

DARSTELLUNG VON TETRAARYL-PYRROLEN UND VERGLEICHENDE EPR-g-FAKTOREN-UNTERSUCHUNG VON PYRRYL-RADIKALEN MIT TETRACYCLON-KETYLEN¹

W. BROSER, H. KURRECK, D. RENNOCH und J. REUSCH

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63/67

(Received in Germany 16 April 1973; Received in the UK for publication 27 July 1973)

Zusammenfassung—Die Synthese und Konstitutionssicherung substituierter Tetraphenyl-pyrrole wird beschrieben. Die elektronischen g-Faktoren der aus den Pyrrolen zugänglichen Tetraaryl-pyrryl-Radikale werden mit EPR in Lösung gemessen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Art und Anzahl der Substituenten einerseits und der Grösse der g-Faktor-Verschiebungen anderseits (Inkrementbildung). Die beobachteten g-Verschiebungen lassen sich mittels HMO-McLachlan-Rechnungen zufriedenstellend deuten, wenn man für die α - bzw. β -Phenylringe der Pyrryle eine Torsion von 25° bzw. 60° gegen die Fünfringebene annimmt. Für die analog substituierten Tetracyclon-Ketylen ergibt sich eine Verdrillung von 65° für α bzw. von 20° für β . Eine Deutung der unterschiedlichen Konformation in beiden Systemen wird gegeben.

Abstract—The synthesis of a number of substituted tetraphenyl-pyrroles is presented. The electronic g-factors of the corresponding pyrryl radicals are measured by EPR techniques in solution. A linear relationship has been found between type and number of the substituents and the g-factor shift. Assuming a twist angle of 25° for the α - and 60° for the β -phenyl rings with respect to the plane of the five membered ring, the EPR data can be satisfactorily explained by means of HMO-McLachlan calculations. The twist angles of the phenyl rings in the analogous substituted tetracyclon-ketyl system which give the best fit to experiment are 65° for the α - and 20° for the β -phenyl rings, respectively. The different conformations found for the two systems can be explained by considering the different charge distributions in the pyrryl- and in the tetracyclon-ketyl-radicals.

EINLEITUNG

EPR an freien Radikalen ist durch die HFS-Aufspaltung eine erfolgreiche Methode zur Strukturermittlung und zur Berechnung von Kopplungskonstanten. Magnetische Doppelresonanzverfahren wie insbesondere Endor ermöglichen die eindeutige Interpretation auch komplizierterer bzw. weniger gut aufgelöster EPR-HFS-Spektren. Der mit EPR ebenfalls mit hoher Genauigkeit messbare elektronische g-Faktor wird dagegen seltener zur Lösung von Strukturproblemen herangezogen. Dabei kann der g-Faktor dann von hohem diagnostischen Wert sein, wenn man die an einem Grund- π -System durch gezielte Substitution bewirkte g-Verschiebung misst. Setzt man nämlich Substituenten mit im Vergleich zum Kohlenstoff grossen Spin/Bahn-Kopplungsparametern ζ ein, so hängt die g-Verschiebung im wesentlichen von der Spindichte am Substituenten ab und erlaubt so auch Aussagen über die *lokale* Spindichte. Diese Annahmen sollen in der folgenden Arbeit an zwei systematisch substituierten Systemen, den Tetracyclon-Ketylen (in der Folge "Ketylen") und den

Tetraaryl-pyrryl-Radikalen ("Pyrryle") überprüft werden. Die Messergebnisse sollen dann mit Hilfe von HMO-McLachlan-Rechnungen interpretiert werden.

Synthese der Pyrrole

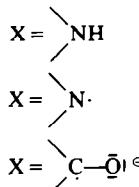
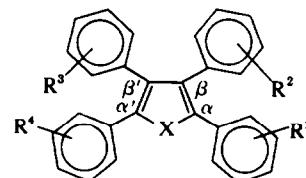
Die Synthese und EPR-Spektroskopie halogen-substituierter Tetracyclon bzw. ihrer Ketyl-Radikale haben wir bereits früher beschrieben.² Dagegen mussten geeignet substituierte Tetraaryl-pyrryl-Radikale zunächst neu synthetisiert werden: Besonders variationsfähig ist die bekannte Umsetzung von Benzoinen mit Desoxybenzoinen und Ammoniumacetat.³ Diese Kondensationsreaktion verläuft jedoch bezüglich der Substituentenstellung im Produkt nur dann eindeutig, wenn die Phenyle der Benzoin-Komponente nicht oder gleichartig substituiert sind, wenn also $R^1 = R^2$ ist. Das nachfolgende Schema zeigt, dass zwar das Carbonyl-C-Atom der Desoxybenzoin-Komponente im Pyrrol immer Nachbar des N-Atoms sein muss, dass aber das Benzoin aus verschiedenen Orientierungen heraus im Sinne der Reaktionswege A, B oder C reagieren könnte. Während die Substituentenstellung im späteren Produkt auf der Seite der ursprünglichen Desoxybenzoin-Komponente (R^3 und R^4) unabhängig vom Reaktionsweg festliegt, wäre auf der ursprünglichen Benzoinseite nach

¹Die hier wiedergegebenen Schemata für die Pyrrol- und Pyrazin-Bildung sind rein formal und sagen nichts über den Mechanismus dieser Kondensationsreaktionen aus.

Weg C ein Produktgemisch bezüglich der Stellung von R^1 und R^2 zu erwarten. Die Wege A und B führen dagegen zu zwar eindeutigen, aber stellungs-isomeren Produkten.

oxybenzoin ($R^3 = R^4 = H$) jeweils sowohl **1a** bzw. **1b** entstehen. Über das Benzoin $R^1 \neq H$ kann mit dem disubstituierten Desoxybenzoin ($R^3 = R^4 \neq H$) **1m** oder **1n** gebildet werden. Schliesslich können

	R^1	R^2	R^3	R^4	Pyrrole ^a Pyrrole	Tetra- cyclon- ketyle	Substituent
a^b	+				1	17	Br(p)
b		+			2	18	Br(m)
c			+		3	19	Cl(p)
d				+	4		CH ₃ (p)
e	+	+			5		OCH ₃ (p)
f		+	+		6		N(CH ₃) ₂ (p)
g			+	+		20	J(p)
h^b	+		+			21	J(m)
i^b	+			+	7-16	22-27	Alle Subst. (p)sofern nicht anders vermerkt.
k^b		+		+			
l	+	+	+				
m		+	+	+			
n^b	+		+	+			
o	+	+		+			
p	+	+	+	+			
7	Br				Cl		
8			Br		Cl		
9	Cl	Cl			Br		
10	Cl	Cl	Cl		Br		
11	Cl	Cl	Br		Br		
12			Cl		Br		
13	Cl	Cl	Br				
14		Br			Cl		
15	Br				CH ₃		
16	OCH ₃	OCH ₃			Br		
22	Br	J	J		Br		
23	Cl	Br	Br		Cl		
24	Br	Cl	Cl		Br		
25	Br	Br(m)	Br(m)		Br		
26	Br	Cl(m)	Cl(m)		Br		
27	Br	J(m)	J(m)		Br		

Pyrrole^aPyrrol-
Radikale^aTetra-
cyclon-
ketyle

^a Pyrrol und Pyrrol-Radikal erhalten dieselbe Chiffre; die jeweils gemeinte Verbindung ergibt sich aus dem Text. Leerstellen im R-Schlüssel bedeuten $R^a = H$. Identische Verbindungen erhalten bei unterschiedlichem Syntheseweg verschiedene Chiffren, so beispielsweise $a = d$.

^b Zur Sicherung der Substituentenstellung vgl. Text.

Zur Konstitutionssicherung haben wir einige Pyrrole der *p*-Bromreihe auf zwei Wegen dargestellt, die wegen $R^1 = R^2$ eindeutigen Verbindungen **1c**, **1d**, **1o** und die korrespondierenden, konstitutionell zunächst ungesicherten Pyrrole mit $R^1 \neq R^2$: Über die beiden monosubstituierten Benzoine $R^1 \neq H$ bzw. $R^2 \neq H$ können mit dem unsubstituierten Des-

(nach Weg C oder wenn mehrere konkurrierende Wege durchlaufen werden) stellungsisomere Pyrrol-Gemische entstehen. Durch die Untersuchung der Schmelz- und Mischschmelzpunkte (Depression) der erwähnten Pyrrole und durch den Vergleich der Elektronenspektren der aus den Pyrrolen zugänglichen Pyrrole (vgl. Tabelle 8 und

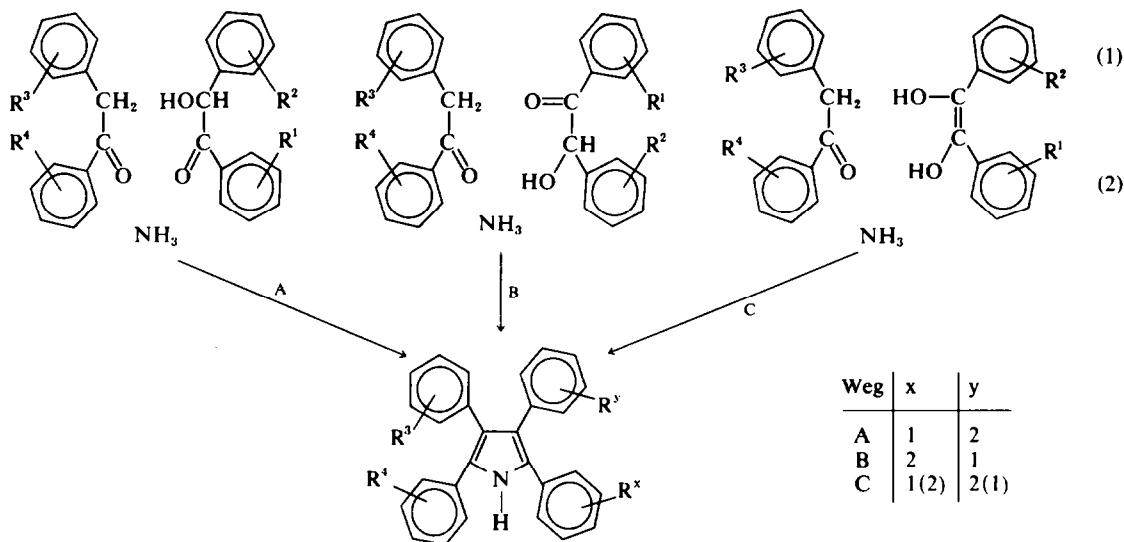


Tabelle 1) konnte die Konstitution der fraglichen Pyrrole sichergestellt werden: Danach entsteht aus dem Benzoin mit $R' \neq H$ das Pyrrol **1a** (= **1d**), aus dem Benzoin mit $R^2 \neq H$ das Pyrrol **1b** (= **1c**) und schliesslich das trisubstituierte Pyrrol **1n** (= **1o**). Nach diesem Befund wird zumindest bei der Synthese der hier verglichenen Pyrrole *ein-deutig und ausschliesslich Weg A* durchlaufen.[†]

Endgültig gesichert wird die Konstitution aller fraglichen Pyrrole und damit der allein durchlaufene Reaktionsweg A durch die EPR-g-Faktor-Untersuchung der aus den Pyrrolen durch Oxidation zugänglichen Pyrryle (vgl. Diskussion).

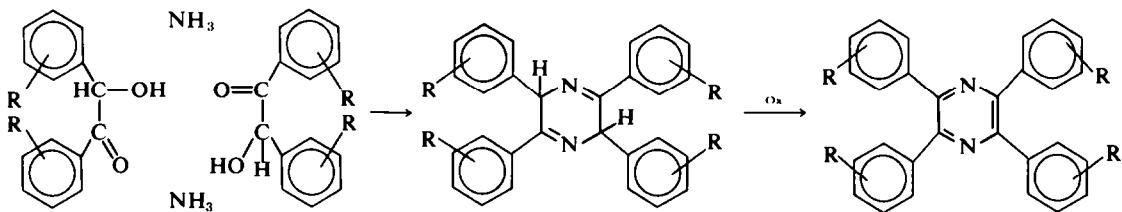
In einer Konkurrenzreaktion entstehen bei dieser Kondensation aus der Benzoin-Komponente—der Substitution des Benzoin entsprechende—Pyrazine nach folgendem Schema:

erzeugt, da das Pyrazin unter den Reaktionsbedingungen der Pyrrol-Synthese auch in Abwesenheit von Desoxybenzoin gebildet wird.

Zu den Hauptschwierigkeiten der Pyrrol-Synthese gehört neben der Darstellung der Ausgangs-Benzoinen und -Desoxybenzoinen die Abtrennung des Pyrazin-Nebenproduktes vom Pyrrol.

Tetraaryl-pyrryl-Radikale (Pyrryle)

Elektronenspektren. Aus den Pyrrolen bilden sich durch PbO_2 -Oxidation in Benzol farbige Pyrryle, die gegenüber Luftsauerstoff relativ stabil sind. Sie zeigen im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums zwei Maxima, die durch Substitution systematisch nach längeren Wellen verschoben werden. Erwartungsgemäss geben Methoxy- (**5**) und



Zwar ist bekannt, dass Tetraphenyl-pyrazin oxidativ aus Tetraphenyl-pyrryl entsteht,⁵ hier wird es jedoch nicht aus etwa zunächst gebildetem Pyrrol

Dimethylamino- (**6**)-Substituenten die stärkste Bathochromie. Die Wellenlängen λ der Absorptionsmaxima sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

EPR-Spektren. Die radikalischen Lösungen der Pyrryle geben wenig charakteristische, nicht sicher deutbare EPR-HFS-Spektren. Dagegen sind die relativen g-Faktor-Verschiebungen der Radikale, bezogen auf das unsubstituierte Tetraphenyl-pyrryl, aus den Spektrenschwerpunkten mit einer Genauigkeit von ca 3–5 ppm reproduzierbar messbar. Die Grösse und Richtung der g-

[†]Wir haben ferner zwei Pyrrole, **3i** und **1i** nach einem unabhängigen, für das Stamm-Pyrrol bekannten Verfahren⁴ durch Pyrolyse von Ketazinen dargestellt. Das aus obiger Synthese über monosubstituiertes Benzoin ($R' \neq H$) erhaltenen Pyrrol ist mit dem Pyrrol **1i** aus der Ketazin-Synthese identisch. Das ist aber nur möglich, wenn das Pyrrol der fraglichen Konstitution über Weg A entsteht!

Tabelle 1. Absorptionsmaxima der Elektronenspektren substituierter Tetraphenyl-pyrrole

Nr.	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	Nr.	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
1a	324	572	3i	322	580
1b	313	563	3l	305	578
1c	311	564	3o	313	574
1d	324	570	3p	313	586
1e	339	565	7	325	581
1h	319	575	8	311	574
1i	331	583	9	320	585
1k	319	576	10	319	589
1l	314	580	11	342	582
1n	320	588	12	320	580
1o	319	588	13	323	603
1p	320	592	14	315	573
2c	311	561	4o	311	572
2d	327	564	4d	312	570
2e	313	566	5e	310	593
2o	321	572	6a	318	558
2p	315	576	6d	338	556
3c	338	562	6i	325	696
3d	314	560	15	382	580
3e	310	576	16	440	602

Verschiebungen bei freien Radikalen hängt nach der Beziehung⁶

$$\Delta g' = g_{\text{Radikal}} - g_{\text{freies Elektron}} = -\frac{2}{3} \sum_x \zeta_x \rho_x / \Delta E \quad (1)$$

auch von der Spindichteverteilung im Molekül und bei Substituenten mit grossen Spin/Bahn-Kopplungsparametern ζ im wesentlichen von der Spindichte und deren Vorzeichen am Substituenten ab. Daher lässt sich die Gleichung (1) zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$\Delta g = g_{\substack{\text{substituiertes} \\ \text{Radical}}} - g_{\substack{\text{Stamm-} \\ \text{Radical}}} = -\frac{2}{3} \sum_x \frac{\zeta_x \rho_{(q, X, \tau)}}{\Delta E_{n \rightarrow \pi_{(q, X, \tau)}}} \quad (2)$$

$\zeta_{(X)}$ = Spin/Bahn-Kopplungsparameter des Atomes X

$\Delta E_{n \rightarrow \pi_{(q, X, \tau)}}$ = Anregungsenergie des jeweiligen Substituenten

$\rho_{(q, X, \tau)}$ = HMO-Spindichte am jeweiligen Substituenten

X = Art des Substituenten

⁶Die Verbindungen 15, 16 die neben α -Bromsubstituenten gleichzeitig andere Nichthalogen-Substituenten enthalten, geben die gleiche g-Verschiebung wie die reinen α -Brom-Pyrrole. (15: $\Delta g = 1038$; 16: $\Delta g = 1037$). Die zusätzlichen Substituenten sind also auch hier ohne Einfluss.

⁷Die Bezeichnung der Parameter ist konventionell; sie schliesst sich—soweit dort vorhanden—an die Nomenklatur im Heilbronner/Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1969), an.

q = Stellung des Substituenten am Sechsring (o, m, p)

τ = Stellung des substituierten Phenylrings am Fünfring (α, β).

Nach dieser Beziehung ist verständlich, dass die Methyl-, Dimethylamino- und Methoxy-Substituenten angesichts der Grösse der hier untersuchten π -Systeme im Rahmen unserer Messgenauigkeit keine g-Verschiebung ergeben, dass *p*-Chlor- und *p*-Brom-Substituenten den g-Faktor vergrössern und dass *m*-Brom-Substituenten ihn wegen der negativen Spindichte in den *m*-Positionen verkleinern (α -Phenylring) oder ihn nicht verändern (β -Phenylring).†

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass zwischen Art und Grad der Substitution einerseits und der Grösse der g-Verschiebung andererseits ein linearer Zusammenhang besteht, der auch für "gemischt" substituierte Pyrryle gilt. Eine solche "Inkrementbildung" haben wir bereits früher² bei substituierten Tetracyclon-Metallketten festgestellt. Diese Beeinflussung des g-Faktors durch Heteroatom-Substituenten lässt sich durch eine Formel des Typs

$$\Delta g = \sum_n I_n \cdot N_n \quad (3)$$

I_n = Inkrement des jeweiligen Substituenten

N_n = Anzahl des jeweiligen Substituenten

wiedergeben, wobei über alle Kombinationen $n(q, X, \tau)$ zu summieren ist. Dies gilt sowohl für die Pyrryl- als auch für die Ketyl-Reihe. In Tabelle 3 sind die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den gemessenen g-Verschiebungen berechneten Inkremente zusammengestellt. Tabelle 2 enthält die aus diesen Inkrementen berechneten Δg -Werte und die mittlere Abweichung von den experimentellen Werten. Abb. 1 zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen aus Inkrementen berechneten und gemessenen g-Verschiebungen.

DISKUSSION

Strukturmöglichkeit durch HMO-McLachlan Berechnungen

Gleichung (2) enthält neben der Konstanten ζ die Spindichte am jeweiligen Substituenten und dessen Anregungsenergie. Da wir auch negative g-Faktor-Verschiebungen beobachtet haben und diese auf negative Spindichten zurückzuführen, die in der einfachen HMO-Rechnung nicht auftreten können, ersetzen wir die HMO-Spindichte in Gleichung (2) durch die McLachlansche Spindichte:[‡]

$$\rho_v = c_{j_v}^2 + \lambda \sum_{\mu} \pi_{v\mu} c_{j_{\mu}}^2 \quad (4)$$

ρ_v = Spindichte am Zentrum v

c_{j_v} = Hückel-Koeffizient des halbbesetzten MO am Zentrum

π_{μ} = Atom/Atom-Polarisierbarkeit des Systems, bei dem alle Orbitale $\leq (J-1)$ doppelt besetzt, alle Orbitale $\geq J$ leer sind

λ = McLachlanscher Justierparameter.

Dabei muss der Hückelsche Energienenner $E_{n\mu}$ durch einen effektiven ersetzt werden. Diesem Umstand wollen wir dadurch Rechnung tragen, dass wir die Energie des Orbitals am Heteroatom durch die Gleichung

$$E_n = \alpha + h' \beta$$

beschreiben, wobei allerdings über die Grösse von

h' zunächst nichts ausgesagt werden kann. Verwendet man näherungsweise für h' die üblichen Heteroatomparameter h_x , so folgt

$$\Delta E_{n\rightarrow n_{q,x,\mu}} = (h_x - x_j) \beta \quad (5)$$

h_x = Heteroatomparameter des Coulomb-Integrals des Substituenten X

x_j = Eigenwert-Koeffizient des halbbesetzten MO.

In Gleichung (2) sind somit alle auftretenden Grössen berechenbar bzw. Konstanten oder Messwerte. Daher kann die Gültigkeit von (2) überprüft werden. Wie die Berechnungen zeigen, hängt der

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete g-Faktor-Verschiebungen der McLachlanschen Spindichten

Substanz	$\Delta g \cdot 10^6$ experiment.	$\Delta g \cdot 10^6$ berechnet Inkrement	$\Delta g \cdot 10^6$ berechnet McLachlan	$\sum_x p_{(q,x,\mu)} \cdot 10^{10}$
1a	1038	1061	1050	2.232
1d	1037			
1b	124	134	127	0.270
1c	116			
1e	1156	1195	1187	2.523
1h	1182	1195	1180	2.508
1k	1188			
1i	2125	2122	2125	4.516
1n	2261	2256	2263	4.810
1o	2262			
1p	2420	2390	2400	5.100
fm von 1a-1p		24	17	—
2c	0	-2	-17	-0.036
2d	-168	-166	-148	-0.318
2e	-172	-168	-167	-0.358
2o	-330	-334	-325	-0.697
2p	-337	-336	-351	-0.752
fm von 2c-2p		3	15	
3c	40	37	34	0.281
3d	270	273	274	2.281
3e	309	310	310	2.578
3i	543	545	548	4.565
3l	345	347	343	2.853
3o	590	582	583	4.858
3p	617	620	618	5.145
fm von 3c-3p		4	5	
7	1332	1334	1334	2.289
8	385	407	408	2.252
9	1385	1371	1370	0.282
				2.585
				2.252

Tabelle 2—Fortsetzung

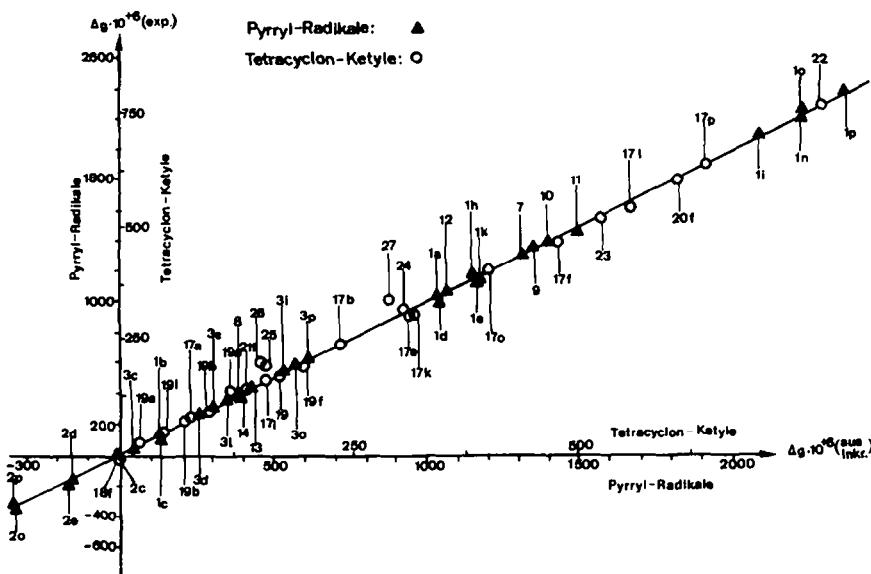
Substanz	$\Delta g \cdot 10^6$ experiment.	$\Delta g \cdot 10^6$ berechnet Inkrement	$\Delta g \cdot 10^6$ berechnet McLachlan	$\sum p_{(q,x,\tau)} \cdot 10^{3\tau}$
10	1382	1408	1408	2.866 2.261
11	1436	1505	1491	2.582 2.510
12	1076	1098	1090	0.290 2.242
13	453	444	437	2.577 0.271
14	400	407	402	2.281 0.272
fm von 7-14		31	26	
18f	0	0	-66	-0.118
21f	139	140	-86	-0.100
25	198	160	145	0.261
26	160	160	190	-0.136 ^b +0.379
27	334	300	125	+0.379 -0.100
fm von 17a-17p				
17a	80	80	81	0.145
17b	240	236	235	0.421
17e	307	316	313	0.562
17f	472	472	472	0.848
17i	158	161	161	0.290
17k	370	316	318	0.570
17l	548	552	553	0.992
17o	403	396	395	0.710
17p	639	632	632	1.135
fm von 19a-19p		6	6	
19a	23	27	24	0.160
19b	78	72	75	0.493
19e	99	99	98	0.645
19i	53	54	48	0.318
19l	168	171	174	1.151
19o	137	126	123	0.808
19p	192	198	198	1.307
fm von 20f-24		6	7	
20f	610	610	610	0.704
22	769	770	770	0.284 ^b 0.708
23	533	526	519	0.317 0.846
24	322	304	311	0.991 0.288

^aDie angegebenen Spindichten wurden für folgende Wertetripel erhalten: Pyrryl-Reihe: $\lambda = 0.8$; für unsubstituierte und *p*-substituierte Phenylringe $\theta_a = 25^\circ$, $\theta_b = 60^\circ$; für *m*-substituierte Phenylringe $\theta_a = 31^\circ$, $\theta_b = 66^\circ$. Ketyl-Reihe: für Verbindungen ohne *m*-substituierte Phenylringe $\lambda = 0.8$; $\theta_a = 65^\circ$, $\theta_b = 20^\circ$; für *m*-substituierte Phenylringe $\lambda = 0.7$; $\theta_a = \theta_b = 60^\circ$.

^bDie erste Zahl bezieht sich auf das Halogen-Atom mit der kleineren Ordnungszahl.

Tabelle 3. Substituenteninkremente, z_x und β -Werte für die Pyrryl- und die Ketyl-Reihe

X	$10^6 I_{(pX\alpha)}$	$10^6 I_{(pX\beta)}$	$10^6 I_{(mX\alpha)}$	$10^6 I_{(mX\beta)}$	$10^2 z_x$	β kcal/Mol
Pyrryl	Cl	273	37	—	—	-5.7
	Br	1061	134	-166	-2	-8.8
Ketyl	Cl	27	72	—	(0)	-3.7
	Br	80	236	—	(0)	-5.6
	J	—	(305)	—	(70)	-8.6



gebnisse der Rechnungen an den planaren Systemen unbefriedigend. Wir haben daher durch die Verkleinerung der Resonanzintegrale β der betroffenen Bindungen nach $\beta' = \beta \cos \theta$, unter der Annahme unveränderter Bindungslängen eine Verdrillung der Phenylringebeben gegen die Fünfringebene um die Winkel θ , berücksichtigt.

Tabelle 4. Bei der Rechnung verwendete Heteroatom-Parameter

Bindung	h_x	k_{c-x}
$\cdot\text{C}-\bar{\text{O}}^\ominus$	0.8	1.41
$\cdot\text{C}-\text{N}\cdot$	0.5	1.0
$\cdot\text{C}-\bar{\text{Cl}}$	2.0	0.4
$\cdot\text{C}-\bar{\text{Br}}$	1.5	0.3
$\cdot\text{C}-\bar{\text{J}}$	1.3	0.25

Zur Ermittlung der Verdrillungswinkel wurden durch systematisches Probieren Wertetripel für die Torsion der α - und β -ständigen Phenyle sowie des McLachlanschen Justierparameters λ gesucht, mit deren Hilfe Spindichten berechnet wurden, die in Gleichung (6) eingesetzt, zu einer möglichst guten Übereinstimmung mit den gemessenen g-Faktor-Verschiebungen führten. Für die Pyrryl-Reihen der p -Substituenten Br und Cl ergibt sich so eine Verdrillung der α -ständigen Phenyle um 25° ($\beta' = 0.91\beta$), der β -ständigen Phenyle um 60° ($\beta' = 0.5\beta$) bei einem λ -Wert von 0.8. Die für dieses Wertetripel aus Gleichung (6) erhaltenen z_x -Werte, enthält Tabelle 3. Mit Hilfe dieser Werte haben wir die g-Faktor-Verschiebungen der "gemischt" substituierten Verbindungen aus den McLachlanschen Spindichten berechnet. Auch hier ist die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen g-Faktoren zufriedenstellend. Die für die m -Bromsubstituierten Pyrryle gemessenen negativen g-Verschiebungen werden von der Rechnung ebenfalls richtig wiedergegeben. Allerdings ist die Abweichung der gemessenen von der berechneten g-Verschiebung hier grösser als bei den p -substituierten Pyrrylen; auch der z_x -Wert weicht von dem der p -Brom-Reihe ab.

[†]Die berechneten Torsionswinkel für die Ketyl-Reihe weichen geringfügig von den von uns früher mitgeteilten² ab (60° für α und 30° für β), weil dort die Optimierung in Bezug auf die einfache HMO-Spindichte ($\lambda = 0$) erfolgte.

[‡]Die für unsere Rechnungen erforderlichen λ -Werte von 0.8 bzw. 0.7 weichen erheblich von dem Normalwert $\lambda = 1.2$ ab. Es ist aber zu bedenken, dass Gleichung (4) ursprünglich nur für alternierende Kohlenwasserstoffe (Gültigkeit des "pairing theorem"!) ohne Heteroatome entwickelt wurde und dass in ihr viele Vereinfachungen enthalten sind.

Zu einer quantitativen Verbesserung gelangt man durch Vergrösserung der Torsionswinkel, was wegen der stärkeren sterischen Hinderung von m - gegenüber p -Substituenten plausibel erscheint. Legt man für die m -substituierten α -Phenyle eine Verdrillung um 31° ($\beta' = 0.86\beta$), für die β -Phenyle eine solche um 66° ($\beta' = 0.4\beta$) bei einem λ -Wert von 0.7 zugrunde, so stimmt der z_x -Wert mit demjenigen der p -substituierten Reihen überein.

Auch für die Reihe der p -substituierten Ketylre ist die Übereinstimmung von gemessener und berechneter g-Verschiebung dann zufriedenstellend, wenn man für die α -Phenyle eine Verdrillung um 65° ($\beta' = 0.42\beta$), für die β -Phenyle eine Torsion um 20° ($\beta' = 0.94\beta$) bei einem λ -Wert von 0.8 annimmt. Auf eine mögliche weitergehende Optimierung wurde aber hier verzichtet.[†] Für die m -substituierten Ketylre wurden (wie für die entsprechende Pyrryl-Reihe) negative Spindichten und damit auch negative g-Verschiebungen errechnet. Gemessen wurden aber—wenn auch verhältnismässig kleine—positive Verschiebungen. Zwar lassen sich die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Daten durch die Annahme grösserer Verdrillungswinkel für die m -substituierten Phenyle etwas verringern, eine befriedigende Übereinstimmung ist aber nicht zu erzielen.

Um zu prüfen, inwieweit Gleichung (7) erfüllt ist, haben wir unter Verwendung der in Tabelle 3 zusammengestellten Werte für z_x und x_j (Pyrryl-Reihe: $x_j = 0.37$, Ketyl-Reihe: $x_j = 0$) und den Spin/Bahn-Kopplungsparametern $\zeta_{\text{Cl}} = 587 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_{\text{Br}} = 2460 \text{ cm}^{-1}$ und $\zeta_{\text{J}} = 5060 \text{ cm}^{-1}$ für die einzelnen Reihen den Wert des Resonanz-integrals β berechnet (vgl. Tabelle 3). Die erhaltenen β -Werte sind von gleicher Grössenordnung.

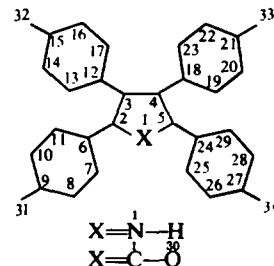
Nach diesen Ergebnissen lassen sich die gemessenen g-Faktor-Verschiebungen—mit Ausnahme der m -substituierten Ketylre—nach Gleichung (6) mit den McLachlanschen Spindichten quantitativ korrelieren. Auch Gleichung (7) ist überraschend gut erfüllt, wenn man berücksichtigt, dass die HMO-Methode nur ein semi-quantitatives Verfahren ist und dass auf eine Anpassung der Literatur-Heteroatomparameter bewusst verzichtet wurde.[‡] Die auf quantenmechanischem Wege abgeleitete Gleichung (2) ist also—bis auf die erwähnten Ausnahmen—verifiziert worden.

Die ermittelten Torsionswinkel sind aus den erwähnten Gründen nur Näherungswerte. Sie stimmen aber erstaunlich gut mit den von R. D. Allendoerfer und A. S. Pollock⁷ mittels Endor-Untersuchungen am Tetraphenyl-pyrryl und den substituierten Pyrrylen 4p und 5p ermittelten Winkeln von 20° für α und 60° für β überein. Abweichend von unseren Ergebnissen wird dort allerdings ein gegenüber dem Normalwert deutlich grösserer λ -Wert von etwa 1.5 verwendet.

Die Schlussfolgerung aus Gleichung (8), dass die Spindichte eines Substituenten durch die gleichzeitige Anwesenheit weiterer Substituenten nicht wesentlich beeinflusst wird, wird durch die Rech-

Tabelle 5. McLachlansche Spindichten $\lambda = 0.8$. Pyrryl-Reihe: $\theta_\alpha = 25^\circ$; $\theta_\beta = 60^\circ$; Ketyl-Reihe: $\theta_\alpha = 65^\circ$; $\theta_\beta = 20^\circ$

Zentrum ν	Ketyl 19p ρ_ν	Pyrryl 3p ρ_ν
30	0.3356	
1	0.0647	-0.0402
2	0.1457	0.2452
3	0.0948	0.0993
6	-0.0027	-0.0025
7	0.0065	0.0608
8	-0.0019	-0.0152
9	0.0061	0.0665
12	-0.0087	-0.0011
13	0.0240	0.0076
14	-0.0081	-0.0023
15	0.0231	0.0083
31	0.0002	0.0023
32	0.0005	0.0003



nung bestätigt, wie z.B. der Vergleich der Spindichten der Verb. 7, 8 und 9 in Tabelle 2 zeigt. So liegen die Spindichten unabhängig vom Substitutionsgrad beim α -Chlor-Atom bei $2.29 \cdot 10^{-3}$, beim α -Brom-Atom bei $2.25 \cdot 10^{-3}$ und beim β -Brom-Atom bei $0.27 \cdot 10^{-3}$ und sind sehr klein. Letzteres geht auch aus Tabelle 5 hervor, in der die berechneten Spindichten an den einzelnen Zentren für je ein Molekül der Pyrryl- und Ketyl-Reihe zusammengestellt sind. Danach befindet sich nahezu die gesamte Spindichte im zentralen Fünfring, über 60% beim Pyrryl- und fast 90% beim Ketyl-System (hier einschließlich des Sauerstoff-Atoms). Diese Verteilung ist auch der Grund für die experimentell gefundene "Inkrementbildung", denn der Zentralring bildet gewissermassen einen "Puffer" an Spindichte, der die Einflüsse weiterer Substituenten auffängt.

Aus der experimentellen g-Verschiebung und insbesondere aus den HMO-Rechnungen ergibt sich ein zunächst überraschender konformativer Unterschied zwischen Pyrryl- und Ketyl-System: Während im Pyrryl-System die β -ständigen Phenyle gegen die Fünfringe Ebene wesentlich stärker verdrillt sind als die α -Phenyle, ist es beim Ketyl-System umgekehrt. Aus Dreiding- und Kalottenmodellen geht hervor, dass die Ursache nicht in einer sterischen Hinderung der α -Phenyle durch das Sauerstoff-Atom liegen kann. Eine HMO-Modellrechnung für beide Systeme mit den Verdrill-

lungswinkeln von 60° und 30° (vgl. Tabelle 6) ergibt, dass der Koeffizient der Gesamt- π -Energie bei beiden Systemen für die Konformation mit der stärkeren Verdrillung der β -Phenyle etwas grösser ist als für die Konformation mit den stärker tordierten α -Phenylringen. Die geringfügige Begünstigung (ca 1 kcal/Mol) der ersteren Konformation durch π -Elektroneneffekte kann also die unterschiedliche Verdrillung nicht erklären. Setzt man voraus, dass die zentralen Fünfringe in beiden Systemen von vergleichbarer Geometrie sind, so ist eine Ursache möglicherweise in unterschiedlichen Coulomb-Wechselwirkungen zu suchen: Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, sind in beiden Systemen mehr als ein Drittel einer negativen Elementarladung am N- bzw. O-Atom lokalisiert. Beim insgesamt ungeladenen Pyrryl-System müssen daher die übrigen Molekülteile positiv geladen sein. Ein Phenylring wird

Tabelle 6. HMO-Gesamtladungen und Koeffizienten der Gesamt- π -Energie X_π für Stamm-Pyrryl und -Ketyl

Position	α	β	α	β
Verdrillung der Sechs- ringe				
Pyrryl				
Sechsring	0.071	0.031	0.137	0.010
α -C-Atom	0.017	0.000	0.033	0.000
N-Atom	-0.358		-0.357	
X _π	39.469		39.531	
Ketyl				
Sechsring	-0.025	-0.029	-0.068	-0.011
α -C-Atom	-0.010	-0.011	-0.026	-0.004
O-Atom		-0.443		-0.417
X _π	41.688		41.722	

[†]Als weitere in die gleiche Richtung weisende Effekte wären noch Solvations- und Gegenion-Einflüsse im Ketyl-System und von der HMO-Rechnung nicht erfasste π -Überlappungsmöglichkeiten benachbarter Molekülteile durch den Raum (z.B. Phenylring/Sauerstoff-Atom) zu diskutieren.

nun um so mehr positive Ladung tragen, je weniger er verdrillt ist. So besitzt der um 30° verdrillte α -Phenylring etwa die doppelte positive Ladung wie der um 60° verdrillte. Eine analoge Abhängigkeit gilt auch für die σ -C-Atome dieser Phenyle. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiv geladenen Phenyle und negativ geladenem Stickstoff stabilisiert daher die Konformation mit den weniger verdrillten α -Phenyle. Bei den insgesamt eine negative Ladung tragenden Ketylen ist diese über das ganze Molekül delokalisiert. Je weniger ein Phenylring verdrillt ist, um so mehr negative Ladung wird er tragen. Aus elektrostatischen Gründen wird daher im Gegensatz zu den Pyrrylen im Ketyl-System wegen der gleichartigen Ladung von Phenylring und Sauerstoff-Atom die Konformation mit dem stärker verdrillten α -Phenylring stabilisiert. Sicher sind die Phenylringe in beiden Systemen aus sterischen Gründen tordiert, die unterschiedliche Verdrillung bei Pyrrylen und Ketylen ist aber nach diesen Vorstellungen auf die unterschiedliche Ladungsverteilung in beiden Systemen zurückzuführen.

Vorzeichenbestimmung von Spindichten

Die Spindichte geht in Gleichung (1) und (2) im Gegensatz zur Beziehung zwischen HFS-Kopplungskonstanten und Spindichte vorzeichen-gerecht ein. Damit ist ein Verfahren zur Bestimmung von Vorzeichen von Spindichten aufgezeigt:[†] Durch gezielte Einführung von Substituenten mit grossen Spin/Bahn-Kopplungsparametern ζ kann man auch bei kleinen Spindichten am Substitutionszentrum messbare g-Verschiebungen erwarten. Solche Substituenten sind die Halogen-Atome, die zudem als im Sinne der Hammettschen $\rho\sigma$ -Funktion "schwache" Substituenten das Grund- π -System nur geringfügig stören. Die Richtung der—auf das Stammsystem bezogenen—g-Verschiebung gibt dann ohne zusätzliche Rechnungen das Vorzeichen der Spindichte an der substituierten Position an. So ist die m -Spindichte in den α -Phenyle der Pyrryle nach unseren g-Messungen (vgl. Tabelle 2) sicher negativ, in den m -Positionen der β -Phenyle ist sie—im Rahmen unserer Messgenauigkeit—null.

Konstitutionssicherung aus den g-Faktor-Messungen

Die g-Faktoren der Pyrryle lassen sich wegen der gefundenen Inkrementbildung zur Konstitutionsicherung der Pyrrole heranziehen: Wie oben dargelegt, ist die Substituentenstellung in den Pyrrolen bei Verwendung monosubstituierter Benzoine vom durchlaufenden Kondensationsweg (A, B oder C) abhängig. Die Gegenüberstellung der gemessenen Δg -Werte der aus den fraglichen Pyrrolen gebilde-

ten Pyrryle mit den aus den Inkrementen berechneten schliesst jeden Zweifel darüber aus, dass in allen untersuchten Fällen der Weg A durchlaufen wird (vgl. Tabelle 7). Dies ist zudem konsistent mit dem Ergebnis des oben beschriebenen Vergleichs von Pyrrolen, die auf verschiedenen Wegen (über verschiedene Ausgangskomponenten) erhalten wurden.

Tabelle 7. Experimentelle und aus Inkrementen berechnete g-Faktor-Verschiebungen zur Konstitutionssicherung von Pyrrylen

Pyrryl	$\Delta g \times 10^6$ (Inkr.) Weg A	$\Delta g \times 10^6$ (Inkr.) Weg B	$\Delta g \times 10^6$ exper.
1a	1061	134	1038
1b	134	1061	124
1h	1195	268	1182
1i	2122	1195	2125
1k	1188	2122	1188
1n	2256	1329	2261
7	1334	407	1332
14	407	1334	400

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Untersuchung von elektronischen g-Faktoren mit der EPR in Verbindung mit systematischer und gezielter Halogen-Substitution ein brauchbares Verfahren zur Konstitutionsermittlung bei freien Radikalen darstellt und damit ggf. zur experimentellen Aufklärung von Reaktionsmechanismen dienen kann. Diese Kombination ist weiter geeignet zur Vorzeichenbestimmung von Spindichten und kann in Verbindung mit quantenmechanischen Rechnungen Auskunft über Spindichteverteilungen und damit über Molekülkonformationen geben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die EPR-Messungen wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12X, 125 KHz) durchgeführt. Die Tetraaryl-pyrryl-Radikale wurden durch Oxidation mit Bleidioxid aus den entsprechenden Pyrrolen hergestellt. Die g-Faktoren wurden aus den Spektrenschwerpunkten (1. Ableitung, Nulldurchgang der Envelope) ermittelt (ca. 10^{-4} -molare Lösung der Radikale in Toluol). Die Massenspektren wurden mit einem VARIAN M 66-Spektrometer bei einer Energie von 70 eV aufgenommen. Zur Aufnahme der Elektronenspektren diente ein Beckmann DK-2-Spektrophotometer. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in Küvetten der Schichtdicke 1 cm ausgeführt.

Die Säulenchromatographie wurde in Säulen von 30 cm Länge und 3 cm Durchmesser mit Silicagel (30–70 mesh Astm, Merck) mit Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff als Laufmittel durchgeführt. Alle Lösungsmittel—auch bei den Synthesen—wurden mit Stickstoff gesättigt.

Die angegebenen Ausbeuten entsprechen Durchschnittswerten aus mehreren Ansätzen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Substituierte Benzoine. Die Benzoine sind literaturbekannt und wurden durch Benzoinkondensation bzw.

[†]Negative Spindichten können durch Spinpolarisationseffekte auftreten.

Tabelle 8. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Tetraaryl-pyrrole

-pyrrol	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	Br	Cl	N	Variante	Analyse	
										Ber.	Gef.
5- <i>p</i> -Bromphenyl- 3,4,5-triphenyl- 4- <i>p</i> -Bromphenyl- 2,3,5-triphenyl- 3- <i>p</i> -Bromphenyl- 2,4,5-triphenyl- 4,5-Bis(<i>p</i> -bromphenyl)- 2,3-diphenyl- 3,5-Bis(<i>p</i> -bromphenyl)- 2,4-diphenyl- 2,5-Bis(<i>p</i> -bromphenyl)- 3,4-diphenyl- 2,4-Bis(<i>p</i> -bromphenyl)- 3,5-diphenyl- 3,4,5-Tris(<i>p</i> -bromphenyl)- 2-phenyl- 2,3,5-Triis(<i>p</i> -bromphenyl)- 4-phenyl- 2,4,5-Tris(<i>p</i> -bromphenyl)- 3-phenyl- 2,3,4,5-Tetraakis(<i>p</i> -bromphenyl)- 3- <i>m</i> -Bromphenyl- 2,4,5-triphenyl- 2- <i>m</i> -Bromphenyl- 3,4,5-triphenyl- 4,5-Bis(<i>m</i> -bromphenyl)- 2,3-diphenyl- 2,4,5-Tris(<i>m</i> -bromphenyl)- 3-phenyl- 2,3,4,5-Tetraakis(<i>m</i> -brom- phenyl)- 3- <i>p</i> -Chlorphenyl- 2,4,5-triphenyl- 4,5-Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)- 2,3-diphenyl- 3,4,5-Tris(<i>p</i> -chlorphenyl)- 2-phenyl- 3- <i>p</i> -Chlorphenyl- 2,4,5-Tris(<i>p</i> -chlorphenyl)- 3-phenyl- 2,3,4,5-Tetraakis(<i>p</i> -chlorphenyl)-	1a	170	20	C ₂₈ H ₂₀ BrN (450.3)	Ber.	74.66 74.93	4.41 4.13	17.72 17.70	3.10 3.30	a	
1b	190	15	C ₂₈ H ₂₀ BrN (450.3)	Ber.	74.66 63.60	4.41 3.21	17.72 30.44	3.10 2.81	b		
1c	185	35	C ₂₈ H ₂₀ BrN (450.3)	Ber.	74.66 63.54	4.41 3.52	17.72 30.24	3.10 2.62	a		
1e	186	15	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (529.1)	Ber.	74.40 63.54	4.63 3.52	17.70 30.20	3.34 2.62	b		
1h	175	10	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (529.1)	Ber.	63.72 63.81	3.72 3.43	30.20 30.13	2.83 2.72	b		
1i	185	10	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (529.1)	Ber.	63.54 63.54	3.52 3.52	30.20 30.20	2.62 2.62	b		
1k	194	10	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (529.1)	Ber.	63.54 63.81	3.52 3.43	30.20 30.13	2.62 2.72	b		
1l	233	8	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (608.1)	Ber.	55.23 55.03	2.92 3.21	39.51 39.73	2.32 2.70	b		
1n	113-14	5	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (608.1)	Ber.	55.23 55.23	2.92 3.21	39.51 39.42	2.32 2.03	a		
1o	116 zers.	20	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (608.1)	Ber.	55.23 55.52	2.92 2.73	39.51 39.81	2.32 2.05	a		
1p	272	10	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (687.2)	Ber.	48.91 48.73	2.42 2.60	46.51 46.73	2.01 2.24	a		
2c	138	30	C ₂₈ H ₂₀ BrN (450.3)	Ber.	74.73 74.40	4.40 4.62	17.72 17.43	3.10 3.32	a		
2d	183	10	C ₂₈ H ₂₀ BrN (450.3)	Ber.	74.73 63.73	4.40 3.31	17.72 30.47	3.10 2.90	b		
2e	132	10	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (529.1)	Ber.	55.23 63.73	2.92 3.31	39.51 30.47	2.32 2.90	b		
2o	150	5	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (608.1)	Ber.	55.23 55.51	2.92 2.73	39.51 39.84	2.32 2.02	b		
2p	68 zers.	2	C ₂₈ H ₁₉ Br ₂ N (687.2)	Ber.	48.91 49.13	2.42 2.70	46.51 46.52	2.01 1.88	b		
3c	202	30	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N (405.9)	Ber.	82.93 82.71	4.91 4.72	15.93 15.92	3.43 3.70	a		
3e	195	30	C ₂₈ H ₁₉ Cl ₂ N (440.3)	Ber.	76.52 76.74	4.33 4.10	15.97 15.93	3.14 3.38	a		
3l	216	20	C ₂₈ H ₁₉ Cl ₂ N (474.7)	Ber.	71.02 71.41	3.83 3.51	22.34 22.53	2.90 2.72	a		
3o	210	15	C ₂₈ H ₁₈ Cl ₂ N (474.7)	Ber.	71.02 71.02	3.83 3.71	22.34 22.53	2.90 2.62	a		
3p	264	15	C ₂₈ H ₁₇ Cl ₂ N (509.2)	Ber.	66.24 66.50	3.33 3.02	22.34 22.53	2.62 2.50	a		

Tabelle 8—Foresetzung

-pyrrol	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	Br	Cl	N	Analyse
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2,4,5-Tris(<i>p</i> -methyl)-3-phenyl-	40	183	40	C ₁₁ H ₂₇ N (413-4)	90.02	6.57	3.51	a	
4,5-Bis(<i>p</i> -methoxy)-2,3-diphenyl-	5e	179	40	C ₂₀ H ₂₂ NO ₂ (431-4)	83.51	5.84	3.14		
5- <i>p</i> -Dimethylamino-2,3,4-triphenyl-	6a	216	10	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ (414-4)	84.03	5.68	3.23	a	
2- <i>p</i> -Dimethylamino-3,4,5-triphenyl-	6d	245	15	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ (414-4)	86.93	6.20	3.42		
3,5-Bis(<i>p</i> -dimethylamino)-2,4-diphenyl-	6i	205	10	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ (457-4)	86.71	6.52	6.94	a	
5- <i>p</i> -Bromophenyl-2- <i>p</i> -chlorophenyl-3,4-diphenyl-	7	95	10	C ₂₀ H ₁₉ BrClN (484-7)	66.93	6.20	6.94	a	
3- <i>p</i> -Bromophenyl-2- <i>p</i> -chlorophenyl-4,5-diphenyl-	8	191	15	C ₂₀ H ₁₉ BrClN (484-7)	69.43	6.42	6.73	a	
2- <i>p</i> -Bromophenyl-4,5-tris(<i>p</i> -chlorophenyl)-2,2-diphenyl-	9	200	10	C ₂₁ H ₁₉ BrCl ₂ N (519-2)	69.60	6.72	9.34	a	
2- <i>p</i> -Bromophenyl-4,5-tris(<i>p</i> -chlorophenyl)-3-phenyl-	10	254	10	C ₂₁ H ₁₇ BrCl ₂ N (533-7)	64.60	3.74	16.50	7.43	2.82
2- <i>p</i> -Bromophenyl-3,4,5-tris(<i>p</i> -chlorophenyl)-	11	278	5	C ₂₂ H ₁₇ Br ₂ Cl ₂ N (598-1)	60.62	3.72	16.34	7.33	2.82
2- <i>p</i> -Bromophenyl-3- <i>p</i> -chlorophenyl-2,3-Bis(<i>p</i> -bromophenyl)-4,5-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)-	12	182	10	C ₂₀ H ₁₉ Br ₂ ClN (484-7)	56.33	2.82	16.94	11.71	2.90
2- <i>p</i> -Bromophenyl-3- <i>p</i> -chlorophenyl-4,5-diphenyl-	13	128	15	C ₂₁ H ₁₉ BrCl ₂ N (519-2)	56.40	2.71	27.13	11.50	2.42
2- <i>p</i> -Bromophenyl-4,5-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)-	14	141	10	C ₂₂ H ₁₉ BrClN (484-7)	69.43	3.91	16.50	7.43	a
2-phenyl-4- <i>p</i> -Bromophenyl-2- <i>p</i> -chlorophenyl-3,5-diphenyl-	15	135	15	C ₂₃ H ₂₂ BrN (464-3)	69.10	3.71	16.73	7.74	b
5- <i>p</i> -Bromophenyl-2- <i>p</i> -methylphenyl-3,4-diphenyl-	16	173	5	C ₂₀ H ₂₂ BrNO ₂ (510-3)	75.30	4.72	17.12	22.01	2.74
2- <i>p</i> -Bromophenyl-4,5-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-3-phenyl-					70.61	4.40	17.03	3.61	2.63

'Kondensation der Arylglyoxale mit Benzolderivaten in CS_2 erhalten.' Wegen der leichten Oxidierbarkeit der Halogenbenzoine zu Benzilen wurde die Benzoinkondensation unter Stickstoff bei 60°C durchgeführt und nach 3 Std. abgebrochen. Eine längere Reaktionszeit liefert mehr Nebenprodukte. Das gebildete orangefarbene Öl wurde in Benzol aufgenommen, cyanidfrei gewaschen und an der Säule chromatographiert (Benzol). Das Benzil erhält man aus der zweiten, hellgelben, das Benzoin aus der vierten, fast farblosen Zone.

Substituierte Desoxybenzoine. Durch Grignard-Reaktionen wurden aus den *m*- bzw. *p*-Halogenbenzylbromiden mit *m*- bzw. *p*-Halogen-benzonitrilen und Magnesium die entsprechenden Desoxybenzoine erhalten.³ Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Säulenchromatographie und anschliessendes Umkristallisieren aus Äthanol.

Tetraaryl-pyrrole. Die literaturbekannten Tetraaryl-pyrrole wurden durch Kondensation von Desoxybenzoin mit Benzoin und Ammoniumacetat erhalten.³ Die Verbindungen **3i**, **II** wurden durch Umsetzung von substituiertem Desoxybenzoin mit Hydrazin zu den entsprechenden Ketazinen und anschliessende Pyrolyse dargestellt.⁴ Die Darstellung der neuen Tetraaryl-pyrrole erfolgte nach 2 Varianten:

a) Eine Mischung von 0.1 Mol Desoxybenzoin bzw. Halogen-Desoxybenzoin und 60 g Ammoniumacetat wird in 250 ml Eisessig gelöst. Man erhitzt die Mischung bis zum Sieden und fügt während 45 Min. tropfenweise die Lösung von 0.1 Mol Benzoin bzw. substituierten Benzoint in 100 ml Eisessig hinzu. Anschliessend wird noch ca 15–20 Min. unter Rückfluss erhitzt und das Reaktionsprodukt schliesslich mit heißem Wasser gefällt. Es wird abgesaugt, in Benzol aufgenommen und an der Säule chromatographiert. Das erste Eluat enthält das Tetraaryl-pyrrol, das zweite das in einer Nebenreaktion gebildete Tetraaryl-pyrazin (kenntlich an seiner intensiv hellblauen Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung der Wellenlänge 350 nm).

b) Die Mischung von 0.1 Mol Desoxybenzoin und 0.1 Mol Benzoin wird in 250–300 ml Eisessig gelöst, mit 60 g Ammoniumacetat versetzt und unter Rückfluss 3 Std. erhitzt. Anschliessend gibt man zur noch warmen Lösung 200–300 ml Benzol und 500 ml Wasser, trennt im Scheidetrichter mit der wässrigen Phase Ammoniumacetat bzw. Eisessig ab und unterwirft das nach Einengen der

benzolischen Phase anfallende Öl einer Gelfiltration (Säulenlänge 30 cm, Tetrachlorkohlenstoff). Nach dieser Grobreinigung liefert eine weitere Säulenchromatographie (Länge 60 cm, Tetrachlorkohlenstoff) gut trennbare Eluate. Das Tetraaryl-pyrrol befindet sich in der zweiten Fraktion.

Tetraphenyl- und Halogen-substituierte Tetraaryl-pyrazine. In einem 2 Liter-Rundkolben löst man in der Hitze 10.6 g Benzoin in 250 ml Eisessig, fügt 30 g Ammoniumacetat hinzu und erhitzt ca 4 Std. unter Rückfluss. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser gefällt und das ölige Rohprodukt mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. (Ausb. 20–25%).

2,6-Bis-(*p*-bromphenyl)-3,5-diphenyl-pyrazin.[†] $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}$, (546.3); (Ber: C, 61.99; H, 3.32; Br, 29.52; N, 5.03. Gef: C, 61.82; H, 3.51; Br, 29.63; N, 4.81). Schmp. 218°C.

2,3,5,6-Tetrakis-(*p*-bromphenyl)-pyrazin. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}_2$, (704.0); (Ber: C, 48.03; H, 2.28; Br, 45.74; N, 4.03. Gef: 47.83; H, 2.43; Br, 45.64; N, 4.10). Schmp. 335°C.

2,3,5,6-Tetrakis-(*m*-bromphenyl)-pyrazin. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}_2$, (704.0); (Ber: C, 48.03; H, 2.28; Br, 45.74; N, 4.03. Gef: C, 47.91; H, 45.64; Br, 46.64; N, 4.30). Schmp. 173–175°C.

Danksagung—Die Autoren danken den Herren R. Biehl, Dr. K.-P. Dinse, Prof. Dr. W. Harrer, Prof. Dr. K. Möbius und Dr. M. Plato, alle FU Berlin, für viele Diskussionen, Herrn Dr. H. Dietrich, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin, für die Hilfe bei der Erstellung des McLachlan-Unterprogramms, Frl. H. Gerlach und Frau E. Brinkhaus für die Mitarbeit. W. B. und H. K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die materielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹Die Arbeit enthält Teile der beabsichtigten Dissertationsarbeit D. Rennoch
- ²W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle und J. Reusch, *Z. Naturforsch.* **24b**, 685 (1969) Manuskript
- ³B. S. Tanaseischuk, S. L. Vlasova, A. N. Sunin und V. E. Gavrilov, *J. org. Chem. USSR* **5**, 142 (1969)
- ⁴O. Tsuge und K. Hokama, *Kogyo Kagaku Zasshi* **72**, 1107 (1969)
- ⁵R. Kuhn und H. Kainer, *Liebigs Ann. Chem.* **578**, 226 (1952)
- ⁶Vgl. z.B. K. Möbius, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1093 (1965)
- ⁷R. D. Allendoerfer und A. S. Pollack, *Mol. Phys.* **22**, 661 (1971)
- ⁸R. T. Arnved und R. C. Fuson, *Chem. Soc.* **58** (1936)
- ⁹Organikum, **489** (1965)

[†]Ein Unterschuss an eingesetztem Benzoin (0.085 Mol) verringert die unerwünschte Pyrazinbildung.

[‡]Denkbar wäre auch die Struktur 2,5-Bis-(*p*-bromphenyl)-3,6-diphenyl-pyrazin.