

HARRY KURRECK und WALDEMAR BROSER

Über substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen und Tetracyclone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 13. Mai 1964)

Einige dimethylamino-substituierte Tetraphenyl-cyclopentadienone, Pentaphenyl-cyclopentadienole, -cyclopentadienylbromid-hydrobromide und -cyclopentadienylbromide werden synthetisiert. Die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften dieser Tetraphenyl-cyclopentadienone, der entsprechenden Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen und -Radikale werden untersucht und diskutiert. Die Existenz der *p*-dimethylamino-substituierten Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kationen wird bewiesen.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Triphenylmethanfarbstoffe interessierten wir uns für ähnlich gebaute Verbindungen, die an Stelle des zentralen Kohlenstoffatoms ein mesomeriefähiges, kationisches Ringsystem enthalten. Ein solches System liegt im Cyclopentadienyl-Kation vor, das nach J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER und C. M. REGAN¹⁾ mit einer Delokalisationsenergie von $1.24 \beta \approx 21$ kcal des Triplett-Grundzustandes relativ stabil sein sollte, dessen Existenz bisher aber noch nicht beobachtet wurde. Auch die in konzentrierter Schwefelsäure auftretende blauviolette Halochromie des von K. ZIEGLER und B. SCHNELL²⁾ dargestellten, in organischen Lösungsmitteln nicht dissoziierenden Pentaphenyl-cyclopentadienylchlorids beruht nach Untersuchungen von R. BRESLOW und HAI WON CHANG³⁾ nicht auf der Bildung des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kations (XXIV)*).

Der Einbau von *p*-Dimethylamino-Gruppen sollte analog den Verhältnissen bei den Triphenylmethanfarbstoffen die Stabilität des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kations erhöhen und damit die Dissoziation eines entsprechend substituierten Cyclopentadienyl-halogenids begünstigen.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER TETRACYCLONE

Die Synthese der *p*-dimethylamino-substituierten Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen erfolgte analog zur Darstellung der unsubstituierten Verbindung²⁾ durch Umsetzung von Phenyllithium bzw. *p*-Dimethylamino-phenyllithium mit den entsprechend substituierten Tetraphenyl-cyclopentadienonen (Tetracyclonen) I–V (Tab. 1).

Bisher ist neben der Verbindung I nur das Tetracyclon III bekannt, das von W. DILTHEY, O. TROESKEN, K. PLUM und W. SCHOMMER⁵⁾ durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzil mit Dibenzylketon erhalten wurde. Wir stellten V durch

*) Nach Abschluß der dieser Veröffentlichung zugrundeliegenden Dissertation H. KURRECK, Freie Universität Berlin 1962, gelang es R. BRESLOW⁴⁾, dieses Kation nachzuweisen.

1) J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 [1952].

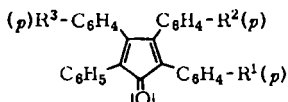
2) Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 [1925].

3) J. Amer. chem. Soc. **83**, 3727 [1961].

4) R. BRESLOW und HAI WON CHANG, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2033 [1963].

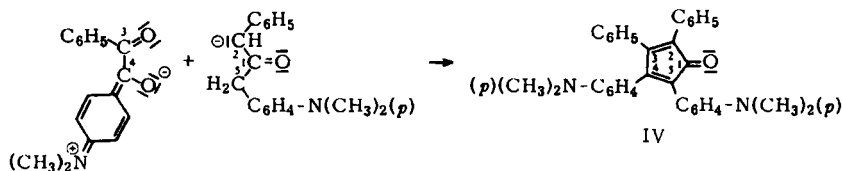
5) J. prakt. Chem. **141**, 331 [1934].

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Tetracyclone in Chloroform



Tetra-cyclon	R¹	R²	R³	λ _{max} (nm)	
I	H	H	H	347	515
II	N(CH₃)₂	H	H	401	595
III	H	N(CH₃)₂	H	428	—
IV	N(CH₃)₂	N(CH₃)₂	H	423	608
V	H	N(CH₃)₂	N(CH₃)₂	458	—
VI	N(CH₃)₂	H	N(CH₃)₂	—	—
VII	N(CH₃)₂	N(CH₃)₂	N(CH₃)₂	—	—

Umsetzung von *p,p'*-Bis-dimethylamino-benzil mit Dibenzylketon her. Zur Darstellung weiterer Tetracyclone war die Synthese der bisher unbekannten dimethylamino-substituierten Dibenzylketone erforderlich. Das Bis-[*p*-dimethylamino-benzyl]-keton konnten wir nicht darstellen, dagegen erhielten wir durch Umsetzung von *p*-Dimethylaminobenzylcyanid mit Benzylmagnesiumchlorid das Benzyl-[*p*-dimethylamino-benzyl]-keton *), dessen Kondensation mit Benzil zu II, mit *p*-Dimethylamino-benzil zu IV führte. Das neben IV zu erwartende Tetracyclone VI entstand nicht, wie die Untersuchung der Folgeprodukte der Umsetzung mit Phenyllithium zeigte. Ausgehend von VI müßte man zu dem in eindeutiger Weise auch aus III mit *p*-Dimethylamino-phenyllithium über das Carbinol XIII entstehenden Kation XXVII (Absorptionsmaximum bei 695 nm) bzw. Radikal XXI (780 nm) gelangen. Tatsächlich erhielten wir aber das in eindeutiger Weise auch aus II mit *p*-Dimethylamino-phenyllithium über das Carbinol XII und aus V mit Phenyllithium über das Carbinol XV entstehende Kation XXVI (485 nm) und das Radikal XX (730 nm). Ferner würde man durch Umsetzung von VI mit *p*-Dimethylamino-phenyllithium über das Bromid-hydrobromid zu dem auch aus V mit *p*-Dimethylamino-phenyllithium in eindeutiger Weise entstehenden Radikal XXIII bzw. Kation XXIX gelangen, tatsächlich erhielten wir aber das Radikal XXII und das Kation XXVIII (vgl. hierzu die Ausführungen über die Absorptionsspektren der Cyclopentadienyl-Kationen und -Radikale). Es steht somit fest, daß bei der Kondensation IV und nicht VI gebildet worden ist. Dies läßt auf den folgenden Kondensationsmechanismus schließen:

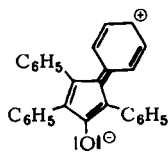


*) Die Konstitution des Benzyl-[*p*-dimethylamino-benzyl]-ketons ist durch die für die Folgeprodukte beschriebenen Konstitutionsbeweise eindeutig gesichert.

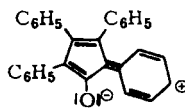
Unter dem Einfluß der Dimethylamino-Gruppe ist im Keton die Abspaltung eines Protons am späteren C-Atom 2 relativ begünstigt. Andererseits wird im Dimethylamino-benzil der elektrophile Charakter des zukünftigen C-Atoms 4 durch die konjugierte Dimethylamino-Gruppe geschwächt, so daß die Richtung der Kondensation und damit die Stellung der Dimethylamino-Gruppen festgelegt ist.

Die Kondensation von Benzyl-[*p*-dimethylamino-benzyl]-keton mit *p,p'*-Bis-dimethylamino-benzil zum Tetracyclon VII ist uns nicht gelungen.

Die Substitution mit Dimethylamino-Gruppen läßt die Tetracyclone in ihren chemischen Eigenschaften im wesentlichen unverändert, dagegen wird ihre Farbe in unpolaren und polaren Lösungsmitteln stark beeinflusst. Unsubstituiertes Tetracyclon (I) zeigt im sichtbaren Bereich zwei Absorptionsmaxima, die man nach S. B. COAN, D. E. TRUCKER und E. I. BECKER⁶⁾ formal zwei Elektronenwegen im Molekül zuordnen kann (in den Formeln durch dickere Bindungsstriche hervorgehoben), da durch gezielte Substitution der Phenylringe mit Elektronendonatoren oder -acceptoren die beiden Banden selektiv beeinflusst werden. Erwartungsgemäß entspricht dem längeren γ -Elektronenweg die längerwellige Bande.



x-Weg

 γ -Weg

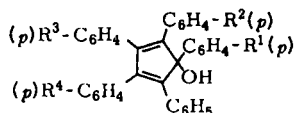
Wir konnten für die dimethylamino-substituierten Tetracyclone diese Befunde bestätigen. Entsprechend der starken Elektronendonator-Eigenschaften der Dimethylamino-Gruppe sind die bathochromen und hyperchromen Verschiebungen wesentlich stärker als bei anderen Substituenten. Tab. 1 zeigt die gemessenen Absorptionsmaxima.

DARSTELLUNG DER CARBINOLE, DER PENTAPHENYL-CYCLOPENTADIENYL-BROMID-HYDROBROMIDE UND DER FREIEN BROMIDE

Die Tetracyclone I–V wurden mit Phenyllithium bzw. *p*-Dimethylamino-phenyllithium (Phenylmagnesiumbromid reagiert wesentlich schlechter) zu den Carbinolen VIII–XVII umgesetzt.

Die gut kristallisierten Verbindungen sind nahezu farblos. Der erwartete Verlauf der metallorganischen Synthese wurde für alle Carbinole durch die IR-Spektren, außerdem für die Carbinole IX, XIII und XV durch die N-Analyse, für die Carbinole IX, X und XI bzw. XII, XIV und XV durch Vergleich der Absorptions- und ESR-Spektren der aus ihnen gebildeten Kationen und Radikale, für die Carbinole XIII, XV, XVI und XVII durch die Analysen der aus ihnen erhaltenen Bromid-hydrobromide und für die Carbinole XII, XIV und XV durch den Aufbau des analytisch und spektroskopisch gesicherten 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromids bewiesen. Zwangsläufig ist damit auch die zu erwartende OH-Stellungsisomerie der Carbinole IX, X, XI bzw. XII, XIV und XV bestätigt.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 900 [1953].



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
VIII	H	H	H	H
IX	N(CH ₃) ₂	H	H	H
X	H	N(CH ₃) ₂	H	H
XI	H	H	N(CH ₃) ₂	H
XII	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	H
XIII	N(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂	H
XIV	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H
XV	H	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂
XVI	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H
XVII	N(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂

Die Carbinole VIII bis XVII lieferten bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff in Eisessig glatt die entsprechenden Bromide, die bei Anwesenheit von Dimethylamino-Gruppen in Form der Mono- bzw. Di- oder Trihydrobromide anfielen. Letztere sind schwach farbige, beständige, amorphe Pulver, deren Konstitution in einigen Fällen durch Analyse, in allen Fällen durch Umwandlung in die entsprechenden Ausgangscarbinole und besonders durch die zum Konstitutionsbeweis der Carbinole bereits beschriebenen Umsetzungen bewiesen wurde.

Aus den Bromid-hydrobromiden bildeten sich in ätherischer Suspension bei -70° mit Triäthylamin die Bromide mit freien Dimethylamino-Gruppen. In kristalliner und analysenreiner Form konnten jedoch nur aus den Bromid-hydrobromiden, die aus den drei Carbinolen XII, XIV und XV hergestellt worden waren, die kovalenten freien Bromide erhalten werden. Infolge der leichten Spaltbarkeit der C—Br-Bindung liegen die Ausbeuten nur bei 1–5%. Da die erhaltenen freien Bromide in allen Eigenschaften übereinstimmen, ist anzunehmen, daß entweder bei der Bildung der Bromid-hydrobromide oder bei der Abspaltung der Bromwasserstoffsäure eine Isomerisierung der Verbindungen erfolgte, so daß aus den vorher eindeutigen Carbinolen XII, XIV und XV dasselbe Isomerengemisch entstanden ist. Es soll daher ohne Festlegung der Lage der Doppelbindungen im Fünfring und der Stellung des Broms als 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid bezeichnet werden. Im Gegensatz zum beständigen, in polaren und unpolaren Lösungsmitteln farblosen, d. h. nicht ionisierten, unsubstituierten Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid ist das 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid nur in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol schwach gelb und relativ beständig, während es mit dem polaren Chloroform eine tief rotviolette Lösung ergibt, die bei Raumtemperatur schnell verblaßt und erst unterhalb von -50° unbegrenzt beständig ist.

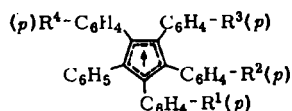
BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN DER FREIEN CYCLOPENTADIENYL-RADIKALE

K. ZIEGLER und B. SCHNELL²⁾ konnten aus Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid mit Molekularsilber das freie Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Radikal (XVIII) darstellen. Analog setzten wir das 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-

cyclopentadienylbromid mit Molekularsilber zu dem freien Radikal XX um. Auch durch Reaktion der benzolischen Lösung des freien Bromids oder der Suspension der Bromid-hydrobromide in Benzol mit fein gepulvertem Kaliumhydroxyd oder mit großem Überschuß an Triäthylamin entstehen die jeweiligen Radikale.

Die Radikale bilden stark farbige Lösungen, deren Absorptionsmaxima in Tab. 2 wiedergegeben sind.

Tab. 2. Absorptionsmaxima der freien Radikale XVIII – XXIII in Benzol/Triäthylamin



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ _{max} (nm)
XVIII	H	H	H	H	585
XIX	N(CH ₃) ₂	H	H	H	725
XX	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	H	730
XXI	N(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂	H	780
XXII	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	760
XXIII	N(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	800

Da aus den OH-stellungsisomeren Carbinolen IX, X XI bzw. XII, XIV und XV über die Bromide bzw. Bromid-hydrobromide Radikal-Lösungen mit identischen Absorptionsspektren erhalten werden, liegt jeweils nur das den drei Carbinolen gemeinsame Radikal XIX bzw. XX mit delokalisiertem Elektron vor, ein Befund, der auch durch die ESR-Messungen bestätigt wird.

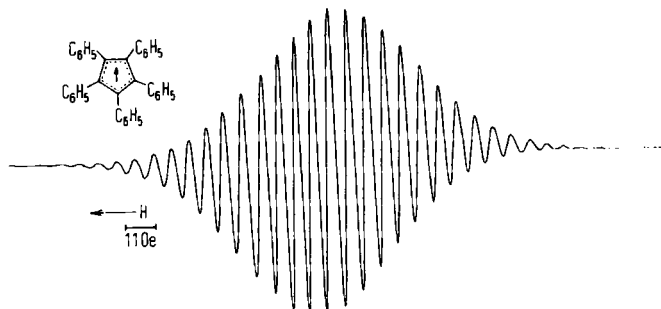
Im Gegensatz zu den Tetracyclonen, aus denen die Radikale bzw. Kationen durch Ersatz der Keto-Gruppe durch den *p*-Dimethylamino-phenyl-Rest entstehen, gehört bei den Radikalen und bei den Kationen die längerwellige Bande nicht zu der Verbindung mit dem längeren Elektronenweg, vielmehr absorbiert beispielsweise das Radikal XX mit dem längeren γ -Elektronenweg kürzerwellig als Verbindung XXI. Dies dürfte auf die sterische Behinderung der benachbarten substituierten Phenylringe bei XX zurückzuführen sein, die zu einer Störung des Elektronengases führt. Hiermit übereinstimmend ist die Absorptionsbande von XX wenig, die von XXI dagegen stark gegenüber der von XIX ins längerwellige Gebiet verschoben.

Die freien Radikale können in Substanz gewonnen werden. Infolge ihrer großen Sauerstoffempfindlichkeit zeigen Lösungen der vorher isolierten Radikale wesentlich schlechter aufgelöste Absorptions- und ESR-Spektren als Lösungen, in denen die Radikale direkt in der Meßküvette aus den Bromiden bzw. Bromid-hydrobromiden hergestellt wurden. Da die Auflösung der Spektren ein besseres Reinheitskriterium als die Elementaranalyse ist, wurde auf eine Isolierung der Radikale in analysenreiner Form verzichtet.

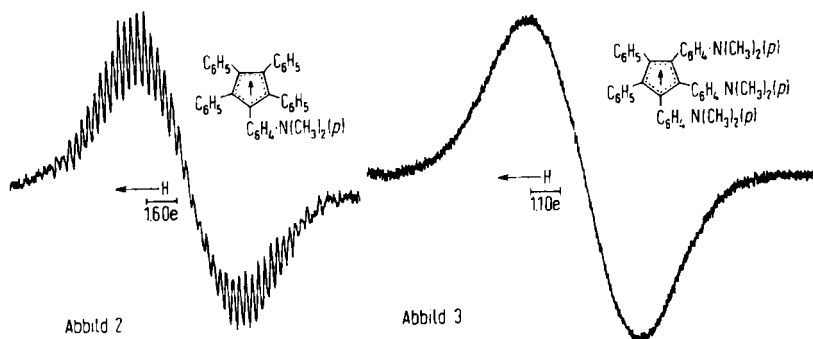
Die Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) ergaben für alle Radikallösungen ein Signal bei $g = 2$ mit der für organische Radikale üblichen Linienbreite von einigen Gauß. D. C. REITZ⁷⁾ erhielt bei der Untersuchung des unsubstituierten, nach K. ZIEGLER und B. SCHNELL²⁾ aus dem entsprechenden Bromid mit Molekularsilber

⁷⁾ J. chem. Physics 34, 701 [1961].

erhaltenen Radikals XVIII eine Hyperfeinstruktur von 33 Linien. Wir fanden die gleiche Hyperfeinstruktur auch bei der Umsetzung des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-bromids mit Triäthylamin oder mit gepulvertem Kaliumhydroxyd (Abbild. 1). Die Hyperfeinstruktur resultiert aus der Wechselwirkung des delokalisierten Radikalelektrons mit den Phenylprotonen. Aus den Carbinolen IX, X und XI erhielten wir über die entsprechenden Bromid-hydrobromide mit Triäthylamin oder mit gepulvertem Kaliumhydroxyd immer das wegen seiner größeren Unsymmetrie im ESR-Spektrum wesentlich mehr Linien zeigende Radikal XIX (mindestens 45 Linien zu erkennen) (Abbild. 2). Diese übereinstimmende Hyperfeinstruktur ist ein besonders guter indirekter Konstitutionsbeweis für die Tetracyclone II und III, für die Carbinole IX, X und XI und für die entsprechenden Bromid-hydrobromide. Für die Radikale XX bis XXIII erhielten wir nur die Envelope, da infolge der zusätzlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten des Radikalelektrons mit den Stickstoffatomen, den Methylprotonen und infolge der Verschiedenartigkeit der Phenylprotonen das Auflösungsvermögen des Spektrographen überschritten wird (Abbild. 3).



Abbild 1



Abbild 2

Abbild 3

Abbild. 1—3. ESR-Spektren von

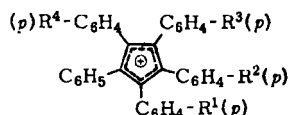
1. 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadienyl (XVIII)
 2. 2.3.4.5-Tetraphenyl-1-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienyl (XIX)
 3. 4.5-Diphenyl-1.2.3-tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienyl (XXII)
- jeweils in Benzol/Triäthylamin

Interessanterweise zeigt die benzolische Lösung des 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromids bereits ohne Basenzusatz ein schwaches Elektronenresonanzsignal, was beim Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid nicht der Fall ist. Offenbar übernehmen die basischen Dimethylamino-Gruppen die Funktion des Triäthylamins.

BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN DER CYCLOPENTADIENYL-KATIONEN

Versetzt man die Lösungen der Bromid-hydrobromide in Chloroform unterhalb von -50° mit einem geringen Überschuß an Triäthylamin, so entstehen nicht die oben beschriebenen Radikale, sondern es bilden sich anders gefärbte Lösungen, die wir den Kationen zuschreiben. Das 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid ist in Chloroform bereits ohne Basenzusatz tief rot, also ionisiert, während das unsubstituierte Pentaphenyl-cyclopentadienylbromid farblos, d. h. undissoziiert bleibt (vgl. die weiteren Ausführungen). Die farbigen Lösungen sind unterhalb von -50° unbegrenzt beständig, Einleiten von Sauerstoff ergibt keine Farbänderung. Bei Raumtemperatur verblassen die Farben sehr schnell. Ein Basenüberschuß führt in allen Fällen zu einem Farbumschlag, wobei aus den Kationen XXV–XXIX die zugehörigen sauerstoffempfindlichen freien Radikale XIX–XXIII entstehen. Mit einem großen Überschuß alkoholischer Kalilauge erhält man wegen der Delokalisation der positiven Ladung ein Gemisch OH-stellungsisomerer Ausgangscarbinole. Ein zurückgewonnenes Carbinol zeigt gegenüber dem einheitlichen ursprünglichen Carbinol eine Schmelzpunktsdepression von ca. 50° , während die IR-Spektren zweier solcher Verbindungen nahezu übereinstimmen.

Tab. 3. Absorptionsmaxima der Kationen



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{\max} (nm)	Lösungsmittel
XXIV	H	H	H	H	—	
XXV	N(CH ₃) ₂	H	H	H	480	Eisessig/H ₂ O
XXVI	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	H	485	Eisessig/H ₂ O
XXVII	N(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂	H	695	Dimethylformamid
XXVIII	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	810	Dimethylformamid
XXIX	N(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	795	Dimethylformamid

Wie Tab. 3 zeigt, läßt sich der oben diskutierte Vergleich der Absorptionsmaxima der Tetracyclone mit denen der Radikale sinngemäß auch auf die Kationen übertragen.

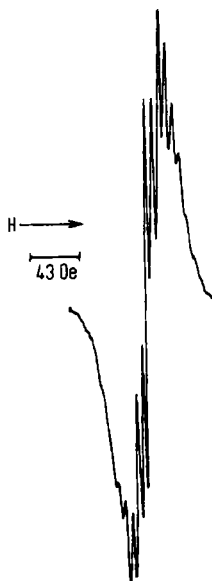
Wir gelangten über die Carbinole IX, X und XI bzw. XII, XIV und XV zu den Kationen XXV bzw. XXVI. Damit ist die Delokalisation der positiven Ladung bewiesen und zugleich ein weiterer Konstitutionsbeweis für die Ausgangstetracyclone und -carbinole erbracht (vgl. auch die Delokalisation des Radikalelektrons).

Von besonderem Interesse war die Untersuchung der Kationen in einem Magnetfeld. ESR-Untersuchungen von Triplettzuständen sind allerdings im allgemeinen nur

an Einkristallen möglich, da die Resonanzsignale in Lösung verschwinden. Durch Einfrieren des Lösungsmittels können Triplettts aber häufig in der entstehenden mikrokristallinen Masse durch Auftreten entsprechender Signale nachgewiesen werden.

Nach Abschluß der dieser Veröffentlichung zugrundeliegenden Dissertation berichteten R. BRESLOW und HAI WON CHANG⁴⁾ über die Herstellung einer Lösung des unsubstituierten symmetrischen Kations XXIV in Methylenchlorid bei -60° durch Umsetzung von VIII mit Bortrifluorid. Das ESR-Spektrum zeigte die für ein Triplett charakteristischen beiden Linien in der Nähe von $g = 2$ und eine Linie bei $g = 4$, d. h. bei halber Feldstärke; daneben erhielten sie eine für Mono-Radikale übliche Linie bei $g = 2$, die sie auf eine Verunreinigung zurückführten. Diese Befunde konnten wir bestätigen, dagegen konnten wir für alle dimethylamino-substituierten unsymmetrischen Kationen XXV–XXIX in eingefrorenem Chloroform bei -80° nur ein ESR-Signal bei $g = 2$ (genau $g = 2.0027$) mit einer Linienbreite von 18–20 Gauß finden. Beim Erwärmen einer solchen Lösung auf Raumtemperatur verschwindet mit der Farbe auch das Signal völlig, wogegen ein Erwärmen der Lösung des unsubstituierten Kations XXIV zu einer Zunahme der $g = 2$ -Linie führt, verbunden mit einem Verschwinden der Triplettlinien.

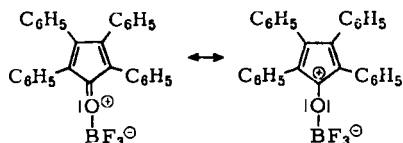
Aus diesen Ergebnissen können wir keine eindeutige Aussage über ein etwaiges Singulett/Triplett-Gleichgewicht bei den substituierten Kationen XXV–XXIX machen, da möglicherweise der Triplettzustand der unsymmetrischen Kationen mit Hilfe der ESR aus methodischen Gründen nicht nachweisbar ist. Messungen mit der vergleichsweise unempfindlichen Magnetwaage ergaben keine paramagnetischen Anteile der Substanzlösungen.



Abbild. 4. ESR-Spektrum des Umsetzungsproduktes von V mit Bortrifluorid in Methylenchlorid bei ca. -100°

In den Tetracyclonen I–V liegt bei polarisierter Ketogruppe formal das System des Cyclopentadienyl-Kations vor, dessen etwaiger Triplettgehalt sich im ESR-Spektrum zeigen sollte. Eingefrorene Lösungen von Tetracyclonen in Methylenchlorid zeigen kein ESR-Signal, dagegen konnten wir beim Einleiten von Bortrifluorid in eine auf -60° gekühlte Lösung eines Tetracyclons in Methylenchlorid nach Einfrieren der Lösung deutliche ESR-Signale finden, und zwar eine schmale Linie bei $g = 2$ im Falle des unsubstituierten Tetracyclons I und ca. 12 Linien um $g = 2$ mit einer Gesamtlinienbreite der Envelope von 32 Gauß für III und V (Abbild. 4).

Wahrscheinlich bewirkt der Zusatz der Ansolvosäure eine Polarisierung der Tetracyclon-Ketogruppen, die vorher den Charakter von echten, nicht polarisierten Ketogruppen haben, wie die IR-spektroskopische Untersuchung der Carbonylfrequenzen zeigt (die Verbindungen I–V absorbieren bei $1700/\text{cm}$). Daher kann das Auftreten der Linien auf die Bildung der folgenden Verbindung bzw. deren Folgeprodukte zurückgeführt werden:



Die Untersuchungen auf diesem Gebiet sollen fortgesetzt werden.

Herrn Dr. F. SCHNEIDER und K. MÖBIUS von der AEG Berlin danken wir für die Mithilfe bei der Diskussion der ESR-Spektren.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die materielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Absorptionsspektren

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

Die *Radikale* wurden in Benzol/Triäthylamin (100:2) in ca. 10^{-4} *m* Lösungen gemessen. Die bereits das Bromid bzw. Bromid-hydrobromid enthaltende Meßküvette wurde mit dem durch mehrstdg. Einleiten von vorgereinigtem Stickstoff vom Sauerstoff befreiten Lösungsmittel völlig gefüllt und mit Paraffin oder einem Glaskitt luftdicht verschlossen. Innerhalb einiger Stdn. ist eine zur Messung ausreichende Radikalkonzentration erreicht.

Die qualitativen Spektren der bei Raumtemperatur instabilen *Kationen* wurden durch schnelles Durchfahren des Absorptionsbereiches aufgenommen, da Messungen bei tiefen Temperaturen aus apparativen Gründen nicht möglich waren. Dabei war die Lage der Maxima völlig reproduzierbar. Die aus den Carbinolen IX–XII, XIV und XV erhaltenen Bromid-hydrobromide wurden ca. 10^{-3} *m* in Eisessig gelöst und in der Meßküvette mit einigen Tropfen Wasser in die farbigen Kationen XXV und XXVI übergeführt. Die aus den Carbinolen XIII, XVI und XVII erhaltenen Bromid-hydrobromide wurden ca. 10^{-4} *m* direkt mit dem basischen Lösungsmittel Dimethylformamid zu den Kationen XXVII, XXVIII und XXIX umgesetzt. Das Kation XXVI wurde auch durch Auflösen von 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid in Eisessig ohne Wasserzusatz erhalten.

Elektronenspinresonanz-Messungen

Die ESR-Spektren wurden in einem AEG-Elektronenresonanzspektrographen aufgenommen.

Die Radikale XVIII—XXIII wurden in Quarzröhrchen auf die bei den Absorptionsspektren beschriebene Art in Benzol/Triäthylamin (100 : 2) erzeugt und bei Raumtemperatur untersucht.

Zur Bildung der Kationen XXV—XXIX wurden die einzelnen Bromid-hydrobromide ca. 10^{-3} m in Chloroform gelöst, dem nach Abkühlen auf unter -50° Triäthylamin in 20-proz. Überschuß zugesetzt wurde. Das Kation XXVI wurde auch durch Auflösen von 3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid in Chloroform von -60° ohne Triäthylaminzusatz direkt erhalten. Sämtliche Farbstofflösungen sind unterhalb von -50° unbegrenzt haltbar. Leitet man in eine dieser Lösungen Sauerstoff ein, so erhält man zwar im ESR-Spektrum zusätzliche, vom Sauerstoff herrührende Linien, die ursprünglichen Signale und Farben bleiben aber — auch in der Intensität — erhalten. Versetzt man eine kalte Farbstofflösung mit einer größeren Menge Triäthylamin, so beobachtet man einen Farbumschlag von der Farbe des Kations in die des Radikals und im ESR-Spektrum zeigt sich die neue, viel intensivere und schmalere Radikal-Linie.

Zur ESR-Untersuchung der Tetracyclone wurde in halbkonzentrierte Lösungen von I, III und V in Methylenchlorid bei -60° 1 Stde. Bortrifluorid eingeleitet.

Die für die Messungen der Kationen und Tetracyclone erforderlichen tiefen Temperaturen wurden durch einen regulierbaren Kaltluftstrom (Bereich : Temperatur des flüssigen Stickstoffes bis zur Schmelztemperatur des Lösungsmittels) erreicht.

Benzyl-[p-dimethylamino-benzyl]-keton: Unter Stickstoff werden zu einer aus 127 g (ca. 1 Mol) Benzylchlorid und 24.3 g Mg in 1000 ccm absol. Äther hergestellten *Benzylmagnesiumchlorid*-Lösung unter Rühren innerhalb von 3 Stdn. 80 g (0.50 Mol) *p*-Dimethylamino-benzylcyanid, gelöst in 500 ccm Benzol, getropft. Anschließend wird noch 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann der Äther weitgehend abdestilliert, wobei die Wasserbadtemperatur bis auf 80° steigen darf. Dann wird der zähe Brei in eine Mischung von Eis und halbkonz. Salzsäure gegossen. Es wird 3 mal mit Benzol ausgeschüttelt und anschließend die wäbr. Lösung kurz auf 100° erhitzt. Dann wird unter Eiskühlung mit Natriumhydroxyd und Natriumacetat neutralisiert und die nun freigesetzte Base in Benzol aufgenommen. Nach restlosem Abziehen des Lösungsmittels wird das erhaltene Öl i. Vak. destilliert, wobei es im Bereich von ca. 180 bis 250° übergeht. Zur Weiterverarbeitung ist das Öl genügend rein, so daß auf eine besondere Isolierung verzichtet werden kann. Rohausb. etwa 85 % d. Th. Die Konstitution des *Benzyl-[p-dimethylamino-benzyl]-ketons* ist durch die erfolgreichen Synthesen von II und IV (vgl. dort) und deren Umsetzungen zu den Radikalen XIX, XX und XXII bzw. den Kationen XXV, XXVI und XXVIII eindeutig gesichert.

2.5-Diphenyl-3.4-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadien-(2.4)-on-(I) (V): Zu einer Suspension von 14.8 g (50 mMol) *p,p'*-Bis-dimethylamino-benzil in 350 ccm Äthanol werden 21.0 g (100 mMol) *Dibenzylketon* und eine Lösung von 11.2 g (200 mMol) Kaliumhydroxyd in Äthanol gegeben. Diese Mischung wird 2 Tage unter Rühren zum Sieden erhitzt. Das gebildete V wird aus der heißen Reaktionslösung abgesaugt und mit viel Äthanol gewaschen. Es wird zweimal aus Xylol und einmal aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausb. 35—45 % d. Th., Schmp. $256-259^{\circ}$ *).

$C_{33}H_{30}N_2O$ (470.6) Ber. N 5.95 Gef. N 6.11, 6.07

3.4.5-Triphenyl-2-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadien-(2.4)-on-(I) (II) und 4.5-Diphenyl-2.3-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadien-(2.4)-on-(I) (IV): Zur siedenden

*) Alle Schmp. sind unkorrigiert.

Lösung von 25.3 g (100 mMol) *Benzyl-[p-dimethylamino-benzyl]-keton* und 21.0 g (100 mMol) *Benzil* bzw. 25.3 g (100 mMol) *p-Dimethylamino-benzil* in 800 ccm Äthanol wird portionsweise eine Lösung von 7.0 g Kaliumhydroxyd in Äthanol gegeben. Nach 3 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird heiß abgesaugt und mit viel Äthanol gewaschen. Ausb. nach 2 maligem Umkristallisieren aus Xylol für II 60–70%, für IV 40–60% d. Th.

II: Schmp. 225–227°.

$C_{31}H_{25}NO$ (427.5) Ber. N 3.28 Gef. N 3.38, 3.32

IV: Schmp. 254–258°.

$C_{33}H_{30}N_2O$ (470.6) Ber. N 5.96 Gef. N 5.95, 6.00

Pentaaryl-cyclopentadienole VIII–XVII: In die Lösung von 15.7 g (100 mMol) *Brombenzol* bzw. 20.0 g (100 mMol) *p-Brom-dimethylanilin* in 100–200 ccm absol. Äther werden in einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und Stickstoffeinführungsrohr ca. 2 g *Lithium* in kleinen Schnitzeln eingetragen. Die Reaktion wird durch Kühlen oder Erwärmen eben in Gang gehalten. Anschließend wird noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration durch Glaswolle in einen stickstoffgespülten 1-l-Dreihalskolben tropft man eine Lösung von 50 mMol des entsprechenden *Tetracyclons* in 50 ccm absol. Benzol hinzu. Es wird noch 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt, dann vorsichtig mit Wasser zersetzt, 2–3 mal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. abgezogen. Das resultierende Öl wird 1–2 mal mit 200 ccm Äthanol ausgekocht, wobei in den meisten Fällen Kristallisation eintritt. VIII wird aus Eisessig, alle anderen Verbindungen werden aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Die Konstitution der Carbinole (Tab. 4) wurde durch die im Text ausführlich beschriebenen Untersuchungen der Folgeprodukte eindeutig gesichert.

Tab. 4. Die dargestellten Carbinole VIII–XVII

-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N	Ausb. (% d. Th.)
1.2.3.4.5-Pentaphenyl- (VIII)	175–176° (Lit. ²)	$C_{35}H_{26}O$ (462.6)		
2.3.4.5-Tetraphenyl-1- [p-dimethylamino-phenyl]- (IX)	175–176° 223–225°	$C_{37}H_{31}NO$ (505.6)	Ber. 2.77 Gef. 2.53 2.48	40–50
1.3.4.5-Tetraphenyl-2- [p-dimethylamino-phenyl]- (X)	170–172°	$C_{37}H_{31}NO$ (505.6)		40–50
1.2.4.5-Tetraphenyl-3- [p-dimethylamino-phenyl]- (XI)	195–197°	$C_{37}H_{31}NO$ (505.6)		40–50
3.4.5-Triphenyl-1.2-bis- [p-dimethylamino-phenyl]- (XII)	208–210°	$C_{39}H_{36}N_2O$ (548.7)		70–80
2.4.5-Triphenyl-1.3-bis- [p-dimethylamino-phenyl]- (XIII)	215–218°	$C_{39}H_{36}N_2O$ (548.7)	Ber. 5.11 Gef. 4.88	50–60
1.4.5-Triphenyl-2.3-bis- [p-dimethylamino-phenyl]- (XIV)	205–208°	$C_{39}H_{36}N_2O$ (548.7)		70–80
1.2.5-Triphenyl-3.4-bis- [p-dimethylamino-phenyl]- (XV)	237°	$C_{39}H_{36}N_2O$ (548.7)	Ber. 5.11 Gef. 4.82 4.92	80
4.5-Diphenyl-1.2.3-tris- [p-dimethylamino-phenyl]- (XVI)	236–238°	$C_{41}H_{41}N_3O$ (591.8)		70–80
2.5-Diphenyl-1.3.4-tris- [p-dimethylamino-phenyl]- (XVII)	237–239°	$C_{41}H_{41}N_3O$ (591.8)		60–70

Pentaaryl-cyclopentadienylbromid-hydrobromide: Ca. 10 g (ca. 20 mMol) des entsprechenden *Carbinols* werden mit ca. 100 ccm *HBr*/Eisessig (36-proz.) unter Feuchtigkeitsausschluß kräftig durchgeschüttelt. Nach Stehenlassen über Nacht wird das gebildete *Bromid-hydrobromid* im Falle der Mono-dimethylamino-Verbindungen mit Petroläther, bei den anderen *Bromid-hydrobromiden* mit Äther als Öl gefällt. Es wird vorsichtig dekantiert und das Öl durch mehrmaliges Digerieren mit Petroläther bzw. Äther weitgehend von anhaftendem *HBr* befreit. Beim Trocknen des Öls i. Vak. über Kaliumhydroxyd erstarrt es in den meisten Fällen nach einiger Zeit, und man erhält nach Mörsern ein feines, amorphes Pulver. Erstarrt das Öl nicht, so nimmt man es in Chloroform auf, fällt es mit Petroläther bzw. Äther wieder aus und trocknet erneut. Die so erhaltenen Verbindungen sind nach scharfem Trocknen analysenrein. Unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß sind sie unbegrenzt beständig. Sie haben keinen definierten Schmelzpunkt, sondern verflüssigen sich bei ca. 80–100°. Ausb. nahezu quantitativ. Zur Reinheitsprüfung kann man eine potentiometrische Bromtitration durchführen, für die ein Aufschluß nicht erforderlich ist, da auch die C—Br-Bindung leicht hydrolysiert wird. Die Konstitution der *Bromid-hydrobromide* ist durch Überführung in die Radikale und Kationen bewiesen (vgl. die Konstitutionsbeweissführungen in den einzelnen Verbindungsklassen auch hinsichtlich der Stellung des kovalenten Broms und der Lage der Doppelbindungen).

Tab. 5. Analysen der *Bromid-hydrobromide* aus XV, XIII, XVI und XVII

Bromid-hydrobromid	aus Carbinol	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Br	N
3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[<i>p</i> -dimethyl- amino-phenyl]-cyclopentadienylbromid- dihydrobromid	XV	C ₃₉ H ₃₇ BrN ₂] 2 Br (773.1)	Ber. 31.02 Gef. 31.35 31.25	3.62 3.28 3.26
2.4.5-Triphenyl-1.3-bis-[<i>p</i> -dimethyl- amino-phenyl]-cyclopentadienylbromid- dihydrobromid	XIII	C ₃₉ H ₃₇ BrN ₂] 2 Br (773.1)	Ber. Gef.	3.62 3.53 3.61
4.5-Diphenyl-1.2.3-tris-[<i>p</i> -dimethyl- amino-phenyl]-cyclopentadienylbromid- trihydrobromid	XVI	C ₄₁ H ₄₃ BrN ₃] 3 Br (897.1)	Ber. Gef.	4.68 4.49 4.26
2.5-Diphenyl-1.3.4-tris-[<i>p</i> -dimethylamino- phenyl]-cyclopentadienylbromid- trihydrobromid	XVII	C ₄₁ H ₄₃ BrN ₃] 3 Br (897.1)	Ber. Gef.	4.68 4.39 4.33

3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid: Unter Stickstoff werden 3.0 g des *Hydrobromids* aus XII, XIV oder XV in einem 250-ccm-Dreihalskolben (Vibromischer, Tropftrichter) mit ca. 50 ccm absol. Äther übergossen, und unter Aceton/Trockeneis-Kühlung auf –70° wird eine Mischung von 1 ccm *Triäthylamin* und 4 ccm absol. Äther innerhalb von 15 Min. zugetropft. Nach weiteren 15 Min. werden langsam 150 ccm Petroläther zugesetzt. Dann wird in der Kälte abgesaugt und die Fritte mit dem Rückstand bis zur völligen Trocknung i. Vak. aufbewahrt. Der Rückstand wird 2–3mal mit wenig Äther digeriert, der Äther abgesaugt und nach Stehenlassen über Nacht das ausgefallene Produkt in Benzol aufgenommen. Nach Anfällen mit Ligroin und Absaugen wird mit der 5fachen Menge Ligroin versetzt. Während 1–2 Tagen kristallisiert das freie Bromid in Form durchscheinender roter Kristalle aus. Nach 3–5maligem Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin resultiert ein analysenreines Produkt. Ausb. 1–5%. Beginnende Zers. bei ~180°.

3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-cyclopentadienylbromid

		C	H	Br	N
$C_{39}H_{35}BrN_2$ (611.6)	Ber.	76.52	5.78	13.07	4.58
aus XII	Gef.			12.94	4.47
				13.05	
aus XIV	Gef.			13.05	
aus XV	Gef.	75.90	5.85	12.94	
				13.11	

Zur Umwandlung der Bromid-hydrobromide in die Ausgangscarbinole: Ca. 1 g des festen Bromid-hydrobromids werden mit 2 ccm gesätt. alkohol. Kalilauge kurz erwärmt. Dabei bilden sich gelbgrüne Kristalle, die aus Äthanol bzw. Benzol/Ligroin umkristallisiert werden. Das IR-Spektrum der Festsubstanzen im Bereich von 2–15 μ stimmt mit dem der Ausgangscarbinole überein. Der Schmp. liegt immer ca. 50° niedriger. (Die Bromid-hydrobromide kann man auch bei –50° in Chloroform mit wenig Triäthylamin versetzen und aus den farbigen Lösungen mit alkohol. Kalilauge die Carbinole erhalten.)

Zur Isolierung der Radikale: Alle Radikale können aus dem zugehörigen Bromid bzw. Bromid-hydrobromid mit Molekularsilber oder Benzol/Triäthylamin (100 : 2) in der von K. ZIEGLER und B. SCHNELL²⁾ angegebenen Apparatur dargestellt werden. Um das Zuschmelzen der Apparatur zu vermeiden, kann man gute Schliffe und Hochvakuum-Beutelhähne verwenden. Die äußerst sauerstoffempfindlichen Pulver können aus Benzol/Ligroin umkristallisiert werden. Selbst in völlig trockenem Zustand ist beim Liegen an der Luft eine Gewichtszunahme festzustellen.