1-[4-{1,1′,1″,1‴,1⁗-(1,3-Cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]-(4,1-phenylen)-alkanone und -benzoesäure pentaalkylester und deren Natrium- und Thallium(I)-Komplexe

1-[4-{1,1′,1″,1‴,1⁗-(1,3-Cyclopentadiene-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]-(4,1-phenylene)-alkanones and -benzoic Acid Pentaalkyl Esters and their Sodium- and Thallium(I) Complexes

Herbert Schumann*, Homa Kucht und Andreas Kucht

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-W-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **47b**, 1281–1289 (1992); eingegangen am 10. April 1992

Pentaphenylcyclopentadiene, (Pentaphenylcyclopentadienyl)sodium Complexes, (Pentaphenylcyclopentadienyl)thallium(I) Complexes

Pentaphenylcyclopentadiene (**1**) reacts with acyl chlorides RC(O)Cl (R = CH_3, C_3H_7, C_5H_{11}, C_7H_{15}) with formation of the corresponding [(cyclopentadiene pentayl)pentakis] (1,4-phenylene) alkanones $C_5H(C_6H_4C(O)R\text{-}4)_5$ (**2a, 2c, 2d** and **2e**). **2a** reacts with KOCl in water/dioxane to yield $C_5Cl(C_6H_4C(O)OH\text{-}4)_5$ (**3**), which after reaction with C_2H_5OH and $C_5H_{11}OH$ gives the pentaesters $C_5Cl(C_6H_4C(O)OR\text{-}4)_5$ (**4b** and **4d**), and after reaction with $(CH_3)_3SnH$ the corresponding [(cyclopentadiene pentayl)pentakis] benzoic acid pentaalkyl esters $C_5H(C_6H_4C(O)OR\text{-}4)_5$ (**5b** and **5d**). Reaction of **2a, 2c, 2d, 2e** and **5b** with $NaNH_2$ results in the formation of the sodium salts $Na[C_5(C_6H_4C(O)R\text{-}4)_5]$ (**6a, 6c, 6d** and **6e**) and $Na[C_5(C_6H_4C(O)OC_2H_5\text{-}4)_5]$ (**7**). **2a, 2c, 2d, 2e, 5b** and **5d** react with $TlOC_2H_5$ to give the thallium(I) derivatives $Tl[C_5(C_6H_4C(O)R\text{-}4)_5]$ (**8a, 8c, 8d, 8e**) and $Tl[C_5(C_6H_4C(O)OR\text{-}4)_5]$ (**9b** and **9d**). The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the new compounds are reported and discussed.

Einleitung

Vielseitige Anwendungsmöglichkeiten in Technik, Medizin und Spektroskopie haben organische Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften in den letzten Jahren sehr interessant gemacht. Das gilt sowohl für flüssigkristalline Verbindungen mit langgestreckter Molekülgestalt („rod-like mesogens") als auch für die 1977 durch Chandrasekhar mit einer Serie von Benzol-hexa-*n*-alkanoaten erstmals beschriebenen diskotischen Flüssigkristalle („disc-like mesogens") [1]. Diese diskotischen Mesogene haben als Molekülzentrum ein starres konjugiertes Ringsystem, an das über Spacerfunktionen wie z. B. −O−, −C(O)O− oder −C≡C− lange unverzweigte Ketten gebunden sind. Die Scheibenform erhöht in Verbindung mit polarisierbaren Gruppen in den angehängten Ketten die Anisotropie des Moleküls und erleichtert damit die Ausbildung von Mesophasen [2].

Von Anfang an hat sich die Forschung auf diesem Gebiet vorwiegend auf rein organische Verbindungen konzentriert. Der Einbau von Metallen in Mesogene bereitete zunächst Schwierigkeiten. Er eröffnete aber die Möglichkeit, in diesen Verbindungen neue Eigenschaften wie beispielsweise Paramagnetismus oder elektrische Leitfähigkeit zu induzieren. Der bedeutsamste Effekt eines insertierten Metallatoms wäre dessen Beitrag zur Gesamtpolarisierbarkeit des Moleküls, da jedes Metallatom über eine eigene hohe polarisierbare Elektronendichte verfügt. Die Gesamtpolarisierbarkeit bestimmt neben anderen Kofaktoren, ob Mesophasen ausgebildet werden [2]. Die bis heute beschriebenen metallhaltigen Mesogene beschränken sich auf β-Diketonato-Komplexe des Kupfers [3–13], Phthalocyanin-Komplexe mit Cu, Co, Zn und Mn [14–16] sowie einige oligomere Phthalocyaninsysteme mit silicium- und zinnhaltigen Spacerfunktionen [17]. Darüber hinaus sind einige Porphyrin-Komplexe von Cu, Zn, Cd und Pd bekannt, die beim Mischen mit langkettigen Alkanen oder Alkylhalogeniden Mesophasen bilden [18, 19].

Wir versuchten nun, das von seiner Geometrie in Übergangsmetallkomplexen her für die Ausbildung diskotischer Phasen prädestinierte Cyclopen-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-W-7400 Tübingen
0932–0776/92/0900–1281/$ 01.00/0

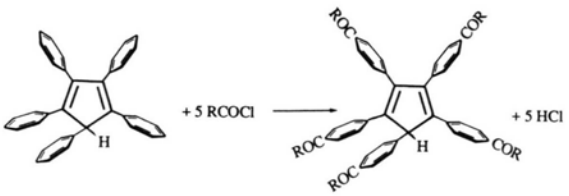
Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03

tadienylsystem langkettig zu substituieren, um daraus Komplexe zu synthetisieren, die auf die Ausbildung thermotroper diskotischer Mesophasen untersucht werden sollten. Diskotische Mesogene mit dem Cyclopentadienylring im Zentrum sind bislang nicht beschrieben worden. Bekannt sind dagegen zwei das Ferrocensystem enthaltende Mesogene, die jedoch eine langgestreckte Molekülgeometrie aufweisen [20–22].

Synthese und Eigenschaften

1-[4-{1,1′,1″,1‴,1⁗-(1,3-Cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]-(4,1-phenylen)-alkanone und -benzoesäure pentaalkylester

Pentaphenylcyclopentadien (**1**) [23–25] wird von unverzweigten Säurechloriden in Gegenwart äquivalenter Mengen wasserfreien Aluminiumchlorids in 1,2-Dichlorethan an allen fünf Phenylringen unter Bildung fünffach all-*para*-substituierter Pentaphenylcyclopentadienylderivate acyliert. Eine Friedel-Crafts-Acylierung in *ortho*-Position ist offensichtlich aus räumlichen Gründen nicht möglich. Schon das Einfügen einer Methylengruppe zwischen den Cyclopentadienylring und die Phenylreste verhindert diese ausschließliche *para*-Substitution, wie entsprechende Acylierungen von Pentabenzylcyclopentadien zeigen [26].



1 **2**

R =		
	CH_3	**1a, 2a**
	C_3H_7	**1c, 2c**
	C_5H_{11}	**1d, 2d**
	C_7H_{15}	**1e, 2e**

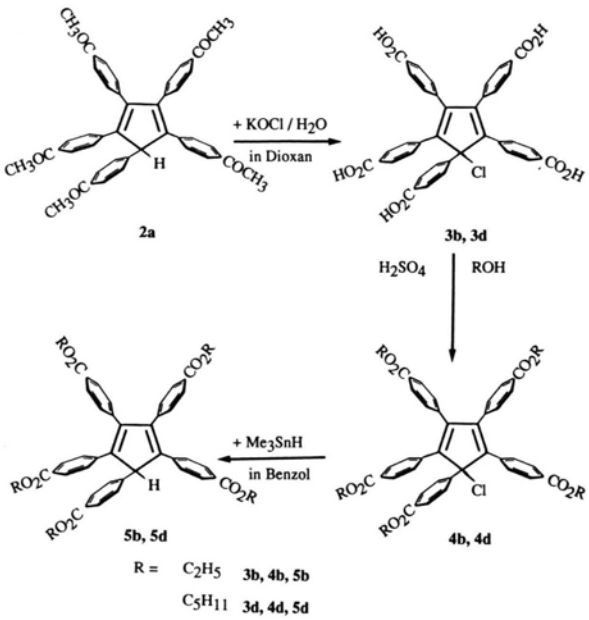
Während sich **2a** aus Aceton/Pentan umkristallisieren läßt, gelingt es, die in Ausbeuten zwischen 60 und 85% gebildeten Verbindungen **2c, 2d** und **2e** säulenchromatographisch zu reinigen. Trotzdem konnten **2c** und **2d** nur als bei Zimmertemperatur hochviskose Öle erhalten werden. Alle Verbindungen sind luftstabil. Sie zeigen eine starke UV-Aktivität im langwelligen Bereich. Die Lösungseigenschaften von **2** korrelieren mit der Länge der Alkylketten. So lösen sich **2a** und **2c,** verursacht durch das dominierende Element der Carbonylgruppe, in polaren Lösemitteln wie Aceton, Chloroform oder Tetrahydrofuran, nicht aber, wie der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff **1,** in unpolaren Lösemitteln wie Hexan. Mit zunehmender Kettenlänge der Acylreste wird dann der paraffinartige Charakter zum lösungsbestimmenden Faktor. **2d** und **2e** lösen sich auch in Hexan.

Die fünffach acylierten Pentaphenylcyclopentadienylderivate **2** zeigen in ihren Kernresonanzspektren ein AA′BB′C-System. So beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum von **2a** drei Singuletts für drei chemisch nicht äquivalente Methylgruppen, je drei Dubletts für die *o*- und die *m*-Phenyl-H-Atome und ein Singulett für das direkt am Cyclopentadienylring gebundene Wasserstoffatom. Die eindeutige Zuordnung der aromatischen Protonen konnte durch ein ^{1}H–^{13}C-heterokorreliertes Spektrum unter Zuhilfenahme von Fernkopplungen (COLOC) erfolgen. Entsprechend zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum jeweils drei Signale für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylringes und für die jeweils vier unterschiedlichen Phenyl-C-Atome (direkt am Cyclopentadienyl gebunden, *o*-, *m*- und *p*-ständig). Wegen ungenügender Auflösung finden sich aber nur zwei Signale für die CO-Gruppen. Da mit zunehmender Entfernung vom Cyclopentadienylring die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen geringer werden, ergeben die fünf Methylgruppen auch nur ein Signal. Zur eindeutigen Zuordnung der Signale zu den *o*- und *m*-Phenyl-C-Atomen wurden ^{1}H–^{13}C-heterokorrelierte COSY-Spektren, für die Zuordnungen zu den quartären Phenyl-C-Atomen erneut COLOC-Spektren benützt. Die NMR-Spektren der höheren Homologen **2c, 2d** und **2e** unterscheiden sich von dem von **2a** naturgemäß nur im aliphatischen Bereich.

Mittels Haloformreaktion [27] gelingt es, **2a** durch stark alkalische Hypochloritlösung in die Pentacarbonsäure **3** zu oxidieren. Dabei wird gleichzeitig das am sp^3-Kohlenstoff des Cyclopentadienylringes gebundene Wasserstoffatom durch Chlor substituiert. Das nur in stark polaren Solventien lösliche **3** bildet mit Ethanol und 1-Pentanol in Gegenwart geringer Mengen konz. Schwefelsäure die luftstabilen, im langwelligen Bereich stark UV-aktiven Pentaester **4b** und **4d,** die säu-

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03

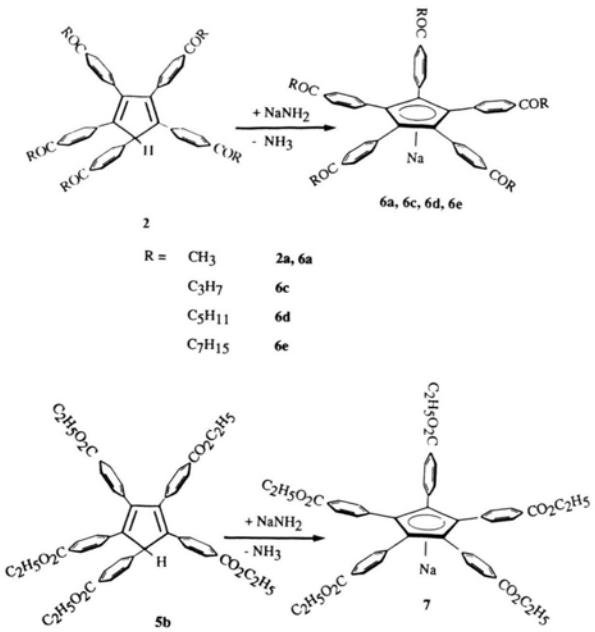
lenchromatographisch gereinigt werden können. **4d** fällt dabei nur als gelbes viskoses Öl an. Beide Pentaester **4b** und **4d** reagieren mit Trimethylstannan in Benzol in Gegenwart von Azodi-isobutyronitril unter Austausch von Cl gegen H und Bildung der Pentaester **5b** bzw. **5d.**



4b, 4d, 5b und **5d** lösen sich hervorragend in polaren Lösemitteln und aromatischen Kohlenwasserstoffen, **5d** auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan. Auch diese vier Verbindungen zeigen eine ausgeprägte UV-Aktivität im langwelligen Bereich. Die NMR-Spektren entsprechen weitgehend denen ihrer Vorläufer-Verbindungen **2b** bzw. **2d.** Lediglich die ^{13}C-NMR-Signale der sp^3-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe in **3, 4b** und **4c** sind als Folge des starken Elektronenzugs des Chlors in den Bereich um 80–81 ppm nach tieferem Feld verschoben.

Natrium- und Thallium(I)-Komplexe

Die diskotischen pentasubstituierten Pentaphenylcyclopentadienylderivate **2a, 2c, 2d, 2e** und **5b** reagieren mit Natriumamid in Tetrahydrofuran langsam unter Bildung der entsprechenden Natriumsalze **6a, 6c, 6d, 6e** und **7:**

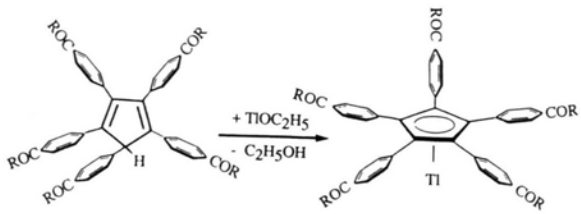


Die als rotbraune Pulver beim Eindampfen aus THF anfallenden Verbindungen sind im festen Zustand luftstabil. Sie können im gleichen Lösemittel oder in DMSO für weitere Reaktionen eingesetzt werden.

Sowohl die 1-[4-{1,1′,1″,1‴,1⁗-(1,3-Cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]-(4,1-phenylen)-alkanone **2a, 2c, 2d** und **2e** als auch die beiden -benzoesäureester **5b** und **5d** bilden mit Thalliumethylat in Ether oder THF die entsprechenden Thallium(I)-Komplexe **8a, 8c, 8d, 8e, 9b** und **9d.**

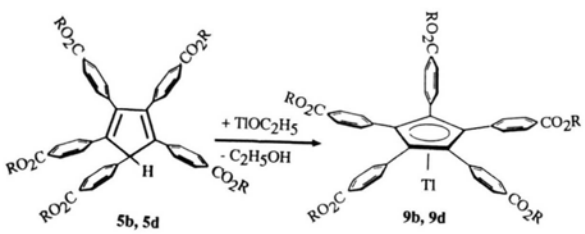
Die Salze werden in Ausbeuten zwischen 50 und 80% durch Abziehen der Lösemittel isoliert und durch Umkristallisieren aus THF/Pentan als feine gelbe Pulver erhalten. Sie sind im festen Zustand luftstabil, nicht dagegen in Lösung. Unter Luftzutritt entstehen augenblicklich braune Ausflockungen. Die Thalliumsalze schmelzen in Abhängigkeit von der Kettenlänge der aliphatischen Reste unter gleichzeitiger Zersetzung. So erweicht das Heptylderivat **8e** bereits bei 160 °C, während sich die Methylverbindung **8a** erst oberhalb 300 °C zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Alle Thalliumsalze lösen sich gut in stark polaren Lösemitteln wie THF, DMSO oder Pyridin, die langkettig substituierten **8d** und **8e** auch in Ether, Benzol und Toluol. In

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03



2a, 2c, 2d, 2e 8a, 8c, 8d, 8e

R =	CH_3	**2a, 8a**
	C_3H_7	**2c, 8c**
	C_5H_{11}	**2d, 8d**
	C_7H_{15}	**2e, 8e**



5b, 5d 9b, 9d

R =	C_2H_5	**5b, 9b**
	C_5H_{11}	**5d, 9d**

aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan sind alle Thalliumsalze unlöslich.

In den beschriebenen Natrium- und Thallium(I)-Komplexen dieser Pentaphenylcyclopentadienyl-Derivate ist der fünffach identisch substituierte Cyclopentadienylring planar. Die Kernresonanzspektren von **6, 7, 8** und **9** zeigen demgemäß jeweils Äquivalenz aller fünf Substituenten. Kopplung von ^1H oder ^{13}C mit ^{203}Tl oder ^{205}Tl konnte in keinem Fall beobachtet werden. Das läßt darauf schließen, daß die Salze in Lösung vollständig dissoziiert sind, so daß es zu keiner gerichteten (kovalenten) bindenden Wechselwirkung zwischen Tl und den Cyclopentadienylringen kommt. Deshalb findet man für **8a** ein einfaches ^1H-NMR-Spektrum mit nur einem Signal für die fünf Methylgruppen und je einem Dublett für die *o*- und *m*-ständigen Wasserstoffatome an den Phenylringen. Die Spektren der höheren Homologen und die der Salze **9** unterscheiden sich naturgemäß nur im aliphatischen Bereich.

Sowohl die diskotischen Cyclopentadienylderivate **2** und **5** als auch deren Natrium- und Thallium(I)-Salze **6, 7, 8** und **9** wurden, soweit das die thermische Beständigkeit erlaubte, oberhalb ihrer Schmelzpunkte polarisationsmikroskopisch untersucht. Thermotrope Mesophasen konnten nicht aufgefunden werden.

Experimentelles

Wenn nicht anders erwähnt, wurden alle Reaktionen routinemäßig unter trockenem, O_2-freien Ar mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken durchgeführt. Die Lösemittel wurden mit Na oder P_4O_{10} getrocknet und unter Ar abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Die für die säulenchromatographischen Reinigungen eingesetzten Eluierungsmittel wurden zusätzlich über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Die Schmelzpunktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in unter Vakuum zugeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. – ^1H- und ^{13}C-NMR: Bruker WH 270 (270 bzw. 67,89 MHz) gegen TMS. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen wurde durch $^1H-^{13}C$-heterokorrellierte Spektrenaufnahmen getroffen. – MS: Varian MAT 311 A (Elektronenstoßionisation). CH-Analysen: Perkin-Elmer-240 C-CHN-Elemental-Analyzer.

Synthese der 1-[4-{1,1',1'',1''',1''''-(1,3-Cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]-(4,1-phenylen)-alkanone $C_5H(C_6H_4C(O)R)_5$ (**2a, 2c, 2d, 2e**)

Zu einer auf 0 °C gekühlten, intensiv gerührten Suspension von 17,6 g (132 mmol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 100 bis 150 ml abs. 1,2-Dichlorethan tropft man 120 mmol Säurechlorid. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur im Reaktionskolben 10 °C nicht überschreitet. Zu dieser dann gelben Reaktionsmischung werden 5,0 g (11,2 mmol) festes Pentaphenylcyclopentadien [25] (**1**) innerhalb von *ca.* 20 min portionsweise zugegeben. Die nunmehr tiefrote Reaktionsmischung wird 2 h bei R.T. und anschließend 16–20 h bei 50–60 °C gerührt. Der Kolbeninhalt wird auf *ca.* 150 ml Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der für **2a** verbleibende feste dunkelgelbe Rückstand wird aus Aceton/Pentan (1:2–2,5) umkristallisiert. Die für **2c, 2d** und **2e** anfallenden öligen Rohprodukte werden an Silicagel 60 (Merk, 35–70 mesh) über eine Mitteldrucksäule mit Hexan/Ether eluiert.

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03

$C_5H(C_6H_4C(O)CH_3\text{-}4)_5$ (**2a**): Ausb. 5,65 g, 76,8%; Zers. ab 250 °C. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,44 (s, 6H, CH_3), 2,48 (s, 3H, CH_3), 2,52 (s, 6H, CH_3), 5,27 (s, 1H, C_5H), 7,00 (4H), 7,10 (4H) und 7,27 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz], 7,60 (4H), 7,75 (4H) und 7,77 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, J(HH) 8,5 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 26,39 (CH_3), 62,42 (C_5H), 128,16, 128,42 und 129,16 (*o*-Phenyl-C), 128,52, 128,96 und 130,16 (*m*-Phenyl-C), 135,46, 136,00 und 136,08 (quart.-Phenyl-C am Cp), 139,09, 139,69 und 142,05 (quart.-Phenyl-C am CO), 144,72 und 147,25 (C_5), 197,32 und 197,49 (CO). – MS (70 eV, 240 °C): *m/z* (%) = 656 (77,3) $[M]^+$, 614 (55,2) $[M-COCH_3]^+$, 572 (18,8) $[M-2(COCH_3)]^+$, 43 (100) $[COCH_3]^+$.

$C_{45}H_{36}O_5$ (656,8)
Ber. C 82,29 H 5,53%,
Gef. C 82,10 H 5,52%.

$C_5H(C_6H_4C(O)C_3H_7\text{-}4)_5$ (**2c**): Das Rohprodukt wird über eine Mitteldrucksäule mit Hexan/Ether als Eluierungsmittel in aufsteigender Polarität (3:1, 2:1, 1:1, 1:2) chromatographiert. Ausb. 6,0 g, 67,2%; Schmp.: 65 °C. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,9–1,01 (m, 15H, CH_3), 1,64–1,78 (m, 10H, CH_2), 2,80 (4H), 2,86 (2H) und 2,89 (4H), [t, CH_2CO, *J*(HH) 7,5 Hz], 5,26 (s, 1H, C_5H), 7,00 (4H), 7,10 (4H) und 7,27 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz], 7,60 (4H), 7,75 (4H) und 7,80 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13,80 (CH_3), 17,49 und 17,54 (CH_2), 40,30 (CH_2 am CO), 62,45 (C_5H), 127,82, 128,02 und 129,35 (*o*-Phenyl-C), 128,37, 128,85 und 129,98 (*m*-Phenyl-C), 135,45, 136,03 und 136,17 (quart.-Phenyl-C am Cp), 138,97, 139,57 und 141,92 (quart.-Phenyl-C am CO), 144,74 und 147,21 (C_5), 199,63 und 199,73 (CO). – MS (70 eV, 270 °C): *m/z* (%) = 797 (38) $[M]^+$, 754 (12) $[M-C_3H_7]^+$, 71 (60) $[COC_3H_7)]^+$, 43 (100) $[C_3H_7]^+$.

$C_{55}H_{56}O_5$ (797,1)
Ber. C 82,88 H 7,08%,
Gef. C 83,01 H 6,98%.

$C_5H(C_6H_4C(O)C_5H_{11}\text{-}4)_5$ (**2d**): Die Isolierung erfolgt säulenchromatographisch über eine Mitteldrucksäule durch schrittweise Erhöhung der Polarität des Eluierungsmittels Hexan/Ether (10:1, 5:1, 3:1). Bei R.T. ist das Produkt ein gelbes, viskoses Öl. Ausb. 6,7 g, 63,7%. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,83–0,91 (m, 15H, CH_3), 1,25–1,35 (m, 20H, CH_2-CH_2), 1,61–1,73 (m, 10H, CH_2), 2,80 (4H), 2,86 (2H) und 2,90 (4H) [t, CH_2CO, *J*(HH) 7,5 Hz], 5,26 (s, 1H, C_5H), 7,01 (4H), 7,10 (4H) und 7,28 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz], 7,64 (4H), 7,78 (4H) und 7,80 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13,82 (CH_3), 22,36, 23,66 und 31,38 (CH_2), 38,29 (CH_2 am CO), 62,49 (C_5H), 127,84, 127,97 und 129,50 (*o*-Phenyl-C), 128,32, 128,74 und 129,94 (*m*-Phenyl-C), 135,39, 135,97 und 136,09 (quart.-Phenyl-C am Cp), 138,92, 139,54 und 141,90 (quart.-Phenyl-C am CO), 144,69 und 147,18 (C_5), 199,65 und 199,81 (CO). – MS (70 eV, 60 °C): *m/z* (%) = 937 (16,2) $[M]^+$, 866 (1,2) $[M-C_5H_{11}]^+$, 99 (10,5) $[COC_5H_{11})]^+$, 71 (57) $[C_5H_{11}]^+$, 42 (100) $[C_3H_6]^+$.

$C_{65}H_{76}O_5$ (937,3)
Ber. C 83,29 H 8,17%,
Gef. C 82,99 H 8,11%.

$C_5H(C_6H_4C(O)C_7H_{15}\text{-}4)_5$ (**2e**): Säulenchromatographische Auftrennung des Rohproduktes unter Mitteldruck ebenfalls mit Hexan/Ether in aufsteigender Polarität (10:1, 6:1, 5:1, 4:1). Das Produkt fällt bei R.T. als hochviskoses Öl an. Ausb. 9,84 g, 81,5%. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,81–0,89 (m, 15H, CH_3), 1,21–1,35 (m, 40H, CH_2), 1,59–1,71 (m, 10H, CH_2), 2,66 (4H), 2,80 (2H) und 2,89 (4H) [t, CH_2CO, *J*(HH) 7,5 Hz], 5,24 (s, 1H, C_5H), 7,00 (4H), 7,09 (4H) und 7,27 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz], 7,63 (4H), 7,67 (4H) und 7,76 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13,74 (CH_3), 22,31, 23,89, 28,77, 29,01 und 31,41 (CH_2), 38,08 (CH_2 am CO), 62,09 (C_5H), 127,56, 127,81 und 128,90 (*o*-Phenyl-C), 128,17, 128,65 und 129,80 (*m*-Phenyl-C), 135,14, 135,77 und 135,83 (quart.-Phenyl-C am Cp), 138,78, 139,49 und 141,91 (quart.-Phenyl-C am CO), 144,57 und 147,11 (C_5), 199,22 und 199,39 (CO). – MS (70 eV, 270 °C): *m/z* (%) = 1076 (24) $[M]^+$, 876 (10,6) $[M-(C_7H_{15})_2]^+$, 203 (19,3) $[C_6H_4COC_7H_{15}]^+$, 105 (18,5) $[C_6H_4CO]^+$, 57 (100) $[C_4H_9]^+$.

$C_{75}H_{96}O_5$ (1077,6)
Ber. C 83,60 H 8,98%,
Gef. C 83,50 H 8,82%.

1-[4-{1,1',1'',1''',1''''-(5-Chlor-1,3-cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]benzoesäure $C_5Cl(C_6H_4C(O)OH)_5$ (**3**)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 13,14 g (20 mmol) **1a** in 200 ml Dioxan werden unter intensivem Rühren langsam 310 ml einer eiskalten alkalischen KOCl-Lösung [27] zugetropft. Nach Aufwärmen auf R.T. und anschließendem zweistündigen Rühren wird die gelbe Reaktionsmischung mit einer Lösung von 54,5 g (523,8 mmol) $NaHSO_3$ in 250 ml Wasser und dann unter Eiskühlung so lange mit 50-proz. H_2SO_4 versetzt, bis

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03

pH 4 erreicht ist. Nach Extraktion der Reaktionsmischung mit insgesamt 900 ml Ether werden die vereinigten etherischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der verbleibende feste, gelbe Rückstand wird aus Aceton/Pentan (1:1 bis 1:2) zweimal umkristallisiert und bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausb. 9,5 g, 67,8%; Zers. ab 400 °C. – ^{1}H-NMR (D_6-DMSO): δ = 6,98 (4H), 7,13 (4H) und 7,68 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,4 Hz], 7,66 (4H), 7,44 (4H) und 7,94 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,4 Hz], 13 [s (breit), 5H, CO_2H]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO) δ = 81,01 (C_5Cl), 126,30, 129,64 und 129,77 (*m*-Phenyl-C), 128,89, 129,18 und 132,20 (*o*-Phenyl-C), 129,64, 130,07 und 130,90 (quart.-Phenyl-C am Cp), 136,84, 137,61 und 139,25 (quart.-Phenyl-C am CO), 143,11 und 147,75 (C_5), 166,71, 166,75 und 166,83 (CO).

$C_{40}H_{25}ClO_{10}$ (701,1)
Ber. C 68,53 H 3,59%,
Gef. C 68,00 H 3,81%.

Synthese der 1-[4-{1,1',1'',1''',1''''-(5-Chlor-1,3-cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]-benzoesäure pentaalkyl ester $C_5Cl(C_6H_4C(O)OR)_5$ (**4b, 4d**)

Man löst 2,1 g (3,0 mmol) **3** in 150 ml Ethanol bzw. 1-Pentanol, fügt 1 ml konz. H_2SO_4 hinzu und kocht 24 h unter Rückfluß. Nach anschließendem Abziehen der Hauptmenge des überschüssigen Alkohols addiert man 100 ml Wasser und extrahiert die Reaktionsmischung mit insgesamt 250 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10-proz. wäßriger $NaHCO_3$-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Isolierung erfolgt nach Chromatographie über eine Mitteldrucksäule an Silicagel (Merck, 35–70 mesh) mit Hexan/Ether (1:1) für **4b** und (3:1) für **4d.**

$C_5Cl(C_6H_4C(O)OC_2H_5\text{-}4)_5$ (**4b**): Ausb. 2,30 g, 91,2%; Schmp.: 130 °C. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,28 (6H), 1,32 (6H) und 1,34 (3H) [t, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 4,26 (4H), 4,30 (4H) und 4,33 (2H) [q, CH_2–O, *J*(HH) 7 Hz], 6,96 (4H, 7,00 (4H) und 7,54 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz], 7,70 (4H), 7,79 (4H) und 7,95 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,19 (CH_3), 60,86, 61,03 und 61,08 (CH_2–O), 80,70 (C_5Cl), 126,15, 129,66 und 129,75 (*m*-Phenyl-C), 129,02, 129,39 und 130,08 (*o*-Phenyl-C), 129,66, 129,93 und 130,50 (quart.-Phenyl-C am Cp), 137,15, 137,89 und 139,99 (quart.-Phenyl-C am CO), 142,82 und 148,61 (C_5), 165,93 und 165,95 (CO). – MS (70 eV, 240 °C): *m/z* (%) = 840 (5) $[M]^+$, 149 (48,9) $[C_6H_4CO_2C_2H_5]^+$, 121 (14,9) $[C_6H_5CO_2]^+$, 77 (15) $[C_6H_5]^+$, 45 (36,2) $[OC_2H_5]^+$, 44 (76,0) $[CO_2]^+$, 37 (23,9) $[Cl^{37}]^+$, 35 (72,8) $[Cl^{35}]^+$, 29 (100) $[C_2H_5]^+$.

$C_{50}H_{45}ClO_{10}$ (841,36)
Ber. C 71,38 H 5,39%,
Gef. C 71,55 H 5,20%.

$C_5Cl(C_6H_4C(O)OC_5H_{11}\text{-}4)_5$ (**4d**): Ausb. 1,12 g, 35,5%. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,89 (6H), 0,91 (6H) und 0,92 (3H) [t, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 1,30–1,48 [m, 20H, $(CH_2)_2$], 1,65–1,80 (m, 10H, CH_2), 4,21 (4H), 4,25 (4H) und 4,27 (2H) [t, CH_2, *J*(HH) 7 Hz], 6,96 (4H), 7,00 (4H) und 7,54 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz], 7,70 (4H), 7,79 (4H) und 7,95 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,5 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13,63 (CH_3), 22,02, 27,85 und 28,09 (CH_2), 64,73 und 64,91 (CH_2–O), 80,54 (C_5Cl), 125,98, 129,50 und 129,55 (*m*-Phenyl-C), 128,80, 129,19 und 130,32 (*o*-Phenyl-C), 129,48, 129,74 und 129,91 (quart.-Phenyl-C am Cp), 136,96, 137,75 und 139,84 (quart.-Phenyl-C am CO), 142,70 und 148,42 (C_5), 165,59 und 165,37 (CO). – MS (70 eV, 300 °C): *m/z* (%) = 1051 (0,2) $[M]^+$, 1017 (99,8) $[M-Cl]^+$, 946 (25,3) $[M-Cl-C_5H_{11}]^+$, 930 (13,1) $[M-Cl-OC_5H_{11}]^+$, 902 (3,8) $[M-Cl-CO_2C_5H_{11}]^+$, 105 (13,3) $[C_6H_5CO]^+$, 71 (49,2) $[C_5H_{11}]^+$, 44 (100) $[CO_2]^+$.

$C_{65}H_{75}ClO_{10}$ (1051,77)
Ber. C 74,23 H 7,19%,
Gef. C 73,90 H 7,22%.

Synthese der 1-[4-{1,1',1'',1''',1''''-(1,3-Cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentayl)pentakis}]-benzoesäure pentaalkylester $C_5H(C_6H_4C(O)OR)_5$ (**5b, 5d**)

Man tropft zu jeweils 3 mmol **4b** bzw. **4d** und 100 mg Azodi-isobutyronitril (Merck), gelöst in 50 ml Benzol bei R.T., 3,6 mmol $(CH_3)_3SnH$ und rührt anschließend 12 h bei R.T. und weitere 4 h bei 60 °C. Nach anschließendem Abziehen des Benzols bei 10^{-3} Torr wird das gebildete $(CH_3)_3SnCl$ bei 300 °C/10^{-1} Torr absublimiert. Der verbleibende Rückstand wird über eine Mitteldrucksäule an Silicagel (Merck, 35–70 mesh) mit Hexan/Ether (2:1) für **5b** und (4:1) für **5d** chromatographisch gereinigt.

$C_5H(C_6H_4C(O)OC_2H_5\text{-}4)_5$ (**5b**): Ausb. 2,21 g, 87,5%; Schmp.: 160 °C. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,30 (6H), 1,34 (3H) und 1,35 (6H) [t, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 4,30 (4H), 4,33 (2H) und 4,35 (4H) [q, CH_2–O, *J*(HH) 7 Hz], 5,24 (s, C_5H), 7,01 (4H),

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03

7,04 (4H) und 7,10 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,3 Hz], 7,89 (4H), 7,97 (4H) und 8,05 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,3 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,16 (CH_3), 60,75 und 60,87 (CH_2–O), 62,78 (C_5H), 128,20, 128,68 und 129,78 (*m*-Phenyl-C), 129,26, 129,49 und 130,23 (*o*-Phenyl-C), 129,26, 129,78 und 129,96 (quart.-Phenyl-C am Cp), 139,30, 139,95 und 142,42 (quart.-Phenyl-C am CO), 145,04 und 147,66 (C_5), 165,63 und 165,68 (CO). – MS (70 eV, 225 °C): *m/z* (%) = 806 (33,0) $[M]^+$, 149 (24,8) $[C_6H_4CO_2C_2H_5]^+$, 45 (100) $[OC_2H_5]^+$, 44 (70) $[CO_2]^+$.

$C_{50}H_{46}O_{10}$ (806,9)
Ber. C 74,43 H 5,75%,
Gef. C 74,10 H 5,65%.

$C_5H(C_6H_4C(O)OC_5H_{11}-4)_5$ (**5d**): Ausb. 2,92 g, 95,6%. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,86 (6H), 0,88 (3H) und 0,89 (6H) [t, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 1,30–1,40 [m, 20H, $(CH_2)_2$], 1,60–1,80 (m, 10H, CH_2), 4,19 (4H), 4,22 (2H) und 4,25 (4H) [t, CH_2–O, *J*(HH) 7 Hz], 5,22 (s, 1H, C_5H), 6,97 (4H), 7,06 (4H) und 7,24 (2H) [d, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,3 Hz], 7,69 (4H), 7,83 (4H) und 7,86 (2H) [d, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,3 Hz]. – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13,70 (CH_3), 22,06, 27,89 und 28,14 (CH_2), 64,75 und 64,94 (CH_2–O), 62,29 (C_5H), 128,04, 128,52 und 129,64 (*m*-Phenyl-C), 129,04, 129,31 und 130,04 (*o*-Phenyl-C), 128,52, 128,69 und 129,27 (quart.-Phenyl-C am Cp), 138,82, 139,43 und 141,81 (quart.-Phenyl-C am CO), 144,47 und 147,09 (C_5), 165,90 und 165,82 (CO). – MS (70 eV, 225 °C): *m/z* (%) = 1016 (1,6) $[M]^+$, 105 (6,8) $[C_6H_5CO]^+$, 71 (8,6) $[C_5H_{11}]^+$, 70 (19,7) $[C_5H_{10}]^+$, 44 (100) $[CO_2]^+$.

$C_{65}H_{76}O_{10}$ (1017,3)
Ber. C 76,74 H 7,53%,
Gef. C 77,01 H 7,62%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Natriumsalze Na[$C_5(C_6H_4C(O)R)_5$] (**6a, 6c, 6d, 6e**) *und Na[$C_5(C_6H_4C(O)OC_2H_5)_5$]* (**7**)

Man gibt zu jeweils 2 mmol **2a, 2c, 2d, 2e** bzw. **5b,** gelöst in 50 ml THF, 86 mg (2,2 mmol) $NaNH_2$ (Aldrich, 95%) und rührt dann 72 h bei R.T. (**2a, 2c, 5b**) bzw. 48 h unter Rückfluß (**2d, 2e**). Anschließend wird über eine D4-Fritte filtriert und das Lösemittel bei 10^{-3} Torr abgezogen. Die verbleibenden festen, rotbraunen Rückstände werden zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen und bei 10^{-3} Torr getrocknet.

Na[$C_5(C_6H_4C(O)CH_3$-4$)_5$] (**6a**): Ausb. 1,12 g, 82,6%; Zers. ab 200 °C. – ^{1}H-NMR (D_6-DMSO): δ = 2,45 (s, 15H, CH_3), 6,83 [d, 10H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,53 [d, 10H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 26,31 (CH_3), 123,93 (C_5), 127,78 (*o*-Phenyl-C), 132,03 (*m*-Phenyl-C), 132,25 (quart.-Phenyl-C am Cp), 148,05 (quart.-Phenyl-C am CO), 206,35 (CO).

$C_{45}H_{35}NaO_5$ (806,9)
Ber. C 79,62 H 5,20%,
Gef. C 80,01 H 5,30%.

Na[$C_5(C_6H_4C(O)C_3H_7$-4$)_5$] (**6c**): Ausb. 0,67 g, 40,8%; Zers. ab 200 °C. – ^{1}H-NMR (D_8-THF): δ = 0,92 [t, 15H, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 1,45–1,92 (m, 10H, CH_2), 2,85 [t, 10H, CH_2CO, *J*(HH) 7 Hz], 6,85 [d, 10H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,52 [d, 10H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 14,21 (CH_3), 19,02 und 39,30 (CH_2), 124,50 (C_5), 127,54 (*o*-Phenyl-C), 132,01 (*m*-Phenyl-C), 132,20 (quart.-Phenyl-C am Cp), 148,30 (quart.-Phenyl-C am CO), 199,30 (CO).

$C_{55}H_{55}NaO_5$ (819,39)
Ber. C 80,66 H 6,77%,
Gef. C 80,82 H 6,99%.

Na[$C_5(C_6H_4C(O)C_5H_{11}$-4$)_5$] (**6d**): Ausb. 1,17 g, 61,2%; Zers. ab 214 °C. – ^{1}H-NMR (D_8-THF): δ = 0,91 [t, 15H, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 1,20–1,51 (m, 20H, CH_2), 1,68–1,80 (m, 10H, CH_2), 2,85 [t, 10H, CH_2CO, *J*(HH) 7 Hz], 6,84 [d, 10H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,52 [d, 10H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-THF): δ = 14,36 (CH_3), 23,30, 25,10, 32,63 und 38,51 (CH_2), 124,32 (C_5), 127,44 (*o*-Phenyl-C), 131,94 (*m*-Phenyl-C), 132,25 (quart.-Phenyl-C am Cp), 148,35 (quart.-Phenyl-C am CO), 199,42 (CO).

$C_{65}H_{75}NaO_5$ (959,31)
Ber. C 81,38 H 7,88%,
Gef. C 81,70 H 7,96%.

Na[$C_5(C_6H_4C(O)C_7H_{15}$-4$)_5$] (**6e**): Ausb. 1,44 g, 65,3%; Zers. ab 120 °C. – ^{1}H-NMR (D_8-THF): δ = 0,93 [t, 15H, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 1,30–1,45 (m, 40H, CH_2), 1,6–1,8 (m, 10H, CH_2), 2,9 [t, 10H, CH_2CO, *J*(HH) 7 Hz], 6,86 [d, 10H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,54 [d, 10H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_8-THF): δ = 14,40 (CH_3), 23,42, 25,30, 30,10, 30,30 und 32,66 (CH_2), 38,47 (CH_2CO), 124,23 (C_5), 127,37 (*o*-Phenyl-C), 131,69 (*m*-Phenyl-C), 132,10 (quart.-Phenyl C am Cp), 148,22 (quart.-Phenyl-C am CO), 199,66 (CO).

$C_{75}H_{95}NaO_5$ (1099,58)
Ber. C 81,93 H 8,71%,
Gef. C 82,36 H 8,80%.

Na[$C_5(C_6H_4C(O)OC_2H_5$-4$)_5$] (**7**): Ausb. 1,0 g, 60,4%; Schmp.: 235 °C (Zers.). – ^{1}H-NMR (D_6-

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03

DMSO): δ = 1,26 [t, 15 H, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 4,24 [q, 10 H, CH_2, *J*(HH) 7 Hz], 6,71 [d, 10 H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,3 Hz], 7,49 [d, 10 H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8,3 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 14,20 (CH_3), 56,00 (CH_2), 122,07 (C_5), 123,41 (quart.-Phenyl-C am Cp), 127,80 (*o*-Phenyl-C), 130,84 (*m*-Phenyl-C), 146,23 (quart.-Phenyl-C am CO), 166,14 (CO).

$C_{50}H_{45}NaO_{10}$ (828,9)
Ber. C 72,45 H 5,47%,
Gef. C 71,81 H 5,35%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Thallium(I)-Salze $Tl[C_5(C_6H_4C(O)R)_5]$ (**8a, 8c, 8d, 8e**) *und $Tl[C_5(C_6H_4C(O)OR)_5]$* (**9b, 9d**)

Man gibt zu jeweils 2 mmol **2a, 2c, 2d, 2e** bzw. **5b** und **5d,** gelöst in 50 ml THF (zur Synthese von **8a**) bzw. 50 ml Ether (für alle anderen Salze), 0,5 g (2 mmol) $TlOC_2H_5$ (Aldrich, 98%) und rührt anschließend 12 h bei R.T. Anschließend wird über eine D4-Fritte filtriert und das Lösemittel bei 10^{-3} Torr abgezogen. Die verbleibenden festen, gelben Rückstände werden zweimal mit je 30 ml THF (**8a**) bzw. 30 ml Ether (**8c, 8d, 8e**) gewaschen und bei 10^{-3} Torr getrocknet. **9b** und **9d** werden aus THF/Pentan (1 : 1) umkristallisiert.

$Tl[C_5(C_6H_4C(O)CH_3\text{-}4)_5]$ (**8a**): Ausb. 1,3 g, 76,5%; Zers. ab 300 °C. – ^{1}H-NMR (D_6-DMSO): δ = 2,44 (s, 15 H, CH_3), 6,79 [d, 10 H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,53 [d, 10 H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 26,37 (CH_3), 122,72 (C_5), 127,10 (*o*-Phenyl-C), 130,96 (*m*-Phenyl-C), 131,48 (quart.-Phenyl-C am Cp), 145,81 (quart.-Phenyl-C am CO), 197,13 (CO).

$C_{45}H_{35}O_5Tl$ (860,16)
Ber. C 62,83 H 4,10%,
Gef. C 60,99 H 3,85%.

$Tl[C_5(C_6H_4C(O)C_3H_7\text{-}4)_5]$ (**8c**): Ausb. 1,47 g, 73,3%; Schmp.: 250 °C. – ^{1}H-NMR (D_5-Pyridin): δ = 0,89 [t, 15 H, CH_3, *J*(HH) 7,5 Hz], 1,68–1,76 (m, 10 H, CH_2), 2,83 [t, 10 H, CH_2CO, *J*(HH) 7,5 Hz], 7,44 [d, 10 H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,87 [d, 10 H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_5-Pyridin): δ = 14,01 (CH_3), 18,01 (CH_2), 40,28 (CH_2O), 124,96 (C_5), 127,94 (*o*-Phenyl-C), 132,40 (*m*-Phenyl C), 133,41 (quart.-Phenyl-C am Cp), 145,37 (quart.-Phenyl-C am CO), 199,29 (CO). – MS (70 eV, 270 °C): *m/z* (%) = 1000 (0,1) $[M]^+$, 796 (2,0) $[C_5(C_6H_4COC_3H_7)_5]^+$, 205 (21,7) $[^{205}Tl]^+$, 203 (8,8) $[^{203}Tl]^+$, 105 (12,5) $[C_6H_5CO]^+$, 71 (15,5) $[C_3H_7CO]^+$, 44 (100) $[C_3H_8]^+$.

$C_{55}H_{55}O_5Tl$ (1000,7)
Ber. C 66,01 H 5,54%,
Gef. C 64,45 H 5,50%.

$Tl[C_5(C_6H_4C(O)C_5H_{11}\text{-}4)_5]$ (**8d**): Ausb. 1,6 g, 70%; Schmp.: 230 °C. – ^{1}H-NMR (D_8-THF): δ = 0,94 [t, 15 H, CH_3, *J*(HH) 7,5 Hz], 1,25–1,50 (m, 20 H, CH_2), 1,60–1,75 (m, 10 H, CH_2), 2,97 [t, 10 H, CH_2CO, *J*(HH) 7,5 Hz], 6,84 [d, 10 H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,59 [d, 10 H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_8-THF): δ = 14,46 (CH_3), 23,59, 25,03, 32,44 und 38,72 (CH_2), 125,60 (C_5), 128,26 (*o*-Phenyl-C), 132,54 (*m*-Phenyl-C), 134,66 (quart.-Phenyl-C am Cp), 143,36 (quart.-Phenyl-C am CO), 198,95 (CO). – MS (70 eV, 270 °C): *m/z* (%) = 1141 (1,3) $[M]^+$, 937 (11,0) $[C_5(C_6H_4COC_5H_{11})_5]^+$, 205 (42,1) $[^{205}Tl]^+$, 203 (17,3) $[^{203}Tl]^+$, 99 (33,4) $[C_5H_{11}CO]^+$, 43 (100) $[C_3H_7]^+$.

$C_{65}H_{75}O_5Tl$ (1140,7)
Ber. C 68,44 H 6,63%,
Gef. C 67,33 H 6,34%.

$Tl[C_5(C_6H_4C(O)C_7H_{15}\text{-}4)_5]$ (**8e**): Ausb. 1,46 g, 57%; Schmp.: 160 °C. – ^{1}H-NMR (D_6-DMSO): δ = 0,83 [t, 15 H, CH_3, *J*(HH) 7,5 Hz], 1,15–1,35 (m, 40 H, CH_2), 1,4–1,65 (m, 10 H, CH_2), 2,83 [t, 10 H, CH_2CO, *J*(HH) 7,5 Hz], 6,74 [d, 10 H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,48 [d, 10 H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 13,89 (CH_3), 22,03, 24,10, 28,59, 28,68 und 31,18 (CH_2), 43,27 (CH_2CO), 121,40 (C_5), 122,60 (*o*-Phenyl-C), 131,18 (*m*-Phenyl-C), 131,23 (quart.-Phenyl-C am Cp), 145,77 (quart.-Phenyl-C am CO), 198,35 (CO). – MS (70 eV, 270 °C): *m/z* (%) = 1281 (1,7) $[M]^+$, 1077 (11,2) $[C_5(C_6H_4COC_7H_{15})_5]^+$, 205 (97,7) $[^{205}Tl]^+$, 203 (43,8) $[^{203}Tl]^+$.

$C_{75}H_{95}O_5Tl$ (1280,9)
Ber. C 70,32 H 7,48%,
Gef. C 68,70 H 7,21%.

$Tl[C_5(C_6H_4C(O)OC_2H_5\text{-}4)_5]$ (**9b**): Ausb. 1,58 g, 78,2%; Schmp.: 235 °C. – ^{1}H-NMR (D_6-DMSO): δ = 1,07 [t, 15 H, CH_3, *J*(HH) 7 Hz], 4,02 [q, 10 H, CH_2, *J*(HH) 7 Hz], 6,55 [d, 10 H, *m*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz], 7,30 [d, 10 H, *o*-Phenyl-H, *J*(HH) 8 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 14,20 (CH_3), 60,04 (CH_2), 122,21 (C_5), 123,67 (quart.-Phenyl-C am Cp), 127,82 und 130,93 (*o*/*m*-Phenyl-C), 145,85 (quart.-Phenyl-C am CO), 166,09 (CO). – MS (70 eV, 250 °C): *m/z* (%) = 805 (0,5) $[C_5(C_6H_4CO_2C_2H_5)_5]^+$, 205 (9,0) $[^{205}Tl]^+$, 203 (3,9) $[^{203}Tl]^+$, 149 (49,8) $[C_6H_4CO_2C_2H_5]^+$, 45 (67,6) $[OC_2H_5]^+$, 44 (100) $[CO_2]^+$.

$C_{50}H_{45}O_{10}Tl$ (1010,3)
Ber. C 59,44 H 4,49%,
Gef. C 58,98 H 4,35%.

$Tl[C_5(C_6H_4C(O)OC_5H_{11}\text{-}4)_5]$ (**9d**): Ausb. 1,62 g, 66,6%; Schmp.: 180 °C. – ^{1}H-NMR (D_6-

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03

DMSO): δ = 0,83 [t, 15H, CH_3, J(HH) 6,5 Hz], 1,25–1,40 (m, 20H, CH_2), 1,55–1,65 (m, 10H, CH_2), 4,14 [t, 10H, CH_2CO, J(HH) 6,5 Hz], 6,74 [d, 10H, *m*-Phenyl-H, J(HH) 8,1 Hz], 7,47 [d, 10H, *o*-Phenyl-H, J(HH) 8,1 Hz]. – ^{13}C-NMR (D_6-DMSO): δ = 13,77 (CH_3), 21,77, 27,70 und 27,89 (CH_2), 64,04 (CH_2–O), 122,37 (C_5), 123,91 (quart.-Phenyl-C am Cp), 127,81 und 131,00 (*o*/*m*-Phenyl-C), 145,49 (quart.-Phenyl-C am CO), 166,05 (CO). – MS (70 eV, 270 °C): m/z (%) = 1016 (29,6) $[M-Tl]^+$, 946 (4) $[M-Tl-C_5H_{11}]^+$, 929 (3,7) $[M-Tl-OC_5H_{11}]^+$, 205 (100) $[^{205}Tl]^+$, 203 (39,5) $[^{203}Tl]^+$, 105 (47) $[C_6H_5CO]^+$, 71 (6,3) $[C_5H_{11}]^+$, 44 (84) $[CO_2]^+$.

$C_{65}H_{75}O_{10}Tl$ (1221,7)
Ber. C 63,90 H 6,27%,
Gef. C 62,23 H 6,04%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 335, „Anisotrope Fluide“, Teilprojekt C 1), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[1] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva und K. A. Suresh, Pramana **9,** 471 (1977).
[2] A. M. Giroud-Godquin und P. M. Maitlis, Angew. Chem. **103,** 370 (1991); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **30,** 375 (1991).
[3] A. M. Giroud-Godquin und J. Billard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **97,** 287 (1983).
[4] A. M. Giroud-Godquin und J. Billard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **66,** 467 (1981).
[5] H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, H. Terauchi, K. Ohta und I. Yamamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **163,** 211 (1988).
[6] K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto und K. Matsuzaki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1984,** 1099; K. Ohta, A. Ishii, H. Muroki, I. Yamamoto und K. Matsuzaki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **116,** 299 (1985).
[7] K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, I. Yamamoto und K. Matsuzaki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **135,** 247 (1986).
[8] B. K. Sadashiva und S. Ramesha, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **141,** 19 (1986).
[9] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, S. Ramesha und B. S. Srikanta, Pramana **27,** *L* 713 (1986).
[10] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva und B. S. Srikanta, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **151,** 93 (1987).
[11] B. Mühlberger und W. Haase, Liq. Cryst. **5,** 251 (1989).
[12] P. Terech, C. Chachaty, J. Gaillard und A. M. Giroud-Godquin, J. Phys. (Les Ulis., Fr.) **48,** 663 (1987).
[13] A. M. Giroud-Godquin, M. M. Gauthier, G. Sigaud, F. Hardouin und M. F. Archard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **132,** 35 (1986).
[14] J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, J. Aerts, R. Visser und S. J. Picken, Liq. Cryst. **6,** 577 (1989).
[15] D. Guillon, P. Weber, A. Skoulios, C. Piechoki und J. Simon, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **130,** 223 (1985).
[16] M. Hanack, A. Beck und H. Lehmann, Synthesis **1987,** 703.
[17] C. Sirlin, L. Bosio und J. Simon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987,** 379.
[18] B. A. Gregg, M. A. Fox und A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **111,** 3024 (1989).
[19] S. Gaspard, P. Maillard und J. Billard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **123,** 369 (1985).
[20] J. Malthete und J. Billard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **34,** 117 (1976).
[21] J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas und C. D. Poon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1988,** 1439.
[22] P. Singh, M. D. Rausch und R. W. Lenz, Liq. Cryst. **9,** 19 (1991).
[23] K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. **445,** 266 (1925).
[24] G. Wittig, Angew. Chem. **53,** 241 (1940).
[25] C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer und J. J. Zuckerman, Chem. Ber. **121,** 1745 (1988).
[26] A. Kucht, Dissertation, Technische Universität Berlin (1991).
[27] L. F. Tietze und Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, S. 107, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1981).

Bereitgestellt von | Technische Universität Berlin
Angemeldet
Heruntergeladen am | 12.11.18 17:03