

# Über substituierte Bis-biphenylen-allyl-Radikale

Von

**Richard Kuhn und Franz Alfred Neugebauer**

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie  
Heidelberg

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1963)

Fluoren reagiert in Gegenwart starker Basen mit Biphenylen-vinylbromiden vom Typ  $(\text{Biph})\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{Br}$ ; dabei bilden sich unter Halogenwasserstoffabspaltung direkt die Anionen acider Propene, deren Entladung mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  sehr stabile Kohlenstoffradikale liefert. Die Dehydrierung des 1,4-Bis-[bis-biphenylen-propenyl-(2)]-benzols ergibt das Biradikal V. Die 2-Aryl-bis-biphenylen-allyl-Radikale liegen in Lösung und im Festzustand bis  $77^\circ \text{K}$  monomer vor; ihre Elektronen- und ihre ESR-Spektren wurden aufgenommen.

Die meisten Kohlenstoffradikale reagieren, im Gegensatz zu Stickstoffradikalen, leicht mit Sauerstoff. Als auffallend beständig gegen  $\text{O}_2$  erwiesen sich das von *Koelsch*<sup>1</sup> aufgefundene 2-Phenyl-bis-biphenylen-allyl und das von uns<sup>2</sup> beschriebene Bis-biphenylen-allyl. Die Entladung der Anionen *acider*, substituierter Propene mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in Dimethylformamid ermöglichte uns eine wesentlich vereinfachte Synthese des 2-Phenyl-bis-biphenylen-allyls und die Synthese weiterer substituierter Allyl-Radikale. Solche Radikale eignen sich für die Untersuchung des *Overhauser*-Effektes zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit der hochauflösenden kernmagnetischen Resonanz<sup>3</sup>.

## Darstellung der Radikale

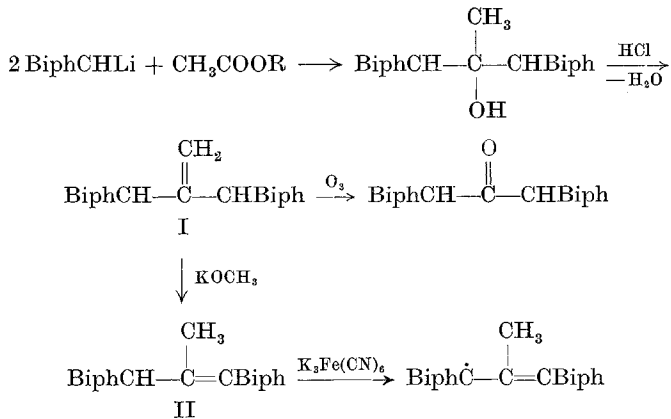
Die Umsetzung von 4 Mol Fluorenyl-lithium mit 1 Mol Essigester, analog der Darstellung von Bis-biphenylen-propen<sup>2</sup>, liefert Harze.

<sup>1</sup> *C. F. Koelsch*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4439 (1957).

<sup>2</sup> *R. Kuhn*, *H. Fischer*, *F. A. Neugebauer* und *H. Fischer*, Ann. Chem. **654**, 64 (1962).

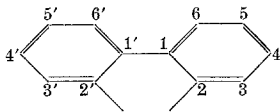
<sup>3</sup> *K. H. Hausser* und *F. Reinbold*, Physics Letters **2**, 53 (1962).

2 Mol Fluorenyl-lithium mit 1 Mol Essigester ergeben in 54% Ausbeute 2-Methyl-1,1,3,3-bis-biphenylen-propanol-(2); dieses geht unter saurer Wasserabspaltung leicht in 1,1-Bis-[fluorenyl-(9)]-äthylen (I) über. Die Ozonisation von I ergibt Bis-[fluorenyl-(9)]-keton. Durch Kalium-methylat läßt sich I zum 2-Methyl-bis-biphenylen-propen (II) umlagern, das *Wawzonek* und *Dufek*<sup>4</sup> schon auf anderem Wege dargestellt hatten. II wird durch  $K_3Fe(CN)_6$  zum Allyl-Radikal oxydiert; dieses konnten wir aber nicht kristallin erhalten, das amorphe Produkt war sauerstoffempfindlich und zersetzte sich.



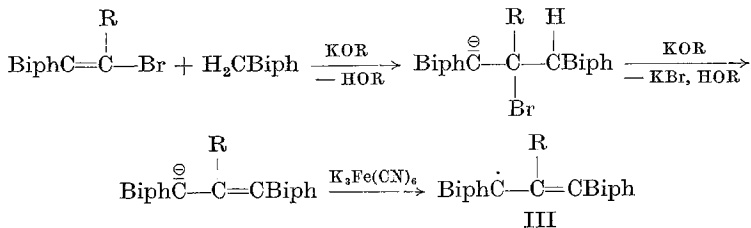
Nomenklatur:

Biph = Biphenylen



Zur Beachtung: 4,4'-Derivate leiten sich von 2,7-disubstituierten Fluorenen ab.

Fluoren reagiert in Gegenwart starker Basen nucleophil mit Biphenylen-vinyl-halogeniden, und es bilden sich unter Halogenwasserstoffabspaltung direkt die Anionen acider Propene<sup>2</sup>. Dimethylformamid als Lösungsmittel erleichtert nach *R. Kuhn* und *D. Rewicki*<sup>5</sup> die Reaktion und führt zu höheren Ausbeuten. In günstig gelagerten Fällen lassen sich die gebildeten Anionen sofort zu den entsprechenden Allyl-Radikalen entladen. Sonst wird das Propen isoliert und dann zum Radikal dehydriert.



<sup>4</sup> *S. Wawzonek* und *E. Dufek*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3530 (1956).

<sup>5</sup> Unveröffentlicht.

In gleicher Weise liefert die nucleophile Addition von 2 Mol Fluoren an 1,4-Bis-[1-brom-2,2-biphenylen-vinyl]-benzol das Di-anion IV, das sich mit  $K_3Fe(CN)_6$  zum *Biradikal* Phenylen-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-allyl] (V) entladen läßt.

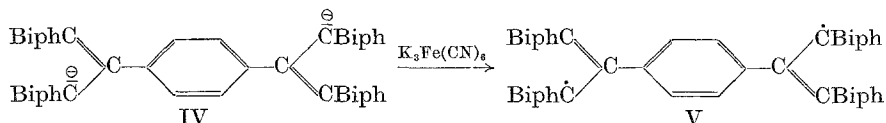


Tabelle 1. Propene der Formel  $BiphC=C(R)-CH\cdot Biph$  und die daraus erhaltenen Allyl-Radikale

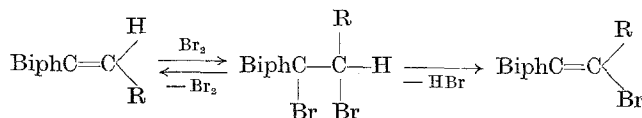
In der letzten Spalte sind die „direkten“ Ausbeuten an Allyl-Radikalen angegeben, die *ohne* Isolierung der Propene erhalten wurden

R	Propen		Allyl-Radikal (III)		direkte Ausb. %
	Ausb. %	Schmp. °C	Ausb. %	Schmp. °C	
Phenyl . . . . .	81	235—236	56*	231—233 233—235	51* 11**
p-Chlor-phenyl . . . .	83	203—204	63	269—271	60
p-Brom-phenyl . . . .	78	227—228	64	268—270	34
p-Methoxy-phenyl . . .	79	213—214	67	238—240	
Naphthyl-(1) . . . . .	43	208—209	60	271—273	
p-Biphenyl . . . . .	87	254—255	69	278—280	51

\* Mit 1 Mol Kristallbenzol.

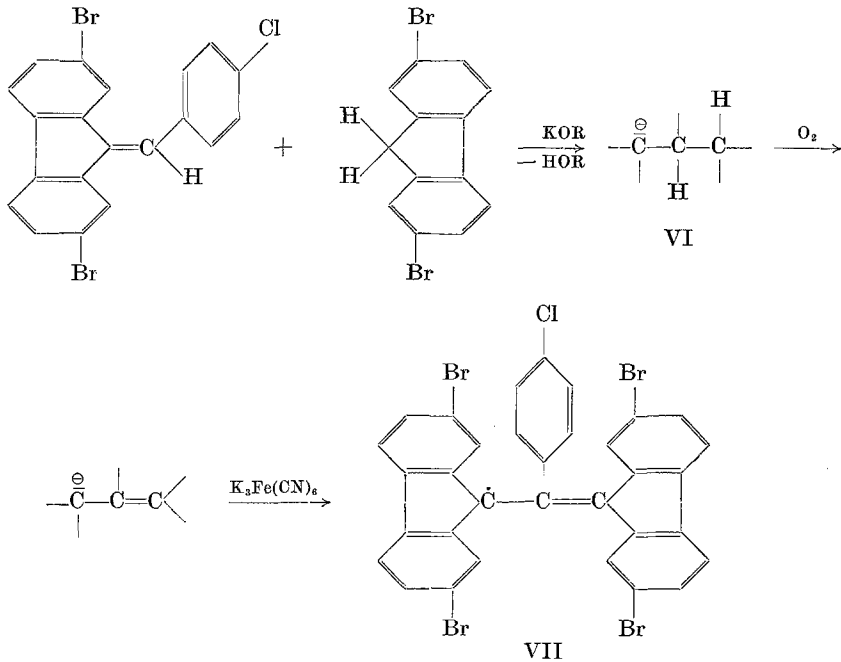
\*\* Mit 1 Mol Kristallaceton.

Die notwendigen Biphenylen-vinylbromide erhält man durch Bromierung der entsprechenden Biphenylen-äthylene und thermische HBr-Abspaltung in Eisessig. Die basische HBr-Abspaltung ergibt schlechtere Ausbeuten. Bei höherer Temperatur wird neben HBr auch  $Br_2$  abgespalten, das aber in Eisessig wieder addiert wird. Mit  $Br_2$  reagierende Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, fangen einen Teil des Broms ab, und man erhält neben Biphenylen-vinylbromid Biphenylen-äthylen zurück.



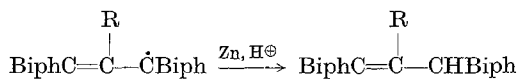
p-Chlor-phenyl-[4,4'-dibrom-biphenylen]-äthylen addiert Brom zum Dibromäthan, liefert aber beim Erhitzen in Eisessig die Ausgangsverbindung zurück. Dafür ergibt die nucleophile Addition von 2,7-Dibromfluoren mit Kaliummethylat an p-Chlor-phenyl-[4,4'-dibrom-biphenylen]-äthylen das Propan VI (71% d. Th.). Wird die rote Reaktionsmischung

mit Sauerstoff oxydiert, so entsteht das blaue Propen-Anion. Das isolierte Propen (17% d. Th.) liefert bei der  $K_3Fe(CN)_6$ -Oxydation das Radikal 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-[4,4'-dibrom-biphenyl]-allyl (VII; 25% d. Th.). Auf dem gleichen Weg haben wir auch 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-propen (9% d. Th.) dargestellt.



### Chemische Eigenschaften

Die dargestellten 2-Aryl-bis-biphenylen-allyl-Radikale sind auffallend stabil. Mit Hydrochinon, Natriumsulfit und Ascorbinsäure reagieren sie nicht; mit Natrium, Natriumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid reagieren sie sofort, doch bleibt die Reduktion nicht auf der Stufe des Anions stehen. Nur die kurz nach Verblässen der Radikalfarbe unterbrochene Reduktion mit Zink im salzsauren Dimethylformamid und die Hydrierung mit *Lindlar*-Katalysator in Dimethylformamid lieferten den Propenkohlenwasserstoff in guten Ausbeuten zurück:



Wie Abb. 1 zeigt, verläuft die langsame Reaktion mit Sauerstoff bei den 2-Aryl-bis-biphenylen-allyl-Radikalen anders als beim Bis-biphenylen-

allyl, das ein definiertes Peroxyd bildet<sup>2</sup>. Die 2-Aryl-Radikale reagieren erst nach einer Induktionszeit von 30—60 Min. mit Sauerstoff und liefern keine einheitlichen Produkte; sie verhalten sich gegenüber Sauerstoff ähnlich wie langkettige Polyene. Eine Behinderung der Peroxydbildung durch die Arylsubstituenten ist nach Betrachtungen am Modell kaum anzunehmen.

Die Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff nimmt bei den Anionen durch Arylsubstitution in gleicher Weise zu. Sie ist bedingt durch den starken Elektronensog der Fluorenreste, der durch Arylsubstitution am C-2 verstärkt wird. Deshalb steigt auch das Ionisierungspotential

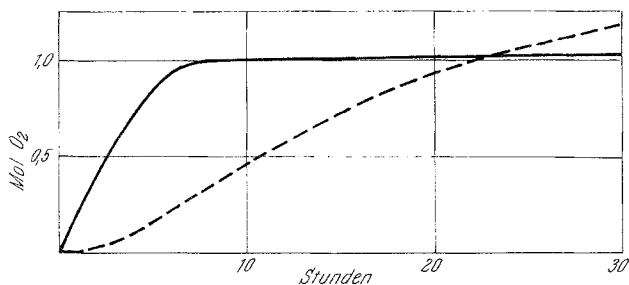


Abb. 1. Aufnahme von Sauerstoff [Mol]:  
 ————— dimeres Bis-biphenylen-allyl in Toluol;  
 - - - - - 2-[p-Biphenylyl]-bis-biphenylen-allyl in Toluol

der Radikale an: Die Abgabe des einsamen Elektrons unter Bildung des entsprechenden Kations wird erschwert, und die entsprechenden Kationen werden instabil<sup>2</sup>. In kalter konz. Schwefelsäure lösen sich die Radikale mit schwach roter oder rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb mit schwacher Fluoreszenz übergeht. Eine gelbe Lösung mit auffallend starker grüner Fluoreszenz liefert das Biradikal V nach kurzem Erwärmen in konz. Schwefelsäure.

Die Radikale reagieren mit Chlor, nur langsam mit Brom und nicht mit Jod. Mit Chlor und Brom erfolgt Addition an der Radikalstelle und an der Doppelbindung sowie Substitution, und man erhält Mischungen von Halogenierungsprodukten, die nicht aufgetrennt wurden. Beim Erhitzen der Radikale auf 80—100° in Lösungsmitteln oder im Festzustand nimmt der Radikalgehalt langsam ab. Die Polymerisation von Styrol und die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff werden stark inhibiert. Gepreßte Stäbchen der Radikale besitzen keine elektrische Leitfähigkeit.

Alle 2-Aryl-bis-biphenylen-allyl-Radikale, das 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-[4,4'-dibrom-biphenylen]-allyl und das Biradikal Phenylen-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-allyl] (V) gehorchen dem *Beerschen* Gesetz. Das Biradikal V hat, wie eine Betrachtung der Strukturformel zeigt, keine Möglichkeit,

unter Paarung der Elektronen diamagnetisch zu werden. In dieser Hinsicht ist V ein neuartiger Vertreter derjenigen Kohlenstoff-Biradikale, bei denen eine Kompensation der Spins bzw. eine „chinoide“ Struktur durch m-Stellung (*W. Schlenk*), eine tetrasubstituierte Äthanbrücke (*E. Müller*) oder durch atrope Diphenylbindungen (*E. Müller*; *W. Theilacker*) nicht zustande kommen kann.

Die Molekulargewichtsbestimmungen (in Benzol; Osmometer Mechrolab) bei den genügend löslichen Radikalen bestätigen das Vorliegen monomerer Substanzen.

### Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Messungen (Tab. 2) zeigen, daß auch im Festzustand keine Assoziation eintritt. Die Zahl der *Bohrschen* Magnetonen (gef.  $\mu/\mu_B = 1,74$  und  $1,72$ ) entspricht (Beispiele: A und B) dem theo-

Tabelle 2. Magnetische Messungen an 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-allyl (A), an 2-[p-Brom-phenyl]-bis-biphenylen-allyl (B) und an Phenylen-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-allyl] (V)

	$T_K$	$\chi_{Mol} \cdot 10^{-6}$	$\chi_D \cdot 10^{-6*}$	$\chi_p \cdot 10^{-6}$	$\mu_{eff}/\mu_B$	$\Delta$	$\chi_p(T-\Delta)$	$\mu/\mu_B$
A	298°	938	— 288	1226	1,715	— 10°	0,377	1,745
	195°	1548	— 288	1836	1,70	— 10°	0,376	1,74
	77°	4055	— 288	4343	1,65	— 10°	0,378	1,745
B	298°	888	— 298	1186	1,69	— 9,2°	0,364	1,72
	195°	1498	— 298	1796	1,68	— 9,2°	0,366	1,715
	77°	3883	— 298	4181	1,61	— 9,2°	0,361	1,72
V	298°	1839	— 468	2307	2,35	— 15,5°	0,722	2,415
	195°	2965	— 468	3433	2,32	— 15,5°	0,722	2,415
	77°	7360	— 468	7828	2,20	— 15,5°	0,724	2,42

\* Berechnet.

retischen Wert 1,73 für ein monomeres Monoradikal und im Fall C des Biradikals V (gef.  $\mu/\mu_B = 2,415$ ) dem theoretischen Wert 2,45 für monomere Biradikale. Das *Curie-Weissche* Gesetz ist mit kleinen  $\Delta$ -Werten erfüllt (Abb. 2).

Die bei 77°K gefundenen Magnetonzahlen von 1,745 und 1,72 bzw. von 2,42 zeigen, daß auch bei dieser Temperatur noch keine Änderung des monomeren, radikalischen Zustandes eintritt. Das Spektrum des 2-[p-Biphenylyl]-bis-biphenylen-allyls bei 77°K (Abb. 3) bestätigt die Ergebnisse. Die Maxima der Absorptionskurve sind allerdings höher und bathochrom verschoben. Eine solche Temperaturabhängigkeit von

Elektronenspektren hatte man schon bei Diphenylpolyenen gefunden<sup>6</sup>. Die vollständige Dissoziation in Radikale beruht auf dem Raumanspruch der Substituenten in 2-Stellung der Allylketten, der sterisch eine Assoziation verhindert.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren in Tab. 3 und Abb. 4 zeigt: Der Substituent an C-2 der Allylkette wird in den Chromophor der Anionen und Radikale einbezogen, während er die längstwellige Bande

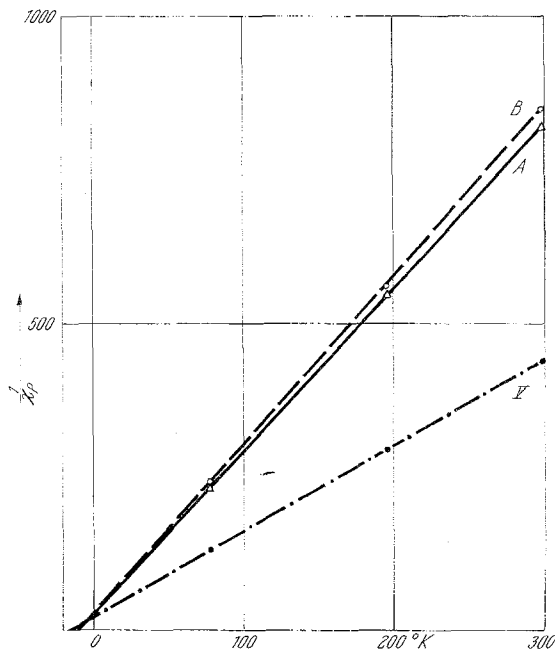


Abb. 2.  $1/\epsilon_p$ - $T$ -Diagramm der Radikale A, B und V (vgl. Tab. 2)

der Ausgangskohlenwasserstoffe nicht beeinflusst. Die Substituenten am C-2 der Allylkette werden also beim Übergang vom Kohlenwasserstoff zum Anion oder Radikal so weit als möglich eingeebnet; aus sterischen Gründen dürfte jedoch keine ebene, sondern eine „propellerartige“ Anordnung am C-2 erreicht werden.

Die Extinktion der längstwelligsten Radikalbande beträgt nur ca. 1/20 der Extinktion der entsprechenden Anionbande. Dies entspricht den Verhältnissen beim Triphenylmethyl<sup>7</sup>: Anion 481  $m\mu$  ( $\epsilon = 5600$ ) und Radikal 517  $m\mu$  ( $\epsilon = 63$ ). Im Vergleich dazu ist die bathochrome Verschiebung vom Anion zum Radikal bei den Bis-biphenylen-allyl-Radikalen erheblich größer, ca. 250  $m\mu$ .

<sup>6</sup> K. W. Hausser, R. Kuhn und G. Seitz, Z. physik. Chem. B 29, 391 (1935).

<sup>7</sup> L. C. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 57, 1673 (1935).

Aus dem Spektrum des Biradikals V und seines Di-anions sowie aus Modellbetrachtungen ergibt sich, daß die zwei über die Phenylenbrücke verbundenen Bis-biphenylen-allyl-Systeme zueinander verdreht sind, sie bilden zusammen kein großes chromophores System.

Das nur schlecht aufgelöste ESR-Spektrum des 2-Phenyl-bis-biphenylen-allyls<sup>8</sup> deutet mit 9 äquidistanten Signalgruppen auf 8 äqui-

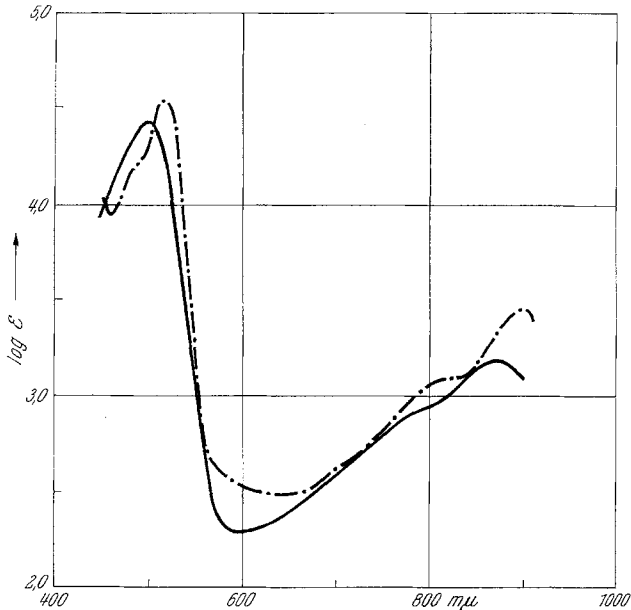


Abb. 3. Absorptionsspektren: 2-[p-Biphenyl]-bis-biphenylen-allyl in Methylcyclohexan:i-Pentan:Toluol = 6:3:1

— bei 293° K; - - - bei 77° K (19,5% Volumenkontraktion berücksichtigt)

valente Protonen hin. Da das ESR-Spektrum des Grundkörpers Bis-biphenylen-allyl hoch aufgelöst erhalten werden konnte<sup>9</sup>, scheint die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Protonen des Phenylsubstituenten in 2-Stellung die schlechte Auflösung zu verursachen. Das Modell der Verbindung läßt nämlich eine propellerartige Anordnung der Substituenten am C-2 der Allylkette zu und verlangt keine senkrechte Einstellung des Phenylrestes.

ESR-Untersuchungen an p- und o-Benzosemichinonen zeigten bekanntlich eine Linienvereinfachung, wenn Wasserstoffatome durch Chlor (dabei wurde noch keine Hyperfeinstruktur beobachtet) oder einen

<sup>8</sup> K. H. Haussler, Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie 3. Aufl., Bd. II/1, S. 391.

<sup>9</sup> Proceed. Xth Colloqu. Spectroscop. Internat. 707, 1962.



sterisch nicht behinderten Phenylrest (dieser stellt sich nicht eben ein) ersetzt werden. Wir haben daher in die *p*-Stellung des Phenylrestes verschiedene Substituenten eingeführt. Die ESR-Spektren der 2-[p-Biphenylyl]-bis-biphenylen-allyls (Abb. 5), des 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-allyls und des 2-[p-Brom-phenyl]-bis-biphenylen-allyls zeigen, daß sich schon durch den Ersatz nur des p-Wasserstoffatoms durch Phenyl, Chlor oder Brom eine *hohe Auflösung* erreichen läßt, die eine Analyse des ESR-Spektrums ermöglicht. Aus den Spektren ergeben sich

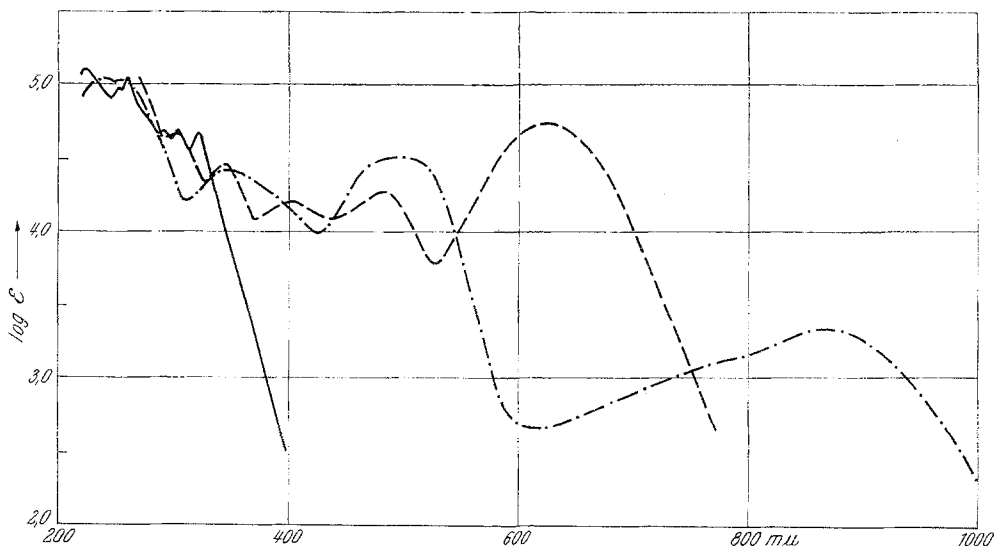


Abb. 4. Absorptionsspektren:

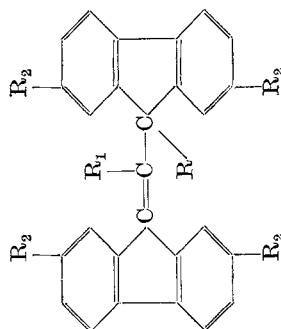
— Phenylen-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-propen] in Dioxan; - - - Phenylen-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-propenyl-anion] in Dimethylformamid; Dioxan = 4:1 und KOCH<sub>3</sub>; - · - · Phenylen-(1,4)-bis-[biphenylen-allyl] (V) in Dioxan

4 Kopplungskonstanten der Viererprotonengruppen der beiden Biphenylenreste (je 4 Protonen in 3-, 4-, 5- und 6-Stellung sind gleichwertig) zu  $a_1 = 1,86$ ,  $a_2 = 1,75$ ,  $a_3 = 0,44$  und  $a_4 = 0,33$  Gauß. Die Rekonstruktion der ESR-Spektren mit Hilfe dieser Kopplungskonstanten zeigt die Abb. 5. Das ESR-Spektrum des 2-[p-Methoxy-phenyl]-bis-biphenylen-allyls ist gegenüber dem des 2-Phenyl-bis-biphenylen-allyls besser, aber zu einer Analyse nicht ausreichend aufgelöst.

Die bereits erhaltenen Ergebnisse<sup>8, 9</sup> zeigen beim Vergleich mit den jetzt vorliegenden, daß die Protonen in m- und vor allem auch in o-Stellung des Phenylrestes die Auflösung kaum beeinflussen; ihre Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron ist wahrscheinlich erheblich kleiner als diejenige des Protons in p-Stellung.

Durch Bromsubstitution in den Biphenylen-Resten haben wir versucht, die Kopplungskonstanten bestimmten Protonengruppen zuzu-

Tabelle 3. Absorptionsspektren\*



R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	λ <sub>max</sub> in mμ (ε · 10 <sup>-3</sup> )										
H	H	H	231	238	249	258	270	290	303	317	444	557†	745**
.	H	H	(55,8)	(41,5)	(45,6)	(63)	(26,7)	(23,4)	(25,2)	(21,6)		(> 60)	
-	H	H									351		
H	CH <sub>3</sub>	H	234	250	260	260	276	290	303	321	351	557†	810††
.	CH <sub>3</sub>	H	(59,5)	(44,5)	(55)	(55)	(31)	(26)	(24,5)	(22)	(> 9,2)	(21,6)	
-	CH <sub>3</sub>	H									345	459	810††
H	Phenyl	H	223	252	260	260	276	292	304	320	345	572	
.	Phenyl (+ 1 Aceton)	H	(61)	(40,5)	(49)	(49)	(26)	(21)	(23)	(21,2)	(8,8)	(21)	
-	Phenyl	H		245	265	265	287	291	307	307	380	485	860
				(65,5)	(45)	(45)	(32,4)	(26)	(13)	(13)	(4,5)	(29,4)	(1,6)
H	p-Biphenyl	H	252	262	262	262	291	291	304	320	346	600	
.	p-Biphenyl	H	(61)	(70)	(70)	(70)	(26)	(26)	(25)	(24)	(17,9)	(44)	
-	p-Biphenyl	H		249	261	261	297	297	303	321	345	501	870
				(68)	(56)	(56)	(34)	(34)	(24)	(24)	(18,3)	(25,7)	(1,54)
H	Naphthyl-(1)	H	225	252	261	261	290	290	303	321	345	614	870
			(117,5)	(50)	(56)	(56)	(26)	(26)	(24)	(24)	(18,3)	(25,7)	(1,54)

H	Naphthyl-(1)	223 (84,5)	287 (30,2)	330 (14)	456 (21,6)	845 (1,25)
—	Naphthyl-(1)			306 (29)	346 (15,6)	602 (41)
H	p-Chlor-phenyl	224 (61,5)	259 (53)	291 (21,1)	303 (23,6)	319 (22)
·	p-Chlor-phenyl	245 (63,7)	286 (30,2)	320 (14,9)	382 (4,52)	491 (26,8)
—	p-Chlor-phenyl			306 (26,2)	343 (17,3)	608 (39,6)
H	p-Brom-phenyl	224 (60,5)	260 (51,5)	291 (20,8)	303 (23)	320 (22)
·	p-Brom-phenyl	244 (63,5)	286 (29,4)	321 (15)	492 (26,8)	860 (1,38)
—	p-Brom-phenyl			307 (27,0)	344 (17,9)	610 (39,6)
H	p-Methoxy-phenyl	225 (63)	260 (53,2)	291 (20,7)	304 (22,2)	320 (19,9)
·	p-Methoxy-phenyl	240 (62)	285 (57)	293 (62,3)	334 (14,3)	432 (12,8)
—	p-Methoxy-phenyl			306 (32,4)	344 (18,2)	503 (25)
H	p-Chlor-phenyl	225 (60)	258 (50)	268 (66,7)	300—312 35,6	592 (48,7)
·	p-Chlor-phenyl	248 (41,4)	285 (65,5)	293 (62,3)	412 (8)	874 (1,46)
—	p-Chlor-phenyl			300 (50)	337 (20)	597 (43,7)
H	Phenylen-(1,4)	223 (126)	261 (113)	292 (48,5)	304 (49)	321 (46)
·	Phenylen-(1,4)	240 (110)	253 (106)	295 (48)	347 (24,8)	498 (32,5)
—	Phenylen-(1,4)			355 (28)	402 (16,1)	484 (19)
						626 ††† (55)

\* Lösungsmittel: Dioxan; für Anionen: Dimethylformamid; 0,1 n NaOH = 9:1

\*\* Wegen Dimerisierungsgleichgewicht keine  $\epsilon$ -Angaben

† Sauerstoffempfindlich

†† Unreine Substanz

††† Lösungsmittel: Dimethylformamid; Dioxan = 4:1; KOCH<sub>3</sub>

ordnen. Wie Abb. 6 zeigt, ist das ESR-Spektrum des 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-[4,4'-dibrom-biphenyl]-allyls schlecht aufgelöst. Das Spektrum läßt sich durch zwei große, eng aneinander liegende Kopplungskonstanten von ca. 2 G und durch eine kleine Kopplungskonstante von ca. 0,4 G

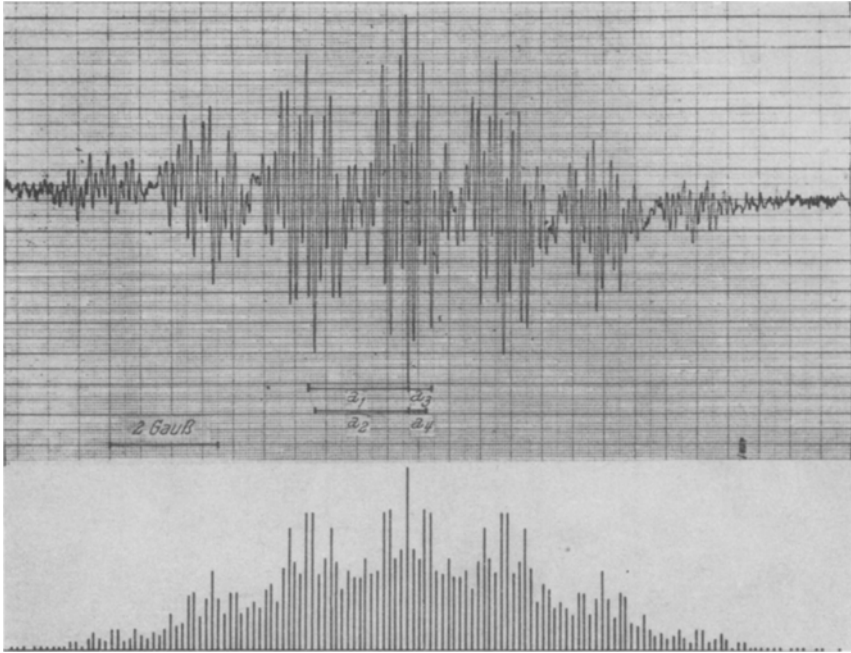


Abb. 5. ESR-Spektrum des 2-[p-Biphenyl]-bis-biphenyl-allyls in Benzol ( $c = 3,3 \cdot 10^{-6}$  Mol/l) und seine Rekonstruktion mit den Kopplungskonstanten  $a_1 = 1,86$ ,  $a_2 = 1,76$ ,  $a_3 = 0,46$  und  $a_4 = 0,34$  Gauß



Abb. 6. ESR-Spektrum des 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-[4,4'-dibrom-biphenyl]-allyls in Benzol ( $c = 5 \cdot 10^{-6}$  Mol/l)

erklären. Daraus schließen wir, daß die zwei großen Kopplungskonstanten der 2-substituierten Bis-biphenylen-allyl-Radikale den Protonengruppen in 3- und 5-Stellung, die zwei kleinen Kopplungskonstanten den Protonengruppen in 4- und 6-Stellung des Biphenylensystems zugehören.

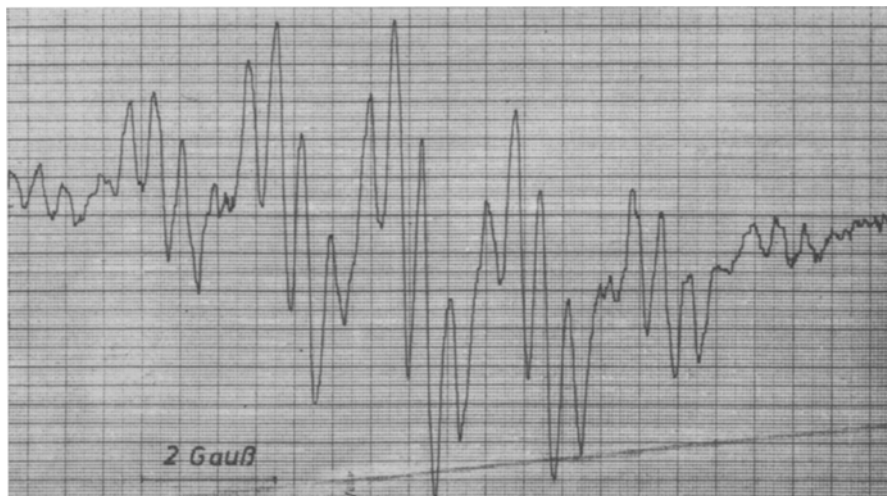


Abb. 7. ESR-Spektrum des 2-[Naphthyl-(1)]-bis-biphenylen-allyls in Benzol ( $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l)

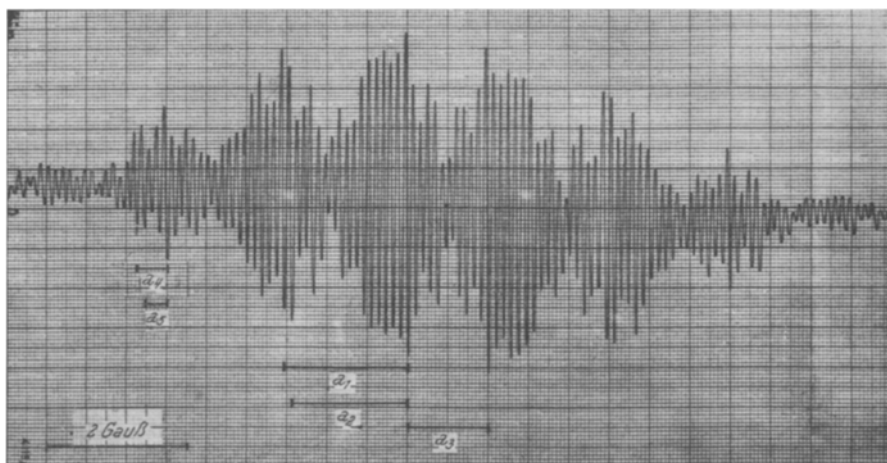


Abb. 8. ESR-Spektrum des 2-Methyl-bis-biphenylen-allyls in Benzol

Wie das Modell zeigt, besitzt ein  $\alpha$ -Naphthyl-Rest in 2-Stellung des Bis-biphenylen-allyls keine freie Drehbarkeit mehr, doch ist eine propellerartige Anordnung noch möglich. Das schlecht aufgelöste Spektrum des 2-[Naphthyl-(1)]-bis-biphenylen-allyls (Abb. 7) zeigt innerhalb der

Hauptgruppen, die durch die 8 Protonen in 3- und 5-Stellung des Biphenylen-Systems verursacht werden, eine geradzahlige Aufspaltung, die auf eine Kopplung mit einer ungeradzahligen Protonengruppe im  $\alpha$ -Naphthyl-Rest hinweist.

Zur Deutung des ungenügend aufgelösten ESR-Spektrums des 2-Methyl-bis-biphenylen-allyls (Abb. 8) schlagen wir die 5 Kopplungskonstanten  $a_1 = 1,76$ ,  $a_2 = 1,64$ ,  $a_3 = 1,12$ ,  $a_4 = 0,41$  und  $a_5 = 0,31$  G vor.  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_4$  und  $a_5$  gehören zu den 4 Viererprotonengruppen im Bi-

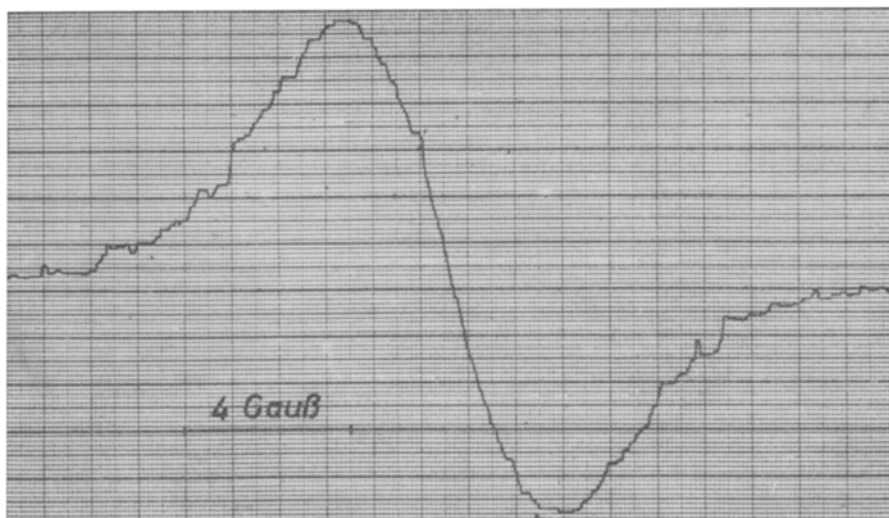


Abb. 9. ESR-Spektrum des Phenylen-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-allyls] (V) in Benzol ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l)

phenylen-System,  $a_3$  beruht auf der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den 3 Protonen der Methylgruppe. — Das ESR-Spektrum des Phenylen-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-allyls] (Abb. 9) ist wegen der starken Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen des Biradikals über die Phenylenbrücke hinweg überhaupt nicht aufgelöst.

Tabelle 4. Kopplungskonstanten (in Gauß) von  
2-R-bis-biphenylen-allyl-Radikalen

R = H . . . . .	13,2	1,92	1,86	—	0,48	0,36
p-Biphenyl	—	1,86	1,75	—	0,44	0,33
p-Brom-phenyl	—	1,86	1,75	—	0,44	0,33
Methyl . . . . .	—	1,76	1,64	1,12	0,41	0,32

Tab. 4 zeigt, daß die Kopplungskonstanten der Biphenylen-Protonen in der Reihe  $R = \text{CH}_3 < \text{Aryl} < \text{H}$  zunehmen. Parallel dazu steigt die Acidität der entsprechenden Kohlenwasserstoffe an.

Wir danken Herrn Prof. *K. H. Hausser* für Diskussion und Herrn *H. Brunner* und Herrn *A. Überle* für die Aufnahme der ESR-Spektren. Fräulein *M. Röhm* danken wir für experimentelle Mitarbeit.

### Experimenteller Teil

#### *2-Methyl-1,1,3,3-bis-biphenylen-propanol-(2)*

16,6 g Fluoren in 200 ccm trockenem Benzol wurden unter  $N_2$  mit 16,6 ccm 6 *n* Butyllithium-Lösung versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte setzten wir unter Rühren 4,4 g Essigester in 50 ccm Benzol zu und zer-setzten die Reaktionsmischung sofort mit Wasser. Die Benzolphase wurde mit Wasser neutral gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und i. Vak. abgedampft.

Aus Benzol—Benzin 10,1 g (54%) farblose Plättchen vom Schmp. 182—183°.

$C_{28}H_{22}O$  (374,5). Ber. C 89,80, H 5,92. Gef. C 89,62, H 5,85.

#### *1,1-Bis-[fluorenyl-(9)]-äthylen (I)*

10 g 2-Methyl-1,1,3,3-bis-biphenylen-propanol-(2) in einer Mischung von 250 ccm Eisessig und 25 ccm konz. HCl erhitzten wir 2 Stdn. unter Rückfluß. Das in der Kälte ausgefallene Kristallisat wurde abgesaugt und über KOH bei 100° und  $10^{-3}$  Torr getrocknet: 9,2 g (97%) farblose Stäbchen vom Schmp. 165—166° (I).

$C_{28}H_{20}$  (356,4). Ber. C 94,34, H 5,66. Gef. C 94,18, H 5,75.

Die Ozonisation bei — 80° in Essigester ergibt Bis-[fluorenyl-(9)]-keton vom Schmp. 230—231°.

#### *2-Methyl-bis-biphenylen-propen (II)*

3,56 g 1,1-Bis-[fluorenyl-(3)]-äthylen und 1 g Kaliummethylat in 100 ccm Dimethylformamid (DMF) wurden 1 Stde. unter  $N_2$  geschüttelt. Die Lösung versetzten wir mit 10 ccm 2 *n* HCl und fällten mit 500 ccm Wasser das Umlagerungsprodukt aus, das abgesaugt und getrocknet wurde. Aus Benzin (100°) 2,7 g (76%) farblose Stäbchen vom Schmp. 139—140°.

$C_{28}H_{20}$  (356,4). Ber. C 94,34, H 5,66. Gef. C 94,47, H 5,33.

#### *[p-Biphenylyl]-biphenylen-äthylen*

Einer heißen Lösung von 13 g Natriumäthylat und 37,5 g Fluoren in 450 ccm absol. Äthanol setzten wir 18,2 g p-Phenyl-benzaldehyd zu und ließen die Reaktionsmischung 12 Stdn. stehen. Das ausgefallene Kristallisat wurde abgesaugt und aus Benzol—Benzin umkristallisiert: 26,5 g (80%) gelbe Spieße vom Schmp. 167—169°.

$C_{26}H_{18}$  (330,4). Ber. C 94,51, H 5,49. Gef. C 94,72, H 5,51.

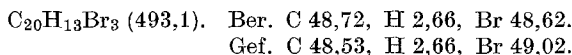
#### *[p-Chlor-phenyl]-biphenylen-vinylbromid*

14,5 g [p-Chlor-phenyl]-biphenylen-äthylen, in 200 ccm Eisessig fein sus-pendiert, wurden mit 2,5 ccm Brom versetzt, 1 Stde. bei 20° gerührt und dann 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte fielen 14,8 g (80%) gelbe Prismen vom Schmp. 122—124° aus; aus Eisessig umkristallisiert Schmp. 123—124°.

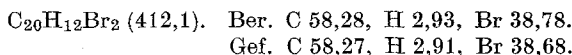
$C_{20}H_{12}BrCl$  (367,7). Ber. C 65,33, H 3,12. Gef. C 65,15, H 3,07.

*[p-Brom-phenyl]-biphenylen-vinylbromid*

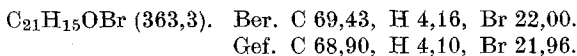
16,7 g [p-Brom-phenyl]-biphenylen-äthylen, in 250 ccm Eisessig fein suspendiert, wurden mit 2,5 ccm Brom versetzt und 30 Min. bei 20° gerührt. Dabei fiel *1,2-Dibrom-2-[p-brom-phenyl]-1,1-biphenylen-äthan* aus: Schmp. 130—132° (Zers.).



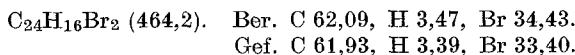
Die Reaktionsmischung erhitzen wir 1 Stde. unter Rückfluß. In der Kälte fielen 16,2 g (79%) gelbe Plättchen aus vom Schmp. 121—122°. Aus Benzin (90°) gelbe Prismen vom Schmp. 122—123°.

*[p-Methoxy-phenyl]-biphenylen-vinylbromid*

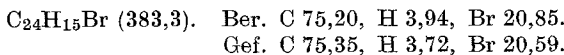
11,4 g [p-Methoxy-phenyl]-biphenylen-äthylen, in 300 ccm Eisessig fein suspendiert, wurden mit 2 ccm Brom versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte fielen 9,5 g (66%) gelbe Plättchen vom Schmp. 146—148° aus; zur Analyse aus Benzol—Benzin Schmp. 147—149°.

*[Naphthyl-(1)]-biphenylen-vinylbromid*

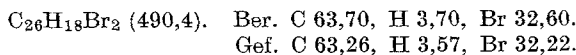
12,2 g [Naphthyl-(1)]-biphenylen-äthylen, in 250 ccm Eisessig fein suspendiert, wurden mit 2 ccm Brom versetzt und 1 Stde. bei 20° gerührt. Dabei fiel *1,2-Dibrom-2-[naphthyl-(1)]-1,1-biphenylen-äthan* aus: Schmp. 125 bis 127° (Zers.).



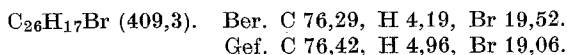
Die Reaktionsmischung kochten wir 1 Stde. unter Rückfluß. In der Kälte fielen 8,5 g farblose Nadeln vom Schmp. 134—135° aus; die Mutterlauge lieferte noch 2,4 g der Vinylverbindung vom Schmp. 133—135°, insgesamt 71% d. Th.

*[p-Biphenyl]-biphenylen-vinylbromid*

13,2 g [p-Biphenyl]-biphenylen-äthylen, in 400 ccm Eisessig fein suspendiert, wurden mit 2 ccm Brom versetzt und 1 Stde. bei 20° gerührt. Es fiel *1,2-Dibrom-2-[p-biphenyl]-1,1-biphenylen-äthan* aus: Schmp. 136—138° (Zers.).



Die Reaktionsmischung kochten wir 1 Stde. kräftig unter Rückfluß. In der Kälte fielen 13,1 g (80%) gelbliche Stäbchen vom Schmp. 184—185° aus.





*1,4-Bis-[1-brom-2,2'-biphenylen-vinyl]-benzol*

12,9 g 1,4-Bis-[biphenylen-vinyl]-benzol, fein pulverisiert, und 3,1 ccm Brom in 300 ccm Eisessig erhitzten wir im Bombenrohr unter Schütteln 1 Stde. auf 180°. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert: 9,5 g (54%) gelbe Prismen vom Schmp. 245—246°.

$C_{34}H_{20}Br_2$  (588,4). Ber. C 69,41, H 3,43, Br 27,17.  
Gef. C 69,60, H 3,60, Br 27,52.

*2-Phenyl-bis-biphenylen-propen*

3,33 g Phenyl-biphenylen-vinylbromid, 1,82 g Fluoren und 2,8 g Kaliummethylat wurden in 100 ccm DMF 1 Stde. im *Thunberg*-Rohr unter  $N_2$  oder i. Vak. geschüttelt. Mit 20 ccm 2 *n* HCl säuerten wir die Mischung an und fällten das Reaktionsprodukt mit 500 ccm Wasser aus. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser—Methanol und Trocknen erhielten wir aus Benzol—Benzin 3,4 g (81%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 235—236°.

$C_{33}H_{22}$  (418,5). Ber. C 94,70, H 5,30. Gef. C 94,91, H 5,02.

*2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-propen*

3,68 g [p-Chlor-phenyl]-biphenylen-vinylbromid, 1,82 g Fluoren und 2,8 g Kaliummethylat in 100 ccm DMF wurden wie oben umgesetzt. 2mal aus Benzin (100—140°): 3,75 g (83%) farbloses Produkt vom Schmp. 203—204°.

$C_{33}H_{21}Cl$  (453). Ber. C 87,50, H 4,67, Cl 7,83.  
Gef. C 87,22, H 4,46, Cl 7,48.

*2-[p-Brom-phenyl]-bis-biphenylen-propen*

4,12 g [p-Brom-phenyl]-biphenylen-vinylbromid, 1,82 g Fluoren und 2,8 g Kaliummethylat in 100 ccm DMF wurden wie oben umgesetzt. 2mal aus Benzol—Benzin: 3,88 g (78%) farblose Stäbchen vom Schmp. 227—228°.

$C_{33}H_{21}Br$  (497,4). Ber. C 79,68, H 4,26, Br 16,07.  
Gef. C 79,63, H 4,03, Br 16,23.

*2-[p-Methoxy-phenyl]-bis-biphenylen-propen*

3,63 g [p-Methoxy-phenyl]-biphenylen-vinylbromid, 1,82 g Fluoren und 2,8 g Kaliummethylat in 100 ccm DMF wurden wie oben umgesetzt. Aus Eisessig 3,55 g (79%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 213—214°.

$C_{34}H_{24}O$  (448,5). Ber. C 91,04, H 5,39. Gef. C 90,99, H 5,16.

*2-[Naphthyl-(1)]-bis-biphenylen-propen*

3,83 g [Naphthyl-(1)]-biphenylen-vinylbromid, 1,82 g Fluoren und 2,8 g Kaliummethylat in 100 ccm DMF wurden wie oben umgesetzt. 2mal aus Eisessig (Kristallisation erfolgte erst nach tagelangem Stehenlassen): 2 g (43%) gelbbraun gefärbte Nadeln vom Schmp. 208—209°, die durch Chromatographie über  $Al_2O_3$  (Woelm sauer, Aktivitätsstufe I, Benzol: Benzin = 4:1) farblos erhalten werden.

$C_{37}H_{24}$  (468,6). Ber. C 94,84, H 5,16. Gef. C 94,95, H 4,90.

*2-[p-Biphenyl]-bis-biphenylen-propen*

4,1 g [p-Biphenyl]-biphenylen-vinylbromid, 1,82 g Fluoren und 2,8 g Kaliummethylat in 100 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin 4,3 g (87%) farblose Prismen vom Schmp. 254—255°.

$C_{33}H_{26}$  (494,6). Ber. C 94,70, H 5,30. Gef. C 94,91, H 5,49.

*1,4-Bis-[bis-biphenylen-propenyl-(2)]-benzol*

5,88 g 1,4-Bis-[1-brom-2,2-biphenylen-vinyl]-benzol, in 400 ccm *DMF* in der Hitze gelöst, wurden nach dem Abkühlen mit 7,3 g Fluoren und 5,6 g Kaliummethylat wie oben umgesetzt. Aus Xylol oder Chloroform—Benzin 3,0 g hellgelbe Prismen, aus der Mutterlauge 2,4 g, insgesamt 71% d. Th.; Schmp. 397—399° (10<sup>-3</sup> Torr).

$C_{60}H_{38}$  (759,0). Ber. C 94,95, H 5,05. Gef. C 95,02, H 4,92.

*2-[p-Chlor-phenyl]-1,1,3,3-bis-biphenylen-propen*

5,8 g p-Chlor-phenyl-biphenylen-äthylen, 3,6 g Fluoren und 5,6 g Kaliummethylat in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. 2mal aus Benzol—Benzin: 7,5 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 232—233°.

$C_{33}H_{23}Cl$  (455,0). Ber. C 87,11, H 5,12, Cl 7,79.  
Gef. C 86,75, H 4,97, Cl 7,84.

*2-[p-Chlor-phenyl]-1,1,3,3-bis-[4,4'-dibrom-biphenylen]-propen (VI)*

4,5 g p-Chlor-phenyl-[4,4'-dibrom-biphenylen]-äthylen und 3,5 g 2,7-Dibrom-fluoren wurden in 300 ccm *DMF* in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit 2,8 g Kaliummethylat im *Thunberg*-Rohr unter  $N_2$  12 Stdn. geschüttelt. Nach obiger Aufarbeitung erhielten wir aus Nitrobenzol 5,5 g (71%) farblose Nadeln, die nach Sublimation bei 260°/10<sup>-3</sup> Torr bei 344—345° schmolzen.

$C_{33}H_{19}Br_4Cl$  (770,6). Ber. C 51,43, H 2,49, Cl + Br 46,08.  
Gef. C 51,62, H 2,38, Cl + Br 45,68.

*2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-propen*

5,8 g [p-Chlor-phenyl]-biphenylen-äthylen, 3,6 g Fluoren und 5,6 g Kaliummethylat wurden in 200 ccm *DMF* in *Thunberg*-Rohr unter  $N_2$  1 Stde. geschüttelt. Unter Einleiten von  $O_2$  ging in exothermer Reaktion die Anionfarbe innerhalb 10 Min. von Braunrot in Blau über. Wir säuerten mit 40 ccm 2 *n* HCl an und fällten das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Nach Absaugen und Trocknen erhielten wir aus Methanol und dann aus Benzin (130°) 800 mg (9%) 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-propen vom Schmp. 201—203°, Misch-Schmp. 202—203°.

*2-[p-Chlor-phenyl]-bis-[4,4'-dibrom-biphenylen]-propen*

4,5 g [p-Chlor-phenyl]-[4,4'-dibrom-biphenylen]-äthylen und 3,5 g 2,7-Dibrom-fluoren wurden in 300 ccm *DMF* in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit 2,8 g Kaliummethylat im *Thunberg*-Rohr unter  $N_2$  12 Stdn. geschüttelt. Unter Einleiten von  $O_2$  ging die Anionfarbe innerhalb 2 Stdn. von Dunkelrot in Blau über. Nach Zusatz von 20 ccm 2 *n* HCl fällten wir das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Nach Absaugen und Trocknen

wurde das Produkt mit 100 ccm Benzin (110°) ausgekocht und das Ungelöste aus Xylol umkristallisiert: 1,3 g (17%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 343 bis 346°. Bei  $10^{-3}$  Torr/260° sublimiert: Schmp. 349—351°.

$C_{33}H_{17}Br_4Cl$  (768,6). Ber. C 51,57, H 2,23, Br + Cl 46,20.

Gef. C 51,24, H 2,28, Br + Cl 46,30.

### Radikale

#### 2-Phenyl-bis-biphenylen-allyl (III, R = Phenyl)

6,66 g Phenyl-biphenylen-vinylbromid, 3,6 g Fluoren und 3,1 g Kaliummethylat wurden in 200 ccm *DMF*, unter  $N_2$  oder i. Vak., 1 Stde. geschüttelt. Durch Zugabe von 40 ccm 0,5 m wäbr.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung entluden wir das Anion und fällten das Radikal mit Wasser aus. Die Fällung wurde abgesaugt, gut mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

a) Aus Benzol erhielten wir 5,1 g (51%) grün reflektierende, braune Plättchen (mit 1 Mol Kristallbenzol) vom Schmp. 218—222° ( $10^{-3}$  Torr; bei ca. 160° Benzolabspaltung). Nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol: Schmp. 231—233° ( $10^{-3}$  Torr).

$C_{33}H_{21} + C_6H_6$  (495,7). Ber. C 94,51, H 5,49. Gef. C 94,71, H 5,12.

b) Aus Aceton 1,02 g (11%) ebenfalls grün reflektierende, braune Plättchen mit 1 Mol Kristallaceton; Schmp. 233—235° ( $10^{-3}$  Torr, bei 100° Acetonabspaltung).

$C_{33}H_{21} + C_3H_6O$  (475,6). Ber. C 90,91, H 5,72. Gef. C 90,51, H 5,68.

Das Kristallaceton läßt sich bei  $100^\circ/10^{-3}$  Torr entfernen, wobei aber ein Teil der Substanz verändert wird (die Radikalkonzentration sinkt unter 80% ab).

$C_{33}H_{21}$  (417,5). Ber. C 94,93, H 5,07. Gef. C 95,02, H 4,89.

#### 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-allyl (III, R = p-Chlor-phenyl)

7,35 g [p-Chlor-phenyl]-biphenylen-vinylbromid, 3,6 g Fluoren und 3,1 g Kaliummethylat in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin 5,6 g (60%) grün reflektierende, braune Prismen vom Schmp. 269—271° ( $10^{-3}$  Torr).

$C_{33}H_{20}Cl$  (452). Ber. C 87,69, H 4,46, Cl 7,85.

Gef. Mol.-Gew. 472 Gef. C 87,86, H 4,58, Cl 7,75.

#### 2-[p-Brom-phenyl]-bis-biphenylen-allyl (III, R = p-Brom-phenyl)

8,24 g [p-Brom-phenyl]-biphenylen-vinylbromid, 3,6 g Fluoren und 3,1 g Kaliummethylat in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin 1:1 3,4 g (34%) grün reflektierende, braune Prismen vom Schmp. 268 bis 270° ( $10^{-3}$  Torr).

$C_{33}H_{20}Br$  (496,4). Ber. C 79,84, H 4,06, Br 16,10.

Gef. Mol.-Gew. 503. Gef. C 79,90, H 4,37, Br 15,98.

#### 2-[p-Biphenylyl]-bis-biphenylen-allyl (III, R = p-Biphenylyl)

8,2 g [p-Biphenylyl]-biphenylen-vinylbromid, 3,6 g Fluoren und 3,1 g Kaliummethylat in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin 5,0 g (51%) grün reflektierende, braune Nadeln vom Schmp. 278—280° ( $10^{-3}$  Torr).

$C_{39}H_{25}$  (493,6). Ber. C 94,89, H 5,11. Gef. Mol.-Gew. 506. C 94,86, H 5,22.

## Radikale aus den isolierten Propenen

*2-Phenyl-bis-biphenylen-allyl* (III, R = Phenyl)

2,1 g 2-Phenyl-bis-biphenylen-propen in 200 ccm *DMF* wurden unter  $N_2$  mit 10 ccm 0,5 *n* NaOH und dann unter Schütteln langsam mit 20 ccm 0,25 *m* wäbr.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung versetzt. Das Reaktionsprodukt fällt mit Wasser aus. Nach Absaugen und Trocknen erhielten wir aus Benzol 1,4 g (56%) grün reflektierende, braune Plättchen mit 1 Mol Kristallbenzol vom Schmp. 230—232° ( $10^{-3}$  Torr, bei ca. 160° Abspaltung des Benzols).

*2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-allyl* (III, R = p-Chlor-phenyl)

2,3 g 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-biphenylen-propen in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin (1:1,5) 1,45 g (63%) vom Schmp. 269—271° ( $10^{-3}$  Torr).

*2-[p-Brom-phenyl]-bis-biphenylen-allyl* (III, R = p-Brom-phenyl)

2,5 g 2-[p-Brom-phenyl]-bis-biphenylen-propen in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin 1,6 g (64%) vom Schmp. 268—270° ( $10^{-3}$  Torr).

*2-[p-Methoxy-phenyl]-bis-biphenylen-allyl* (III, R = p-Methoxy-phenyl)

2,24 g 2-[p-Methoxy-phenyl]-bis-biphenylen-propen in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin (1:3) 1,5 g (67%) grün reflektierende, braune Prismen vom Schmp. 238—240° ( $10^{-3}$  Torr).  $C_{34}H_{23}O$  (447,5). Ber. C 91,25, H 5,18. Gef. Mol.-Gew. 460. C 91,16, H 5,09.

*2-[Naphthyl-(1)]-bis-biphenylen-allyl* (III, R =  $\alpha$ -Naphthyl)

2,34 g 2-[Naphthyl-(1)]-bis-biphenylen-propen in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin 1,4 g (60%) braune Kristalle vom Schmp. 271—273° ( $10^{-3}$  Torr).  $C_{37}H_{23}$  (467,6). Ber. C 95,04, H 4,96. Gef. Mol.-Gew. 492. C 94,99, H 4,94.

*2-[p-Biphenylyl]-bis-biphenylen-allyl* (III, R = p-Biphenylyl)

2,5 g 2-[p-Biphenylyl]-bis-biphenylen-propen in 200 ccm *DMF* wurden wie oben umgesetzt. Aus Benzol—Benzin 1,7 g (69%) vom Schmp. 274—276° ( $10^{-3}$  Torr).

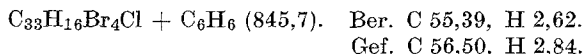
*Phenyl-(1,4)-bis-[bis-biphenylen-allyl]* (V)

1,2 g feinpulverisiertes 1,4-Bis-[bis-biphenylen-propenyl-(2)]-benzol, in 400 ccm *DMF* in der Wärme unter  $N_2$  gelöst, wurde von ungelösten Resten abfiltriert, das Filtrat mit 10 ccm 0,5 *n* NaOH versetzt und unter Schütteln langsam mit 0,5 *m*  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung dehydriert, bis die Farbe der Reaktionsmischung von Blaugrün auf Dunkelbraun umschlug. Die Reaktionsmischung trennten wir zwischen  $CHCl_3$  und Wasser auf; die Chloroformphase wurde 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. unter 50° Badtemp. auf 20 ccm eingengt. Nach 2 Stdn. wurde das ausgefallene Kristallinat abgesaugt, gut mit Methanol und Aceton gewaschen und getrocknet: 490 mg (41%) braune Nadeln vom Schmp. 357—359° ( $10^{-3}$  Torr). Das Biradikal läßt sich aus Xylol—Benzin umkristallisieren.

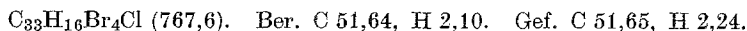
$C_{60}H_{36}$  (756,9). Ber. C 95,21, H 4,79. Gef. C 95,04, H 4,95.

## 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-[4,4'-dibrom-biphenylen]-allyl (VII)

1,53 g 2-[p-Chlor-phenyl]-bis-[4,4'-dibrom-biphenylen]-propen, in 300 ccm *DMF* in der Wärme unter  $N_2$  gelöst, wurden nach dem Abkühlen mit 5 ccm 0,5 n NaOH versetzt und unter Schütteln langsam mit 0,5 m  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung dehydriert, bis die Farbe der Reaktionsmischung von Blau auf Braungrün umschlägt. Die Reaktionsmischung trennten wir zwischen Wasser und  $CHCl_3$  auf; die Chloroformphase wurde 3mal mit Wasser gewaschen und i. Vak. unter  $50^\circ$  Badtemp. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol 420 mg (25%) grün reflektierende, braune Prismen (mit ca. 1 Mol Kristallbenzol) vom Schmp.  $268-270^\circ$  ( $10^{-3}$  Torr; bei ca.  $170^\circ$  Benzolabspaltung).



Nach 12stdg. Trocknen bei  $150^\circ$  und  $10^{-3}$  Torr: Schmp.  $264-266^\circ$  ( $10^{-3}$  Torr).



## Mikrohydrierung der in 2-Stellung substituierten Bis-biphenylen-allyle (III)

Die Hydrierung von A mg Substanz mit B mg Lindlar-Katalysator in 2 ccm Dimethylformamid blieb nach C Std. und D Mol Wasserstoffaufnahme stehen.

R	A	B	C	D
2-Phenyl . . . . .	7,692	9,0	24	0,505
2-[p-Chlor-phenyl] . . . . .	8,775	8,6	24	0,52
2-[p-Brom-phenyl] . . . . .	9,973	8,2	24	0,515
2-[p-Methoxy-phenyl] . . . . .	9,941	8,6	24	0,535
2-[Naphthyl-(1)] . . . . .	8,034	8,7	24	0,485
2-[p-Biphenylyl] . . . . .	9,857	8,5	24	0,486
Phenylen-(1,4) (Biradikal V) . . . . .	7,583	9,0	24	1,02

## Reduktion der in 2-Stellung substituierten Bis-biphenylen-allyle (III)

200 mg R-bis-biphenylen-allyl, in 100 ccm *DMF* gelöst, wurden mit 1 g Zinkstaub und 2 ccm 2 n HCl versetzt und ca. 1 Min. bis zur Entfärbung gerührt. Die Reaktionsmischung trennten wir nach dem Abfiltrieren zwischen Wasser und  $CHCl_3$  auf. Die Chloroformphase wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde aus *LM* umkristallisiert.

R	LM	Ausb. %	Schmp.	M.-Schmp.
2-Phenyl . . . . .	Benzin ( $100-140^\circ$ )	86	$234-235^\circ$	$234-235^\circ$
2-[p-Chlor-phenyl] . . . . .	Eisessig	60	$201-202^\circ$	$202-203^\circ$
2-[p-Brom-phenyl] . . . . .	Eisessig	77	$224-225^\circ$	$224-226^\circ$
2-[p-Methoxy-phenyl] . . . . .	Eisessig	83	$213-214^\circ$	$213-214^\circ$
2-[Naphthyl-(1)] . . . . .	Eisessig	71	$204-205^\circ$	$204-206^\circ$
2-[p-Biphenylyl] . . . . .	Eisessig	85	$251-253^\circ$	$251-253^\circ$
Phenylen-(1,4) (Biradikal V)	Toluol	60	$393-395^\circ$	$395-398^\circ$

( $10^{-3}$  Torr) ( $10^{-3}$  Torr)