

Chem. Ber. 116, 3235 – 3263 (1983)

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XX^{1a-c)}**Synthese, Struktur und Spannung
symmetrischer Tetraalkyldiarylethane¹⁾**Günter Kratt^a, Hans-Dieter Beckhaus^a, Hans Jörg Lindner^b
und Christoph Rüchardt^{*a}Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg^a,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., undInstitut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^b,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 20. Januar 1983

Die Synthesen von 18 1,1,2,2-Tetraalkyl-1,2-diarylethanen **1–4** durch Dimerisierungsverfahren ausgehend von **10–13** werden beschrieben. Bei fehlenden *p*-Substituenten X und großen Alkylseitenketten R¹ und R² erhält man neben oder statt **1** α , *p*-Dimere **6** oder deren aromatische Folgeprodukte **7**. Die Zusammenhänge zwischen Spannungsenthalpie H_s und Bindungslängen und -winkeln sowie Torsionswinkeln und Rotationspotentialen werden anhand von Kraftfeldberechnungen diskutiert. Zur Absicherung der Kraftfeldmethode wurden zwei weitere¹²⁾ Kristallstrukturanalysen durchgeführt.

Thermolabile Hydrocarbons, XX^{1a-c)}**Synthesis, Structure, and Strain of Sym. Tetraalkyl-1,2-diarylethanes¹⁾**

The syntheses of 18 1,1,2,2-tetraalkyl-1,2-diarylethanes **1–4** by dimerisation procedures starting with **10–13** are reported. In the absence of *p*-substituents X and with increasing alkyl side chains the α , *p*-dimers **6** or their aromatic counter parts **7** are obtained besides or instead of **1**. The relationships between strain enthalpy H_s , bond lengths, bond angles, torsional angles, and rotational barriers are discussed on the basis of force field calculations. They are supported by two additional¹²⁾ experimental structure determinations by X-ray diffraction.

Hochsubstituierte Ethane²⁾ zeichnen sich durch gedehnte CC-Bindungen und aufgeweitete CCC-Bindungswinkel aus. Die symmetrischen Hexaalkylethane³⁾ der „aliphatischen C_q–C_q-Reihe“²⁾ weichen der mit zunehmender Größe der Alkylreste steigenden Spannung hauptsächlich durch Verlängerung der zentralen Ethanbindung aus, die symmetrischen Tetraalkylethane⁴⁾ der „aliphatischen C_t–C_t-Reihe“²⁾ andererseits durch Aufweitung der zentralen CC_tC-Bindungswinkel. Diese bewirkt, daß die Konformation mit *gauche*-ständigen H-Atomen an der Ethanbindung für alle Alkane der C_t–C_t-Reihe zum Energieminimum wird.

Die 1,2-Diphenyl-1,2-dialkylethane der „aromatischen C_t–C_t-Reihe“^{5,6)} bevorzugen bis auf wenige, durch besonders große Alkylreste ausgezeichnete Vertreter^{1b,6)} die Konformation mit *anti*-ständigen H-Atomen am zentralen Ethanskelett. Wegen ihrer scheibenförmigen Geometrie verursachen die Arylreste nur kleinere geminale Abstoßungen und daher kleinere geminale Win-

kelaufweitung am Ethanskelett als Alkylreste, so daß die Triebkraft zum Übergang in die *gauche*-Konformation reduziert ist.

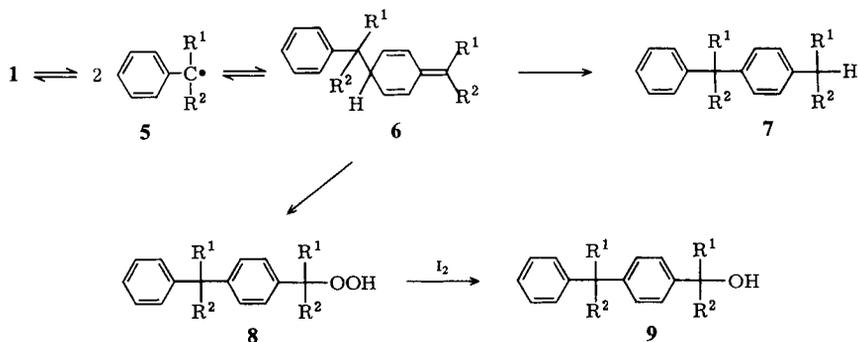
In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese und Strukturen von 1,2-Diarylethanen **1–4** der „aromatischen C_q–C_q-Reihe“, um zu erfahren, ob aus der ebenen Geometrie der Arylreste auch in dieser Reihe strukturelle Besonderheiten resultieren.

| | X | |
|----------|---|--|
| 1 | H | |
| 2 | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | |
| 3 | Cl | |
| 4 | OCH ₃ | |

| | a | b | c | d | e | f | g | h | i | k |
|----------------|-----------------|-------------------------------|---|---|---|---|-------------------------------|---|---|---|
| R ¹ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ |
| R ² | CH ₃ | C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ |

| | l | m | n | o | p |
|----------------|---|---|---|--|---|
| R ¹ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ | |
| R ² | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ | |

Ziegler⁷⁾ hat bereits die thermische Labilität einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse untersucht und nachgewiesen, daß sie durch homolytische Spaltung in Radikale **5** verursacht ist und durch Vergrößerung der Reste R¹ und R², also durch steigende Grundzustandsspannung, verstärkt wird⁸⁾. Zur Prüfung der quantitativen Gültigkeit dieser Beziehung haben wir Spannungsenthalpien der Verbindungen **1** experimentell^{1a)} und durch Kraftfeldrechnungen bestimmt. Schließlich war zu prüfen, ob die Rekombination der Radikale **5** ausschließlich zu den α,α -Dimeren **1** führt, oder ob bei Vergrößerung der Reste R¹ und R² die α,p -Dimerisierung zu **6** erfolgreich konkurriert, wie es seit 1968 für die Dimerisierung der Triphenylmethyl-Radikale bekannt ist^{9,10)}. Deshalb wurde bei den Synthesen¹¹⁾ in jedem Fall durch spektroskopische Methoden und in einigen Beispielen auch durch Kristallstrukturanalyse die Konstitution der Dimeren der Radikale **5** bestimmt^{12,13)}. Berechnungen mit dem für Alkylbenzole erweiterten MM2-Kraftfeld^{14,15)} dienen zur Bestimmung der Vorzugskonformation der Ethane **1**, deren Rotationsbarrieren, die

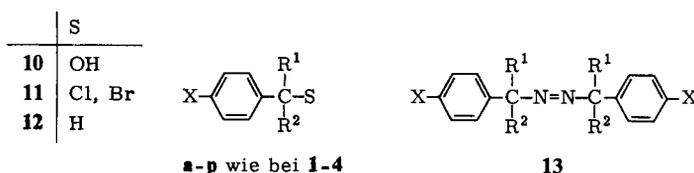


a–p wie bei **1–4**

Aussagen über ihre die thermische Stabilität beeinflussende Entropie gestatten, und zur Prüfung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Spannungsenthalpie.

Synthesen

Zur Darstellung der symmetrisch substituierten Diarylethane **1–4** wurde die zentrale CC-Bindung jeweils im letzten Schritt der Synthese geknüpft^{5,16}. Wir bedienen uns dazu der reduktiven Dimerisierung der Benzylalkohole **10** mit Zinkpulver in HBr/Eisessig-Lösung^{5,7} (Methode A) oder der Reduktion der Benzylhalogenide **11** in DMF mit wäßriger Cr²⁺-Lösung¹⁷ (Methode B) bzw. mit Natrium in Pentan (Methode B¹). Auch bei Erhitzen von Kohlenwasserstoffen **12** mit Di-*tert*-butylperoxid^{18,19} (Methode C) oder bei der Thermolyse der entsprechenden Azoverbindungen **13**²⁰ (Methode D) entstanden die gewünschten Dimeren. Eine Übersicht der durchgeführten Dimerisierungsversuche und der erhaltenen Ausbeuten gibt Tab. 1.



Als Hauptprodukte aller Reaktionen erhielt man die sogenannten „Monomeren“, d. h. die Produkte der Disproportionierung und Reduktion, die aber meist aus dem Rohprodukt durch Abdampfen i. Vak. entfernt werden konnten. Die Reindarstellung der Dimeren wurde durch ihre hohe thermische Labilität erschwert, die eine Destillation verbot und selbst eine GC-Reinheitskontrolle außer bei **1a** und **b** unmöglich machte. Insbesondere die Auftrennung der erhaltenen Dimerenfraktion bei der Synthese der Ethane **1** bereitete beträchtliche Schwierigkeiten, weil das durch Tautomerisierung von **6** bzw. durch Friedel-Crafts-Alkylierung⁵ entstandene benzoide α,p -Dimere **7** die Kristallisation von **1** erschwerte und eine langwierige Säulenchromatographie notwendig machte.

Die Blockierung der *p*-Stellung durch *tert*-Butyl-Substituenten brachte nicht nur eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Dimeren **2**, sondern verminderte auch die Probleme bei der Isolierung. Ähnlich wirkten *p*-Chlor- und *p*-OCH₃-Substituenten bei der Synthese von **3g** und **4g**.

Konnte kein kristallines Dimeres isoliert werden, dann wurde das Rohprodukt in einer Chloranil enthaltenden Lösung langsam auf 120 °C erwärmt und auf Entfärbung geprüft. Ein thermolabiles Dimeres (**1**, **2** oder **6**) gab sich an der Entfärbung zu erkennen, weil Benzylradikale **5** mit Chloranil zu farblosen Produkten reagieren^{7,21}. Testversuche mit **1g** waren positiv, doch der Nachweis labiler Dimerer bei den in Tab. 1 als mißlungen gekennzeichneten Versuchen war negativ. Dieser Test ist verlässlich, weil die in diesen Versuchen angestrebten Dimeren aufgrund der Größe^{2,8,16} der Reste R¹ und R² thermisch eher labiler sein sollten als **1g**.

Die *Konstitution* der Dimeren **1–4**, **6** und **7** sicherten wir durch Elementaranalyse, MS, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und für **6** zusätzlich durch UV-Spektroskopie. Die Röntgenstrukturanalysen von **1a**, **g** (s. u.) und **n**¹² bestätigten die Strukturen. Ein

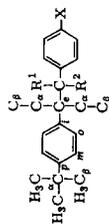
Tab. 1. Versuche zur Darstellung der 1,2-Diarylethane **1–4** durch Dimerisierung

| R ¹ | R ² | X | Methode ^{a)} | Ausbeute ^{b)} | | α,p -Dimere | |
|--|--|---|-----------------------|---|---|-----------------------------|------------------------------|
| | | | | Ethan | Konfiguration | chinoid 6 | benzoid 7 |
| CH ₃ | CH ₃ | H | C | 26% ^{c)} 1a ^{d)} | – | – | – |
| CH ₃ | CH ₃ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 42% ^{c)} 2a ^{e)} | – | – | – |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | A | 12% ^{f)} 1b ^{f)} | <i>meso</i> | – | – |
| | | | C | 8% ^{f)} 1b ^{f)} | <i>meso</i> | – | – |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 44% ^{c)} 2b | <i>meso</i> /DL (1:1) | – | – |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | H | A | 11% ^{c)} 1c | <i>meso</i> | – | – |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 42% ^{c)} 2c | <i>meso</i> /DL (1:1) | – | – |
| CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | H | A | – ^{g)} 1d ^{h)} | – | – | – |
| CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 25% ^{c)} 2d ^{h)} | 11% ^{c)} DL | – | – |
| | | | | | 14% ^{c)} <i>meso</i> /DL (3:2) | – | – |
| CH ₃ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | H | A | 9% ^{c)} 1e | <i>meso</i> | – | – |
| CH ₃ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 47% ^{c)} 2e ^{e)} | <i>meso</i> /DL (1:1) | – | – |
| CH ₃ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | H | A, D | – | – | – | – |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | A | 19% ^{c)} 1g ⁱ⁾ | – | – | 6–8% ^{c)} 7g |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 51% ^{c)} 2g ^{e)} | – | – | – |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | Cl | A | 45% ^{c)} 3g | – | – | – |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | A | 27% ^{c)} 4g | – | – | – |
| C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | H | A | – | – | – | 6% ^{c)} 7h |
| C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 40% ^{c)} 2h ^{e)} | <i>meso</i> /DL (1:1) | – | – |
| C ₂ H ₅ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | – | – | – | – |
| C ₂ H ₅ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | H | A | – | – | – | 34% ^{c)} 7k |
| C ₂ H ₅ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | – | – | – | – |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | H | A | 16% ^{c)} 1i ⁱ⁾ | – | – | – |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 48% ^{c)} 2i ^{e)} | – | – | – |
| <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | H | A | – | – | – | 8% ^{c)} 7m |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | – | – | – | – |
| | | | A | – | – | – | – |
| <i>n</i> -C ₄ H ₉ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | H | A | 37% ^{c)} 1n ⁱ⁾ | – | – | – |
| | | | D | 48% ^{c)} 1n ⁱ⁾ | – | – | – |
| <i>n</i> -C ₄ H ₉ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A | 42% ^{c)} 2n ^{e)} | – | – | – |
| <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ | <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ | H | B | – | – | 22% ^{c)} 6o | – |
| <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ | <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | B | – | – | – | – |
| | | | B | – | – | 48% ^{c)} 6p | – |
| l) | | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | A, B, B ¹ | – | – | – | – |

a) A: Reduktion des Benzylalkohols **10** in HBr/Eisessig mit Zink^{5,7)}. B: Reduktion des Benzylhalogenids **11** in DMF mit wäßriger Cr²⁺-Lösung¹⁷⁾. B¹: Reduktion des Benzylhalogenids **11** mit Natrium in Pentan. C: Erhitzen des Dialkylphenylmethans **12** mit Di-*tert*-butylperoxid^{18,19)}. D: Thermolyse der entsprechenden Azoverbindung **13**²⁰⁾. – b) Ausbeute an isoliertem Produkt, falls nicht anders vermerkt. – c) In einem anderen Versuch unter N₂ ergaben sich 37% **1a**. – d) Lit. 18). – e) Lit. 1a). – f) Lit. 19). – g) 41% öliges Gemisch von *meso*- und DL-**1d**. – h) Lit. 20). – i) Lit. 8). – k) Gaschromatographisch bestimmt. – l) R¹–C–R² = Adamantyliden.

weiteres wichtiges Unterscheidungskriterium zwischen **1–4** einerseits und **6** andererseits und **7** andererseits war die geringe thermische Stabilität der ersteren.

Die beiden α,p -Dimeren **6o** und **6p** zeigten die typischen spektroskopischen Eigenschaften der Methylencyclohexadien-Struktur, und zwar im ¹H-NMR-Spektrum jeweils

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Tetraalkylarylethane **1**–**4** gegen TMS (in ppm)^{a)}

| | R ¹ | R ² | X | Kern | C _e | i | Aryl | | | X | | | R ¹ | | | δ |
|-------------------------------------|-----------------|---|---|-----------------------------------|----------------|-------------|-------------|----------------|--------|----------|---------|---------------|----------------|----------|---------------|--------------------------|
| | | | | | | | o | m | p | α | β | α | β | α | β | |
| 1a | CH ₃ | CH ₃ | H | ¹ H ¹³ C | — 43.68 | — 146.89 | — 128.65 | 7.08 126.66 | 125.52 | — | — | 1.30 25.21 | — | — | — | — |
| 1b meso | CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | ¹ H | — | — | 6.94–7.16 | — | — | — | — | 1.25 | — | — | 1.46/ 2.23 | 0.57 |
| 2b meso | CH ₃ | C ₂ H ₅ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | ¹³ C | 48.34 | 143.71 | 129.94 | 126.53 | 125.32 | — | — | 20.87 | — | — | 27.73 | 9.19 |
| | | | | ¹ H | — | — | 6.88 | 7.13 | — | — | 1.32 | 1.23 | — | — | 1.36/ 2.20 | 0.58 |
| 2b DL | CH ₃ | C ₂ H ₅ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | ¹³ C ^{c)} | 47.91 | 140.78 | 129.41 | 123.35 | 147.89 | 34.18 | 31.47 | 20.71 | — | — | 27.56 | 9.28 |
| | | | | ¹ H | — | — | 6.88 | 7.13 | — | — | 1.32 | 1.17 | — | — | 1.53/ 2.09 | 0.59 |
| 1c meso | CH ₃ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | H | ¹³ C ^{c)} | 47.78 | 140.78 | 129.25 | 123.40 | 147.89 | 34.18 | 31.47 | 21.40 | — | — | 27.10 | 9.28 |
| | | | | ¹ H | — | — | 6.92–7.14 | — | — | — | — | 1.30 | — | — | 1.48/ 2.08 | 0.82/ 1.06 |
| 2c meso /DL ^{b)} | CH ₃ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | ¹³ C | 47.99 | 144.14 | 129.60 | 126.39 | 125.23 | — | — | 21.39 | — | — | 37.88 | 17.89 |
| | | | | ¹ H | — | — | 6.81 | 7.10 | — | — | 1.32 | 1.23 | — | — | 1.33/ 2.05 | 0.87/ 1.04 |
| 1d meso | CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | H | ¹³ C | 47.58 | 141.19 | 129.07 | 123.19 | 147.66 | 34.13 | 31.44 | 21.32 | — | — | 37.76 | 17.92 |
| | | | | ¹ H | — | — | — | 6.87 | — | — | — | 1.30 | — | — | 2.75 | 0.40/ 1.11 |
| 1d DL | CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | H | ¹ H | — | — | — | 7.30 | — | — | — | 1.40 | — | — | 1.70 | 0.30/ 1.02 |
| 2d meso | CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | ¹ H | — | — | 6.68 | 6.98 | — | — | 1.35 | 1.30 | — | — | 2.80 | 0.50/ 1.03 |
| | | | | ¹³ C | 52.36 | 144.49 | 129.20 | 122.89 | 147.89 | 34.10 | 31.50 | 22.80 | — | — | 33.46 | 16.31/ 20.35 |
| 2d DL | CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | ¹ H | — | — | 7.18–7.30 | — | — | — | 1.35 | 1.40 | — | — | 1.70 | 0.30/ 1.04 |
| | | | | ¹³ C | 51.00 | 143.90 | 129.28 | 123.24 | 148.07 | 34.26 | 31.55 | 21.42 | — | — | 35.38 | 16.54/ 19.71 |
| 1e meso | CH ₃ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | H | ¹ H | — | — | 6.89–7.12 | — | — | — | — | 1.30 | — | — | 1.44/ 2.09 | 1.17 0.83 |
| | | | | ¹³ C | 48.91 | 144.61 | 129.76 | 126.24 | 125.33 | — | — | 21.73 | — | — | 43.79 | 25.75 25.05/ 25.31 |

Tab. 2 (Fortsetzung)

| | R ¹ | R ² | X | Kern | C _e | i | o | Aryl | m | p | α | X | β | α | R ¹ | β | γ | δ | α | R ² | β | γ | δ |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|----------------|--------|-----------|--------|--------|-------|-------|-------|-----------------|---------------|----------------|-------|---|---|--------------------|----------------|-------------------------------|---|---|
| 2e meso | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ | i-C ₄ H ₉ | ¹ H | - | - | 6.82 | 7.08 | - | - | - | - | 1.32 | 1.28 | - | - | - | - | 1.45/ 2.06 | 1.20 | 0.65/ 0.83 ^{a)} | - | - |
| | | | | ¹³ C | 48.67 | 141.93 | 128.74 | 123.01 | 147.84 | 34.15 | 34.15 | 31.50 | 21.70 | - | - | - | - | - | 43.54 | 25.56 | 25.03/ 25.79 ^{a)} | - | - |
| 2e DL | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ | i-C ₄ H ₉ | ¹ H | - | - | 6.82 | 7.08 | - | - | - | - | 1.32 | 1.20 | - | - | - | - | 1.45/ 2.06 | 1.20 | 0.68/ 0.86 ^{a)} | - | - |
| | | | | ¹³ C | 48.47 | 141.70 | 129.23 | 123.14 | 147.94 | 34.15 | 34.15 | 31.50 | 22.09 | - | - | - | - | - | 42.77 | 25.56 | 24.95/ 25.72 ^{a)} | - | - |
| 1g | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | ¹ H | - | - | 6.85-7.05 | - | - | - | - | - | 1.95 | 0.60 | - | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| | | | | ¹³ C | 51.74 | 144.60 | 130.17 | 126.40 | 125.15 | - | - | - | 25.52 | 10.48 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2g | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | i-C ₄ H ₉ | ¹ H | - | - | 6.75 | 7.05 | - | - | - | - | 1.30 | 1.95 | - | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| | | | | ¹³ C | 51.35 | 141.89 | 129.32 | 123.13 | 147.67 | 34.11 | 34.11 | 31.47 | 25.21 | 10.43 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3g | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | Cl | ¹ H | - | - | 6.80 | 7.15 | - | - | - | - | 2.00 | 0.75 | - | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| 4g | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | ¹ H | - | - | 6.5-7.0 | - | - | - | - | - | 3.80 | 2.00 | - | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| 2h meso/DL ^{b)} | C ₂ H ₅ | n-C ₃ H ₇ | i-C ₄ H ₉ | ¹ H | - | - | 6.80 | 7.10 | - | - | - | - | 1.31 | 1.98 | - | - | - | - | 1.83 | 0.81/ 1.04 | 0.81 | - | - |
| | | | | ¹³ C | 51.18 | 142.36 | 129.04 | 123.18 | 147.68 | 34.13 | 34.13 | 31.47 | 25.50/ 25.29 | 10.37 | - | - | - | - | 36.09/ 35.92 | 18.59 | 15.39 | - | - |
| 1l | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | H | ¹ H | - | - | 6.97-7.13 | - | - | - | - | - | 1.86 | 0.84/ 1.05 | - | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| | | | | ¹³ C | 51.49 | 145.37 | 129.68 | 126.37 | 125.12 | - | - | - | 36.54 | 18.69 | 15.31 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2l | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | i-C ₄ H ₉ | ¹ H | - | - | 6.82 | 7.03 | - | - | - | - | 1.31 | 1.85 | 0.75/ 1.03 | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| | | | | ¹³ C | 51.00 | 143.01 | 128.84 | 123.30 | 147.86 | 34.15 | 34.15 | 31.50 | 36.20 | 18.53 | 15.31 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 1n | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | H | ¹ H | - | - | 6.95-7.15 | - | - | - | - | - | 1.87 | 0.78/ 1.00 | - | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| | | | | ¹³ C | 51.35 | 145.37 | 129.81 | 126.35 | 125.12 | - | - | - | 33.87 | 27.70 | 24.18 | 14.11 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2n | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | i-C ₄ H ₉ | ¹ H | - | - | 6.93 | 7.11 | - | - | - | - | 1.32 | 1.89 | 0.52/ 0.94 | - | - | - | wie R ¹ | - | - | - | - |
| | | | | ¹³ C | 50.54 | 143.24 | 128.95 | 123.42 | 147.86 | 34.18 | 34.18 | 31.55 | 33.49 | 27.48 | 24.18 | 14.19 | - | - | - | - | - | - | - |

Chem. Ber. 116 (1983)

a) ¹H: bei 60, 90 und 250 MHz in CCl₄ bzw. CDCl₃, c ≈ 0.1 g/ml; ¹³C: bei 25.16 MHz in CDCl₃, c ≈ 0.15 g/ml; Bezeichnung der Positionen bezieht sich auf die Stellung zu den Ethan-C-Atomen (C_e). - b) 1:1-Gemisch der Diastereomeren meso und DL. - c) Diastereomeren-Zuordnung dieser Signale nicht eindeutig.

zwei Signale der olefinischen Wasserstoffe bei $\delta = 5.6 - 6.0$ (m) und $6.4 - 6.8$ (m) für **6o** bzw. $\delta = 5.6 - 6.9$ (m) und $6.1 - 6.4$ (m) für **6p** sowie das Signal des doppelt allylischen Wasserstoffs bei $\delta = 4.2$ (**6o**) bzw. $\delta = 4.0$ (**6p**); im UV-Spektrum besitzen sie eine Bande mit $\lambda_{\max} = 268$ nm der erwarteten Intensität⁹⁾ $\log \epsilon = 4.07$ (**6o**) bzw. 4.54 (**6p**). Die Fragmentierung der α, p -Dimeren im MS erfolgt bevorzugt in Fragmente der Masse $m/e = M/2$ (Basispeak), ganz analog zur Fragmentierung der α, α -Dimeren (s. exp. Teil). Mit O_2 ließen sich **6o** und **p** zu ihrem Hydroperoxid **8** oxidieren⁹⁾ (nachgewiesen im IR), welches mit Kaliumiodid unter Bildung von Iod in den Alkohol **9** übergeführt werden konnte.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **1 - 4** finden sich in Tab. 2, soweit sie nicht in anderem Zusammenhang bereits publiziert wurden^{1a)}.

Besonders auffallend sind die großen Diastereotopie-Effekte in den α -Methylengruppen der Ethane **1** und **2** mit $R^1 = CH_3$ (vgl. **b, c** und **d**). Ähnlich große diastereotope Verschiebungen erfahren die β -Methylprotonen in den Isopropylresten von **1d** und **2d**. Deutlich geringere Unterschiede der chemischen Verschiebung zeigen dagegen die α - CH_2 -Protonen der Ethane mit $R^1 \neq CH_3$; hier wurden die beiden Signalgruppen der diastereotopen Protonen nicht mehr eindeutig aufgelöst. Die chemischen Verschiebungen der Protonen in den Alkylresten R^1 und R^2 unterscheiden sich in den Reihen **1** und **2** kaum. Bei den Bis(4-*tert*-butylphenyl)ethanen **2l** und **n** zeigt sich jedoch ein etwas stärkerer Diastereotopie-Effekt der β - CH_2 -Protonen mit $0.75/1.03$ ppm (**2l**)^{1a)} bzw. $0.52/0.94$ ppm (**2n**)^{1a)} als bei den Diphenylethanen **1l** ($0.84/1.05$ ppm) bzw. **1n** ($0.78/1.00$ ppm).

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte aufgrund der Off-resonance-Spektren und durch Vergleich der chemischen Verschiebung innerhalb der homologen Reihe. Die Signalzuordnung der aromatischen C-Atome in **2** wurde durch Vergleich mit den Ethanen **1** getroffen.

Die Konfiguration bei **1 - 4** ($R^1 \neq R^2$), d.h. die Zuordnung zur *meso*- bzw. DL-Reihe, ist nur für **1d** gesichert²⁰⁾. *meso*-**1d** war in Ethanol schwerer löslich als DL-**1d**. Weil auch bei den Diphenylethanen der $C_1 - C_1$ -Reihe stets die *meso*-Form die geringere Löslichkeit besaß⁵⁾, ordneten wir bei den Ethanen **1b, c** und **e** jeweils der schwerer löslichen Komponente die *meso*-Konfiguration zu. Die Bis(4-*tert*-butylphenyl)ethane **2** kristallisierten in der Regel als 1:1-Gemisch der Diastereomeren, nur bei **2d** konnte die reine DL-Form erhalten werden.

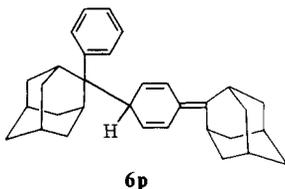
Grenzen der Synthese symmetrischer Tetraalkyldiphenylethane

Die Resultate belegen, daß die Synthese von symmetrischen Tetraalkyldiphenylethanen durch Dimerisierung in zweierlei Hinsicht einem großen sterischen Einfluß unterliegt. Einerseits bewirkt ein Substituent in *p*-Stellung (*t*- C_4H_9 , Cl oder OCH_3) eine deutliche Erhöhung der Ausbeute an Ethan **2 - 4**, andererseits behindern sekundäre und tertiäre Alkylreste R^1 und R^2 in α -Position die Synthese. Ethane mit kleinen Resten, d.h. bis zu der Kombination $R^1 = CH_3$, $R^2 =$ Isopropyl oder R^1 und $R^2 =$ prim. Alkyl, lassen sich in vergleichsweise hoher Ausbeute darstellen. Die Ausbeuten bei der Synthese von symmetrischen Hexaalkylethanen³⁾ mit Resten vergleichbarer Größe fielen beträchtlich niedriger aus. Überschreitet jedoch die Größe der Alkylgruppen R^1 und R^2 einen bestimmten Schwellenwert, dann gelingt die Synthese eines Dimeren mit

Ethanstruktur gar nicht mehr. Jenseits dieser Schwelle, wie bei $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ oder $R^1, R^2 = \text{sek. Alkyl}$, ließ sich die Ethanbildung auch nicht mehr durch Blockierung der *p*-Position mit *t*- C_4H_9 -Resten erzwingen.

Die α, p -Dimerisierung zu **6** gelingt auch noch mit großen Resten R^1 und R^2 , vorausgesetzt, die *p*-Position ist unsubstituiert. Das von Ziegler¹¹⁾ beschriebene Dimere des Dicyclohexylbenzyl-Radikals besitzt im Gegensatz zur Annahme Zieglers Methylencyclohexadien-Struktur **6o** und gehört nicht zu den symmetrischen Ethanen **1**.

Auch die Darstellung von 2,2'-Diphenyl-2,2'-biadamantan (**1p**) mißlang. In bemerkenswert hoher Ausbeute (48%) wurde als einziges Dimeres das substituierte 3-Adamantyliden-1,4-cyclohexadien **6p** isoliert.



Der Raumspruch des tert. 2-Phenyl-2-adamantylrestes ist demnach größer als der eines tertiären Benzylrestes mit zwei *n*-Alkylseitenketten. Dieser sich in hoher Vorderseitenspannung²²⁾ äußernde, besonders große Raumspruch des 2-Adamantylrestes läßt sich bereits an seinem \mathcal{S}_F -Wert²²⁾ ablesen, der ein Maß für diese Vorderseitenspannung ist. Der \mathcal{S}_F -Wert des sekundären 2-Adamantylrestes ist mit $\mathcal{S}_F(2\text{-Ad}) = 4.45$ fast doppelt so groß wie der eines sekundären Di-*n*-alkylmethyl-Restes, z. B. $\mathcal{S}_F(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} = 2.29$ und übersteigt sogar den des tertiären 1-Adamantylrestes $\mathcal{S}_F(1\text{-Ad}) = 4.08$.

Die beiden Methylencyclohexadien-Derivate **6o** und **p** sind bisher die einzigen in Reinsubstanz isolierten α, p -Dimeren von Benzylradikalen (vgl. Lit.⁹⁾).

Röntgenstrukturanalyse der Ethane **1a** und **1g**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **1a** enthält Abb. 1. Die für die Diskussion wichtigen Strukturparameter sind in Tab. 4 zusammen mit den Ergebnissen von EFF-Rechnungen aufgeführt. Das Molekül besitzt im Kristall C_1 -Symmetrie. Im Bereich des Phenylkerns wurden hohe Temperaturfaktoren beobachtet, die auf eine Fehlordnung im Kristall hindeuten und die Genauigkeit der Untersuchung beeinträchtigen. Im Rahmen der abgeschätzten Fehler stimmen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und EFF-Rechnungen gut überein.

Bei **1g** (Abb. 2) liegen im Kristall zwei unabhängige Moleküle mit unterschiedlicher Symmetrie vor. In diesem Fall kann der Einfluß des Packungsfeldes auf die Molekülkonformation direkt beobachtet werden. Während das Molekül mit C_1 -Symmetrie die durch EFF-Rechnungen ermittelte Konformation besitzt, sind in dem C_2 -Molekül an jedem quartären C-Atom je ein Ethylsubstituent aus der *trans*-Stellung zur zentralen Bindung in *gauche*-Positionen verdreht. Diese Anordnung der Alkylsubstituenten wird in den Verbindungen **1h, l** und **n** nach EFF-Rechnungen als günstigste gefunden, bei **1n**¹²⁾ im Kristall beobachtet. Beide Konformationen können sich in ihrer Spannung nur

sehr wenig unterscheiden, da ansonsten die verhältnismäßig schwachen Packungskräfte nicht zum Einbau beider Konformationen in ein Kristallgitter ausreichen.

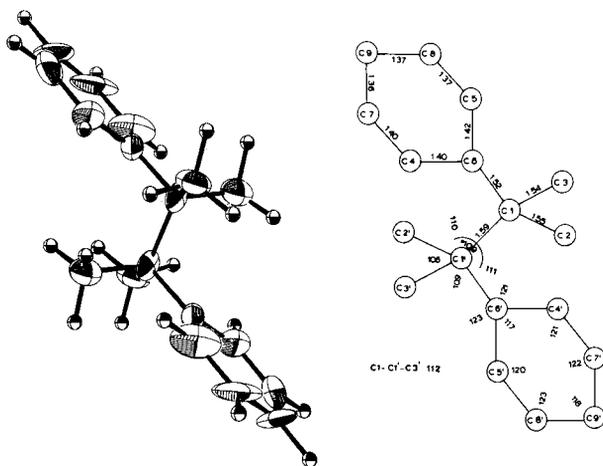


Abb. 1. ORTEP-Plot von 1a mit Bindungslängen ($\sigma_r = 1.3$ pm) und -winkeln ($\sigma_\alpha = 0.9^\circ$) im Kristall

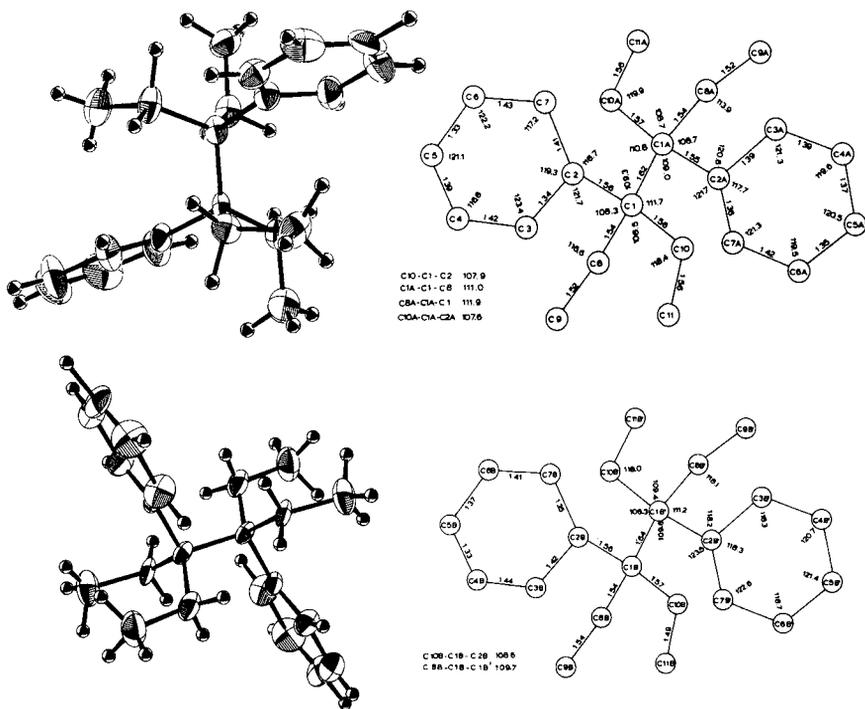


Abb. 2. ORTEP-Plot von 1g mit Bindungslängen ($\sigma_r = 1.0$ pm) und -winkeln ($\sigma_\alpha = 0.6^\circ$) im Kristall

Oben: Molekül mit C_2 -Symmetrie. Unten: Molekül mit C_1 -Symmetrie

Der Vergleich mit EFF-Rechnungen zeigt den allgemeinen Trend, daß Bindungslängen allgemein gut übereinstimmen, während die Rechnungen Winkeldeformationen größer als gemessen vorhersagen.

Kraftfeldberechnungen

Für die Diphenylethane **1** wurden mit Kraftfeldrechnung^{14,15)} Strukturen und Bildungsenthalpien der *Vorzugskonformationen* ermittelt (s. Tab. 3). Stets errechnete sich als stabilstes Konformer eines mit *anti*-ständigen Phenylresten, in Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen von **1a**, **g** und **n**. Auch in Lösung gilt nach ¹H-NMR-Analyse²³⁾ das *anti*-Rotamere von **1a** als *Vorzugskonformation*.

Tab. 3. Bildungsenthalpie ($\Delta H_f^\circ(\text{g})$) und Spannungsenthalpie (H_s)^{a)} der *Vorzugskonformation*^{b)} der symmetrischen Tetraalkylethane **1** nach EFF-Berechnung^{a)} [kcal · mol⁻¹]

| | R ¹ | R ² | Punktgruppe EFF ^{a)} im Kristall | | $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ | n ^{a)} | H_s ^{a)} |
|-----------------------|---|---|--|--|------------------------------|-------------------|---------------------|
| 1a – | CH ₃ | CH ₃ | C ₂ | C ₁ ^{c)} | 15.2 ^{d)} | 1 | 12.0 ^{d)} |
| 1b <i>meso</i> | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₁ | – | 8.1 | 0 | 15.1 |
| 1b DL | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ | – | 8.2 | 0 | 15.2 |
| 1c <i>meso</i> | CH ₃ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | C ₁ | – | –3.1 | 2 | 14.2 |
| 1d <i>meso</i> | CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | C ₁ | – | 8.2 | 0 | 29.4 |
| 1e <i>meso</i> | CH ₃ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | C ₁ | – | –12.7 | 2 | 18.7 |
| 1g – | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ | C ₂ /C ₁ ^{c)} | 10.1 | 0 | 27.4 |
| 1h <i>meso</i> | C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | C ₁ | – | –1.6 | 2 | 25.9 |
| 1l | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | C ₁ | – | –13.2 | 4 | 24.6 |
| 1n | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | C ₁ | C ₁ ^{e)} | –36.0 | 8 | 22.3 |

a) Kraftfeld nach Lit. ^{14,15)}, n = Anzahl der addierten Rotationsterme ROT = 0.36 kcal · mol⁻¹, Definition von H_s nach Lit. ¹⁵⁾, – b) Alle Verbindungen **1** bevorzugen die Konformation mit *anti*-ständigen Phenylresten. – c) Diese Arbeit. – d) Experimentell bestimmt (Lit. ^{1a)}): $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ **1a** = 14.3 kcal · mol⁻¹, H_s = 11.1 kcal · mol⁻¹. – e) Lit. ¹²⁾.

Die *Spannungsenthalpie* von **1** nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Zahl der Alkyl-C-Atome in β -Stellung (n_β) zur Ethanbindung zu: H_s **1a** = 12.0, n_β = 0; H_s **1b** = 15.1, n_β = 2; H_s **1d** = 29.4, n_β = 4 und H_s **1g** = 27.4 kcal · mol⁻¹, n_β = 4.

Dagegen widerspricht der herkömmlichen Vorstellung über die sterische Wirkung von Alkylgruppen die Abnahme der Spannungsenthalpie in der Reihe **1g** – **n**, also mit zunehmender Kettenlänge der *n*-Alkylreste. Als Ursache für die Abnahme der Spannung in symmetrischen Tetra-*n*-alkylethanen mit zunehmender Kettenlänge kommt die Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Alkylketten in Betracht. Eine Verlängerung über die Ethylkette hinaus vermehrt nämlich nicht mehr die Zahl der starken Abstoßungen zwischen den Atomen im sterisch überlasteten Nahbereich der Ethanbindung, sondern vorwiegend die Zahl der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen weit voneinander entfernten Atomen im peripheren Bereich des Moleküls. Damit erhöht sich auch die Zahl der so zu einander orientierten H- und C-Atome, daß zwischen ihnen die anziehende Komponente der Van-der-Waals-Kräfte dominiert.

Die um 5 kcal · mol⁻¹ höhere Spannungsenthalpie von **1g** im Vergleich zu **1n** demonstriert erneut, daß sich der sterische Einfluß eines Restes auf die Enthalpie (und somit

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel der Tetraalkyldiphenylethane I nach EFF.-Rechnung^{a)} und Röntgenstrukturanalyse

| | Bindungslängen [pm] | | | Bindungswinkel [°] | | | Torsionswinkel [°] | | | | |
|----------------|---------------------|---|--------------------------------|---|---|--|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | R ¹ | R ² | C _q -C _q | C _q -C _q -C _α (R ¹) C _q -C _q -C _α (R ²) C _q -C _q -C _{Ar} | C _α (R ¹)-C _q -C _α (R ²) C _{Ar} -C _q -C _α (R ¹) C _{Ar} -C _q -C _α (R ²) | C _α -C _α -C _β (R ¹) C _α -C _α -C _β (R ²) C _q -C _α -C(R ¹) C _q -C _α -C(R ²) | C _q -C _q -C _α -X X: Ar | R ¹ | R ² | R ¹ | R ² |
| 1a | CH ₃ | CH ₃ | 157.4 | 111.8 | 102.8 | - | 179.5 | 57.5 | 56.7 | - | - |
| | | | 155.5 | 111.8 | 109.9 | - | 56.7 | 57.8 | - | - | - |
| | | | 154.0 | 110.6 | 109.9 | - | - | - | - | - | - |
| exp. | | | 158.5 | 109.9 | 106.4 | - | 180.0 | 59.5 | 58.3 | - | - |
| | | | 154.2 | 111.6 | 109.0 | - | - | - | - | - | - |
| | | | 152.3 | 110.8 | 109.0 | - | - | - | - | - | - |
| 1b meso | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 158.9 | 111.3 | 103.7 | - | 180.0 | 58.0 | 57.0 | - | 177.8 |
| | | | 155.6 | 111.6 | 109.9 | 116.2 | - | - | - | - | - |
| | | | 156.4 | 111.6 | 109.9 | - | - | - | - | - | - |
| 1c meso | CH ₃ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | 159.0 | 111.2 | 103.7 | - | 180.0 | 58.2 | 57.1 | - | 178.1 |
| | | | 155.6 | 111.6 | 109.9 | 116.5 | - | - | - | - | - |
| | | | 156.4 | 111.6 | 109.9 | - | - | - | - | - | - |
| 1d meso | CH ₃ | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | 161.4 | 112.6/108.9 | 104.4/105.6 | - | 170.4 | 68.3 | 49.2 | - | 80.7/157.1 |
| | | | 158.3 | 114.7/114.1 | 110.2/109.3 | 113.8/118.0 | 51.4 | 67.6 | - | - | 55.8/178.1 |
| | | | 155.6 | 110.2/112.3 | 107.9/106.4 | 114.4/117.2 | - | - | - | - | - |
| 1e meso | CH ₃ | <i>i</i> -C ₄ H ₉ | 159.1 | 111.2 | 103.7 | - | 180.0 | 58.3 | 57.0 | - | 176.6 |
| | | | 155.5 | 111.2 | 103.7 | - | - | - | - | - | - |
| | | | 156.6 | 111.7 | 109.9 | 117.4 | - | - | - | - | - |
| | | | 154.2 | 109.7 | 110.6 | - | - | - | - | - | |

Tab. 4 (Fortsetzung)

| R ¹ | R ² | Bindungslängen [pm] | | | | Bindungswinkel [°] | | | | Torsionswinkel [°] | | | |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|---|--|---|--|---|---|--------------------|-------|--|--|
| | | C _q -C _q | C _q -C _α (R ¹) C _q -C _α (R ²) C _q -C _{Ar} | C _q -C _q -C _α (R ¹) C _q -C _q -C _α (R ²) C _q -C _q -C _{Ar} | C _q -C _q -C _α (R ¹) C _{Ar} -C _q -C _α (R ¹) C _{Ar} -C _q -C _α (R ²) | C _α (R ¹)-C _q -C _α (R ²) C _{Ar} -C _q -C _α (R ¹) C _{Ar} -C _q -C _α (R ²) | C _q -C _α -C _β (R ¹) C _q -C _α -C _β (R ²) C _q -C _α -C(R ¹) | C(Ar)-C _q -C _q -X X: Ar | C _q -C _q -C _α -C _β (Y) Y: R ¹ R ² | | | | |
| 1g | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 156.8 154.1 | 111.1 107.9 | 104.8 111.2 111.0 | 119.1 119.0 | 179.7 | 57.8 | 58.3 | 68.6 | 70.3 | | |
| exp. ^{b)} | Molekül A | 162.2 | 153.6/157.1 155.5/153.7 | 111.0/110.8 111.7/111.9 | 108.5/108.7 108.3/107.6 | 116.6/119.9 118.4/113.9 | 164.0 | 76.6 | 45.8 | 180.0 | 85.4 | | |
| | Molekül B | 163.5 | 156.4/155.3 | 109.3/109.0 | 107.9/108.7 | — | — | 44.6 | 75.5 | 84.5 | 179.0 | | |
| 1h meso | C ₂ H ₅ | n-C ₃ H ₇ | 154.2 155.8 | 111.2 109.6 | 109.4 108.6 111.2 | 118.1 | 180.0 | 61.7 | 57.6 | 176.4 | 172.5 | | |
| 1i | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | 157.3 156.5 | 113.1 112.8 | 104.9 108.0 | 121.0 | 178.9 | 59.2 | 59.6 | 85.5 | 173.7 | | |
| 1n | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | 154.8 157.3 156.5 | 108.5 112.9 113.0 | 109.5 105.0 108.1 | 117.3 | 180.0 | 61.3 | 57.4 | 85.5 | 173.7 | | |
| exp. ^{c)} | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | 154.6 158.2 155.8 | 108.2 111.6 111.9 | 109.4 107.4 107.3 | 120.9 117.2 | 179.4 | 60.3 | 58.7 | 85.8 | 173.5 | | |
| | | | 155.4 | 108.7 | 109.8 | 116.1 | 180.0 | 60.3 | 58.7 | 85.9 | 173.5 | | |
| | | | | | | | 179.4 | 61.8 | 60.0 | 84.2 | 177.2 | | |
| | | | | | | | 61.0 | 59.8 | 84.2 | 177.2 | | | |

a) Kraftfeld nach Lit.^{14,15}. — b) In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle mit unterschiedlicher Geometrie. — c) Lit.¹².

auch auf die Reaktivität) nicht einfach mit seinem Volumen korrelieren läßt, sondern ganz entscheidend von der Umgebung, also dem sterischen Widerlager²²⁾, abhängt, an dem sich die sterische Spannung ausbildet.

Die für die hohe Gesamtspannung verantwortlichen Van-der-Waals-Abstoßungen prägen die *Struktur* der Diphenylethane **1** (s. Tab. 4). Auffallend ist die starke Dehnung der zentralen $C_q - C_q$ -Bindung. Beim Vergleich mit den experimentell bestimmten Bindungslängen im Kristall (s. Tab. 4) zeigt sich, daß die EFF-Rechnung mit dem MM2-Kraftfeld^{14,15)} selbst diese extremen Bindungsaufweitungen weitgehend richtig voraussagt und kein besonderer (elektronischer) Effekt der Phenylringe in **1** die Länge der zentralen Bindung beeinflusst, der nicht mit dem mechanischen Modell des Kraftfeldes erfaßt wird²⁴⁾. Der Zusammenhang zwischen der Gesamtspannung H_s und der Länge der zentralen CC-Bindung der aromatischen $C_q - C_q$ -Reihe **1** und der aliphatischen $C_q - C_q$ -Ethane³⁾ stimmt weitgehend überein (s. Abb. 3), obwohl sich beide Reihen in ihrer Bindungsenergie stark unterscheiden²⁾. Die Tatsache, daß aus **1** resonanzstabilisierte Benzylradikale **5** entstehen, beeinflusst die zentrale Bindungslänge im Grundzustand nicht.

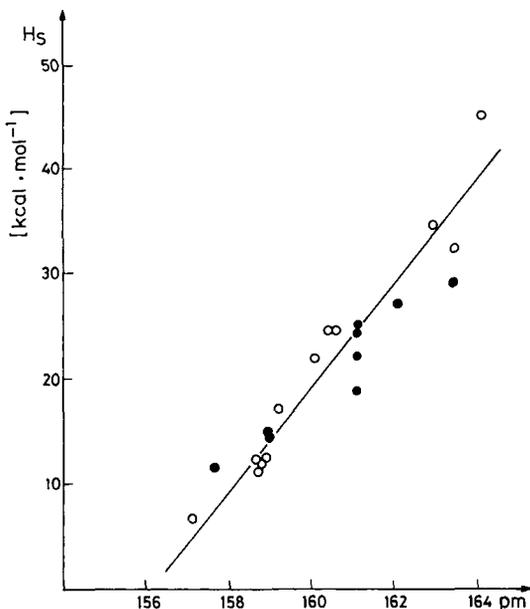


Abb. 3. Beziehung zwischen der zentralen Bindungslänge (EFF-Rechnung) und der Spannungsenthalpie (EFF-Rechnung) der Diphenylethane **1** ● und der Hexaalkylethane³⁾ ○

Genau wie bei den aliphatischen $C_q - C_q$ -Ethanen³⁾ weichen auch bei **1** die *Bindungswinkel* an den Ethan-C-Atomen nur wenig vom Tetraederwinkel ab. Eine Sonderstellung des Phenylrings ist nicht zu erkennen. Der kleinste Winkel am C_q -Zentrum ist nicht etwa ein Winkel zum Phenylring ($C_{Ar} - C_q - C$), was man wegen der geringeren geminalen Abstoßung an der flachen Ringseite⁶⁾ erwarten könnte, sondern der Winkel zwischen den geminalen Alkylresten. $\Theta(C_\alpha(R^1) - C_q - C_\alpha(R^2))$ ist in **1a** 103° . Dieser

Winkel weitet sich allerdings mit zunehmender Gesamtspannung, d. h. mit wachsender Größe von R^1 und R^2 , bis zu fast normalen Werten auf.

Eine besonders starke Aufweitung erfahren die $C_q - C_\alpha - C$ -Bindungswinkel (bis auf 120°). Dies ist typisch für die α -Position in allen hochsubstituierten Ethanen^{3,4,6} mit sekundären und tertiären α -C-Atomen, bei denen gleichzeitig mit dieser starken Winkelauflösung eine Kompression von Bindungswinkeln zu H-Atomen erfolgen kann.

Unterschiede zwischen Alkyl- und Phenylresten wirken sich nur in der Konformation der $C_q - C_q$ -Ethane aus. Das besondere Merkmal der aliphatischen $C_q - C_q$ -Ethane war ein kleiner Torsionswinkel (ca. 167°) zwischen *anti*-ständigen Resten³ als Konsequenz der vicinalen Abstoßung von *gauche*-ständigen Alkylresten²⁵. Diese erzeugte auch bei sechs gleichen Alkylresten (wie z. B. in Hexamethylethan) unterschiedlich große Torsionswinkel in einer Abfolge eines großen ($>60^\circ$) und kleinen ($<60^\circ$) Torsionswinkels zwischen vicinalen Gruppen (s. Newman-Projektion in Abb. 4). Die *anti*-ständigen Phenylringe in **1** bevorzugen dagegen durchweg einen Torsionswinkel von 180° (Tab. 4).



Abb. 4. Konformation an der Ethanbindung der $C_q - C_q$ -Reihe, dargestellt an Hexamethylethan und **1a** (Newman-Projektion)

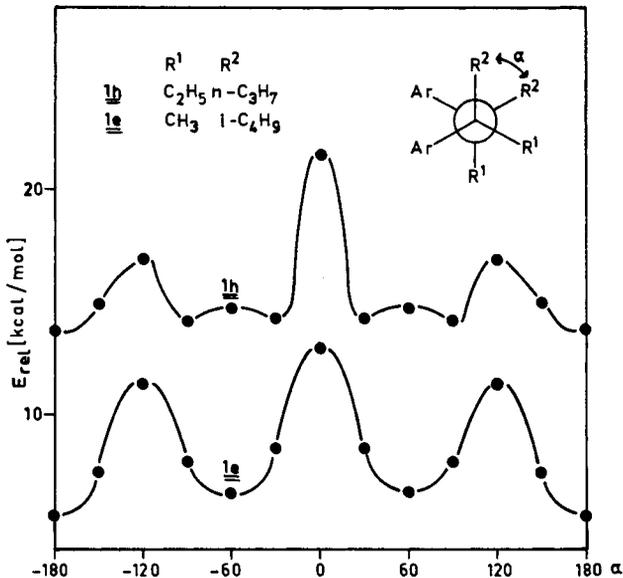


Abb. 5. Potentialverlauf bei der Rotation um die zentrale $C_q - C_q$ -Bindung in **1e** und **1h**, dargestellt als Funktion des Torsionswinkels $\Delta\Theta(C(R^2) - C_q - C_q - C(R^2))$

Der Energieverlauf bei der Rotation um die zentrale $C_q - C_q$ -Bindung zeigt für die Diphenylethane **1a, b, c, e** und **g** die „klassische“ Form mit Minima bei 180° und 60° (s. Abb. 5). In einigen Fällen mit größeren Alkylresten R^1 und R^2 (**1d, h** und **l**) ergibt sich jedoch in Analogie zu den Hexaalkylethanen²⁵⁾ statt des Minimums bei 60° ein Doppelminimum bei ca. 40 und 80° . Die relativen Energien der Extrempunkte sind in Tab. 5 zusammengefaßt. In allen Fällen ergibt sich als Struktur höchster Energie eine Konformation mit den größten Resten (R^2) in ekliptischer Stellung.

Tab. 5. Energieminima und -maxima bei der Rotation um die zentrale $C_q - C_q$ -Bindung bei den Diphenylethanen **1** nach EFF-Rechnung^{a)} [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]

| | R^1 | R^2 | Minima ^{b)} $\Delta\Theta(C(R^2) - C_q - C_q - C(R^2))$ | | | |
|----------------|--------------------------|--------------------------|---|---------------------|-------------|-----------|
| | | | 180° | 60° | 120° | 0° |
| 1a | CH_3 | $\text{CH}_3^c)$ | 0.0 | 1.2 | 5.1 | 5.0 |
| 1b meso | CH_3 | C_2H_5 | 0.0 | 1.0 | 5.7 | 7.0 |
| 1c meso | CH_3 | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | 0.0 | 1.1 | 5.8 | 7.2 |
| 1e meso | CH_3 | $i\text{-C}_4\text{H}_9$ | 0.0 | 1.0 | 5.8 | 7.4 |
| 1g | C_2H_5 | C_2H_5 | 0.0 | 0.6 | 6.1 | 8.5 |
| | | | 180° | $80^\circ/40^\circ$ | 120° | 0° |
| 1d meso | CH_3 | $i\text{-C}_3\text{H}_7$ | 0.0 | 1.7/2.3 | 6.5 | 8.2 |
| 1h meso | C_2H_5 | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | 0.0 | 0.4/0.5 | 3.2 | 7.8 |
| 1l | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | 0.0 | 0.7/1.1 | 3.0 | 9.1 |

^{a)} Kraftfeld nach Lit.^{14,15)}. — ^{b)} Relative Energien, bezogen auf die Vorzugskonformation. —

^{c)} $\Delta G_{(\text{rot})} = 8.0 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bei -102°C) nach $^1\text{H-NMR}$ -Messungen, s. Lit.²³⁾.

Tab. 6. Höchste Rotationsbarriere (E_{rot}) für die Rotation um $C_q - C$ -Bindungen bei den Diphenylethanen **1** nach EFF-Rechnung^{a)} [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]

| | R^1 | R^2 | E_{rot} | | |
|----------------|--------------------------|--------------------------|------------------|----------------|----------------------|
| | | | $C_q - C(R^1)$ | $C_q - C(R^2)$ | $C_q - C(\text{Ar})$ |
| 1a | CH_3 | CH_3 | — | — | 8.3 |
| 1b meso | CH_3 | C_2H_5 | — | 11.7 | 11.5 |
| 1c meso | CH_3 | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | — | 11.9 | 11.1 |
| 1d meso | CH_3 | $i\text{-C}_3\text{H}_7$ | — | 10.2 | 9.4 |
| 1e meso | CH_3 | $i\text{-C}_4\text{H}_9$ | — | 12.3 | 11.6 |
| 1g | C_2H_5 | C_2H_5 | 10.4 | 10.4 | 14.0 |
| 1h meso | C_2H_5 | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | 11.6 | 14.5 | 14.7 |
| 1l | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | 12.0 | 15.0 | 7.0 |
| 1n | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 12.0 | 14.7 | 12.4 |

^{a)} Kraftfeld nach Lit.^{14,15)}

Interessanterweise unterscheiden sich bei **1g** und **l** die beiden an sich gleichen Alkylreste deutlich bezüglich ihrer Wirkung auf die Rotation um die zentrale Bindung (Tab. 5). Ebenso unterscheiden sich beide Reste bei der Rotation um ihre $C_q - C(R^1)$ - bzw. $C_q - C(R^2)$ -Bindung (s. Tab. 6).

Diese Verbindungen verhalten sich demnach so, als ob die Alkylreste paarweise unterschiedlich wären. Die typische Form des Rotationspotentials zeigt die Abb. 6 am

Beispiel von *meso*-**1h**. Die Höhe der Rotationsbarriere der Seitenkette ist in Tab. 6 zusammen mit denen für die Rotation der Phenylringe angegeben. Die letztere zeigt erwartungsgemäß ein zweifach entartetes Profil mit Minima bei $\Delta\Theta(C_q - C_q - C_i(\text{Ar}) - C_o(\text{Ar})) = 90^\circ$.

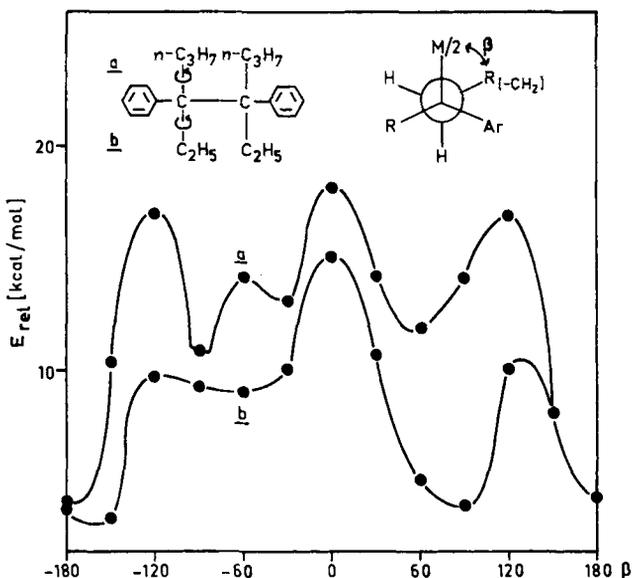


Abb. 6. Rotationspotentiale für die Rotation um die $C_q - C(R^1)$ - und um die $C_q - C(R^2)$ -Bindung in *meso*-**1h**

Das besondere Charakteristikum des dynamischen Verhaltens der Diphenylethane **1** mit *n*-Alkylseitenketten besteht in dem stark unsymmetrischen Rotationsprofil der Seitenketten mit einem oder zwei steilen und engen Minima. Die daraus stark eingeschränkte Beweglichkeit und insbesondere die geringe Population anderer Rotamere (s. Abb. 6) vermindert die Entropie der Ethane **1** bei tiefer und mittlerer Temperatur in Abhängigkeit von den Seitenketten R^1 und R^2 .

Mit den in dieser Arbeit erhaltenen Spannungsenthalpien und Hinweisen auf das entropische Verhalten läßt sich nun die thermische Stabilität der Verbindungen **1** quantitativ analysieren. Die Messung und Analyse ihrer thermischen Dissoziation beschreiben wir in einer folgenden Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, den Herren Dr. D. Hunkler, Freiburg, und Prof. H. Fritz, Ciba-Geigy, Basel, für die Aufnahme der NMR-Spektren und den Herren Dr. J. Wörth, Freiburg, und Dr. E. Schaller, Gödecke AG, Freiburg, für die massenspektroskopischen Arbeiten.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer A 60 D (60 MHz) und EM 390 (90 MHz) der Fa. Varian bzw. WM 250 (250 MHz) der Fa. Bruker. – ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 (20.2 MHz) und WM 250 (62.8 MHz) der Fa. Bruker bzw. XL 100 (25.2 MHz) der Fa. Varian. – IR-Spektren: Spektrophotometer 421 der Fa. Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Geräte PMQ III und DMR 21 der Fa. Zeiss. – Massenspektren: SM 1 B der Fa. Varian und Spektrometer 4000 der Fa. Finnigan (CI-MS). – Gaschromatographie: Fraktometer F 20 B und F 22 der Fa. Perkin-Elmer, elektronischer Integrator Minigrator der Fa. Spectra Physics. – Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, nicht korrigiert.

1. Darstellung einiger Ketone

Die käuflichen Ketone wurden vor Verwendung (s. unter 3.) frisch destilliert.

1.1. *4-tert-Butylacetophenon*²⁶): In eine gerührte Suspension von 160 g (1.20 mol) AlCl₃ in 400 ml 1,2-Dichlorethan wurden unter Eiskühlung 82.4 g (1.05 mol) Acetylchlorid getropft und anschließend bei 20°C 134 g (1.00 mol) *tert*-Butylbenzol zugegeben. 1 h wurde nachgerührt und über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde auf 0.5 l Eiswasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Zugabe von konz. Salzsäure aufgelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, und das Lösungsmittel wurde abgedampft. Der Rückstand ergab nach Destillation i. Vak. 134 g (76%), Sdp. 131°C/14 Torr (Lit.²⁶) 144°C/20 Torr).

1.2. *4-tert-Butylpropionphenon*²⁷): In eine gerührte Suspension von 160 g (1.20 mol) AlCl₃ in 400 ml 1,2-Dichlorethan wurden unter Eiskühlung 97.1 g (1.05 mol) Propionylchlorid getropft und, wie unter 1.1. beschrieben, mit 134 g (1.00 mol) *tert*-Butylbenzol umgesetzt. Ausb. 141 g (74%), Sdp. 83°C/0.15 Torr (Lit.²⁷) 162°C/5 Torr).

1.3. *Adamantanon*²⁸): In 2 l 96proz. Schwefelsäure wurden bei 76–78°C unter heftigem Rühren 106 g (0.78 mol) Adamantan eingetragen. 5 h wurde bei 77 ± 1°C nachgerührt. Dann wurde abgekühlt, vorsichtig auf Eis gegossen und mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde bei 12 Torr und 165°C sublimiert und einmal aus Petrolether umkristallisiert: Ausb. 56.5 g (48%), Schmp. 278–280°C (Lit.²⁸) 278–282°C, 54% Ausb.).

2. Darstellung der Benzylalkohole 10

2.1. *2-Phenyl-2-butanol* (**10b**, X = H)³⁰): Zu einer eisgekühlten etherischen Lösung von Ethylmagnesiumbromid, hergestellt²⁹ aus 436 g (4.00 mol) Ethylbromid und 97.3 g (4.00 mol) Magnesiumspänen in 1.40 l Ether, wurden unter N₂ und Rühren 360 g (3.00 mol) Acetophenon in 600 ml Ether getropft. Es wurde ca. 16 h bei Raumtemp. nachgerührt und anschließend ca. 2 h zum Sieden erhitzt. Danach wurde auf eiskalte, gesättigte NH₄Cl-Lösung gegossen, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, und der Ether wurde abgedampft. Das Rohprodukt lieferte nach Destillation i. Vak. 414 g (92%), Sdp. 103°C/10 Torr (Lit.³⁰) 103–105°C/14 Torr).

2.2. *2-(4-tert-Butylphenyl)-2-butanol* (**10b**, X = *t*-C₄H₉)³¹): 35.5 g (0.20 mol) *4-tert*-Butylacetophenon (1.1.) wurden, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt mit dem Grignardreagens aus 27.3 g (0.25 mol) Ethylbromid und 6.1 g (0.25 mol) Magnesiumspänen. Das erhaltene Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert und aus Methylchlorid umkristallisiert. Ausb. 29.2 g (71%), Sdp. 93–96°C/0.4 Torr, Schmp. 34°C. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 90 MHz): δ = 0.73 (t, J = 7.5 Hz,

3H), 1.25 (s, 9H), 1.40 (s, 3H), 1.69 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.20 (s, 4H). – IR: 3615 (Film), 3420 (CCl_4) cm^{-1} (OH).

2.3. *2-Phenyl-2-pentanol* (**10c**, X = H)^{32a}: 84 g (0.70 mol) Acetophenon wurden umgesetzt mit Grignardreagens, hergestellt aus 79 g (1.00 mol) 1-Chlorpropan und 24.3 g (1.00 mol) Mg. Nach Aufarbeiten wie unter 2.1. beschrieben, lieferte die Destillation i. Vak. 91 g (79%), Sdp. 103 °C/10 Torr (Lit.^{32a}) 112–113 °C/14 Torr).

2.4. *2-(4-tert-Butylphenyl)-2-pentanol* (**10c**, X = *t*-C₄H₉)³¹: Nach der unter 2.1. beschriebenen Arbeitsweise wurden 71 g (0.40 mol) 4-tert-Butylacetophenon (1.1.) umgesetzt mit Grignardreagens, hergestellt aus 12.2 g (0.50 mol) Mg und 61.5 g (0.50 mol) 1-Brompropan. Destillation i. Vak. ergab 60.2 g (68%), Sdp. 77 °C/0.05 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 0.7$ –1.0 (m, 4H), 1.0–1.4 (m, 1H), 1.28 (s, 9H), 1.41 (s, 3H), 1.5–1.8 (m, 2H), 1.90 (s, 1H), 7.21 (s, 4H). IR: 3608 (Film), 3410 (CCl_4) cm^{-1} (OH).

2.5. *3-Methyl-2-phenyl-2-butanol* (**10d**, X = H)^{32c}: 60.0 g (0.50 mol) Acetophenon wurden mit Grignardreagens, hergestellt aus 36.5 g (1.50 mol) Magnesium und 118 g (1.50 mol) 2-Chlorpropan, umgesetzt. Nach Aufarbeiten wie unter 2.1. beschrieben, wurde das Rohprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 52 g (63%), Sdp. 98–100 °C/13 Torr (Lit.^{32c}) 118 °C/24 Torr).

2.6. *2-(4-tert-Butylphenyl)-3-methyl-2-butanol* (**10d**, X = *t*-C₄H₉)³¹: 58.5 g (0.33 mol) 4-tert-Butylacetophenon wurden umgesetzt mit Grignardreagens, hergestellt aus 24.3 g (1.00 mol) Mg und 78.6 g (1.00 mol) 2-Chlorpropan, wie unter 2.1. beschrieben. Das Rohprodukt wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 37.8 g (52%), Schmp. 80–81 °C. – ¹H-NMR (CCl_4 , TMS, 60 MHz): $\delta = 0.74$ (d, $J = 6.0$ Hz, 3H), 0.87 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.42 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.6–2.2 (m, 1H), 7.20 (s, 4H). – IR (CCl_4): 3605 cm^{-1} (OH).

2.7. *4-Methyl-2-phenyl-2-pentanol* (**10e**, X = H)^{32b}: 24.0 g (0.20 mol) Acetophenon wurden mit Grignardreagens, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt, hergestellt aus 12.2 g (0.50 mol) Mg und 61.5 g (0.50 mol) 1-Brom-2-methylpropan. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 22.9 g (64%), Sdp. 110 °C/12 Torr (Lit.^{32b}) 110–112 °C/12 Torr).

2.8. *3,3-Dimethyl-2-phenyl-2-butanol* (**10f**, X = H): Zu 38.4 g (0.60 mol) *t*-C₄H₉Li in 300 ml Benzol wurden 60.1 g (0.50 mol) Acetophenon getropft. Anschließend wurde 3 d unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde auf Eiswasser gegossen und analog zu 2.1. aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde nach einer Blitz-Destillation an einer Drehbandkolonne (50 cm lang) fraktioniert. Ausb. 33.6 g (38%), Sdp. 113–114 °C/12 Torr (Lit.³³) 116–117 °C/15 Torr).

2.9. *3-Phenyl-3-pentanol* (**10g**, X = H)³⁴: 68.9 g (0.80 mol) 3-Pentanon wurden in Ether mit Phenylmagnesiumbromid, hergestellt aus 24.3 g (1.00 mol) Mg und 157 g (1.00 mol) Brombenzol, umgesetzt. Es wurde 3 h unter Rückfluß gekocht und, wie unter 2.1. beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 117 g (89%), Sdp. 103–105 °C/13 Torr (Lit.³⁴) 110–112 °C/20 Torr).

2.10. *3-(4-Chlorphenyl)-3-pentanol* (**10g**, X = Cl): 154 g (0.90 mol) 4-Chlorbenzoesäuremethylester wurden in Ether mit Ethylmagnesiumbromid, hergestellt aus 48.6 g (2.00 mol) Mg und 218 g (2.00 mol) Ethylbromid, umgesetzt. Es wurde 3 h unter Rückfluß gekocht und aufgearbeitet, wie unter 2.1. beschrieben. Ausb. 139 g (78%), Sdp. 128–130 °C/12 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4 , TMS, 60 MHz): $\delta = 0.75$ (t, CH₃), 1.80 (q, CH₂), 2.9 (s, OH), 7.20 (mc, ArH).

C₁₁H₁₅ClO (198.7) Ber. C 66.49 H 7.61 Cl 17.84 Gef. C 66.71 H 7.31 Cl 17.75

2.11. *3-(4-Methoxyphenyl)-3-pentanol* (**10g**, X = OCH₃): 89.7 g (0.54 mol) 4-Methoxybenzoesäuremethylester wurden in Ether mit Ethylmagnesiumbromid, hergestellt aus 65.7 g (2.70 mol) Mg und 294 g (2.70 mol) Ethylbromid, umgesetzt. 3 h wurde unter Rückfluß gekocht und aufgearbeitet, wie unter 2.1. beschrieben. Ausb. 67.1 g (57%), Sdp. 92–96 °C/0.05 Torr. – ¹H-NMR

(CCl_4 , TMS, 60 MHz): $\delta = 0.75$ (t, CH_3), 1.80 (q, CH_2), 3.05 (s, OH), 4.80 (s, OCH_3), 7.10 (mc, ArH).

2.12. 3-Phenyl-3-hexanol (**10h**, X = H)³⁵: 53.7 g (0.40 mol) Propiophenon wurden in Ether mit Propylmagnesiumbromid, hergestellt aus 24.3 g (1.00 mol) Mg und 78.1 g (1.00 mol) 1-Chlorpropan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 66.2 g (93%), Sdp. 108–110°C/10 Torr (Lit.³⁵) 132°C/25 Torr).

2.13. 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-3-pentanol (**10i**, X = $t\text{-C}_4\text{H}_9$)³⁶: 97.5 g (0.51 mol) 4-tert-Butylpropiophenon wurden in Ether mit Isopropylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 24.3 g (1.00 mol) Mg und 78.6 g (1.00 mol) 2-Chlorpropan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt. Ausb. 81.4 g (68%), Sdp. 80°C/0.15 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4 , TMS, 60 MHz): $\delta = 0.68$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.71 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.90 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.32 (s, 9H), 1.55–2.20 (m, 4H), 7.20 (s, 4H).

2.14. 5-Methyl-3-phenyl-3-hexanol (**10k**, X = H)³⁷: 53.7 g (0.40 mol) Propiophenon wurden in Ether mit Isobutylmagnesiumbromid, hergestellt aus 24.3 g (1.00 mol) Mg und 137 g (1.00 mol) 1-Brom-2-methylpropan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 42.8 g (56%), Sdp. 115°C/10 Torr (Lit.³⁷) 93°C/0.5 Torr).

2.15. 3-(4-tert-Butylphenyl)-5-methyl-3-hexanol (**10k**, X = $t\text{-C}_4\text{H}_9$): 28.7 g (0.15 mol) 4-tert-Butylpropiophenon wurden in Ether mit Isobutylmagnesiumbromid, hergestellt aus 7.3 g (0.30 mol) Mg und 41 g (0.30 mol) 1-Brom-2-methylpropan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt. Durch Chromatographie an 150 g Kieselgel mit Petrolether/Essigester (10:1) und anschließende Destillation i. Vak. wurden 17.2 g (46%) reiner Alkohol isoliert, Sdp. 70°C/0.15 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 0.68$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.69 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.89 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.30 (s, 10H), 1.4–1.6 (m, 1H), 1.6–1.95 (m, 4H), 7.25 (s, 4H).

Die Verbindung wurde auch durch Umsetzung von 56.6 g (0.50 mol) 5-Methyl-3-hexanon mit 4-tert-Butylphenylmagnesiumbromid (aus 17 g (0.70 mol) Mg und 149 g (0.70 mol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol) unter den beschriebenen Bedingungen (2.1.) nach Destillation in 54proz. Ausb. erhalten (67 g).

2.16. 4-Phenyl-4-heptanol (**10l**, X = H)³⁸: 81.7 g (0.60 mol) Benzoesäure-methylester wurden mit Propylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 36.5 g (1.50 mol) Mg und 118 g (1.50 mol) 1-Chlorpropan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt. Ausb. 59.9 g (52%), Sdp. 79°C/0.5 Torr (Lit.³⁸) 134°C/26 Torr).

2.17. 2,4-Dimethyl-3-phenyl-3-pentanol (**10m**, X = H)³⁹: 90 g (0.60 mol) Benzoesäure-ethyl-ester wurden mit Isopropylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 48.6 g (2.00 mol) Mg und 157 g (2.00 mol) 2-Chlorpropan, umgesetzt. Abweichend von der Arbeitsweise unter 2.1. wurde die Reaktionsmischung 18 h unter Rückfluß gekocht. Das Rohprodukt wurde an einer Spaltrohrkolonne (50 cm lang) fraktioniert. Ausb. 48 g (42%), Sdp. 116–117°C/15 Torr (Lit.³⁹) 118–119°C/11 Torr).

2.18. 3-(4-tert-Butylphenyl)-2,4-dimethyl-3-pentanol (**10m**, X = $t\text{-C}_4\text{H}_9$): 77 g (0.40 mol) 4-tert-Butylbenzoesäure-methylester wurden mit Isopropylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 37 g (1.50 mol) Mg und 117 g (1.50 mol) 2-Chlorpropan, umgesetzt. Abweichend von der Arbeitsweise unter 2.1. wurde die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluß gekocht. Ausb. 43.5 g (44%), Sdp. 112–114°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4 , TMS, 60 MHz): $\delta = 0.6$ –1.0 (4 d, CH_3CH), 1.35 (s, CH_3C), 1.9–2.6 (m, CH), 7.30 (s, ArH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$ (248.4) Ber. C 82.20 H 11.36 Gef. C 82.03 H 11.23

2.19. 5-Phenyl-5-nonanol (**10n**, X = H)⁴⁰: 27.2 g (0.20 mol) Benzoesäure-methylester wurden mit *n*-Butylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 12.2 g (0.50 mol) Mg und 46.3 g (0.50 mol) 1-Chlor-

butan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 26.6 g (60%), Sdp. 85°C/0.3 Torr (Lit.⁴⁰) 150–151°C/14 Torr).

2.20. α,α -Dicyclohexylbenzylmethanol (**10o**, X = H)⁴¹: 113 g (0.75 mol) Benzoesäure-ethyl-ester wurden mit Cyclohexylmagnesiumbromid, hergestellt aus 48.6 g (2.00 mol) Mg und 326 g (2.00 mol) Bromcyclohexan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt mit einer auf 16 h verlängerten Reaktionszeit bei Rückflußtemperatur. Das Rohprodukt wurde über 0.4 kg Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Ausb. 167 g (82%), Schmp. 82–83°C (Lit.⁴¹) 83°C).

2.21. 4-*tert*-Butyl- α,α -dicyclohexylbenzylmethanol (**10o**, X = *t*-C₄H₉): 58 g (0.30 mol) 4-*tert*-Butylbenzoesäure-methylester wurden mit Cyclohexylmagnesiumbromid, hergestellt aus 24.3 g (1.00 mol) Mg und 163 g (1.00 mol) Bromcyclohexan, wie unter 2.1. beschrieben, umgesetzt (16 h Rückfluß). Das Rohprodukt wurde über 0.2 kg Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Ausb. 77 g (78%), Schmp. 89–91°C. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 60 MHz): δ = 0.9–2.1 (m, CH₂, CH), 1.35 (s, CH₃C), 7.35 (s, ArH).

C₂₃H₃₆O (328.5) Ber. C 84.08 H 11.05 Gef. C 83.85 H 11.10

2.22. 2-Phenyl-2-adamantanol (**10p**, X = H)⁴²: Die Lösung von 19.5 g (0.13 mol) Adamantanon in 200 ml Ether wurde mit Phenylmagnesiumbromid, hergestellt aus 4.1 g (0.17 mol) Mg und 26.7 g (0.17 mol) Brombenzol in 60 ml Ether, umgesetzt, wie unter 2.1. beschrieben. Umkristallisation aus Petrolether. Ausb. 11.6 g (39%), Schmp. 78–79°C (Lit.⁴²) 78.5–79°C).

2.23. 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-adamantanol (**10p**, X = *t*-C₄H₉): 57.1 g (0.38 mol) Adamantanon wurden, wie unter 2.22. und 2.1. beschrieben, mit 4-*tert*-Butylphenylmagnesiumbromid, hergestellt aus 107 g (0.50 mol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol und 12.2 g Mg, umgesetzt. Umkristallisation aus Petrolether. Ausb. 61 g (57%), Schmp. 133–135°C. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 90 MHz): δ = 1.10 (s, 1H), 1.30 (s, CH₃C, 9H), 1.5–1.9 (m, 10H), 2.3–2.6 (m, 4H), 7.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H).

3. Symmetrische Tetraalkyldiphenylethane 1–4

3.1. 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan (**1b**)¹⁹

Methode A: 45.0 g (0.30 mol) 2-Phenyl-2-butanol (**10b**, X = H) wurden bei 0 bis –8°C unter Rühren in 120 ml einer 40proz. HBr-Lösung in Eisessig getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 0.5 h unter Eiskühlung weitergeführt. Danach wurden in die stark gerührte Mischung 30.0 g (0.46 mol) Zinkpulver in kleinen Portionen so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 5°C anstieg. Anschließend wurde Eiswasser zugegeben und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde wiederholt aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 4.8 g (12%) *meso*-**1b**, Schmp. 97°C (Lit.¹⁹) 98–98.5°C). – ¹H- und ¹³C-NMR in CCl₄ bzw. CDCl₃ s. Tab. 2, ¹H-NMR (C₆H₆, TMS, 100 MHz): δ = 0.57 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₃CH₂), 1.19 (s, CH₃), 1.39 (mc, CH₂, 1H), 2.15 (mc, CH₂, 1H).

Methode C: Eine Mischung von 47 g (0.35 mol) 2-Phenylbutan^{29b}, hergestellt durch Alkylierung von Benzol mit *n*-Butylchlorid und AlCl₃^{29b}, und 36 g (0.22 mol) Di-*tert*-butylperoxid wurde 20 h auf 130°C erhitzt und danach i. Vak. destilliert. Die Fraktion mit dem Siedebereich 120–140°C (0.5–1 Torr) wurde wiederholt aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.8 g (8%) *meso*-**1b**.

In den Mutterlaugen reicherte sich das leichter lösliche DL-**1b** an, von dem 0.74 g (3%) durch mehrmalige Kristallisation aus Ethanol weitgehend rein erhalten wurden. Schmp. 56–57°C. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 0.58 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₃CH₂), 1.25 (s, CH₃), 1.3–2.5 (m, CH₂), 6.8–7.2 (m, ArH); ¹H-NMR (C₆H₆, TMS, 100 MHz): δ = 0.57 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₃CH₂), 1.08 (s, CH₃), 1.3–1.7 (m, CH₂, 1H), 2.05 (mc, CH₂, 1H).

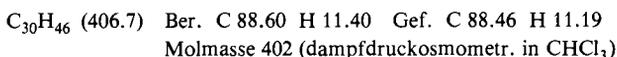
3.2. *3,4-Bis(4-tert-butylphenyl)-3,4-dimethylhexan (2b)*, Methode A: 45.0 g (0.22 mol) 2-(4-tert-Butylphenyl)-2-butanol (**10b**, X = *t*-C₄H₉) wurden, wie unter 3.1. beschrieben, mit 92 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 21.6 g (0.33 mol) Zn umgesetzt. Umkristallisation aus Ethanol lieferte ein Gemisch von *meso*- und DL-**2b** (1 : 1). Ausb. 18.2 g (44%), Schmp. 177 °C. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 2. – CI-MS (NH₃, 0.15 Torr): *m/e* = 377 (100%, [M – 1]⁺), 189 (20%, M/2⁺).



3.3. *4,5-Dimethyl-4,5-diphenyloctan (1c)*, Methode A: 32.8 g (0.20 mol) 2-Phenyl-2-pentanol (**10c**, X = H) wurden mit 97 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 20 g (0.30 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Nach Abdestillieren niedrigsiedender Produkte wurden 12 g eines Öls erhalten, das nach GC (SE 30, 1%, 1 m, 160 °C) zu etwa 90% aus zwei Komponenten im Verhältnis 3 : 2 bestand. Nach Filtrieren über 50 g Kieselgel mit Petrolether kristallisierte die Überschußkomponente teilweise (1.8 g) aus Ethanol. Bei mehrmonatigem Stehenlassen bildete sich ein Kristallbrei, aus dem weitere 1.5 g isoliert werden konnten. Ausb. 11% *meso*-**1c**, Schmp. 107 – 108 °C. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 2. – MS (70 eV): *m/e* = 147 (81%, M/2⁺), 105 (100%), 91 (98%).

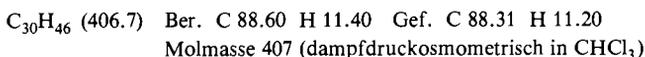


3.4. *4,5-Bis(4-tert-butylphenyl)-4,5-dimethyloctan (2c)*, Methode A: 44.0 g (0.20 mol) 2-(4-tert-Butylphenyl)-2-pentanol (**10c**, X = *t*-C₄H₉) wurden mit 140 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 20 g (0.30 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Nach Abdestillieren niedrigsiedender Produkte wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 17.0 g (42%) *meso*- und DL-**2c** (1 : 1), Schmp. 170 – 171 °C. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 2. – CI-MS (NH₃, 0.15 Torr): *m/e* = 405 (94%, [M – 1]⁺), 203 (100%, M/2⁺).



3.5. *2,3,4,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (1d)*²⁰, Methode A: 33 g (0.20 mol) 3-Methyl-2-phenyl-2-butanol (**10d**, X = H) wurden mit 80 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 20 g (0.30 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. (0.005 Torr) 1 h auf 65 °C erwärmt, um flüchtige Produkte zu entfernen. Nach Chromatographie an 150 g SiO₂ mit Petrolether war das Produkt DC-einheitlich, ließ sich aber nicht zur Kristallisation bringen. Ausb. 12 g (41%). – ¹H-NMR siehe Tab. 2.

3.6. *3,4-Bis(4-tert-butylphenyl)-2,3,4,5-tetramethylhexan (2d)*, Methode A: 8.0 g (36 mmol) 2-(4-tert-Butylphenyl)-3-methyl-2-butanol (**10d**, X = *t*-C₄H₉) wurden mit 14 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 3.5 g (53 mmol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol ergab 0.80 g (11%) reines DL-**2d**, Schmp. 141 – 145 °C (Zers.). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 2. – CI-MS (NH₃, 0.15 Torr): *m/e* = 405 (100%, [M – 1]⁺), 203 (24, M/2⁺).



Aus den Mutterlaugen kristallisierte 1.0 g eines Gemisches von *meso*/DL-**2d** von etwa 3 : 2. Zuordnung über ¹H-NMR analog zu *meso*- und DL-**1d**²⁰.

3.7. *2,4,5,7-Tetramethyl-4,5-diphenyloctan (1e)*, Methode A: 26.7 g (0.15 mol) 4-Methyl-2-phenyl-2-pentanol (**10e**, X = H) wurden mit 60 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 15 g (0.23 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Beim Abdestillieren der niedrigsiedenden Produkte verblieben 10 g eines gelblichen Öls, das nach GC (SE 30, 1%, 1 m, 160 °C) zu ca. 90% aus zwei Dimeren (4 : 3) bestand. Nach Filtrieren über 100 g Kieselgel mit Petrolether und Zugabe von Ethanol kristallisierte die Überschußkomponente teilweise aus. Ausb. 2.2 g (9%) *meso*-**1e**, Schmp.

123–124 °C. – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2. – MS (70 eV): $m/e = 265$ (2%, $[\text{M} - 57]^+$), 161 (26), 118 (9), 105 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}$ (322.5) Ber. C 89.37 H 10.63 Gef. C 89.61 H 10.70

3.8. *3,4-Diethyl-3,4-diphenylhexan* (**1g**)⁸⁾: 66 g (0.40 mol) 3-Phenyl-3-pentanol (**10g**, X = H) wurden mit 140 ml 40proz. HBr/Eisessig und 40 g (0.61 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Die leicht flüchtigen Produkte wurden bei 60 °C/0.03 Torr abgedampft. Der verbliebene ölige Rückstand (39 g) wurde über 1 kg Kieselgel mit Petrolether chromatographiert (200 ml/Fraktion). Die Fraktionen 11–21 enthielten 17 g (29%) DC-reines **1g**. Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 11 g (19%) **1g**, Schmp. 46–47 °C (Lit.⁸⁾ 44 °C). – ^1H - und ^{13}C -NMR s. Tab. 2. – MS (70 eV): $m/e = 294$ (0.001%, M^+), 147 (95), 146 (25), 105 (83), 91 (100).

3.9. *3,4-Bis(4-chlorphenyl)-3,4-diethylhexan* (**3g**)⁴³⁾: 79 g (0.40 mol) 3-(4-Chlorphenyl)-3-pentanol (**10g**, X = Cl) wurden mit 140 ml HBr/Eisessig (35proz.) und 40 g (0.61 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Das feste Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 32.6 g (45%), Schmp. 114–115 °C (Lit.⁴³⁾ 119 °C). – ^1H -NMR s. Tab. 2.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2$ (363.4) Ber. C 72.71 H 7.78 Cl 19.51 Gef. C 72.54 H 7.87 Cl 19.27

3.10. *3,4-Diethyl-3,4-bis(4-methoxyphenyl)hexan* (**4g**): 42 g (0.22 mol) 3-(4-Methoxyphenyl)-3-pentanol (**10g**, X = OCH_3) wurden in 230 ml eiskalten Eisessig getropft, der vorher mit Iodwasserstoff gesättigt wurde. Dann wurden unter Rühren innerhalb von 0.5 h portionsweise 35 g (0.54 mol) Zinkstaub eingetragen. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 300 ml Wasser versetzt und im Wasserstrahlvakuum bei ca. 70 °C Badtemp. eingengt. Das Rohprodukt wurde zwischen Wasser und Ether verteilt, die etherische Phase gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 10.3 g (27%), Schmp. 73–74.5 °C. – ^1H -NMR s. Tab. 2.

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (354.5) Ber. C 81.30 H 9.66 Gef. C 81.47 H 9.57

3.11. *4,5-Dipropyl-4,5-diphenyloctan* (**11**)⁸⁾: 38.4 g (0.20 mol) 4-Phenyl-4-heptanol (**101**, X = H) wurden mit 100 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 20 g (0.31 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Aus dem öligen Rohprodukt bildeten sich nach mehreren Monaten Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert wurden. Ausb. 2.8 g (8%), Schmp. 92 °C (Lit.⁸⁾ 16%; 92 °C). – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 2.

3.12. *5,6-Dibutyl-5,6-diphenyldecane* (**1n**)⁷⁾

Methode A: 33 g (15 mmol) 5-Phenyl-5-nonanol (**10n**, X = H) wurden mit 60 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 15.0 g (0.23 mmol) Zn umgesetzt, wie in 3.1. beschrieben. Mit Ethanol kristallisierten 11.2 g (37%) **1n**, Schmp. 62–63 °C (Lit.⁷⁾ 39%; 63 °C). – ^1H - und ^{13}C -NMR s. Tab. 2.

Methode D: Die Lösung von 3.4 g (7.8 mmol) 5,5'-Diphenyl-5-azononan⁴⁴⁾ (**13n**, X = H) in 30 ml Benzol wurde unter N_2 5 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (48%), Schmp. 63–64 °C.

4. Vergebliche Versuche zur Darstellung von Diphenylethanen **1**, **2**

4.1. Versuche zur Darstellung von 2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-3,4-diphenylhexan (**1f**)

Methode A: 8.9 g (50 mmol) 3,3-Dimethyl-2-phenyl-2-butanol (**10f**, X = H) wurden mit 40 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 5.0 g (0.76 mmol) Zn umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt zwischen eiskaltem Wasser und Petrolether verteilt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und unter Eiskühlung eingengt. Erhalten wurden 7.6 g eines dünnflüssigen Öls. Zur Prüfung auf thermolabile Dimere wurden Proben dieses Öls in einer Chloranil-Lösung in 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol langsam bis auf 150 °C erwärmt. Dabei wurde keine Entfärbung beobachtet, während in Kontrollversuchen mit zugesetztem Di-

phenylethan (**1g** oder **1l**) die Chloranilfärbung verschwand. Daraufhin wurde das Rohprodukt i. Vak. destilliert. Erhalten wurden 5.2 g 2,2-Dimethyl-3-phenylbutan (64%), Sdp. 69–73 °C/0.2 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 60 MHz): δ = 0.90 (s, C(CH₃)₃), 1.25 (d, *J* = 7 Hz, CH₃CH), 3.50 (q, *J* = 7 Hz, CH), 7.20 (s, ArH).

C₁₂H₁₈ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 89.18 H 11.12

Methode D: 0.90 g (2.5 mmol) 3,3,3',3'-Tetramethyl-2,2'-diphenyl-2-azobutan (**13f**, X = H)⁴⁴, verunreinigt mit Biphenyl, wurden in 50 ml Petrolether unter N₂ mit Licht der Wellenlänge 350 nm (Photoreaktor, Fa. Rayonet) 2 d bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. unter Eiskühlung verblieb ein öliges Rückstand, der nach dem Chloranil-Test beim Erwärmen nicht in Radikale zerfiel. Umkristallisieren aus Ethanol ergab 0.30 g Biphenyl (Schmp. 68–69 °C), welches nach GC-Analyse bereits im Ausgangsmaterial⁴⁴) enthalten war.

4.2. *1-(1-Ethylbutyl)-4-(1-ethyl-1-phenylbutyl)benzol (7h)* (Versuch zur Darstellung von **1h**): 35.6 g (0.20 mol) 3-Phenyl-3-hexanol (**10h**, X = H) wurden mit 80 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 20 g (0.31 mol) Zn umgesetzt, wie unter 3.1. beschrieben. Das ölige Rohprodukt bestand nach GC (SE 30 1%, 1 m, 180 °C) zu 80% aus einem Produkt. Durch Säulenchromatographie von 1 g dieses Öls an 120 g Kieselgel mit Petrolether/Essigester (10: 1) wurden 0.15 g dieses Hauptproduktes rein isoliert. Ausb. 32% (nach GC) **7h**. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 90 MHz): δ = 0.5–1.35 (mc, 16H), 1.35–2.18 (m, 8H), 2.18–2.55 (m, 1H), 6.7–7.3 (m, 9H). – MS (70 eV): *m/e* = 322 (1, M⁺), 293 (24), 279 (32), 251 (9), 195 (71), 161 (36), 119 (39), 117 (30), 105 (42), 91 (100%).

4.3. *Versuch zur Darstellung von 3,4-Bis(4-tert-butylphenyl)-3,4-diethyl-2,5-dimethylhexan (2i):* 23.0 g (0.10 mol) 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-3-pentanol (**10i**, X = *t*-C₄H₉) wurden mit 70 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 10 g Zn umgesetzt. Unter Eiskühlung wurde aufgearbeitet (s. 3.1. und 4.1.). Das Rohprodukt wurde über 200 g Kieselgel mit Petrolether filtriert. Das erhaltene gelbe Öl enthielt nach GC (SE 30 15%, 2 m) neben Ausgangsmaterial nur leichter flüchtige Produkte. Im ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 90 MHz) zeigte sich ein Multiplett bei δ = 2.5–2.8 (Benzyl-H). Durch präparative GC (SE 30, 15%, 1 m, 160 °C) ließ sich 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-penten isolieren. ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 90 MHz): δ = 0.89 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₃CH₂), 1.30 (s, (CH₃)₃C), 1.51 (s, CH₃C=C), 1.78 (s, CH₃C=C), 2.32 (q, *J* = 7.5 Hz, CH₂), 6.96, 7.28 (d, *J* = 8.5 Hz, ArH).

4.4. *1-(1-Ethyl-3-methylbutyl)-4-(1-ethyl-3-methyl-1-phenylbutyl)benzol (7k)* (Versuch zur Darstellung von **1k**): 28.8 g (0.15 mol) 5-Methyl-3-phenyl-3-hexanol (**10k**, X = H) wurden in der beschriebenen Weise (3.1.) mit 60 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 15.0 g Zn umgesetzt. Nach Aufarbeiten ergaben sich 11.3 g Öl, das nach GC (SE 30, 1%, 1 m, 180 °C) ca. 80% **7k** enthielt. Beim Erhitzen einer Probe des Rohproduktes mit Thiophenol als Radikalfänger für 2 h auf 180 °C entstanden keine Spaltprodukte (GC) der gesuchten Dimeren **1k** bzw. **6k**. Durch Chromatographie von 1.0 g des Rohproduktes an 120 g Kieselgel mit Petrolether/Essigester (10: 1) wurden 0.40 g reines **7k** isoliert, Ausb. 34% (nach GC). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 90 MHz): δ = 0.40–1.00 (m, 18H), 1.10–1.80 (m, 6H), 1.90–2.28 (m, 4H), 2.28–2.60 (m, 1H), 6.80–7.30 (m, 9H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 8.82 (q, CH₃CH₂C_q), 12.14 (q, CH₃CH₂CH), 22.09, 23.52 (q, (CH₃)₂CHCH₂CH), 24.06 (d, (CH₃)₂CHCH₂C_q), 24.79, 25.09 (q, (CH₃)₂CHCH₂C_q), 25.44 (d, (CH₃)₂CHCH₂CH), 30.21 (t, CH₃CH₂CH), 30.54 (t, CH₃CH₂C_q), 45.00 (d, CHAr), 45.81 (t, (CH₃)₂CHCH₂CH), 46.05 (t, (CH₃)₂CHCH₂C_q), 49.66 (s, C_q), 125.31 (d, C_p), 126.95, 127.55, 127.98, 128.27 (d, C_m, C_o), 142.95, 146.24, 149.32 (s, C_s). – MS (70 eV): *m/e* = 350 (4%, M⁺), 321 (47), 293 (100), 265 (40).

4.5. *Versuch zur Darstellung von 4,5-Bis(4-tert-butylphenyl)-4,5-diethyl-2,7-dimethyloctan (2k):* 22.3 g (90 mmol) 3-(4-tert-Butylphenyl)-5-methyl-3-hexanol (**10k**, X = *t*-C₄H₉) wurden wie beschrieben mit 140 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 15 g (0.23 mol) Zn umgesetzt (s. 3.1.). Filtrier-

ren des Rohproduktes über ca. 100 g Kieselgel mit Petrolether ergab 18.5 g Öl. Im GC (SE 30, 15%, 2 m) zeigten sich neben Ausgangsmaterial nur leichter flüchtige Produkte und insbesondere keine thermolabile Substanz. Aus dem Öl kristallisierten ca. 30 mg 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylhexan. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 0.75, 0.90$ (d, $J = 7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2$), 0.92 (t, $J = 7$ Hz, CH_3 -6), 1.30 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.10–1.60 (m, 2-H), 1.60–2.30 (m, 3,4,5-H), 6.59, 6.99 (d, ArH).

4.6. *1-(1-Isopropyl-2-methylpropyl)-4-(1-isopropyl-2-methyl-1-phenyl)benzol* (**7m**) (Versuch zur Darstellung von **1m**): Die Lösung von 26.0 g (0.13 mol) 2,4-Dimethyl-3-phenyl-3-pentanol (**10m**, X = H) in 30 ml Ether wurde mit 100 ml HBr/Eisessig (40proz.) sowie 13 g (0.20 mol) Zn umgesetzt (s. 3.1.). Das ölige Rohprodukt kristallisierte mit Ethanol bei -20°C . Ausb. 1.8 g (8%) **7m**, Schmp. 127–128°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 0.65$ –1.0 (m, CH_3), 2.1 (mc, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHAr}$), 2.9 (heptett, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_\alpha$), 7.1 (d, 4H, C_6H_4), 7.25 (s, 5H, C_6H_5). – UV (C_6H_{12} , 10^{-4} M): λ_{max} (log ϵ) = 202 (4.73); (C_6H_{12} , $2 \cdot 10^{-5}$ M): 198 (4.76); (C_6H_{12} , 10^{-5} M): 194 (4.82); (Methanol, 10^{-4} M): 208 (4.39); (Methanol, $5 \cdot 10^{-5}$ M): 205 (4.53) und (Methanol, $2 \cdot 10^{-5}$ M): 203 nm (4.56). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (3%, M^+), 308 (25), 307 (100), 131 (10), 105 (9), 91 (13), 57 (16), 43 (14).

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}$ (350.6) Ber. C 89.07 H 10.93 Gef. C 88.93 H 10.83

4.7. *Versuch zur Darstellung von 2m*: Die Lösung von 25 g (0.10 mol) 3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,4-dimethyl-3-pentanol (**10m**, X = *t*- C_4H_9) in 30 ml Ether wurde mit 60 ml HBr/Eisessig (40proz.) sowie 10 g Zn umgesetzt. Die Aufarbeitung unter ständiger Eiskühlung lieferte einen öligen Rückstand, der eine Chloranil-Lösung in Chlorbenzol beim Erwärmen bis auf 100°C nicht entfärbte (kein thermolabiles Dimeres). Chromatographie an 30 g Kieselgel mit Petrolether lieferte festes 3,4-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2,5-dimethylhexan, das aus Ethanol umkristallisiert wurde. Ausb. 91 mg (0.4%), Schmp. 243–245°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, TMS, 60 MHz): $\delta = 0.55, 0.70$ (d, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 1.2–1.5 (m, 2,5-H), 1.35 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.00 (mc, $J = 1$ Hz, 3,4-H), 2.85 (mc, C_6H_4). – MS (70 eV): $m/e = 378$ (0.1%, M^+), 190 (18), 189 (100), 188 (15), 153 (16), 57 (54).

4.8. *3-(Dicyclohexylmethyl)-6-(dicyclohexylphenylmethyl)-1,4-cyclohexadien-2,5* (**6o**) (Versuch zur Darstellung von **1o**)

(*Bromdicyclohexylmethyl*)benzol: Die Lösung von 13.6 g (50 mmol) α, α -Dicyclohexylbenzoldimethanol (**10o**, X = H) in 40 ml Ether wurde unter Rühren und Eiskühlung in 40 ml HBr/Eisessig (40proz.) getropft. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 11.2 g (67%), Schmp. 127–128°C (Zers.) (Lit. 68%, 126–127°C).

*Chrom(II)-sulfat-Lösung*⁴⁵): Die Suspension von 118 g (0.30 mol) wasserfreiem Chrom(III)-sulfat und 33 g Zinkstaub in 1 l Wasser wurde unter einer N_2 -Atmosphäre über Nacht gerührt (Magnetrührer). Nach Absetzen des Zinks wurde die leuchtend blaue Lösung mit einer Spritze entnommen.

Darstellung von 6o: 2.5 g (7.5 mmol) (Bromdicyclohexylmethyl)benzol wurden in 200 ml frisch unter N_2 dest. DMF gelöst und unter N_2 sowie Kühlung mit Eis/Kochsalzgemisch 30 ml der ca. 0.6 M Chrom(II)-sulfat-Lösung zugetropft. Der entstandene weiße Niederschlag wurde unter O_2 -Ausschluß abgesaugt, mit H_2O und Methanol gewaschen und i. Vak. bei 0°C getrocknet. – Ausb. 0.42 g (22%), Schmp. 140/153–156°C (unter N_2) (Lit.¹¹) 157–158°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS, 60 MHz): $\delta = 0.5$ –2.6 (m, 44H, C_6H_{11}), 4.2 (mc, 1H, 6-H), 5.6–6.0 (m, 2H, 1,5-H), 6.4–6.8 (m, 2H, 2,4-H), 7.2 (mc, 5H, Ph). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (log ϵ) = 268 nm (4.07). – IR (KBr): 3080–3020 (w, ArH, C=C-H), 2920, 2840 (s, CH), 1680 (w), 1670 (m, C=C), 1600 (w), 1480 (w, Phenyl), 1440 cm^{-1} (s, CH, ν_{def}).

Oxidation von 6o zu 1-[Dicyclohexyl(hydroperoxy)methyl]-4-(dicyclohexylphenylmethyl)benzol (8o): In eine Lösung von 0.20 g (0.39 mmol) **6o** in 30 ml Benzol wurde unter Eiskühlung 2 h O₂ geleitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 0.21 g (100%) farbloses Öl. – IR (Film): 3600 (s), 3495 (m, OH), 3080, 3050, 3030 (w, ArH), 2920, 2840 (s, CH), 1670 (s), 1595, 1495 cm⁻¹ (m, Phenyl).

C₃₈H₅₄O₂ (542.8) Ber. C 84.08 H 10.02 Gef. C 83.63 H 9.70

Eine Lösung dieses Oxidationsproduktes in 30 ml 2-Propanol und 10 ml Wasser wurde mit einer Spatelspitze KI versetzt und im Wasserbad auf 60 °C erwärmt. Dabei erfolgte die Bildung von Iod, ein Nachweis für ein Hydroperoxid⁹⁾.

4.9. Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,1,2,2-tetracyclohexylethan (2o)

1-(Bromdicyclohexylmethyl)-4-tert-butylbenzol: Die Lösung von 8.2 g (25 mmol) 4-tert-Butyl- α,α -dicyclohexylbenzoldimethanol (**10o**, X = *t*-C₄H₉) in 20 ml Ether wurde unter Rühren und Eiskühlung in 20 ml HBr/Eisessig (40proz.) getropft. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 5.8 g (59%), Schmp. 47–48 °C. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS, 60 MHz): δ = 0.9–2.0 (m, C₆H₁₁), 1.35 (s, CH₃), 6.8–7.3 (m, C₆H₄). – IR (KBr) keine OH-Bande.

Zur Lösung von 3.9 g (10 mmol) 1-(Bromdicyclohexylmethyl)-4-tert-butylbenzol in 250 ml O₂-freiem DMF wurden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung 40 ml Chrom(II)-sulfat-Lösung (s. unter 4.8.) gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eiswasser und eiskaltem Methanol gewaschen und bei 0 °C i. Vak. getrocknet. Erhalten wurden 0.73 g einer klebrigen Masse (Schmp. \approx 30 °C), die eine Chloranil-Lösung auch beim Erwärmen bis auf 100 °C nicht entfärbte.

4.10. 3-Adamantyliden-6-(2-phenyl-2-adamantyl)-1,4-cyclohexadien (6p) (Versuch zur Darstellung von 1p)

2-Brom-2-phenyladamantan: 7.1 g (31 mmol) 2-Phenyl-2-adamantanol (**10p**, X = H) wurden mit 50 ml wäßriger HBr (48proz.) versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt war DC-rein (Laufmittel Petroether/Essigester 8:2). R_F = 0.25, Ausb. 5.1 g (56%), Schmp. 125–127 °C. – IR (KBr): 730 cm⁻¹ (C–Br). – ¹H-NMR (CCl₄/[D₆]DMSO, TMS, 60 MHz): δ = 1.8, 2.05 (mc, CH₂, 10H), 2.70 (mc, CH, 1H), 2.95 (mc, CH, 3H), 7.1–7.6 (m, Ph, 5H).

Darstellung von 6p: Eine Lösung von 3.8 g (13 mmol) 2-Brom-2-phenyladamantan in 90 ml DMF (O₂-frei) wurden mit 60 ml der Chrom(II)-sulfat-Lösung (s. unter 4.8.) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt (unter N₂). Dann wurden 100 ml Eiswasser zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus 2-Propanol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (48%), Schmp. 175–177 °C. – ¹H-NMR (CCl₄/[D₆]DMSO, TMS, 60 MHz): δ = 1.3–2.9 (m, 28H), 4.0 (mc, 6-H, 1H), 5.6–5.9 (m, 1,5-H, 2H), 6.1–6.4 (m, 2,4-H, 2H), 7.0–7.4 (m, Ph, 5H). – UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (log ϵ) = 268 nm (4.54).

C₃₂H₃₈ (386.6) Ber. C 90.94 H 9.06 Gef. C 90.72 H 9.43

Bei der Oxidation mit O₂ in einer benzolischen Lösung bei Raumtemp. entstand ein Hydroperoxid (s. unter 4.8., ebenfalls nachgewiesen durch Oxidation von Iodid). – IR (CCl₄): 3600 (m) und 3500 (w, OH), 3080, 3050, 3020 (w, ArH), 2930, 2880, 2840 (s, CH), 1600, 1480 (w, Ar), 1440, 1460 cm⁻¹ (CH, ν_{def}).

4.11. Versuche zur Darstellung von 2,2'-Bis(4-tert-butylphenyl)-2,2'-biadamantan (2p)

2-(4-tert-Butylphenyl)-2-chloradamantan: Durch eine Lösung von 6.5 g (23 mmol) 2-(4-tert-Butylphenyl)-2-adamantanol (**10p**, X = *t*-C₄H₉) in 100 ml Benzol wurde bei 20–30 °C 6 h HCl-

Gas geleitet. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (52%), Schmp. 158–160°C. – 1H -NMR (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 1.30$ (s, 9H), 1.6–2.1 (m, 10H), 2.5–3.0 (m, 4H), 7.22 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H).

2-Brom-2-(4-tert-butylphenyl)adamantan: 6.5 g (23 mmol) **10p** ($X = t-C_4H_9$) in 10 ml Benzol wurden mit 50 ml wäßriger HBr (48proz.) 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde zwischen Wasser und Benzol verteilt, die organische Phase gewaschen, getrocknet und eingeengt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 lieferte 5.7 g (71%), Schmp. 182°C. – 1H -NMR (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 1.30$ (s, 9H), 1.60 (m, 1H), 1.76 (m, 5H), 1.92 (m, 4H), 2.68 (s, 1H), 2.81 (m, 1H), 2.91 (m, 2H), 7.25 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H).

Methode A: 5.0 g (17.6 mmol) **10p** ($X = t-C_4H_9$) wurden in 50 ml Ether suspendiert und mit 17 ml HBr/Eisessig (40proz.) und 1.8 g (28 mmol) Zn umgesetzt (s. 3.1.). Das erhaltene Rohprodukt war thermisch stabil und ließ sich unzerstört gaschromatographieren (SE 30, 1%, 1 m, 150°C). Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 0.60 g (13%) 2-(4-tert-Butylphenyl)adamantan, Schmp. 133°C. – 1H -NMR (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 1.30$ (s, CH_3), 1.45 (m, 1H), 1.55 (m, 1H), 1.75 (m, 4H), 1.90 (s, 6H), 2.42 (s, 2H), 2.90 (s, 2H), 7.18 (s, C_6H_4). – MS (70 eV): $m/e = 268$ (26%, M^+), 253 (100), 211 (9). – Molmasse ber. 268; gef. 259 (dampfdruckosmetr. in $CHCl_3$).

Methode B: Eine Lösung von 1.9 g (6.3 mmol) 2-(4-tert-Butylphenyl)-2-chloradamantan in 13 ml DMF (O_2 -frei) wurde mit 24 ml Chrom(II)-sulfat-Lösung (s. 4.8.) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von Wasser fiel ein farbloser Niederschlag aus, der kein thermolabiles Dimeres enthielt. Er bestand zum großen Teil aus Ausgangsmaterial und wenig 2-(4-tert-Butylphenyl)adamantan. Beim Umkristallisieren aus Ethanol bildeten sich durch Solvolyse des Bromids 0.90 g 2-(4-tert-Butylphenyl)-2-ethoxyadamantan. – 1H -NMR (CCl_4 , TMS, 90 MHz): $\delta = 0.90$ (t, $J = 7.5$ Hz, CH_3CH_2), 1.30 (s, CH_3C), 1.52 (m, 1H), 1.70 (m, 8H), 1.86 (m, 1H), 2.29 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.50 (m, 2H), 2.85 (q, $J = 7.5$ Hz, OCH_2), 7.25 (s, C_6H_4). – MS (70 eV): $m/e = 312$ (10%, M^+), 297 (5), 283 (2), 267 (100), 253 (6), 211 (21), 191 (6), 179 (4), 161 (6), 147 (9), 105 (4), 91 (7), 57 (45). – Molmasse ber. 312; gef. 290 (dampfdruckosmetr. in $CHCl_3$).

Tab. 7. Parameter von **1a**: Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Oben: Lageparameter; unten: Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form:

$$T = \exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + \dots - 2a^*b^*U_{12}hk + \dots)]$$

| ATOM | X/A | Y/B | Z/C | | | |
|------|-----------|-------------|------------|------------|-----------|------------|
| C(1) | 0.4606(5) | 0.0059(10) | 0.4531(14) | | | |
| C(2) | 0.4513(6) | 0.1263(10) | 0.3613(16) | | | |
| C(3) | 0.4487(5) | -0.0804(10) | 0.2330(18) | | | |
| C(4) | 0.3720(6) | -0.1207(12) | 0.6435(19) | | | |
| C(5) | 0.3755(7) | 0.3785(12) | 0.7311(22) | | | |
| C(6) | 0.4020(6) | -0.0120(11) | 0.6102(16) | | | |
| C(7) | 0.3165(7) | -0.1359(14) | 0.7829(22) | | | |
| C(8) | 0.3211(7) | 0.0584(18) | 0.8646(22) | | | |
| C(9) | 0.2904(7) | -0.0470(19) | 0.8919(25) | | | |
| ATOM | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
| C(1) | 0.045(7) | 0.051(8) | 0.011(7) | -0.001(7) | 0.001(6) | -0.016(8) |
| C(2) | 0.036(7) | 0.058(10) | 0.070(10) | 0.015(8) | -0.012(6) | -0.006(7) |
| C(3) | 0.027(7) | 0.073(11) | 0.054(10) | 0.001(8) | -0.011(6) | 0.003(7) |
| C(4) | 0.038(9) | 0.070(11) | 0.074(11) | 0.023(10) | 0.008(7) | 0.010(8) |
| C(5) | 0.049(10) | 0.078(13) | 0.083(12) | -0.040(10) | -0.010(8) | 0.004(8) |
| C(6) | 0.034(6) | 0.039(8) | 0.032(8) | 0.009(7) | -0.006(6) | -0.008(7) |
| C(7) | 0.052(11) | 0.113(14) | 0.041(12) | 0.036(10) | -0.007(7) | 0.008(10) |
| C(8) | 0.016(9) | 0.222(24) | 0.048(12) | -0.013(12) | -0.001(7) | 0.015(10) |
| C(9) | 0.016(8) | 0.201(24) | 0.084(15) | 0.045(15) | 0.014(8) | -0.004(12) |

Aus der Mutterlauge wurden 0.40 g 2-(4-*tert*-Butylphenyl)adamantan gewonnen, Schmp. 115 – 125°C. – ¹H-NMR wie oben (Methode A).

6.3 g (18 mmol) 2-Brom-2-(4-*tert*-butylphenyl)adamantan wurden (wie für das Chlorid beschrieben) in 310 ml DMF gelöst und mit 63 ml Chrom(II)-sulfat-Lösung umgesetzt. Es entstand ebenfalls kein thermolabiles Dimeres. Isoliert wurden 1.2 g (23%) 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-adamantanol (**10p**, X = *t*-C₄H₉).

Methode B': 1.6 g (70 mmol) Natrium wurden unter N₂ in absol. Decan geschmolzen und mit einem Hochtourerührer fein dispergiert. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel gegen 10 ml trockenes und olefinfreies Pentan ausgetauscht. In diese Suspension wurden unter Rühren 3.5 g (12 mmol) 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-chloradamantan eingetragen. Nach 48 h wurde mit Wasser hydrolysiert, mit Ether extrahiert und die etherische Phase gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der farblose Rückstand (3.2 g) enthielt kein thermolabiles Produkt und bestand nach GC (SE, 1%, 1 m, 180°C) zu etwa gleichen Teilen aus dem Alkohol **10p** (X = *t*-C₄H₉) und 2-(4-*tert*-Butylphenyl)adamantan, die auch durch Chromatographie an der 50fachen Menge Kieselgel mit Petroether/Essigester (10:1) isoliert wurden.

5. Durchführung der Röntgenstrukturanalysen *)

5.1. Röntgenstrukturanalyse von **1a**

Kristalldaten: Farblose Nadeln, C₁₈H₂₂, Molmasse 238.4; Gitterkonstanten: $a = 1836.5(5)$, $b = 1168.5(5)$, $c = 673.4(5)$ pm, $V = 1.445 \cdot 10^9$ pm³, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.095$ g cm⁻³, $D_{\text{exp}} = 1.09(5)$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 3.9$ cm⁻¹, Raumgruppe *Pbca*.

Intensitätsmessung: An einem entlang *c* justierten Kristall (Dimensionen ca. 0.2 × 0.3 × 0.8 mm) wurden auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer 616 Reflexe ($4^\circ < 2\theta < 60^\circ$; *hk0*...*jk5*) mit Cu-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) vermessen. 476 Symmetrie-unabhängige Reflexe mit $|F| \geq 2\sigma_F$ konnten beobachtet werden. Es wurden Korrekturen für Untergrund und geometrische Faktoren, aber keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde durch direkte Methoden bestimmt. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Isotrope Verfeinerung, geometrische Positionierung der Wasserstoffatome und anschließende Verfeinerung der Kohlenstoffatome führte zu einem *R*-Faktor von 0.14. Die Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome im Phenylring sind teilweise sehr groß. Die vermutete Fehlordnung in diesem Bereich konnte nicht näher bestimmt werden. Die Parameter sind in Tab. 7 zusammengestellt.

5.2. Röntgenstrukturanalyse von **1g**

Kristalldaten: Farblose Plättchen, C₂₂H₃₀, Molmasse 294.5; Gitterkonstanten: $a = 2407.2(5)$, $b = 1174.0(5)$, $c = 975.4(5)$ pm, $\beta = 103.65(5)^\circ$, $V = 2.679 \cdot 10^9$ pm³, $Z = 6$; $D_{\text{ber}} = 1.095$, $D_{\text{exp}} = 1.10(5)$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 3.9$ cm⁻¹, Raumgruppe *P2₁/c*.

Intensitätsmessung: An einem entlang *c* justierten Kristall (Dimensionen ca. 0.2 × 0.7 × 1.0 mm) wurden, wie bei der Messung von **1a** geschildert, 2365 Symmetrie-unabhängige Reflexe mit $|F| \geq 2\sigma_F$ gemessen. Es wurden Korrekturen für Untergrund und geometrische Faktoren, aber keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde durch direkte Methoden bestimmt. Ein Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, das andere auf einer allgemeinen Position. Die Verfeinerung, wie bei **1a** beschrieben, führte zu $R = 0.11^{46}$. Die Parameter sind in Tab. 8 aufgeführt.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50330, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 8. Parameter von **1g**: Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Oben: Lageparameter, unten: Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form:

$$T = \exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + \dots - 2a^*b^*U_{12}hk + \dots)]$$

| ATOM | X/A | Y/B | Z/C | ATOM | X/A | Y/B | Z/C |
|-------|-----------|-------------|------------|--------|-----------|------------|------------|
| C(1) | 0.6510(2) | 0.0472(5) | 0.6711(6) | C(7A) | 0.5976(3) | -0.1466(8) | 0.8554(9) |
| C(2) | 0.6967(3) | 0.0966(6) | 0.5967(6) | C(8A) | 0.6912(3) | -0.1602(7) | 0.7160(8) |
| C(3) | 0.7261(3) | 0.1913(7) | 0.6429(8) | C(9A) | 0.7181(4) | -0.2525(8) | 0.8198(9) |
| C(4) | 0.7712(3) | 0.2338(8) | 0.5853(9) | C(10A) | 0.7396(3) | -0.0029(7) | 0.8772(7) |
| C(5) | 0.7846(3) | 0.1709(9) | 0.4767(9) | C(11A) | 0.7949(3) | -0.0173(9) | 0.8225(10) |
| C(6) | 0.7556(4) | 0.0769(9) | 0.4276(9) | C(1B) | 0.9912(2) | 0.0418(6) | 0.9312(6) |
| C(7) | 0.7106(3) | 0.0336(7) | 0.4859(7) | C(2B) | 1.0463(2) | 0.0934(6) | 0.8984(6) |
| C(8) | 0.6025(3) | -0.0057(7) | 0.5579(7) | C(3B) | 1.0728(3) | 0.0336(8) | 0.8049(7) |
| C(9) | 0.5708(4) | 0.0736(9) | 0.4430(8) | C(4B) | 1.1242(3) | 0.0805(10) | 0.7756(9) |
| C(10) | 0.6262(3) | 0.1479(7) | 0.7413(8) | C(5B) | 1.1464(3) | 0.1764(9) | 0.8367(9) |
| C(11) | 0.5651(4) | 0.1350(10) | 0.7683(10) | C(6B) | 1.1209(3) | 0.2354(8) | 0.9269(9) |
| C(1A) | 0.6809(2) | -0.0475(6) | 0.7862(6) | C(7B) | 1.0710(3) | 0.1904(7) | 0.9574(8) |
| C(2A) | 0.6414(2) | -0.0708(6) | 0.8980(7) | C(8B) | 0.9566(3) | -0.0258(7) | 0.842(7) |
| C(3A) | 0.6485(3) | -0.0106(8) | 1.0138(7) | C(9B) | 0.9420(4) | 0.0330(9) | 0.6588(8) |
| C(4A) | 0.6118(4) | -0.0263(10) | 1.1026(9) | C(10B) | 0.9538(3) | 0.1414(6) | 0.9675(7) |
| C(5A) | 0.5677(4) | -0.1029(10) | 1.0664(11) | C(11B) | 0.9355(4) | 0.2327(8) | 0.8604(9) |
| C(6A) | 0.5595(4) | -0.1621(10) | 0.9447(11) | | | | |

| ATOM | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| C(1) | 0.041(3) | 0.016(5) | 0.039(3) | -0.008(3) | 0.019(3) | -0.012(3) |
| C(2) | 0.037(4) | 0.028(6) | 0.037(4) | -0.004(3) | 0.012(3) | -0.003(3) |
| C(3) | 0.037(4) | 0.023(7) | 0.051(5) | 0.002(4) | 0.009(3) | -0.002(4) |
| C(4) | 0.051(5) | 0.045(7) | 0.070(6) | 0.013(5) | 0.008(4) | -0.022(4) |
| C(5) | 0.051(5) | 0.074(9) | 0.058(5) | 0.043(5) | 0.024(4) | 0.010(5) |
| C(6) | 0.060(5) | 0.071(8) | 0.055(5) | 0.010(5) | 0.032(4) | -0.022(5) |
| C(7) | 0.044(4) | 0.047(7) | 0.050(4) | 0.000(4) | 0.025(4) | 0.002(4) |
| C(8) | 0.036(4) | 0.028(6) | 0.051(4) | -0.012(4) | 0.017(3) | -0.014(3) |
| C(9) | 0.055(5) | 0.048(8) | 0.047(5) | 0.004(4) | 0.007(4) | 0.015(5) |
| C(10) | 0.041(4) | 0.027(6) | 0.054(5) | -0.020(4) | 0.020(4) | -0.005(4) |
| C(11) | 0.049(5) | 0.072(9) | 0.072(6) | 0.002(5) | 0.032(5) | 0.017(5) |
| C(1A) | 0.033(3) | 0.018(5) | 0.035(3) | -0.009(3) | 0.022(3) | -0.009(3) |
| C(2A) | 0.029(3) | 0.028(5) | 0.044(4) | 0.001(3) | 0.022(3) | -0.002(3) |
| C(3A) | 0.043(4) | 0.066(7) | 0.039(4) | -0.007(4) | 0.019(3) | 0.003(4) |
| C(4A) | 0.086(7) | 0.104(10) | 0.056(5) | -0.003(5) | 0.048(5) | 0.014(6) |
| C(5A) | 0.065(6) | 0.102(10) | 0.077(7) | 0.035(6) | 0.048(6) | 0.003(6) |
| C(6A) | 0.051(5) | 0.079(9) | 0.079(7) | 0.017(6) | 0.021(5) | -0.017(5) |
| C(7A) | 0.047(4) | 0.055(7) | 0.059(5) | 0.001(4) | 0.032(4) | -0.012(4) |
| C(8A) | 0.04(4) | 0.043(6) | 0.048(5) | 0.001(4) | 0.021(3) | 0.004(4) |
| C(9A) | 0.056(5) | 0.041(8) | 0.064(5) | 0.000(4) | 0.024(4) | -0.006(5) |
| C(10A) | 0.032(3) | 0.038(6) | 0.041(4) | 0.003(4) | 0.012(3) | -0.008(3) |
| C(11A) | 0.037(4) | 0.047(7) | 0.067(6) | 0.012(5) | 0.032(4) | 0.003(4) |
| C(1B) | 0.028(3) | 0.015(5) | 0.036(3) | -0.004(3) | 0.015(3) | -0.003(3) |
| C(2B) | 0.030(3) | 0.021(6) | 0.037(4) | 0.007(3) | 0.014(3) | 0.001(3) |
| C(3B) | 0.051(4) | 0.054(7) | 0.049(4) | -0.002(4) | 0.034(4) | 0.001(4) |
| C(4B) | 0.053(5) | 0.089(9) | 0.060(5) | 0.012(5) | 0.042(4) | 0.009(5) |
| C(5B) | 0.048(5) | 0.056(8) | 0.072(6) | 0.024(5) | 0.033(4) | -0.011(5) |
| C(6B) | 0.050(5) | 0.047(7) | 0.070(6) | 0.014(5) | 0.013(4) | -0.008(4) |
| C(7B) | 0.041(4) | 0.036(7) | 0.051(4) | 0.000(4) | 0.017(3) | -0.005(4) |
| C(8B) | 0.043(4) | 0.022(6) | 0.049(4) | 0.008(4) | 0.020(3) | -0.006(4) |
| C(9B) | 0.079(6) | 0.043(8) | 0.042(4) | 0.011(4) | 0.005(4) | 0.000(5) |
| C(10B) | 0.034(4) | 0.017(5) | 0.055(4) | 0.012(4) | 0.027(3) | 0.003(3) |
| C(11B) | 0.062(5) | 0.035(7) | 0.061(5) | 0.013(4) | 0.028(4) | 0.022(4) |

1) ^{1a)} XVII. Mittel.: G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr und C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, im Druck. — ^{1b)} XVIII. Mittel.: K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, H. Fritz, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. v. Schnering und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116**, 1787 (1983). — ^{1c)} XIX. Mittel.: S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116**, 2219 (1983); XXI. Mittel.: S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116**, 2238 (1983).

2) Für eine Übersicht siehe C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).

3) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **113**, 3456 (1980).

4) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **115**, 3364 (1982).

5) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112**, 1808 (1979).

6) H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitzsche, H.-J. Lindner, D. A. Dougherty und K. Mistow, *Chem. Ber.* **113**, 1867 (1980).

7) K. Ziegler und W. Deparade, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 123 (1950).

- 8) *K. Ziegler*, *Angew. Chem.* **61**, 168 (1949).
- 9) *K. S. Skinner, H. S. Hoehster* und *J. M. McBride*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4301 (1974).
- 10) ^{10a)} *H. Lankamp, W. T. Nauta* und *C. McLean*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249. – ^{10b)} *H. A. Staab, H. Bretschneider* und *H. Brunner*, *Chem. Ber.* **103**, 1101 (1970).
- 11) *K. Ziegler* und *P. Herte*, *Liebigs Ann. Chem.* **551**, 222 (1942).
- 12) Die Kristallstrukturanalyse von **1n** wurde bereits früher beschrieben: *W. Littke* und *U. Drück*, *Angew. Chem.* **91**, 434 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 406 (1979).
- 13) ^{13a)} Für eine aktuelle Diskussion der Bindungslängen in Diphenylethanen siehe *E. Osawa, Y. Onuki* und *K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7475 (1981). – ^{13b)} *M. Stein, W. Winter* und *A. Rieker*, *Angew. Chem.* **90**, 737 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 692 (1978); *W. Winter, T. Butters, A. Rieker* und *Y. Butsuyan*, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 855 (1982).
- 14) ^{14a)} *N. L. Allinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977). – ^{14b)} *N. L. Allinger* und *Y. H. Yuh*, *QCPE Programm Nr.* 318 (1980).
- 15) *H.-D. Beckhaus*, *Chem. Ber.* **116**, 86 (1983).
- 16) *G. Kratt*, Dissertation, Univ. Freiburg 1982.
- 17) *C. E. Castro* und *W. C. Kray*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2768 (1963).
- 18) *J. H. Raley, F. F. Rust* und *W. E. Vaughn*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 88 (1948).
- 19) *R. L. Huang* und *L. Kum-Tatt*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2570.
- 20) *S. F. Nelson* und *P. D. Bartlett*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 137 (1966).
- 21) *J. Schmidlin, J. Wohl* und *H. Thommen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 1298 (1910).
- 22) *H.-D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **90**, 633 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 593 (1978).
- 23) *C. H. Bushweller* und *W. G. Anderson*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1811.
- 24) Mit einem nicht in EFF-Rechnungen erfaßten bindungsverkürzenden Effekt der Bibenzyleinheit wurde kürzlich die unerwartet^{13a)} kurze C_q-C_q-Bindung eines Hexaarylethans erklärt^{13b)}. Ein solcher Effekt ist bei **1** nicht nachzuweisen, zumal die EFF-Rechnung die Dehnung der zentralen Bindung eher etwas untertreibt.
- 25) *H.-D. Beckhaus, C. Rüdhardt* und *J. E. Anderson*, *Tetrahedron* **38**, 2299 (1982).
- 26) *H. C. Brown, J. D. Brady, M. Grayson* und *W. H. Bonner*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1897 (1957).
- 27) *R. T. Lagemann, B. F. Landrum, C. T. Lester, O. Milner* und *E. G. McLeroy*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1602 (1952).
- 28) *H. W. Geluk* und *J. L. M. A. Schlatman*, *Tetrahedron* **24**, 5361 (1968).
- 29) *Organikum*, 9. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970: ^{27a)} S. 555, ^{29b)} S. 348.
- 30) *H. Wenhaus* und *W. Treibs*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 1651 (1923).
- 31) *M. J. Craft, B. F. Landrum, E. C. Suratt* und *C. T. Lester*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4463 (1951).
- 32) ^{32a)} *A. Klages*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 2633 (1902). – ^{32b)} *A. Klages*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 2307 (1904). – ^{32c)} *K. Auwers* und *F. Eisenlohr*, *J. Prakt. Chem.* [2], **82**, 93 (1910).
- 33) *Ramart, Lucas*, *Ann. Chim. Phys.* (8), **30**, 353 [Beilstein **6**, I, 271].
- 34) *E. P. Kohler, N. K. Richtmeyer* und *W. F. Heester*, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 205 (1931).
- 35) *Yeremian, C. R.* *H. Acad. Sci.* **173**, 363 [Beilstein **6**, II, 510].
- 36) *B. F. Landrum* und *C. T. Lester*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4954 (1952).
- 37) *M. Protiva, O. Exner, M. Borovička* und *J. Pliml*, *Chem. Listy* **46**, 37 (1952) [Chem. Abstr. **46**, 8005 b (1952)].
- 38) *H. Gilman, R. E. Fothergrill* und *H. H. Parker*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **48**, 750 (1929).
- 39) *J. Stas*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **35**, 382 (1926) [Chem. Zentralbl. **1927**, I, 715].
- 40) *A. D. Petrov*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **63**, 41 (1948) [Chem. Abstr. **43**, 2604 b (1949)].
- 41) *O. Neunhoeffler*, *Liebigs Ann. Chem.* **509**, 115 (1934).
- 42) *H. Tanida* und *T. Tsushima*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3397 (1970).
- 43) *K. Ziegler, W. Deparade* und *H. Küllhorn*, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 151 (1950).
- 44) *W. Duismann* und *C. Rüdhardt*, *Chem. Ber.* **106**, 1083 (1973).
- 45) *C. E. Castro*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3264 (1961).
- 46) *G. M. Sheldrick*, *SHELX-76*, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. of Cambridge, England 1976.

[14/83]