Tetrahedron. Vol. 31, pp. 1769 to 1779. Pergamon Press 1975. Printed in Great Britain

STRUKTURUNTERSUCHUNG AN BIRADIKALEN VOM TYP DES SCHLENK'SCHEN UND DES TSCHITSCHIBABIN'SCHEN KOHLENWASSERSTOFFS

W. BROSER, H. KURRECK,* W. NIEMEIER[a]
Organisch-Chemisches Institut der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland

und

M. PLATO
Institut für Molekülphysik (WE 2) der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Boltzmannstr. 20, Deutschland

(*Received in Germany* 23 *October* 1974; *Received in the UK for publication* 10 *February* 1975)

Zusammenfassung—Die Synthese von Schlenk'schen und Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffanaloga mit unterschiedlich verbrückten Dibiphenylmethyl-Hälften wird beschrieben. Mit Hilfe von EPR-Pulverspektren lassen sich bei den regellos orientierten Zweispinsystemen intramolekulare Elektronen-Spin-Spin-Kopplungen zu Triplettzuständen erkennen. Aus der Grösse der Nullfeldaufspaltung wird zunächst anhand einfacher Molekülmodellbetrachtungen auf die Molekülkonformation geschlossen. Insbesondere werden jedoch mit Hilfe quantenmechanischer Modellrechnungen und durch Vergleich der Rechenergebnisse mit den experimentellen Daten detailliertere Strukturuntersuchungen durchgeführt. Dabei wird der Einfluss der Verdrillung zwischen den einzelnen Phenylringen und damit auch der *cis*- oder *trans*-Orientierung der hälftigen Spindichtezentren auf die Grösse der D-Parameter ermittelt. Eine Klassifizierung der einzelnen Zweispinsysteme nach ihren magnetischen Eigenschaften wird diskutiert.

Abstract—The synthesis of various hydrocarbons of the Schlenk and Tschitschibabin type with differently bridged dibiphenylylmethyl moieties is presented. The ESR powder spectra of these two-spin systems show line shapes typical for intramolecular triplet states. The molecular conformation is studied qualitatively on the basis of the magnitude of the zero field splitting parameters and simple molecular models. A more detailed structural analysis is performed on the basis of quantummechanical calculations of these parameters using MO-theory and a point charge model for atomic orbitals. These calculations take into account the twist angles between the various phenyl rings and the *cis* or *trans* positions of the points of maximum spin density in the different moieties. A possible classification of the various two-spin systems according to their magnetic properties is discussed.

EINLEITUNG

Das Gebiet der organischen Mehrspinsysteme hat in jüngster Zeit aus zwei Gründen zunehmendes Interesse gefunden. Erstens ist es mit der EPR-Spektroskopie gelungen, genauere Strukturaussagen zu treffen, als es bislang mit den konventionellen Methoden möglich war, dies insbesondere, seit auch die EPR-Spektren von statistisch regellos orientierten Molekülen zufriedenstellend gedeutet werden können.[1] Zweitens wurde es möglich, die Zwei- und Mehrspinsysteme quantenmechanisch zu behandeln,[2] wodurch der Weg eröffnet wurde, die konstitutiven Faktoren näher zu bestimmen, aus denen das magnetische Verhalten dieser Verbindungsklasse resultiert.

Zwei Prototypen organischer Biradikale haben seit langem das Interesse des Chemikers beansprucht: Als Beispiel eines durchkonjugierten Zweispinsystems—für das also klassische, kanonische *p*-chinoide Formulierungen möglich sind—steht der Tschitschibabin'sche Kohlenwasserstoff (KW); Beispiel eines Biradikals mit formal getrennten hälftigen π-Systemen ("m-chinoid") ist der Schlenk'sche KW. Beide Kohlenwasserstoffe sind relativ instabil und bilden durch Assoziationen bzw. durch Wasserstoffabstraktion Dublett-Folgeprodukte,[3] die bei den EPR-Messungen stören. Wir konnten aber kürzlich zeigen,[4] dass eine zusätzliche *p*-Phenylierung der "Flügel-Phenylringe" die KW stabilisiert und haben daher die im folgenden beschriebenen Untersuchungen ausschliesslich an KW mit Biphenylyl-flügeln durchgeführt. Zunächst sollen die Synthesen einer Anzahl unterschiedlich strukturierter Biradikale und deren EPR-spektroskopische Untersuchung beschrieben werden. Anschliessend soll über Modellrechnungen berichtet werden, die sich an Untersuchungen von Luckhurst und Pedulli[2] anlehnen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aus der Verknüpfung eines grösseren experimentellen Materials mit den Ergebnissen der Modellrechnungen Gruppeneigenschaften hinsichtlich des magnetischen Verhaltens dieser Biradikale zu erkennen.

SYNTHESEN

Die erste präparative Aufgabe besteht in der Darstellung geeigneter Biscarbinole. Dafür hat sich die eindeutig verlaufende und universell anwendbare metallorganische Synthese als besonders zweckmässig erwiesen. Wie Abb. 1 zeigt, gibt es grundsätzlich zwei Reaktionswege, die Umsetzung von Dicarbonsäurediestern mit *p*-Biphenyllithium (Weg A) bzw. die Umsetzung der doppelt metallierten Brückenkomponente mit 4,4'-Diphenylbenzophenon (Weg B), wobei diese Reaktion vorzuziehen ist, da hier die Biscarbinole leichter isoliert werden können. Aus den Biscarbinolen **a** entstehen mittels HBr in Benzol die korrespondierenden licht- und

*Die Arbeit enthält Teile der beabsichtigten Dissertationsarbeit W. Niemeier, FU Berlin.

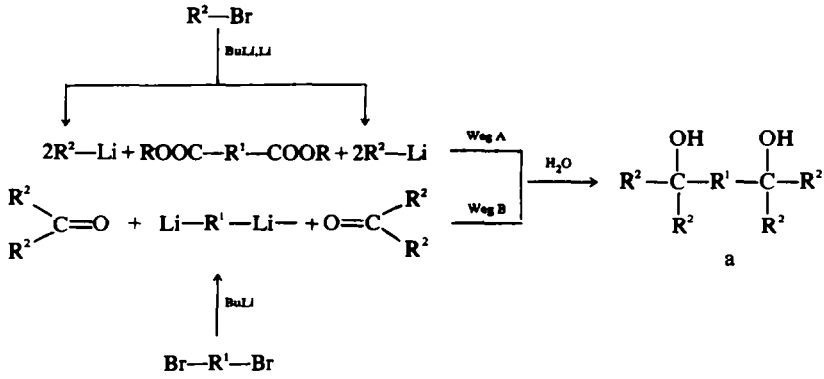


Abb. 1. Synthese der Carbinole; R = $-CH_3$ oder $-C_2H_5$, Schlüssel für R^1, R^2 siehe Tabelle 1.

feuchtigkeitsempfindlichen Bisbromide **b**. Sie spalten mit Molekularsilber in Toluol bereits bei Raumtemperatur das Halogen ab und bilden so die gewünschten KW **c**.

Durch Umsetzung von 4-Lithio-*p*-terphenyl mit Isophthalsäurediester gelangt man in die Verbindungsreihe mit *p*-Terphenylyl-Flügeln. Aus dem Vergleich der korrespondierenden Biradikale **1c** (Biphenylyl-Flügel) und **12c** (Terphenylyl-Flügel) geht jedoch hervor, dass durch die Einführung weiterer *p*-ständiger Phenyle weder die thermische Stabilität noch die magnetischen Eigenschaften beeinflust werden (Vergleich der Dublettsignalamplituden im EPR-Glasspektrum und der D-Werte, siehe unten).

EPR-MESSUNGEN

Für die EPR-Messungen werden die KW **c** aus den Bisbromiden **b** auf die vorbeschriebene Weise unter Stickstoff direkt im EPR-Messröhrchen erzeugt.* Während die radikalischen Lösungen bei Raumtemperatur bisher nicht näher identifizierte, zum Teil aus zahlreichen HFS-Komponenten bestehende Absorptionssignale geben, treten beim Abkühlen auf *ca.* 160°K im dann hochviskosen, unterkühlten Lösungsmittel die für Zweispinsysteme mit kleiner dipolarer Kopplung typischen EPR-Glasspektren auf, (vgl. Abb. 2)—lediglich für **11c** konnte bisher kein Triplettspektrum erhalten werden.† Aus den EPR-Spektren lassen sich die Nullfeldaufspaltungsparameter D (±3 MHz) und ggf. E in bekannter Weise[1] entnehmen, (vgl. Tabelle 1). Bei den Verbindungen **2c**, **4c**, **7c**, **9c** und **10c** ist E‡ offenbar klein gegen die Linienbreite; x- und y-Satellitenlinie fallen daher zu einer xy-Komponente zusammen, während der Aufspaltungsparameter E bei den übrigen KW noch durch eine Schulter an der xy-Linie in Erscheinung tritt. In diesem Falle lässt sich die Grösse von E abschätzen. In den meisten Glasspektren tritt bei H_0, dem Resonanzfeld eines Dublett-Radikals, noch eine zusätzliche EPR-Linie auf, die wir auf nur einfach umgesetztes Bisbromid bzw. auf radikalische Folgeprodukte zurückführen. Lediglich **9c** ist von jeder Dublettverunreinigung frei. Deutlich ist die Verschlechterung der spektralen Auflösung unter sonst gleichen apparativen Bedingungen, wenn die unterkühlte Matrix—etwa durch Erschütterung—erstarrt, wie der Vergleich in Abb. 2 zeigt. Ursächlich dürfte für diesen Effekt die konzentrationsabhängige Linienverbreiterung sein, da das Lösungsmittel beim Erstarren ausfrieren und die Radikalkonzentration lokal drastisch zunehmen dürfte.

In allen Triplettspektren tritt auch der für Triplettmoleküle typische $\Delta m = 2$-Halbfeldübergang auf, dessen gemessene mit der aus den Hochfeldparametern berechenbaren[1] Halbfeldresonanzlage gut übereinstimmt (±1 Gauss). Allerdings ist die Intensität dieses verbotenen Übergangs, bedingt durch die kleine dipolare Kopplung der ungepaarten Elektronen,[6] um etwa 10^3 schwächer als die der Hochfeldlinien.

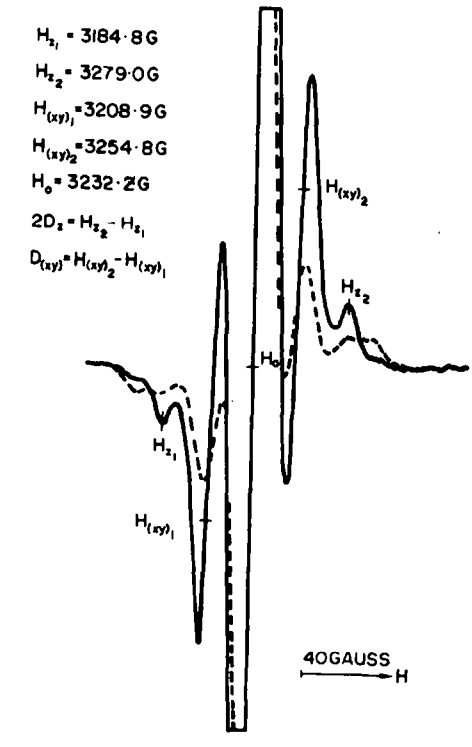


Abb. 2. EPR-Pulverspektren von **2c** in Toluol bei *ca.* 155°K in unterkühlter glasartiger Matrix; gestrichelte Darstellung in eingefrorener Matrix unter gleichen Aufnahmebedingungen.

*Eine Neigung zur Assoziation war bei den hier untersuchten KW nicht festzustellen; es brauchte daher nicht, wie für den unsubstituierten Schlenk'schen KW beschrieben,[5] vor dem Abkühlen aufgeheizt zu werden.

†Die EPR-Glassspektren von **1c**, **6c**, **9c** und **10c** haben wir bereits früher abgebildet, vgl. l.c.[4]

‡Die Bezeichnung aller Parameter ist konventionell, vgl. z.B. Carrington, McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper u. Row, John Wheatherhill, Tokio (1969).

NULLFELDAUFSPALTUNG UND MOLEKÜLKONFORMATION

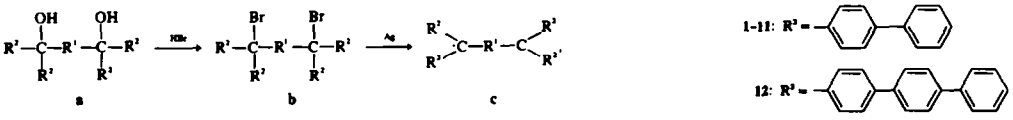
Im Punkt/Dipol-Modell, also unter der Annahme lokalisierter Elektronen, ist der D-Parameter in Gauss mit dem Abstand der Beiden Elektronen eines Biradikals nach der beziehung $|D| = 3\mu_B r^{-3}$ verknüpft.[7] Da die ungepaarte Spindichte in den hier betrachteten Systemen in Analogie zur Elektronendichteverteilung im Triphenylmethyl-Radikal an den zentralen C-Atomen besonders gross sein dürfte, kann man aus der Grösse der Nullfeldaufspaltung auf den Abstand dieser beiden Zentren voneinander schliessen. In Tabelle 1 sind die aus D berechneten Abstände zusammengefasst. Genauere Strukturaussagen sind aus den magnetischen Eigenschaften nur mit Hilfe quantenmechanischer Modellrechnungen möglich. Daher sollen zunächst die Grundlagen solcher D-Tensorberechnungen beschrieben werden.

Für den Nullfeldtensor D in Energieeinheiten ergibt sich unter Vernachlässigung der Spin/Bahn-Kopplung, Beschränkung auf Zweizentren-Integrale und die HMO-Methode.[2]

$$D = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \sum_{p<q} (c_{ip}c_{jq} - c_{iq}c_{jp})^2 \langle pp/qq \rangle$$

Dabei sind c_{ip} bzw. c_{jp} die Hückelkoeffizienten des Zentrums p bzw. q im einfach besetzten Molekülorbital (MO) i bzw. j. Diese Formel gilt auch dann, wenn i und j miteinander entartet sind. Für die Berechnung der Zweinzentren-Integrale $\langle pp/qq \rangle$ wird weiter vereinfachend angenommen, dass die Ladung des $2p_z$-Atomorbitals jedes Zentrums in zwei punktförmige Halbladungen aufgespalten ist (so z.B. das des Zentrums q in q_o und q_u), die im Abstand von 0·7 Å oberhalb bzw. unterhalb des entsprechenden Zentrums lokalisiert sind. Die Zweizentren-Integrale der sechs unabhängigen Komponenten des symmetrischen D-Tensors haben damit die

Tabelle 1. Nullfeldaufspaltungsparameter, aus D_z berechnete Abstände der Spindichteschwerpunkte, aus H_o und D_z berechnete und gemessene Resonanzhalbfelder



R'	Carbinol	Bromid	Radikal	D_z MHz	D_{xy} MHz	E MHz	r_{D_z} Å	$H_{m=2}$ Ber.	Gauss Gem.
	1a[4]	1b[4]	1c[4]	186	—	18	7·5	1629·2	1629·3
	2a[4]	2b[4]	2c[4]	126	125	—	8·5	1629·3	1629·5
	3a	3b	3c	168	—	8	7·7	1628·0	1628·7
	4a[9]	4b	4c	295	290	—	6·4	1635·2	1638·2
	5a[4]	5b[4]	5c[4]	192	—	17	7·4	1629·4	1629·0
	6a[8]	6b	6c	155	—	7	7·9	1633·5	1632·6
$-CH_2-$	7a[9]	7b	7c	83	—	—	9·8	1632·9	1632·9
$-CH_2-$	8a	8b	8c	170	—	1	7·7	1628·7	1629·4
$-CH_2-CH_2-$	9a[9]	9b	9c	59	66	—	10·9	1633·9	1634·3
H_3C CH_3 H_3C CH_3	10a	10b	10c	173	170	—	7·7	1629·3	1629·6
	11a	11b	11c	—	—	—	—	—	—
	12a	12b	12c	190	—	13	7·4	1628·4	1628·6

Form:

$$\sum_{u,o} \frac{r^2 - 3(\Delta x)^2}{r^5}; \quad \sum \frac{-3\Delta x \,.\, \Delta y}{r^5} \text{ u.s.w.}$$

Jede dieser Summen besteht entsprechend der Kombinationsmöglichkeiten $p_o - q_o$, $p_o - q_u$, $p_u - q_o$, $p_u - q_u$ aus vier Gliedern. Δx bzw. Δy ist die Differenz der x- bzw. y-Koordinaten der miteinander in Beziehung gesetzten Halbladungen und r deren Abstand. Durch Diagonalisierung des Tensors erhält man dessen drei Hauptwerte, die vom gewählten Koordinatensystem unabhängig sind und deren Summe Null ist. Der Nullfeldtensor ist daher durch zwei Grössen charakterisiert, die den experimentell zugänglichen Nullfeldparametern zugeordnet sind. Vereinbarungsgemäss ist -D das eineinhalbfache des absolut grössten Hauptwertes; -E ist die Hälfte der Differenz der beiden übrigen Hauptwerte in cyclischer Reihenfolge.

Die D- und E-Parameter hängen in zweifacher Hinsicht von der gegenseitigen Anordnung der Zentren—also von der Molekülgeometrie ab: Über die Zweizentren-Integrale gehen die Abstände der entsprechenden Zentren ein; über die Hückel-Koeffizienten und deren Verknüpfung mit den Resonanzintegralen β gehen die Verdrillungswinkel θ ein, wobei wie üblich $\beta = \beta_0 \cos\theta$ gesetzt wird. Die Molekülgeometrie—das ist die relative Lage der Koordinaten der einzelnen Zentren—kann aus den einzelnen Bindungslängen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln (Verdrillungswinkeln) ermittelt werden. Für die vergleichend betrachteten Moleküle wird als Länge der Bindungen in den Phenylringen der Wert 1·395 Å, für alle anderen Bindungen der Wert 1·500 Å und für alle Bindungswinkel der Wert von 120° gewählt. Die Phenylringe werden als eben angesehen, so dass als einzige variable Grössen die Verdrillungswinkel um die Bindungen ausserhalb der Ringe verbleiben. Um die Zahl der Variablen möglichst klein zu halten, werden den Berechnungen auch im nichtebenen Fall Molekülmodelle mit möglichst hoher Symmetrie (also mit möglichst vielen Symmetrieelementen) zugrunde gelegt.

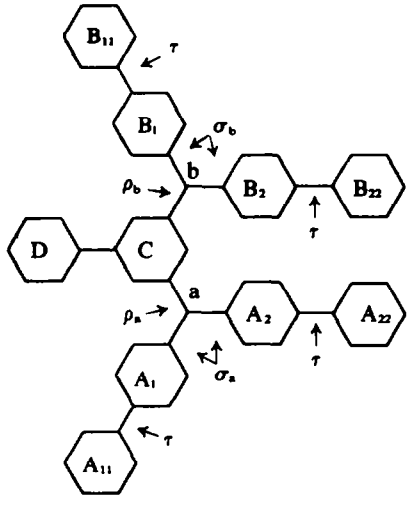
Mit diesen Voraussetzungen können die D- und E-Parameter in Abhängigkeit von den Verdrillungswinkeln θ mit Hilfe eines geeigneten EDV-Programms berechnet werden (Kurzbeschreibung siehe unten). Durch systematische Variation dieser Winkel ist somit eine Konfigurationsermittlung durch den Vergleich der berechneten mit den experimentell ermittelten Parametern möglich, was im folgenden für die verschiedenen Verbindungstypen beschrieben werden soll.

Bei allen Verbindungen führt die Verdrillung um jede der formalen Einfachbindungen zu einer Erhöhung der ungepaarten Spindichte an den zentralen C-Atomen a und b (Dies gilt nicht hinsichtlich ϑ_a und ϑ_b bei dem unter III beschriebenen Typ).* Unabhängig von bzw. zusätzlich zu einer etwaigen Abstandsänderung der Zentren a und b bewirkt eine Vergrösserung der Winkel ϑ und ρ von 0° auf 90° eine Vergrösserung des Abstandsschwerpunktes der Dichteverteilungen der ungepaarten Elektronen. Umgekehrt ist es bei Zunahme der Winkel σ und τ. Vergrösserung von ϑ und ρ sowie Verkleinerung von σ und τ verkleinern also den D-Parameter. Schiesslich ist—wie erwähnt—eine Abstandsänderung der Zentren voneinander infolge der Verdrillung zu erwarten. Dies ist insbesondere für die unter II, III und IV beschriebenen Typen bei einer Änderung von ϑ von Bedeutung.

*Zur Bezeichnung der Zentren, Phenylringe und der Torsionswinkel vgl. die Formelbilder

I. *Verbindungen vom Typ des Schlenk'schen KW.*

Nach der HMO-Methode handelt es sich bei den einfach besetzten MO's i und j des Zweispinsystems sowohl beim ebenen wie beim verdrillten Molekül um nichtbindende entartete Orbitale, also liegt nach der Hund'schen Regel ein elektronischer Triplettgrundzustand vor. Da die HMO-Methode bekanntlich nicht zwischen Singulett- und Triplettzuständen unterscheidet, haben wir INDO-Rechnungen an vergleichbaren Modellen geringerer Zentrenzahl durchgeführt. Für das ebene *m*-Dimethylenbenzol ergibt sich danach ein um 0·1413 A.U. ≙ 88 kcal/Mol gegenüber dem Singulettzustand energieärmerer Triplettzustand, eine Energiedifferenz, die etwa der Bindungsenergie einer C-C-Einfachbindung entspricht. Der Triplettgrundzustand wird also durch die INDO-Rechnungen bestätigt.



5c

Die Hueckel-Koeffizienten des Ringes D sind für die MO's i und j stets Null, also ist die Spindichte der ungepaarten Elektronen im Ring D gleich Null. Danach hat dieser Ring in der Hueckel-Näherung keinen Einfluss auf das magnetische Verhalten des Moleküls. Er wird folglich bei den nachstehenden Überlegungen nicht mehr berücksichtigt.

Wegen der Entartung der zueinander orthogonalen Orbitale i und j gibt es für i und j beliebig viele Sätze von Hueckel-Koeffizienten; es gibt jedoch keinen Satz, in dem beispielsweise gleichzeitig $c_{ia} = 0$ und $c_{jb} = 0$ ist, d.h., die Aufenthaltswahrscheinlichkeit jedes ungepaarten Elektrons erstreckt sich in jedem Fall über das ganze Molekül. Aus den Werten der Hueckel-Koeffizienten lässt sich allerdings entnehmen, dass sich das eine Elektron überwiegend im System A, das andere Elektron überwiegend im System B aufhalten kann.

Besonders hoch ist die Spindichte an den Zentren a und b (je *ca.* 14%) und im Ring C (25–30%). Der Rest verteilt sich auf die Systeme A und B, wobei auf die äusseren Ringe (A_{11}, B_{22}, etc.) etwa 20% der Ladungsmenge der inneren Ringe entfallen. Danach werden auch die äusseren Ringe einen merklichen Einfluss auf das magnetische Verhalten des Moleküls haben. Er wird jedoch relativ unempfindlich gegen Veränderungen von τ sein.

Für $\rho_a = \rho_b = 90°$ gibt es einen Satz von Hueckel-Koeffizienten, in dem gleichzeitig $c_{ia} = 0$ und $c_{jb} = 0$ ist, ausserdem sind die Hueckel-Koeffizienten beider Orbitale an allen Zentren des Ringes C stets Null. Die Spindichte des einen Elektrons kann sich also ausschliesslich auf das Ringsystem A und auf das Zentrum a, die des anderen auf B und b erstrecken.

Zur Verdrillung von $\rho_a = \rho_b = 0°$ auf $\rho_a = \rho_b = 90°$ sind nach der Hueckel-Rechnung rund $1\beta \triangleq 18$ kcal/Mol erforderlich. INDO-Vergleichsrechnungen am *m*-Dimethylen-Benzol-Triplett ergeben eine Verdrillungsenergie von 0·049 A.U. $\triangleq$ 30 kcal/Mol.

Experimentell wurden für Verbindung **1c** die Werte D = 186 MHz und E = 18 MHz, für Verbindung **5c** die Werte D = 192 MHz und E = 17 MHz erhalten. Die Nullfeldaufspaltungsparameter können daher im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden. Also ist der Phenylring D praktisch ohne Einfluss, was mit dem bereits erwähnten Ergebnis der Rechnung übereinstimmt. Aus der Rechnung erhält man mit den Torsionswinkeln $\rho_a = \rho_b = 90°$ und $\sigma_a = \sigma_b = \tau = 0°$ die Werte D = 187·0 MHz, E = 10·2 MHz, also gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der D-Wert wird mit abnehmendem ρ bzw. mit zunehmendem σ und τ grösser, so dass es hinsichtlich dieser Verdrillungswinkel keine Alternative gibt. Diese Konformationen von **1c** und **5c** entsprechen völlig derjenigen, die Luckhurst und Pedulli, vgl. l.c[2]., für den unsubstituierten Schlenk'schen KW—das ist **1c** ohne die Ringe A_{11}, A_{22}, B_{11}, B_{22} angeben.

II. *Verbindungen vom Typ des* 3,3' - *Bis* - *diphenylmethylbiphenyls.*

Aus sterischen Gründen (extreme Hinderung der Ringe A_{22} und B_{22}) kann Verbindung **2c** in ebener Form nur in der transoiden Konformation mit $\vartheta = 180°$ vorliegen. Zwar sind *cis*- und *trans*-Konformation in der HMO-Rechnung ununterscheidbar; sie sind aber bei der Tensorberechnung nicht gleich.

Da die beiden einfach besetzten MO's stets miteinander entartet sind, liegt auch **2c** im Triplettgrundzustand vor. Im Gegensatz zu den Verbindungen vom Typ des Schlenk'schen KW (**1c**, **12c**) gibt es hier in der ebenen Konformation einen Satz von Hueckel-Koeffizienten, bei dem beispielsweise c_{ia} und c_{jb} gleichzeitig Null sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einen Elektrons im Orbital i kann sich also nur auf die eine Molekülhälfte (etwa A-a-C_a), die des anderen Elektrons im Orbital j nur auf die andere Molekülhälfte (B-b-C_b) erstrecken. Demnach kann sich dieses System hinsichtlich dieser beiden Elektronen so verhalten, als ob es aus zwei voneinander getrennten Dublett-Radikalen bestünde (Mit $\vartheta = 90°$ besteht natürlich das gesamte π-System aus unabhängigen Hälften).

Experimentell wurde für die Verbindung **2c** eine Nullfeldaufspaltung von D = 126 MHz erhalten. Die Berechnung wurde mit mehreren Sätzen verschiedener Torsionswinkel durchgeführt. Schliesst man unrealistische Kombinationen der Verdrillungswinkel aus, so erhält man mit dem folgenden Satz die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment:

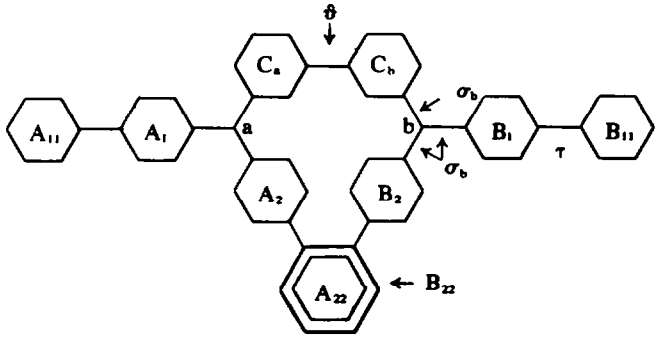
$$\vartheta = 65°, \quad \rho = 20°, \quad \sigma = 15°, \quad \tau = 15°.$$

Mit diesen Werten ergibt die Rechnung D = 126 MHz, E = 1·4 MHz. Danach sind die von a,b ausgehenden Bindungen um *ca.* 15–20° verdrillt; das Molekül liegt in der cisoiden Konformation vor.

III. *Verbindungen vom Typ des Bis* - *triphenylmethylmethans.*

Derartige Verbindungen mit sp^3-hybridisierten Zentren in der Brücke lassen sich mit unserem Fortran-Programm ebenfalls berechnen, wenn die Resonanzintegrale der von der Methylengruppe ausgehenden Bindungen unabhängig von den Verdrillungswinkeln ϑ_a bzw. ϑ_b gleich Null gesetzt werden. In der Hückel-Rechnung entspricht dieses Molekül völlig dem vorher unter II. beschriebenen Typ mit $\vartheta = 90°$. Auch hier handelt es sich also formal um ein verdoppeltes Dublett-Radikal.

Experimentell wurde für **7c** ein D-Wert von 83 MHz erhalten. Bei der Berechnung wurde für den Winkel γ eine Aufweitung des Tetraederwinkels auf 120° angenommen. Die beste Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ergeben die folgenden beiden Sätze von Verdrillungswinkeln:



2c

1) $\vartheta_a = \vartheta_b = 33°, \rho = 20°, \sigma = 15°, \tau = 15°;$

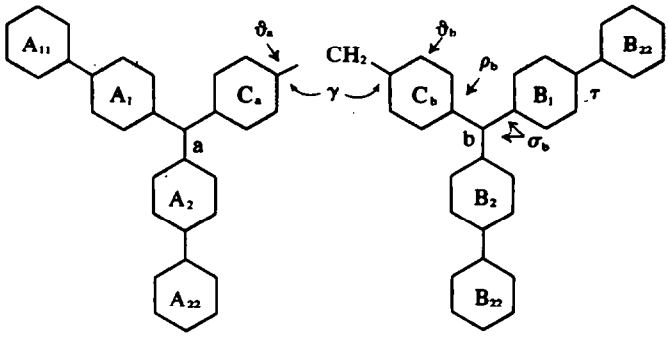
D = 83·5 MHz, E = 0·6 MHz

2) $\vartheta_a = 0°, \vartheta_b = 90°, \rho = 20°, \sigma = 15°, \tau = 15°;$

D = 84·6 MHz, E = 1·7 MHz

Da die Konformation nach 1) eine C_2-Achse enthält, in der nach 2) jedoch kein Symmetrieelement vorhanden ist, geben wir dem ersten Satz den Vorzug. Erwähnt sei noch, dass die ρ, σ und τ-Werte mit denen des vorherigen Typs (**2c**) identisch sind.

Zur Abschätzung des etwaigen Einflusses der Methylengruppe wurden Rechnungen an einem korrespondierenden Heteroatommodell durchgeführt. Man erhält jedoch viel zu grosse D-Werte, also findet über die

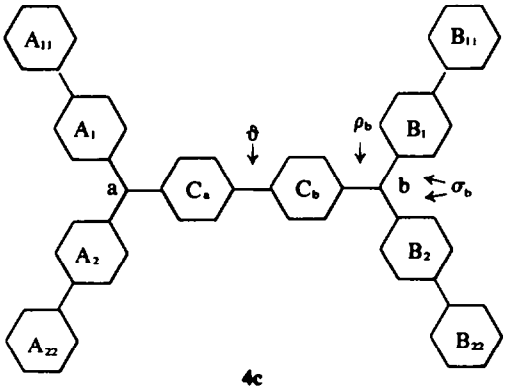


7c

Methylengruppe hinweg keine Konjugation zwischen den hälftigen π-Systemen statt.

IV. *Verbindungen vom Typ des Tschitschibabin'schen KW.*

Bei diesem Verbindungstyp mit voll konjugiertem Doppelbindungssystem sind im Hückel-Modell alle bindenden Orbitale doppelt besetzt; d.h. es liegt ein Singulett-grundzustand vor. Im ersten angeregten Zustand, dem in der HMO-Näherung der Triplettzustand zugeordnet wird, befindet sich je ein Elektron im obersten bindenden und im untersten antibindenden Orbital.



4c

Modellrechnungen nach der INDO-Methode am vergleichbaren ebenen *p*-Dimethylenbenzol zeigen, dass dessen Triplettzustand um 0·0371 A.U. ≙ 23 kcal/Mol energiereicher ist als der Singulettzustand, bestätigen also für diesen Typ den Singulettgrundzustand. Wie die Hückel-Koeffizienten zeigen, ist die Spindichte jedes einzelnen ungepaarten Elektrons über das gesamte π-System delokalisiert, d.h. $c_{i\mu}^2 = c_{i\mu}^2$. Auch hier ist die Spindichte an den Zentren a und b besonders gross. Mit $\vartheta = 90°$ tritt Entartung der halbbesetzten Orbitale ein, nach der Hund'schen Regel liegt dann der Triplettgrundzustand vor. Die entsprechenden INDO-Modellrechnungen an einem *p*-Dimethylenbenzol, dessen Methylengruppe um 90° gegen die Phenylringebene verdrillt sind, zeigen, dass hier der Triplettzustand um 0·2075 A.U. ≙ 130 kcal/Mol energieärmer—also stabiler—als der Singulettzustand ist.

Sämtliche in diesem Zusammenhang durchgeführten INDO-Modellrechnungen bestätigen somit qualitativ die für die Tensorberechnung verwendeten Ergebnisse der HMO-Methode.

Experimentell wurde eine Nullfeldaufspaltung von D = 295 MHz für den KW **4c** erhalten. Anschliessend an den von Luckhurst und Pedulli, vgl. l.c.[2], für den unsubstituierten Tschitschibabin'schen KW—es fehlen die Ringe A_{11}, A_{22}, B_{11}, B_{22}—gefundenen Wert wurde bei allen Sätzen der verwendeten Verdrillungswinkel für ϑ stets 25° gesetzt. Stellt man weiterhin die Forderung auf, dass ρ und σ möglichst klein sein sollen, so gibt der folgende Satz von Torsionswinkeln die beste Übereinstimmung von Rechnung und Experiment:

$$\vartheta = 25°, \rho = 23°, \sigma = 40°, \tau = -20°;$$
$$D = 291{\cdot}9 \text{ MHz}, E = 21{\cdot}2 \text{ MHz}.$$

Zum Vergleich seien die in der oben zitierten Arbeit gefundenen Werte für den Tschitschibabin-Grundkörper angegeben:

$$\vartheta = 25°, \quad \rho = 20°, \quad \sigma = 50°.$$

Für die Verbindung **10c** (vier *o*-ständige Methylgruppen in der Biphenylyl-Brücke) wurde D = 173 MHz gemessen. Aus sterischen Gründen muss $\vartheta \approx 90°$ sein. Behält man die Werte ρ, σ, τ von **4c** auch für **10c** bei, so erhält man den folgenden Satz:

$$\vartheta = 74°, \rho = 23°, \sigma = 40°, \tau = -20°;$$
$$D = 172{\cdot}1 \text{ MHz}, E = 0{\cdot}7 \text{ MHz}$$

Führt man die Rechnung mit $\vartheta = 90°$ durch, so erhält man

$$\vartheta = 90°, \rho = 23°, \sigma = 45°, \tau = -20°;$$
$$D = 172 \text{ MHz}, E = 0{\cdot}9 \text{ MHz}$$

Zur Veranschaulichung ist die Abhängigkeit der berechneten D-Werte vom Torsionswinkel ϑ in Abb. 3 graphisch dargestellt.

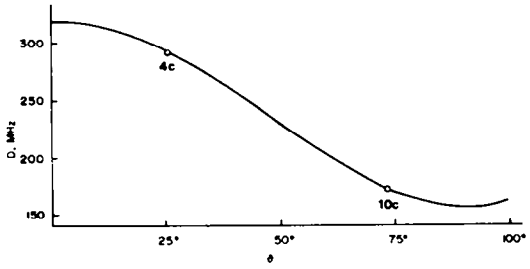


Abb 3. Abhängkeit der berechneten D-Werte vom Torsionswinkel ϑ, bei $\rho = 23°, \sigma = 40°, \tau = 20°$.

Interessant ist die Frage, ob die Methylgruppen in **10c** neben sterischen auch messbare induktive oder hyperkonjugative Einflüsse ausüben. Bei der Anwendung des induktiven bzw. des Heteroatom-Modells ergeben sich jedoch keine Abweichungen von den obigen Werten.

In diese Gruppe gehört auch der KW **6c**, für den die experimentellen Werte D = 155 MHz, E = 7 MHz erhalten wurden. Der folgende Satz von Verdrillungswinkeln gibt die beste Übereinstimmung von Theorie und Experiment wieder, wobei allerdings bemerkt werden muss, dass hier, abweichend von den anderen Verbindungstypen, für die Bindungslängen zwischen den Brücken-Phenylenringen 1·395 Å angesetzt wurden.

$$\vartheta = 10°, \rho = 14°, \sigma = 45°, \tau = -20°;$$
$$D = 154\ \text{MHz}, E = 13{\cdot}1\ \text{MHz}.$$

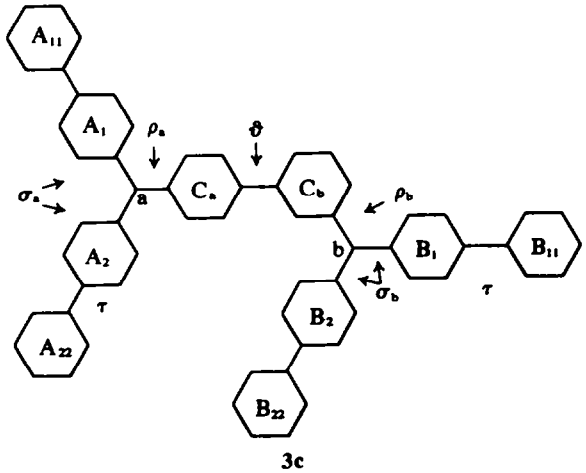
V. *Verbindungen eines gemischten* (I/IV) *Typs*

kann man **3c** formal als eine "Kreuzung" zwischen **2c** und **4c** ansehen. Führt man die Berechnung in diesem Sinne durch, setzt man also $\rho_a = 23°$, $\rho_b = 20°$, $\sigma_a = 40°$, $\sigma_b = 15°$, so erhält man für alle möglichen Werte von ϑ stets einen D-Wert von *ca.* 130 MHz, also keine Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Es zeigt sich vielmehr, dass dieser Typ **3c** trotz anderer Geometrie mit dem in der Brücke um 90° tordierten (phenylierten) Tschitschibabin'schen KW **10c** verwandt ist, denn bei engem Anschluss aller Torsionswinkel an diejenigen von **10c** erhält man die beste Übereinstimmung von Theorie und Experiment:

$$\vartheta = 90°, \rho = 15°, \sigma = 45°, \tau = 15°;$$
$$D = 169\ \text{MHz}, E = 8{\cdot}5\ \text{MHz}.$$

DISKUSSION

Wie bereits erwähnt, kann man im Rahmen des Punkt/Dipol-Modells aus der Grösse der Nullfeldaufspaltung den Abstand der ungepaarten Elektronen voneinander berechnen. Bei nichtkonjugierten hälftigen π-Systemen, das sind solche mit *m*-Verknüpfung bzw. Verbindungen mit sp^3-C-Atomen in der Brücke, kann man annehmen, dass die Lage der Spindichteschwerpunkte von der Art der Brücke unabhängig sein wird. Unter dieser Voraussetzung lassen sich in der Darstellung des aus den D-Werten berechneten Abstandes r_{Dz} gegen den aus Molekülmodellen gemessenen Abstand r_{Modell} der zentralen C-Atome die Werte der Verbindungen **1c**, **5c**, **12c** und **7c** zur Erstellung einer "Eichgeraden" heranziehen, da für diese Systeme nur ein definierter Abstand der



3c

Hier liegt immer der Triplett-Grundzustand vor, da die Verbindungen stets zwei einfach besetzte miteinander entartete nichbindende Orbitale besitzen. Die Verbindung kann als Phenyloges des Schlenk'schen KW-Typs angesehen werden. Ein Vergleich der Hückel-Koeffizienten mit denjenigen der vorher diskutierten Typen bestätigt diese Auffassung: Es gibt auch hier keinen Satz von Koeffizienten, in dem beispielsweise gleichzeitig $c_{ia} = 0$ und $c_{jb} = 0$ ist. Anders als beim Schlenk-Typ ist hier—unter sonst gleichen Bedingungen—die Gesamtspindichte der ungepaarten Elektronen am Zentrum b grösser als am Zentrum a (a und b sind hier im Gegensatz zum Schlenk-Typ bezüglich der Molekülsymmetrie nicht äquivalent!).

Experimentell wurden für die Verbindung **3c** die Werte D = 168 MHz, E = 8 MHz erhalten. Nach der Struktur Zentral-C-Atome existiert. Die entsprechende Abb. 4 erlaubt dann folgende Schlüsse:

2c dürfte in einer cisoiden Vorzugskonformation vorliegen, da der Messwert r_{Dz} für die *trans*-Orientierung der Dibiphenylylmethyl-Komponenten zu klein wäre. Biradikal **9c** dürfte aus analogen Überlegungen die *trans*-Konformation besitzen. Der Erwartung entsprechend liefern die konjugierten Systeme **4c** und **6c** zu kleine Abstände, also experimentell eine zu grosse Nullfeldaufspaltung. Erzwingt man durch Einführung *o*-ständiger Methylgruppen die Senkrechtorientierung der Brückenphenylringe (Übergang von **4c** zu **10c**), so erhält man zwar die in der Tendenz richtige Abnahme des D-Wertes, bezogen auf die Eichgerade ist der Abstand der Elektronen voneinander jedoch noch zu klein. Verbin-

Tabelle 2. Schmelzpunkte, Ausbeuten, MS-Daten, Analysen und R_F-Werte der Biscarbinole und Bisbromide

Substanz	Formel	Fp. °C	Ausb.[a] %	MG	MS	Analyse C	Ber. Gef. % H	Br	R_F[b]
3,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-biphenyl (3a)	$C_{62}H_{46}O_2$	140–149	54	823·06	M^+822	90·48 90·37	5·63 5·38		0·182
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-biphenyl (4a)[c]	$C_{62}H_{46}O_2$	286–290 Fp_{Lit}: 283–288	73	823·06	M^+822				0·130
4,4''-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-p-terphenyl (6a)[c]	$C_{68}H_{50}O_2$	175–177 Fp_{Lit}: 175	50	899·16	M^+898				0·104
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-diphenylmethan (7a)[c]	$C_{63}H_{48}O_2$	122–126 Fp_{Lit}: 145–150	68	837·09	M^+836				0·088
3,3'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-diphenylmethan (8a)	$C_{63}H_{48}O_2$	115–118	79	837·09	M^+836	90·40 90·06	5·78 5·96		0·119
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-1,2-diphenyl-äthan (9a)[c]	$C_{64}H_{50}O_2$	261–264 Fp_{Lit}: 258–260	48	851·12	M^+850				0·099
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-(2,2',6,6'-tetramethyl-biphenyl) (10a)	$C_{66}H_{54}O_2$	245–255	65	879·17	M^+878	90·17 89·89	6·19 6·47		0·144
2,6'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-naphthalin (11a)	$C_{60}H_{44}O_2$	146–150 Z.	53	797·02	M^+796	90·42 90·75	5·56 5·88		0·088
1,3-Bis-di-(p-terphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-benzol (12a)	$C_{80}H_{58}O_2$	322–326	49	1051·36	M^+1050	91·40 91·09	5·56 5·54		0·059
3,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-biphenyl (3b)	$C_{62}H_{44}Br_2$	154–165	52	948·86	M^+ 946 948 950	78·48 78·50	4·67 4·84	16·84 16·55	0·182

4,4″-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-	$C_{62}H_{46}Br$	270–285	82	948·86	M^+ 946	78·48	4·67	16·84	0·130
brommethyl-biphenyl (**4b**)					948				
					950	78·38	4·61	16·63	
4,4′-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-	$C_{68}H_{48}Br_2$	173–175	98	1024·96	M^+ 1022	79·69	4·72	15·59	0·104
brommethyl-p-terphenyl (**6b**)					1024				
					1026	79·71	5·05	15·41	
4,4′-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-	$C_{63}H_{46}Br_2$	175–176	70	962·90	M^+ 960	78·58	4·81	16·59	0·088
brommethyl-diphenylmethan (**7b**)					962				
					964	78·41	5·09	16·77	
3,3′-Bis-di(biphenyl-4-yl)-	$C_{63}H_{46}Br_2$	118–128	26	962·90	M^+ 960	78·58	4·81	16·59	0·119
brommethyl-diphenylmethan (**8b**)					962				
					964	78·13	5·19	16·03	
4,4″-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-	$C_{64}H_{48}Br_2$	230–250	61	976·92	M^+-Br 895	78·69	4·95	16·36	0·099
brommethyl-1,2-diphenyl-					847	78·97	5·11	16·36	
äthan (**9b**)									
4,4′-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-	$C_{66}H_{52}Br_2$	227–231	44	1004·98	M^+ 1002	78·88	5·22	15·90	0·144
brommethyl-(2,2′,6,6′-					1004				
tetramethyl-biphenyl) (**10b**)					1006	78·84	5·64	15·95	
2,6-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-	$C_{60}H_{42}Br_2$	232–237	86	922·83	M^+-2Br 762	78·09	4·59	17·32	0·088
brommethyl-naphthalin (**11b**)						78·52	5·01	16·66	
1,3-Bis-di-(p-terphenyl-4-yl)-	$C_{80}H_{56}Br_2$	235–240	98	1177·17	M^+ 1174	81·63	4·80	13·58	0·059
brommethyl-benzol (**12b**)					1176				
					1178	81·76	5·33	13·23	

[a] Bei den Biscarbinolen beziehen sich die Ausbeuten auf die Ester bzw. Dibromide, bei den Bisbromiden auf die Biscarbinole.
[b] Kieselgel, Merck 60-F254; Benzol

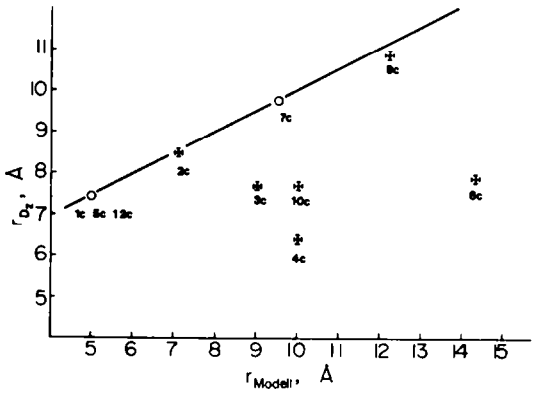


Abb 4. Darstellung des aus den gemessenen D-Werten berechneten Abstandes $r_{D_{zz}}$ gegen den aus den Molekülmodellen gemessenen Abstand r_{Modell} der zentralen C-Atome (0: Eichwerte siehe "Diskussion").

dung **3c** weicht deutlich von der Geraden ab, vgl. hierzu die Rechnung zu Typ V; für **8c** ist die Konformationszuordnung nicht eindeutig. Diese aus dem einfachen Punkt/Dipol-Modell erhaltenen Aussagen über die Molekelkonformationen werden auch von den quantenmechanischen Rechnungen bestätigt. So liegt der KW **2c** sowohl nach der einfachen Abstandsmessung an Molekülmodellen als auch nach der Rechnung in der cisoiden Konformation vor.

Die aus den Modellrechnungen erhaltenen genaueren Strukturaussagen lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Kleine Änderungen von τ (vgl. Formelbilder) sind von nur geringem Einfluss auf die D- und E-Werte. So geben τ-Winkel von 15–25° praktisch die gleichen Rechenergebnisse. Daher kann man davon ausgehen, dass die äusseren Ringe an den "Flügeln" gegenüber den inneren um rund 20° verdrillt sind. Torsionswinkel unter 20° sind aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Wo solche als Ergebnis der Rechnungen dennoch auftreten, sind sie als Folge der getroffenen Vereinfachungen anzusehen. Man wird in diesen Fällen immer davon auszugehen haben, dass als Verdrillungswinkel der kleinste sterisch mögliche Winkel vorliegt.

Hinsichtlich des Verdrillungswinkels σ lassen sich unter Beachtung des oben Gesagten zwei Gruppen unterscheiden: Erstens Verbindungen mit $\sigma \leq 15°$ und zweitens solche mit $\sigma \geq 40°$. Zur ersten Gruppe gehören die Verbindungen **1c**, **2c**, **5c**, **7c**, **12c**, also Kohlenwasserstoffe mit Triplettgrundzustand. Ihnen ist weiterhin gemeinsam, dass ihre ebenen Konformationen der Punktgruppe C_{2v} angehören. Zur zweiten Gruppe gehören die sich vom Tschitschibabin'schen KW ableitenden Verbindungen **4c**, **6c**, **10c** und der "gemischte" Typ (**3c**), Substanzen mit Singlett- oder Triplettgrundzustand. Dabei gehören die vom Tschitschibabin'schen KW abgeleiteten Verbindungen in der ebenen Konformation der Punktgruppe D_{2h} an, besitzen also eine höhere Symmetrie als der vorher diskutierte C_{2v}-Typ. Ausnahme ist der ebenfalls hierher gehörende gemischte Typ **3c**, der der Punktgruppe C_s angehört, also von niederer Symmetrie ist.

Nach diesen Ergebnissen sind weder die Multiplizität des Grundzustandes noch das Symmetrieverhalten der ebenen Konformation strenge Kriterien für die Zuordnung zu den beiden Gruppen. Es ist jedoch anzunehmen, dass zur ersten Gruppe vom Schlenk-Typ vorwiegend Verbindungen niedrigerer Symmetrie mit Triplettgrundzustand gehören, während zur zweiten Gruppe vom Tschitschibabin-Typ solche KW gehören, die höhere Symmetrie und den Singlett-Grundzustand besitzen. Zur Klärung dieser Frage sind weiter Untersuchungen an verwandten Systemen mit unterschiedlicher Symmetrie erforderlich und im Gange.

DAS EDV-PROGRAMM

Bei der Grösse der von uns untersuchten Verbindungen (bis zu 70 π-Zentren) ist für die Rechnungen ein rationelles EDV-Programm unerlässlich. Wir haben daher unter teilweiser Mitbenutzung bzw. Erweiterung von literaturbekannten HMO- und Koordinatenprogrammen ein Fortran-Programm zur Berechnung des D-Tensors (in der oben angegebenen Näherung) und seiner D- und E-Parameter entwickelt, das Fehler bei der Eingabe weitgehend verhindert oder leicht erkennen lässt. Zur Charakterisierung eines Nicht-Ringatoms oder eines Phenylringes ist nur *eine* Eingabe-Karte erforderlich, auf der die Zentrennummer, die Nummer dreier vorangehender Zentren und ggf. die Bindungslänge, der Bindungswinkel und der Verdrillungswinkel einzulochen ist. Dabei kann die Eingabe der letzteren drei Grössen entfallen, wenn die bereits erwähnten Standardwerte verwendet werden. Alle anderen Daten, auch die für die HMO-Rechnung erforderlichen, erstellt das Programm selbst. Ausserdem können die Diederwinkel in vorgegebener Weise variiert werden. Schliesslich werden die Zentren in der Projektion auf die xy-Ebene unter Angabe des Zahlenwertes der z-Koordinate bzw. der Zentrennummer figürlich dargestellt. Die räumliche Anordnung der Zentren, insbesondere die Symmetrieverhältnisse des berechneten Molekülmodells sind so leicht zu kontrollieren. Die maximal bei diesem Programm einsetzbare Zentrenzahl hängt nur von der Speicherkapazität der benutzten Rechenanlage ab.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die EPR-Spektren wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12X, 125 kHz) aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein Varian CH5 zur Verfügung. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Darstellung der Verbindungen **1a-c**, **2a-c**, **5a-c** wurde bereits beschrieben, vgl. l.c.[4]; **6a** vgl. l.c.[8]; **4a**, **7a**, **9a**, vgl. l.c.[9].

Biscarbinole **4a**, **7a**, **8a**, **11a** (*Weg A*). Unter Rühren und Stickstoffschutz wurden einem Überschuss an *p*-Biphenyllithium[10] (0·46 Mol Lithium, 0·214 Mol *p*-Brombiphenyl) weniger als 0·039 Mol Diester (≙ der theoretischen Menge bei 73% iger Ausbeute an *p*-Biphenyllithium) in *abs.* Äther oder Benzol zugetropft. Die Menge der Esterzugabe wurde mit dem Gilman-Test[11] gesteuert. (0·017 Mol 4,4' - Biphenylmethandicarbonsäurediäthylester für **4a**, 0·018 Mol 4,4' - Diphenylmethandicarbonsäuredimethylester[9] für **7a**, 0·026 Mol 3,3' - Diphenylmethandicarbonsäuredimethylester[12] für **8a**, 0·031 Mol Napthalin - 2,6 - dicarbonsäuredimethylester für **11a**). Nach beendeter Esterzugabe wurde noch 1-2 h unter Rückfluss erhitzt, mit verdünnter H_2SO_4 hydrolysiert, der Rückstand abfiltriert, die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. **4a**: Der Rückstand in der organischen Phase und das mit Ligroin ausgefällte Produkt wurden mit Ligroin ausgekocht, aus Xylol umkristallisiert und erneut kurz mit Xylol aufgekocht, wobei ein DC-reiner Rückstand erhalten wurde. **7a**: Ein Teil des Produktes konnte durch Einengen der organischen Phase isoliert werden, der Rest wurde durch Eingiessen in überschüssigen Petroläther erhalten. Anschliessend wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Woelm 0·063–0·2 mm; Benzol). Aus dem Eluat fiel das Carbinol durch Zugabe von Petroläther in der Kälte aus. **8a**: Die organische Phase wurde in der Kälte zu Petroläther gegeben, der Niederschlag aus Benzol/Petroläther umgefällt und wie **7a** chromatographiert. **11a**:

Der Rückstand und das aus der organischen Phase beim Einengen ausgefallene Carbinol wurden aus Benzol umkristallisiert.

Biscarbinol **12a** (*Weg A*). Zu 0·019 Mol 4-Brom-*p*-terphenyl[13] in 100 ml *abs.* Äther wurden 0·023 Mol Buthyllithium in Hexan unter Stickstoffschutz getropft. Nach einstdg. Rühren, 15 min. Erhitzen zum Sieden wurden 0·004 Mol Isophthalsäuredimethylester in Äther zugetropft. Anschliessend wurde wie oben aufgearbeitet. Der Rückstand wurde mit Aceton und Äthanol ausgekocht und im Soxhlet mit Xylol extrahiert. Das aus dem Eluat ausgefallene Carbinol wurde aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert.

Biscarbinole **3a**, **6a**, **9a**, **10a** (*Weg B*). Zu 0·016 Mol Dibromid in *abs.* Äther oder Benzol wurden 0·038 Mol Buthyllithium in Hexan unter Stickstoffschutz zugetropft. (3,4'-Dibrombiphenyl[14] für **3a**, 4,4"-Dibrom-*p*-terphenyl[13] für **6a**, 4,4' - Dibrom - 1,2 - diphenyläthan[15] für **9a**, 4,4'-Dibrom-2,2', 6,6'-tetramethylbiphenyl[16] für **10a**). Anschliessend wurde 1 h gerührt und 2 h zum Sieden erhitzt. Danach wurde portionsweise 4,4'-Diphenylbenzophenon[17] im Unterschuss in 1–2 h in fester Form zugefügt, wobei ständig mit *abs.* Benzol verdünnt wurde. (0·029 Mol Keton für **3a**, 0·021 Mol für **6a**, 0·027 Mol für **9a**, 0·025 Mol für **10a**). Die Umsetzung des Ketons wurde mit dem Gilman-Test[11] kontrolliert. Anschliessend wurde 2 h zum Sieden erhitzt und wie unter A beschrieben aufgearbeitet **3a**: Die organische Phase wurde eingeengt und nach Abfiltrieren des ausgefallenen unumgesetzten Ketons zu überschüssigem Petroläther gegeben. Nach erneutem Umfällen aus Benzol/Petroläther wurde wie für **7a** beschrieben chromatographiert. **6a**: Das Carbinol kristallisierte analysenrien aus der organischen Phase aus. **9a**: Der Rückstand und das beim Einengen auskristallisierte Carbinol wurden aus Benzol umkristallisiert. **10a**: Die organische Phase wurde nach Abfiltrieren des beim Einengen ausgefallenen Ketons in der Kälte zu Petroläther gegeben. Anschliessend wurde wie für **7a** beschrieben chromatographiert.

Bisbromide **b**. Zur Darstellung der Bisbromide wurde in die Lösung oder Suspension von 0·0006 Mol des entsprechenden analysenreinen Biscarbinols in *abs.* Benzol (bei **4b** *abs.* Xylol) 8 h. HBr eingeleitet. Nach 10 stdg. Stehenlassen bei 0°C wurden die ausgefallenen Bisbromide abfiltriert bzw. durch Eingiessen in überschüssigen *abs.* Petroläther in der Kälte erhalten und mit *abs.* Petroläther gewaschen. Die licht- und feuchtigkeitsempfindlichen Halogenide wurden ständig im Dunkeln und im Vakuum aufbewahrt. Wegen der schwierigen Reinigungsoperationen (Säulenchromatographie entfällt wegen der leichten Zersetzlichkeit; zum Umkristallisieren eignen sich nur Benzol/Petroläther) konnte allerdings die übliche 0·30% Fehlergrenze der quantitativen Analyse nicht in allen fällen eingehalten werden (vgl. Tab. 2).

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

LITERATUR

[1]E. Wassermann, L. C. Snyder und W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **41**, 1763 (1964).
[2]G. R. Luckhurst und G. F. Pedulli, *J. Chem. Soc.* (*B*), 329 (1971).
[3]vgl. z.B. H. D. Brauer, H. Stieger und H. Hartmann, *Z. Phys. Chem N. F.* **63**, 50 (1968); H. D. Brauer, H. Stieger, J. H. Hyde und L. D. Kispert, *Mol. Phys.* **17**, 457 (1969); E. Ulusoy, H. Hartmann und J. Heidberg, *Z. Naturforschg.* **24b**, 249 (1968); J. van der Hart und L. J. Oosterhoff, *Mol. Phys.* **18**, 281 (1970).
[4]K. Hinrichs, H. Kurreck und W. Niemeier, *Tetrahedron*, **30**, 315 (1973); H. Kurreck und W. Niemeier, *Tetrahedron Letters*, **39**, 3523 (1974).
[5]G. Kothe, K. H. Denkel und W. Sümmermann, *Angew. Chem.* **82**, 935 (1970).
[6]J. H. van der Waals und M. S. de Groot, *Mol. Phys.* **2**, 333 (1959); *Ibid.* **3**, 190 (1960).
[7]N. Hirota und S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2538 (1964).
[8]E. Müller und H. Pfanz, *Chem. Ber.* **74**, 1051 (1941).
[9]G. J. Slogan und W. R. Vaughan, *J. Org. Chem.* **22**, 750 (1957).
[10]H. Gilman und C. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5078 (1951).
[11]H. Gilman und F. Schulze, *Ibid.* **47**, 2002 (1925); vgl. Houben Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* (1970), S.22.
[12]J. R. Le Blanc, D. B. Sharp und J. G. Murray, *J. Org. Chem.* **26**, 4731 (1961).
[13]H. Case, I. M. Heilbron und D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1364 (1938).
[14]F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 424 (1938); F. H. Case und H. A. Sloviter, *Ibid.* **59**, 2381 (1937).
[15]M. Busch, W. Weber und H. Zink, *J. Prakt. Chem. N. F.* **155**, 171 (1940).
[16]Y. Nomura und Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc.* (**B**), 959 (1970).
[17]W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 770 (1933).