

ÜBER EIN NEUES KOHLENSTOFFRADIKAL MIT QUARTETT-ZUSTAND

G. KOTHE und H. ZIMMERMANN*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br., Germany

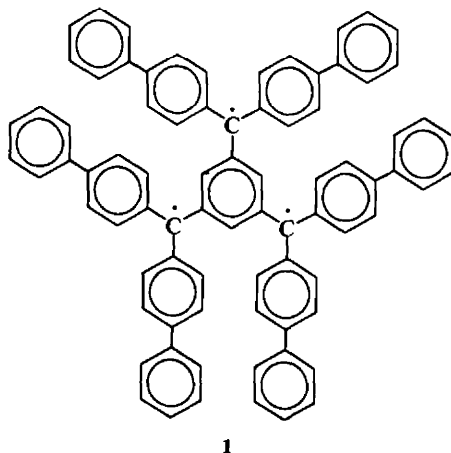
(Received in Germany 23 January 1973; Received in the UK for publication 5 March 1973)

Zusammenfassung – Das Radikal 4,4',4''-(1,3,5-Triphenylbenzotriyl)tris[di(*p*-biphenyl)methyl] 2 wurde durch Enthlogenierung der entsprechenden Trichlorverbindung mit Molekularsilber in Benzol oder Toluol unter Stickstoff hergestellt. Wie das ESR-Spektrum einer toluolischen, bei tiefer Temperatur glasartig erstarrten Radikallösung zeigt, hat das Dreispinsystem 2 einen Quartett-Zustand mit $D' = 53.5$ G. Das Curiesche Gesetz ist für sehr verdünnte Radikallösungen erfüllt. Damit liegen in Lösung bei kleinen Konzentrationen keine temperaturabhängigen Assoziationsgleichgewichte vor. Lösungen höherer Konzentration konnten wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht untersucht werden. Das Dreispinsystem 2 kann elektrochemisch reversibel zum Tricarboniumion 7 oxidiert werden. Umgekehrt ist es möglich, 7 reversibel zum Radikal 2 und weiter zum Tricarbonion 8 zu reduzieren. Das Radikal 2 reagiert in Toluol langsam mit Lösungsmitteln ab. Es entstehen dabei Folgeprodukte, bei denen die klassischen Radikalzentren von 2 teilweise oder vollständig durch Wasserstoffatome abgesättigt sind. Die bei der Folgereaktion auftretenden Radikale 10 und 11 wurden ESR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert.

Abstract – 4,4',4''-(1,3,5-triphenylbenzenetriyl)tris[di(*p*-biphenyl)methyl] 2 was prepared under nitrogen by the dehalogenation of the corresponding trichloride with silver powder in benzene or toluene. The ESR spectrum of 2 in a rigid toluene glass shows the presence of a quartet state with $D' = 53.5$ G. Highly diluted solutions of 2 obey Curie's law. Hence temperature-dependent association equilibria are excluded. The low solubility of 2 prevents investigations of more concentrated solutions. Electrochemical oxidation of 2 yields the tricarboniumion 7, which can reversibly be reduced to 2 or to the tricarbonion 8. Radical 2 reacts with toluene to produce compounds in which hydrogen atoms are bound to the radical centers. Radicals 10 and 11 which are formed in this reaction are identified and characterized by ESR spectroscopy.

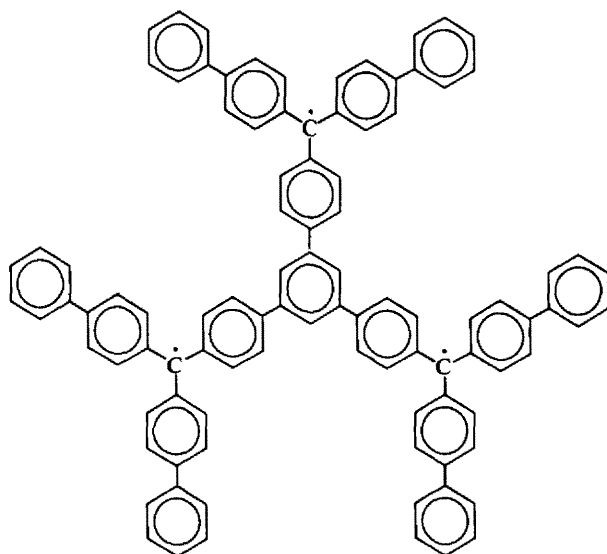
EINLEITUNG

Vor kurzem haben wir über ESR-spektroskopische Untersuchungen am Radikal 1,3,5-Benzotriyl-tris[di(*p*-biphenyl)methyl] 1 berichtet.^{1,2} Wie unsere Messungen ergaben, hat das Dreispinsystem einen Quartett-Grundzustand mit parallelen Spins der Radikalelektronen. Das Radikal assoziiert in Lösungen genügend hoher Konzentration zu diamagnetischen Dimeren unter vollständiger Spinabsättigung der sechs Radikalelektronen im Assoziat. Die Assoziationsenthalpie beträgt innerhalb der Fehlergrenzen $\Delta H^\circ = 0$. Dieser Befund weist darauf hin, dass im Assoziat keine σ -Bindungen zwischen den beiden Radikalmolekülen ausgebildet werden, weil in diesem Fall eine endliche Assoziationsenthalpie zu erwarten wäre. Außerdem müssten dann die Radikalmoleküle im Dimeren durch drei σ -Bindungen verknüpft sein, was aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist. Unabhängig von der Frage nach der Struktur des Dimeren sei jedoch hervorgehoben, daß die Assoziation nur eine Folge der Zunahme der Entropie des Systems bei der Dimerisation ist. Offenbar liegt hier ein bisher wenig beachteter Bindungstyp vor, den wir Entropiebindung genannt haben.



1

Um über die physikalischen Eigenschaften von Dreispinsystemen mehr zu erfahren, haben wir ein Homologes von 1, das Radikal 4,4',4''-(1,3,5-Triphenylbenzotriyl)tris[di(*p*-biphenyl)methyl] 2 hergestellt und untersucht. Das Radikal 2 stellt formal ein dreifaches Tri-*p*-biphenylmethyl dar, in dem drei Tri-*p*-biphenylmethyl-Reste über einen gemeinsamen Benzolring verknüpft sind.



2

Von Tri-*p*-biphenylmethyl ist bekannt, dass es in Lösung monomer ist.³ Das Radikal assoziiert im Gegensatz zu Triphenylmethyl nicht mehr. Die gleiche Eigenschaft ist auch von 2 zu erwarten. Im Folgenden soll über die Herstellung des Radikals 2 und über die Ergebnisse erster physikalischer Untersuchungen berichtet werden.

DARSTELLUNG DES RADIKALS UND STRUKTURBEWEIS

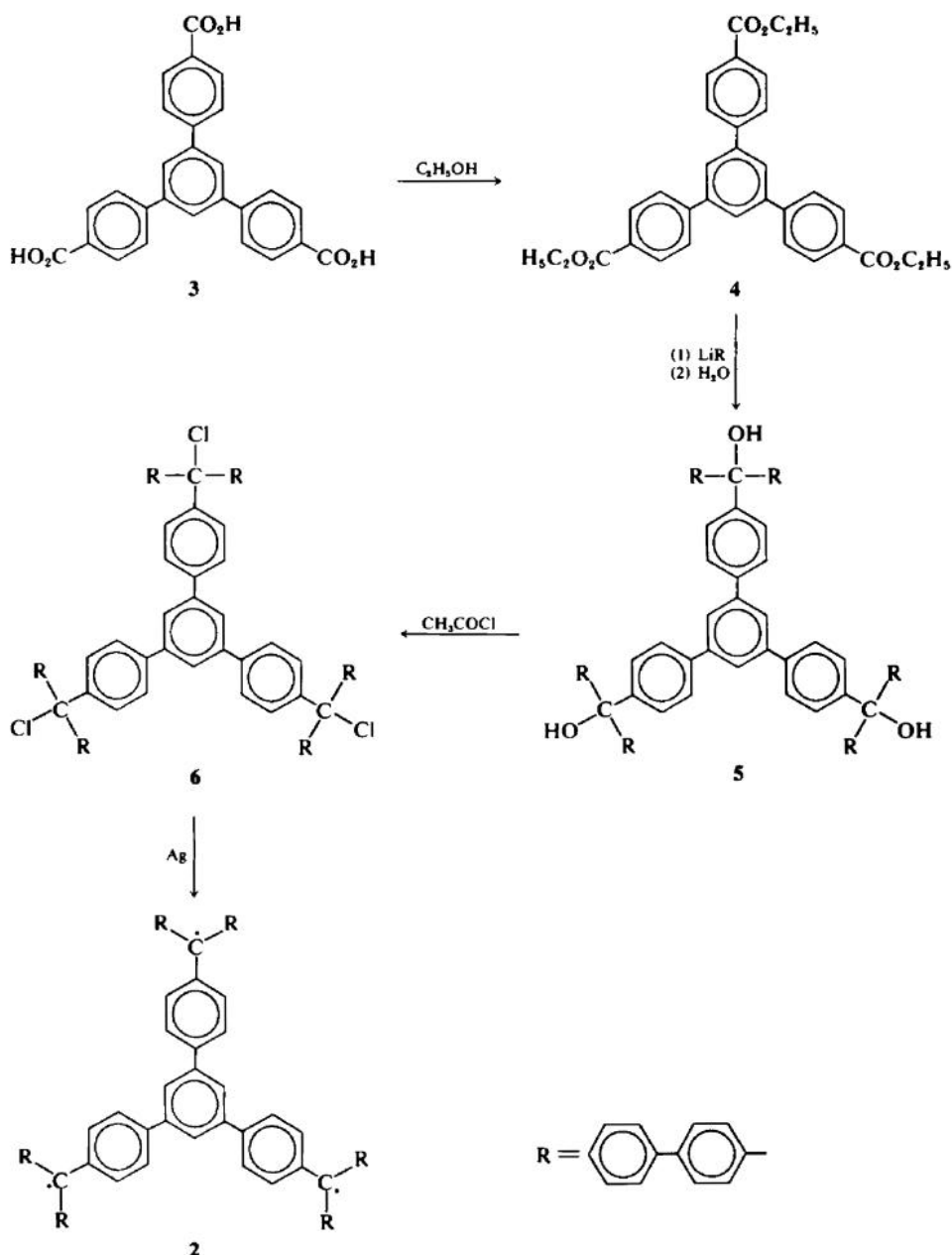
Zur Herstellung des Radikals 2 geht man von der Tricarbonsäure 3 aus, deren Ester 4 mit *p*-Lithiumbiphenyl in das Tricarbinol 5 überführt wird. Bei der Umsetzung von 5 mit Acetylchlorid entsteht das Trichlorid 6, dessen Enthaloxygenierung das Radikal 2 liefert (Schema 1). 2 ist ebenso wie sein Grundkörper Tri-*p*-biphenylmethyl sehr sauerstoffempfindlich. Die Enthaloxygenierung von 6 und die Herstellung von 2 muss deshalb unter Sauerstoffausschluss erfolgen.

Bei der Enthaloxygenierung, die mit Molekularsilber quantitativ gelingt, fällt zunächst ein voluminöser Niederschlag aus, der aus schwerlöslichem Radikal und festen Reaktionspartnern besteht. Das Produkt kann durch Extraktion mit Benzol in einer Umlaufapparatur gereinigt werden. Die Substanz kristallisiert aus Benzol in der Form schwarz-grüner, metallisch glänzender Plättchen. Die Elementaranalyse weist darauf hin, dass der Kristall noch 6 Mol Benzol enthält. Wegen thermischer Empfindlichkeit des Radikals war es nicht möglich, das Kristallbenzol durch scharfes Trocknen zu entfernen.

Das Radikal 2 steht über Redoxreaktionen mit dem Tricarboniumion 7 und dem Tricarbanion 8 in Beziehung (Schema 2). 7 ist durch Umsetzung des Trichlorids 6 mit Antimonpentachlorid in reiner

Form zugänglich. Es hat als Gegenion das ungewöhnliche komplexe Anion $[Sb_2Cl_{11}]^{\ominus}$. Sein Elektronenspektrum wurde bereits an anderer Stelle von uns beschrieben.⁴ Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Benzonitril haben ergeben, daß sich das Tricarbonium 7 reversibel zum Radikal 2 reduzieren läßt.⁵ Ebenso gelingt die elektrochemische Oxidation von 2 nach 7. Die elektrochemische Reduktion von 2 führt zum Tricarbanion 8.⁵ 8 ist auch auf chemischem Weg durch Schütteln des Trichlorids 6 mit Natriumamalgam in wasserfreiem Dioxan zugänglich. Die Struktur von 7 und 8 wird durch den Befund bestätigt, dass sowohl bei der Umsetzung des Tricarboniumions mit Tropiliden als auch bei der Hydrolyse des Tricarbanions der Kohlenwasserstoff 9 entsteht. 9 wurde in reiner Form isoliert und spektroskopisch identifiziert. Die Existenz und die Struktur des Radikals 2 kann durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche als gesichert gelten.

Das Radikal ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol usw. sehr schwer löslich. Seine Löslichkeit beträgt z.B. in Toluol bei Zimmertemperatur ca 10^{-5} Mol/l. Außerdem ist die Substanz in Lösung nur beschränkt haltbar. Durch Reaktion mit dem Lösungsmittel werden die klassischen Radikalzentren von 2 durch Wasserstoffatome abgesättigt. Führt man z.B. die Enthaloxygenierung von 6 in Toluol mit Silberpulver zur Reaktionsbeschleunigung in siedendem Lösungsmittel durch, so verschwindet die Radikalfarbe der Lösung nach einiger Zeit und als Endprodukt der Reaktion kann der Kohlenwasserstoff 9 identifiziert werden. Es ist zu erwarten, daß diese Reaktion verlangsamt auch bei tiefer Temperatur abläuft, wobei als Zwischenstufen die Radikale 10 und 11 auftreten.

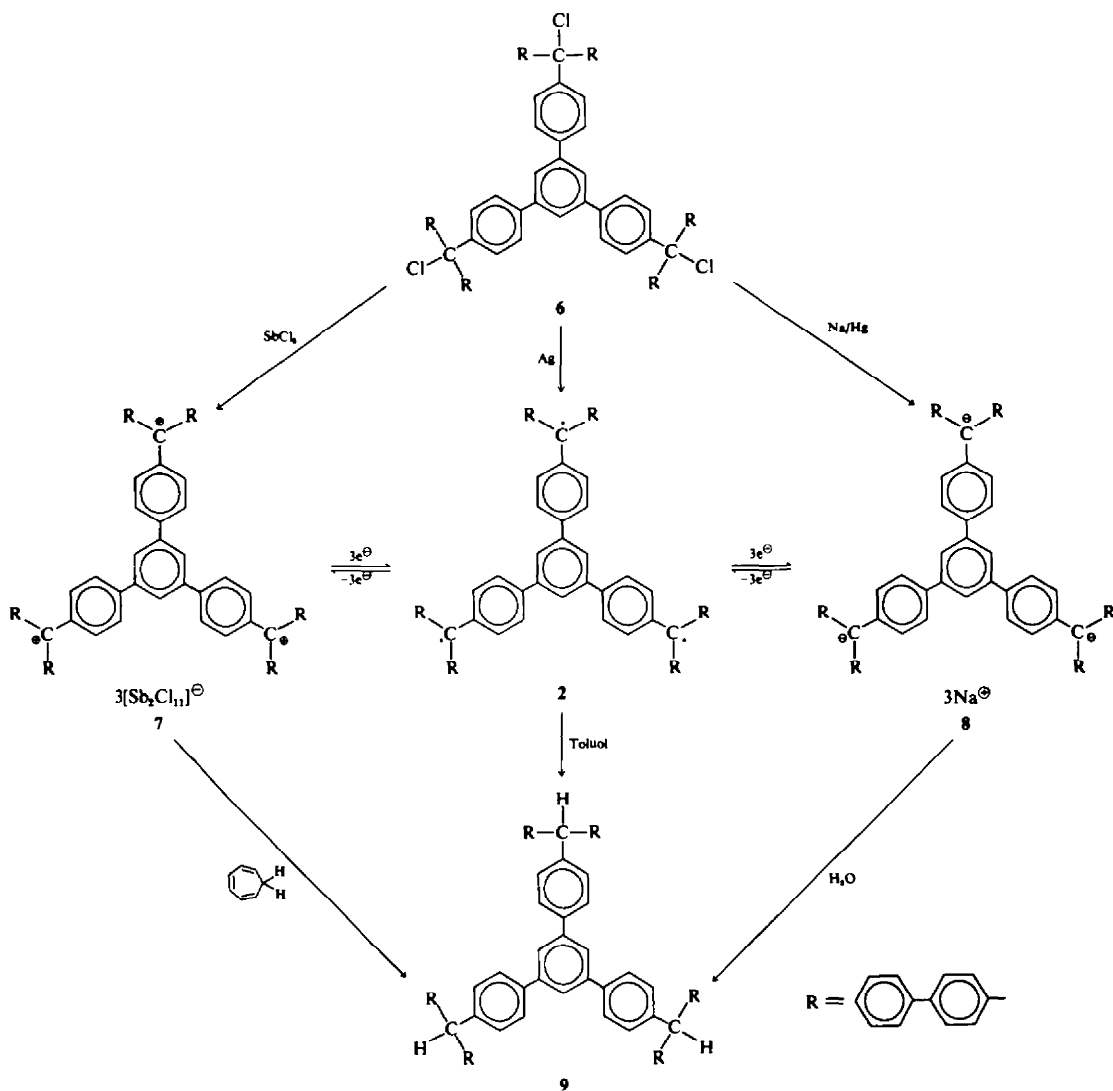


SCHEMA 1

Die Zusammensetzungen der Verbindungen 2, 9, 10 und 11 unterscheiden sich nur sehr wenig. Die Elementaranalyse gestattet damit zwar eine Aussage über den Enthalogenierungsgrad von 6 bei der Umsetzung mit Silberpulver zu 2, als Reinheitskriterium ist sie jedoch nur bedingt brauchbar. Man muss damit rechnen, daß die Radikalpräparate Gemische darstellen, die neben dem Dreispinsystem 2 noch das Zweispinsystem

10, das Monoradikal 11 und schliesslich den Kohlenwasserstoff 9 enthalten. ESR-spektroskopisch sollte es möglich sein, die drei Radikalspezies voneinander zu unterscheiden. Über entsprechende Untersuchungen wird im folgenden Abschnitt berichtet.

Um die Radikalproben für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen möglichst schonend herzustellen, haben wir auf die oben beschriebene



SCHEMA 2

Isolierung der Substanz und der damit verbundenen Gefährdung durch Folgereaktionen verzichtet. Die Radikale wurden in einer geschlossenen Apparatur, die an anderer Stelle beschrieben ist,³ direkt in Lösung durch Enthalogenisieren von 6 mit Molekularsilber bei tiefer Temperatur bereitet und nach Abtrennen der festen Reaktionspartner anschliessend im gleichen Gerät vermessen. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz war es nicht möglich, Lösungen definierter Konzentration zu bereiten. Die im folgenden beschriebenen Messungen beziehen sich auf annähernd gesättigte Lösungen.

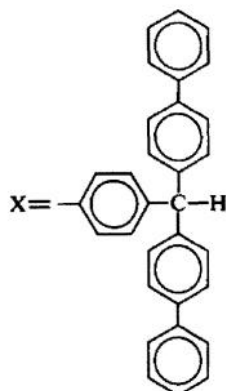
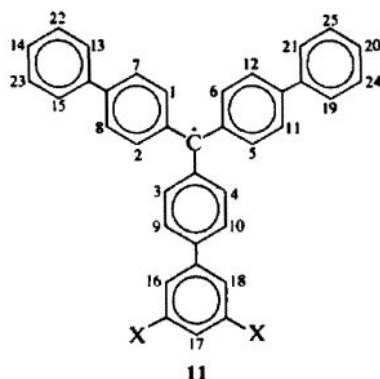
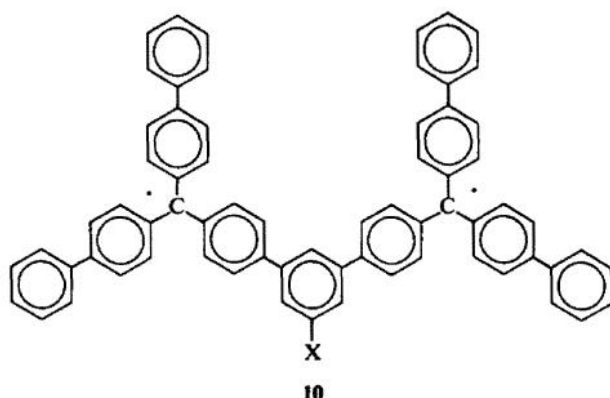
ESR-SPEKTREN UND IHRE DISKUSSION

Das Dreispinsystem 2 kann ebenso wie das

Radikal 1 einen Quartett-Grundzustand mit parallelen Spins der Radikalelektronen besitzen. In diesem Fall erwartet man für eine glasartig erstarrte toluolische Radikallösung bei tiefer Temperatur ein ESR-Spektrum mit anisotroper Feinstruktur, die auf die magnetische Dipolkopplung der Radikalelektronen zurückzuführen ist. Das ESR-Spektrum wird dann durch den effektiven Spin-Hamilton-Operator beschrieben:

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\vec{S} + D(S_z^2 - \frac{1}{3}\vec{S}^2) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Es bedeuten: g = isotroper g -Tensor, β = Bohrsches Magneton, \vec{H} = äusseres Magnetfeld, \vec{S} = Gesamtspinoperator mit den kartesischen Komponenten S_x , S_y und S_z , D und E = Nullfeldparameter.



Der Operator spaltet die vierfach entarteten Quartettzustände auf. Für das Radikal 2 mit einer effektiven 3-zähligen Hauptsymmetrieachse, die in z-Richtung des molekulfesten Koordinatensystems weist, ist $E = 0$. In diesem Fall sind die axialen Resonanzfeldstärken für die $\Delta m = 1$ -Übergänge zwischen den Quartett-Zuständen durch die einfachen Beziehungen gegeben:⁶

$$\left. \begin{aligned} H_{xy1} &= H_0 - D' \\ H_{xy2} &= H_0 + D' \end{aligned} \right\} \vec{H} \perp \vec{z}$$

$$\left. \begin{aligned} H_{z1} &= H_0 - 2D' \\ H_{z2} &= H_0 + 2D' \end{aligned} \right\} \vec{H} \parallel \vec{z}$$

$$H_{xyz} = H_0 \quad \vec{H} \text{ beliebig zu } \vec{z}$$

Es bedeuten: $H_0 = h\nu/(g\beta)$, $D' = D/(g\beta)$, ν = Frequenz des Mikrowellenfeldes $\vec{H}_1 \perp \vec{H}$.

Bei einer statistischen Gleichverteilung der Moleküle in der glasartigen Matrix sind die $\Delta m = 1$ -Übergänge nicht auf die axialen Resonanzfeldstärken beschränkt. Das gemessene ESR-Spektrum ist die Überlagerung der Spektren der statistisch verteilten Radikale.

Das experimentelle ESR-Spektrum einer glasartig erstarrten toluolischen Radikallösung bei 93°K zeigt Abb 1a. Seine Breite und Struktur im $\Delta m = 1$ -Bereich sind für ein Signal mit anisotroper Feinstruktur charakteristisch. Neben dem

intensiven zentralen Peak erkennt man vier Satelliten relativ hoher Intensität, die wir den Übergängen zwischen den Quartett-Zuständen des Dreispinsystems 2 zugeordnet haben. Die axialen Resonanzfeldstärken H_{z1} , H_{xy1} , H_{xy2} , H_{z2} ergeben sich durch Vergleich mit einem berechneten Spektrum für eine Radikalprobe mit statistisch orientierten Molekülen (Abb 1b).⁷ Der Berechnung wurden aus technischen Gründen Lorentzkurven als Linienform für die Übergänge zugrundegelegt. Für den Übergang von $m = -\frac{1}{2}$ nach $+\frac{1}{2}$ betrug die Halbwertsbreite in Absorption $B_0 = 15$ G, für die Übergänge $m = -\frac{3}{2}$ nach $-\frac{1}{2}$ und $m = +\frac{1}{2}$ nach $+\frac{3}{2}$ war $B_1 = 10$ G. Das Spektrum wurde mit einem Nullfeldparameter von $D' = 53.5$ G simuliert. Abgesehen vom zentralen Peak, dessen Intensität später noch diskutiert wird, stimmen berechnetes und experimentelles Spektrum im $\Delta m = 1$ -Bereich gut überein. Wegen der Schwerlöslichkeit des Radikals konnten Übergänge im $\Delta m = 2$ - und $\Delta m = 3$ -Bereich experimentell nicht nachgewiesen werden.

Neben den oben diskutierten intensiven Signalen erkennt man im experimentellen ESR-Spektrum zwei weitere schwache, durch Pfeile gekennzeichnete Satelliten, die wir Übergängen zwischen den Triplett-Zuständen von 10 zugeordnet haben. Aus dem Abstand der Satelliten kann der Nullfeld-

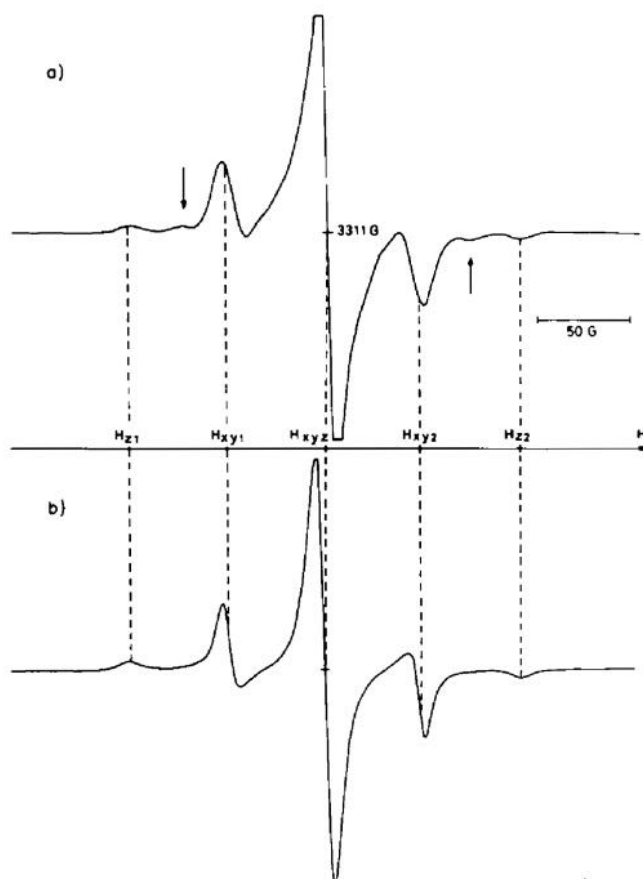


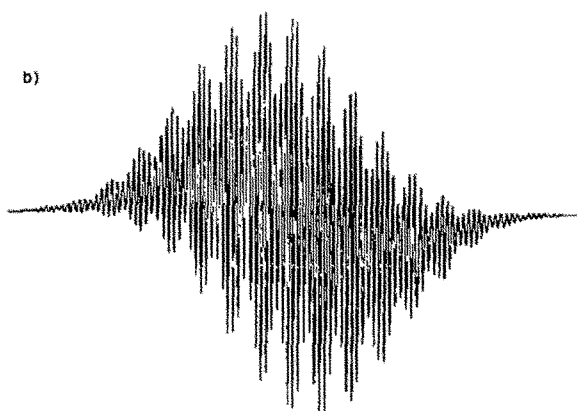
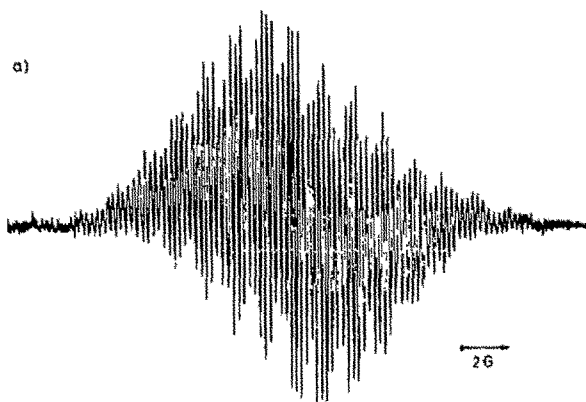
Abb 1. ESR-Spektren des Quartett-Radikals 2: (a) experimentell in glasartig erstarrtem Toluol bei 93°K. Die Pfeile charakterisieren Signale des Triplets 10, das durch Folgereaktion aus 2 entsteht, (b) simuliert mit dem Nullfeldparameter $D' = 53.5$ G. Gestrichelte Linien kennzeichnen axiale Resonanzfeldstärken.

parameter des Triplets zu $D' \approx 78$ G abgeschätzt werden.⁸ Wegen der Schwäche der Signale und ihrer Überlagerung mit den intensiven Übergängen von 2, war es nicht möglich, weitere Satelliten des Triplets mit Sicherheit zu identifizieren. Aus der Intensität der Übergänge kann man folgern, dass die Konzentration von 10 gegenüber 2 klein ist.

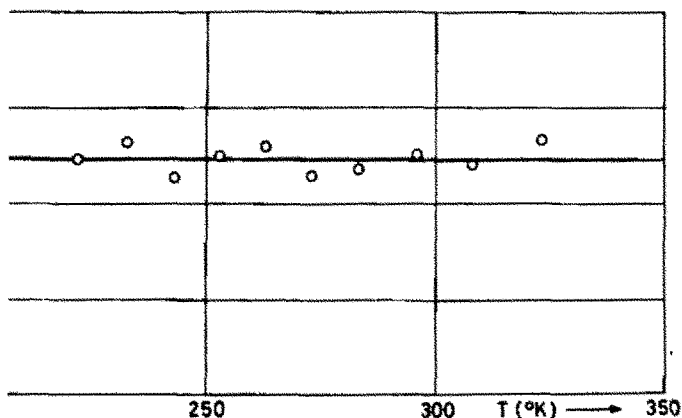
Vergleicht man experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum (Abb 1), so fällt auf, daß der zentrale Peak im experimentellen Spektrum höhere Intensität besitzt, als nach den Berechnungen zu erwarten wäre. Diese Intensivierung ist auf das Monoradikal 11 zurückzuführen, das ebenfalls in der Probe enthalten ist und dessen Anteil mit zunehmendem Alter der Lösung anwächst. Das Radikal lässt sich aufgrund seiner Hyperfeinstruktur im Lösungsspektrum bei Zimmertemperatur leicht nachweisen. Das ESR-Spektrum einer alten, toluolischen Radikallösung, die praktisch nur noch 11 enthält, ist in Abb 2a dargestellt.

Das Radikal 11 ist als Derivat des Tri-*p*-bi-phenylmethyls aufzufassen, bei dem zwei Wasserstoffatome durch den Rest ersetzt sind. Das komplizierte ESR-Spektrum des Grundkörpers konnte unter Verwendung der ENDOR-Technik aufgeklärt werden.⁹ Legt man seine Kopplungskonstanten, mit kleinen Varianten, auch dem Radikal 11 zugrunde, so läßt sich ein Spektrum simulieren, das dem experimentellen Spektrum von 11 weitgehend gleicht, (Abb 2b). Die Simulation wurde mit Gauss-Kurven der Halbwertsbreite $B = 0.190$ G durchgeführt. Kopplungskonstanten und Zuordnung findet man in Tabelle 1. Das Spektrum entsteht durch Überlagerung von 2450 Signalen. Es ist extrem empfindlich gegen kleine Änderungen der Simulationsparameter. In Anbetracht dieses Umstands ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation überraschend gut.

Als Folge der sehr kleinen Löslichkeit der Substanz war es uns nicht möglich, aus der Konzentrationsabhängigkeit der paramagnetischen Suszepti-



ESR-Spektren des Dublett-Radikals 11: (a) experimentell in Toluol bei 298°K, (b) simuliert mit den Parametern der Tabelle 1.



Temperaturabhängigkeit der relativen paramagnetischen Suszeptibilität $\chi_{D,rel}$ einer toluolischen Radikallösung. T = absolute Temperatur.

... auf Assoziationsgleich-
... ziehen. Da auch Ab-
... ichen Gesetz auf Gleich-
... inweisen, haben wir die

Temperaturabhängigkeit von $\chi_D T$ untersucht.
Dazu wurde die paramagnetische Suszeptibilität
einer annähernd gesättigten Radikallösung in
Toluol ESR-spektroskopisch bei verschiedenen

Tabelle 1. Protonenkopplungskonstanten des Radikals 11 und ihre Zuordnung. Numerierung der Protonen siehe Formel. Die Kopplungskonstanten des Tri-*p*-biphenylylmethyls sind zu Vergleichszwecken in Klammern aufgeführt.⁹

Kopplungskonstanten G	Zahl der Protonen	Zuordnung
2.49 (2.499)	6	1-6
1.13 (1.136)	6	7-12
0.42 (0.438)	9	13-21
0.18 (0.174)	4	22-25

Temperaturen bestimmt. Die verwendete Meßanordnung ist an anderer Stelle beschrieben.³ Da genaue Einwaagen der Substanz nicht möglich waren, wurde χ_p in relativen Einheiten angegeben und $(\chi_p T)_{rel}$ über T aufgetragen (Abb 3). Wie man der Abbildung entnehmen kann, ist das Curiesche Gesetz für die Radikallösungen innerhalb der Fehlergrenzen im untersuchten Temperaturbereich erfüllt. Dieser Befund spricht gegen Assoziation der Radikale unter Beteiligung von σ -Bindungen. Bei Assoziaten mit σ -Bindungen hätte man nämlich eine endliche Assoziationsenthalpie ΔH° und damit ein temperaturabhängiges Gleichgewicht erwarten können. Für eine Entropiebindung mit $\Delta H^\circ = 0$ jedoch, wie sie beim Dreispinsystem 1 nachgewiesen wurde, muss das Curiesche Gesetz erfüllt sein. Ob das Radikal 2 über eine Entropiebindung assoziiert, ist aufgrund des vorhandenen experimentellen Materials nicht zu entscheiden. Wir neigen jedoch zu der Ansicht, dass infolge der grossen Verdünnung das Radikal 2 in Lösung weitgehend monomer ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ESR-Spektren wurden mit den Spektrometern E9 der Firma Varian und 12X der Firma AEG gemessen. Die Temperierung der Proben erfolgte mit einem Reglergerät der Firma AEG. Zur Bestimmung der Magnetfeldstärke diente ein AEG-Kernresonanzfeldmesser in Verbindung mit einem Beckmanzähler. Die Messanordnung zur ESR-spektroskopischen Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität und die Methode bei der Probenvorbereitung ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben.³

Das Quartettspektrum wurde mit einem ALGOL-Programm⁷ berechnet. Zur Simulation des Dublettspektrums stand ein FORTRAN-Programm zur Verfügung.¹⁰ Die numerischen Rechnungen haben wir auf einer UNIVAC 1108 des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA-100 Kernresonanzspektrometer gemessen. TMS diente als innerer Standard. Die IR- und Elektronenspektren wurden mit einem IR-12-Spektrometer der Firma Beckman bzw. einem UV-Spektrometer DMR 21 der Firma Zeiss aufgenommen.

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mikroanalytisch im Institut für Organische Chemie der Universität

München und am Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg ermittelt. Die Bestimmung von Chlor und Antimon erfolgte nach Vorschriften von Schöniger¹¹ und Schuele.¹² Zur Molekulargewichtsbestimmung stand ein Dampfdruckosmometer Modell 301A der Firma Mechrolab zur Verfügung.

Chloride, Radikale, Carboniumionen und Carbanionen wurden unter Reinststickstoff hergestellt. Die Nachreinigung des Stickstoffs erfolgte in geheizten Glasröhren über BASF-Katalysator. Die mit Natriumdraht vortrockneten Lösungsmittel Benzol, Toluol und Dioxan (jeweils Merck p.a.) wurden in Umlaufapparaturen unter gereinigtem Stickstoff mit Benzophenonkalium absolutiert. Die Trocknung von Benzonitril und Tetrachlorkohlenstoff erfolgte mit Phosphorpentoxid bzw. Molekularsieb (Merck, 3 Å).

1,3,5-Tris-*p*-tolylbenzol, 670 g *p*-Methylacetophenon (5 Mol) werden im 11-Autoklaven mit 502 g Aluminiumoxid (Merck, neutral) 8 Stunden auf 210° erhitzt. Aus den eingegangenen Reaktionsprodukten (Rotationsverdampfer, 0.1 Torr, 130°) lässt sich 1,3,5-Tris-*p*-tolylbenzol mit Dioxan/Äthanol 1:3 extrahieren. Ausbeute: 116 g (20%). Schmp: 177–178° (farblose Kristalle aus Dioxan/Äthanol 1:3). Literatur – Schmp: 178°.¹³

1,3,5-Tris(*p*-carboxyphenyl)benzol 3. 46.5 g Tris-*p*-tolylbenzol (133 mMol) werden mit 55 ml konzentrierter Salpetersäure und 400 ml Wasser in einem 11-Autoklaven 8 Stunden auf 170° erhitzt. Aus den Reaktionsprodukten lässt sich 3 mit Äthanol extrahieren. Ausbeute: 30.3 g (52%). Schmp: 325–326° (farblose Kristalle aus Eisessig). Literatur – Schmp: 325°.¹⁴

1,3,5-Tris(*p*-carbäthoxyphenyl)benzol 4. 27 g 3 (61.5 mMol) werden in 600 ml heißem Äthanol gelöst. Anschließend wird die Lösung mit 8.5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 16 Stunden am Rückfluß gekocht. Bei Abkühlen der Reaktionslösung fällt 4 aus. Ausbeute: 24.9 g (77%). Schmp: 191.5–192° (farblose Kristalle aus Dioxan/Äthanol 2:3). $C_{33}H_{30}O_6$ (552.6). Ber: C, 75.84; H, 5.79. Gef: C, 75.93; H, 5.90.

4,4',4''-Tris[di(*p*-biphenyl)hydroxymethyl]1,3,5-triphenylbenzol 5. Aus 7.6 g Lithium (1.13 Mol) und 120 g *p*-Brombiphenyl (510 mMol) wird unter Stickstoff eine ätherische Lösung (1:2 l) von Lithiumbiphenyl bereitet und mit 21 g 4 (40 mMol) versetzt. Nach 4-stündigem Rückflusssochen giesst man die Reaktionslösung in 750 ml Wasser und trennt die Phasen. Die ätherische Phase wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser gewaschen und filtriert (Rückstand: Quaterphenyl). Bei Zugabe von Petroläther (40–60°) fällt das Rohcarbinol 5 aus. Durch Wasserdampfdestillation werden Verunreinigungen abgetrennt. Zurück bleibt 5. Ausbeute: 31 g (59%). 5 zeigt keinen definierten Schmp., sondern verflüssigt sich im Intervall 205–210° (farbloses Pulver aus Benzol/Petroläther). $C_{90}H_{72}O_3$ (1309.7). Ber: C, 90.79; H, 5.54. Gef: C, 90.84; H, 5.77. MG: 1307 (osmotrisch in Chloroform).

4,4',4''-Tris[di(*p*-biphenyl)chlormethyl]1,3,5-triphenylbenzol 6. 24 g 5 (18.3 mMol) werden unter Stickstoff in 630 ml Acetylchlorid gelöst und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung fällt 6 aus. Ausbeute: 21.5 g (86%). 6 zeigt keinen definierten Schmp., sondern verflüssigt sich im Intervall 210–215° (farbloses Kristallpulver). $C_{90}H_{68}Cl_3$ (1365.0). Ber: C, 87.11; H, 5.09; Cl, 7.79. Gef: C, 87.13; H, 5.07; Cl, 7.96. MG: 1390 (osmotrisch in Benzol).

4,4',4''-(1,3,5-Triphenylbenzotriyl)tris[di(*p*-biphenyl)methyl] 2. 500 mg 6 (0.37 mMol) werden unter Stickstoff

in 150 ml Benzol gelöst und mit 12 g Molekularsilber (Degussa E) insgesamt 30 Stunden im Dunkeln gerührt. Anschliessend wird die dunkelgrüne Suspension zur Trockne eingedunstet und der Rückstand 3 Stunden mit Benzol extrahiert. 2 kristallisiert aus der Extraktionslösung. Ausbeute: 55 mg (12%). 2 zeigt keinen definierten Schmp. (schwarzgrüne, metallisch glänzende Kristalle). $C_{98}H_{88}Sb_6Cl_{33}$ (1726.9). Ber: C, 93.88; H, 6.12. Gef: C, 93.50; H, 6.34.

4,4',4''-(1,3,5-Triphenylbenzotriyl)tris[di(p-biphenyl)methylum-undecachlorodiantimonat] 7. 770 mg 6 (0.56 mMol) werden unter Stickstoff in 180 ml Benzol gelöst und langsam zu einer Lösung von 9.8 g Antimonpentachlorid (32.8 mMol) in 390 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Nach 15-tägigem Rühren wird 7 abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (40–60°) gewaschen. Ausbeute: 1.68 g (95%). Schmp: 120–125° (schwarzviolette Kristalle). IR (Nujol) ν (cm^{-1}): 344s br (Sb-Cl).¹⁵ UV (POCl₃) λ (nm): 533; 500. $C_{98}H_{88}Sb_6Cl_{33}$ (3159.1). Ber: Cl, 37.02; Sb, 23.12. Gef: Cl, 37.03; Sb, 22.8. 7 verbrennt bei der C,H-Bestimmung unvollständig.

4,4',4''-Tris[di(p-biphenyl)methyl]1,3,5-triphenylbenzol 9 über Tricarbanion 8. 1 g 6 (0.73 mMol) werden unter Stickstoff in 300 ml Dioxan gelöst und mit 180 g 0.5% igem Natriumamalgam 24 Stunden gerührt. Nach Abtrennen des Amalgams verbleibt eine Suspension aus schwer löslichem blauen Tricarbanion 8 ($\lambda_{max} = 640$ nm) in Dioxan. Man versetzt mit 1 ml Wasser und dekantiert. Aus der eingedunsteten Lösung wird 9 mit Petroläther (40–60°) ausgefällt. Ausbeute: 730 mg (79%). 9 zeigt keinen definierten Schmp. sondern verflüssigt sich im Intervall 208–211° (farblose Mikrokristalle aus Benzol). NMR (CDCl₃) δ (ppm): 5.63s (3H, Protonen am tertiären C); 7.02–7.76 m (69H, aromatische Protonen). $C_{98}H_{72}$ (1261.7). Ber: C, 94.25; H, 5.75. Gef: C, 93.95; H, 5.81. MG: 1223 (osmometrisch in Chloroform.)

Umsetzung von 7 mit Tropiliden. Zu einer Lösung von 930 mg 7 (0.29 mMol) in 300 ml Benzonitril werden unter Stickstoff 500 mg Tropiliden (5.4 mMol) gegeben. Nach 4-tägigem Rühren destilliert man das Lösungsmittel am Hochvakuum ab und extrahiert den Rückstand mit 35 ml Chloroform. Aus der Extraktionslösung fällt bei Zugabe von Petroläther (40–60°) ein farblores Produkt aus, das nach IR- und NMR-Spektrum mit 9 identisch ist. Ausbeute: 354 mg (96%). Der in Chloroform unlösliche Rückstand ist Tropyliumhexachloroantimonat. Ausbeute: 295 mg (79%). Schmp: 258° (gelbliche Kristalle aus Nitromethan/Tetrachlorkohlenstoff). Literatur—

Schmp: 190°. ¹⁶ NMR (CD₃NO₂) δ (ppm): 9.50 s. C₇H₇SbCl₆ (425.6). Ber: C, 19.72; H, 1.64; Cl, 50.00. Gef: C, 19.99; H, 1.62; Cl, 49.75.

Umsetzung von 2 mit siedendem Toluol. 800 mg 6 (0.59 mMol) werden unter Stickstoff in 300 ml Toluol gelöst und mit 15 g Molekularsilber (Degussa E) im Dunklen am Rückfluss gekocht. Nach 48 Stunden ist die zunächst dunkelgrün gefärbte Suspension farblos. Nun wird abgefiltriert. Aus dem eingedunsteten Filtrat fällt bei Zugabe von Petroläther (40–60°) ein farblores Produkt aus, das nach IR- und NMR-Spektrum 9 enthält.

Danksagung—Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg i.Br., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- ¹G. Schmauss, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 77, 619 (1965); *Angew. Chem. Intern. Edit.* 4, 596 (1965)
- ²G. Kothe, E. Ohmes, J. Brickmann und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 83, 1015 (1971); *Angew. Chem. Intern. Edit.* 10, 938 (1971)
- ³E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 895 (1971)
- ⁴G. Kothe, N. Fliegen, E. Schulte Steinberg, J. Heinze und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 977 (1970)
- ⁵G. Kothe, W. Sümmermann, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Tetrahedron Letters* 2185 (1969)
- ⁶J. Brickmann und G. Kothe, *J. Chem. Phys.* im Druck
- ⁷K. Reibisch, G. Kothe und J. Brickmann, *Chem. Phys. Letters* 17, 86 (1972)
- ⁸E. Wassermann, L. C. Snyder und W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* 41, 1763 (1964)
- ⁹A. Maki, R. D. Allendoerfer, J. C. Danner und R. Keys, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4225 (1968)
- ¹⁰E. Ohmes, private Mitteilung
- ¹¹W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* 123 (1955)
- ¹²E. Schulek und R. Wolstadt, *J. Anal. Chem.* 108, 400 (1937)
- ¹³H. Hopff, H. R. Schweizer, A. Ghertsos, A. Heer und A. Solarsky, *Chimia* 12, 143 (1958)
- ¹⁴W. J. Svirbely und H. E. Weisberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 257 (1959)
- ¹⁵I. R. Beattie und M. Webster, *J. Chem. Soc.* 38 (1963)
- ¹⁶J. Holmes und R. Pettit, *J. Org. Chem.* 28, 1695 (1963)