-benzol	20b C ₆₄ H ₄₄ Br ₂ 972,87	121-128 ⁺	79,01	4,56	16,43 16,79
4,4'-Bis-(3-brom-2,3,4,5-tetra-phenyl-cyclopenta- dienyl)-diphenyl	21b C ₇₀ H ₄₈ Br ₂ 1048,97	156-184 ⁺	80,15 81,15	4,61 5,48	15,03 15,22
4,4'-Bis-(3-brom-2,3,4,5-tetra-phenyl-cyclopenta- dienyl)-diphenyl-methan	22b C ₇₁ H ₅₀ Br ₂ 1063,00	125-130 ⁺	80,22 81,48	4,74 4,79	15,03 14,66
<i>p,p'</i> -Bis-(3-brom-2,3,4,5-tetra-phenyl-cyclopenta- dienyl)-1,2-diphenyl-äthan	23b C ₇₂ H ₅₂ Br ₂ 1077,03	100-120 ⁺	80,29 81,23	4,87 5,52	14,84 14,14
<i>p,p'</i> -Bis-(3-brom-2,3,4,5-tetra-phenyl-cyclopenta- dienyl)-1,8-diphenyl-octan	24b C ₇₈ H ₆₄ Br ₂ 1161,19	84-100 ⁺	80,68 81,00	5,56 5,82	13,76 13,72

¹Bisbromide wurden durch vollständiges Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen.

Säulenchromatographie (abs. Benzol/Kieselgel) unterworfen. Die Bisbromide sind in der gelben ersten Zone enthalten. Diese wird gesammelt, eingengt und der gelbe Feststoff entweder durch Ausfällen mit Petroläther und Absaugen oder durch Abziehen des Lösungsmittels erhalten (s. Schmelzpunktabelle). Ausbeute: 60-90%, R_F-Werte 0.6.

Danksagung—W. B. und H. K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung.

Widmung—Herrn Prof. Dr. G. Manecke zum 60. Geburtstag gewidmet.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹W. Gierke, W. Harrer, B. Kirste, H. Kurreck und J. Reusch, in Vorbereitung.
- ²W. Broser, H. Kurreck, W. Niemeier und M. Plato, *Tetrahedron* **31**, 1769 (1975).
- ³K. Ziegler und B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **445**, 266 (1925); H. Kurreck und W. Broser, *Chem. Ber.* **98**, 11 (1965).
- ⁴K. Möbius, H. Van Willigen und A. H. Maki, *Mol. Phys.* **20**, 289 (1971).
- ⁵H. Kurreck und S. Oestreich, *Tetrahedron* **30**, 3199 (1974).
- ⁶W. Broser, H. Kurreck und W. Niemeier, *Ibid.* im Druck.
- ⁷G. R. Luckhurst, G. F. Pedulli und M. Tiecco, *J. Chem. Soc. (B)*, 329 (1971).
- ⁸S. Oestreich, Dissertation FU Berlin (1975).
- ⁹R. Breslow, Hai Won Chang und W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2033 (1963); W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle, *Chem. Ber.* **100**, 788 (1967).
- ¹⁰R. J. W. LeFevre und E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 968 (1928).
- ¹¹M. Oki, H. Iwamura und G. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. of Japan* **44**, 265 (1971).
- ¹²Y. Nomura und Y. Takendi, *J. Chem. Soc. (B)*, 959 (1970).
- ¹³F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 424 (1938).
- ¹⁴H. R. Snyder, C. Weaver und C. D. Marshall, *Ibid.* **71**, 290 (1949).
- ¹⁵J. Von Braun, G. Irmisch und J. Nelles, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 1471 (1933).
- ¹⁶C. F. H. Allen und F. P. Pingert, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2642 (1942).
- ¹⁷R. C. Blinn und F. Gunther, *J. Org. Chem.* **27**, 426 (1962).
- ¹⁸H. Staab und B. Binnig, *Chem. Ber.* **100**, 304 (1967).
- ¹⁹M. A. Ogliaruso und E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **30**, 3354 (1965).