

SYNTHESE UND EPR-SPEKTROSKOPIE PHENYL-SUBSTITUIERTER UND TEILDEUTERIERTER SCHLENK'SCHER KOHLENWASSERSTOFFE

K. HINRICHS, H. KURRECK* and W. NIEMEIER

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

(Received in Germany 2 August 1973; Received in UK for publication 20 September 1973)

Zusammenfassung—Die Synthese phenyl-substituierter und teildeuterierter Schlenkscher Kohlenwasserstoffe sowie deuterierter Tetracyclone wird beschrieben. Die EPR-Pulverspektren der regellos orientierten paramagnetischen Verbindungen lassen auf eine Kopplung der ungepaarten Elektronen zum Triplettzustand schliessen. Der Einfluss der Substitution und der Deuterierung auf die Radikalstabilität, die Grösse der Nullfeldaufspaltung und auf die Auflösung der EPR-Triplettpektren wird diskutiert. Aus den EPR-Daten wird auf die Molekülkonformation geschlossen.

Abstract—The synthesis of several phenyl-substituted and partially deuterated Schlenk's hydrocarbons and of deuterated tetracyclones is described. The paramagnetic species exhibit strong EPR triplet powder spectra on account of the dipolar interaction between the unpaired spins. The influence of substitution and of deuteration on the magnitude of the zero field splitting parameters is discussed. The molecular conformations giving the best fit to the experimental results are examined.

EINLEITUNG

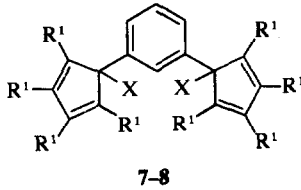
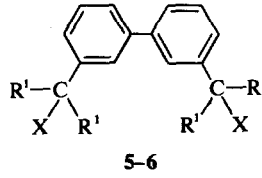
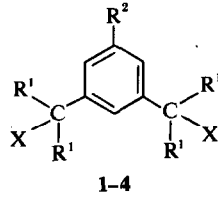
Die Schlenkschen Kohlenwasserstoffe (KW) **1d** und **5d** besitzen nach neueren EPR-Untersuchungen¹⁻³ durch Elektronen-Spin/Spin-Kopplung zwischen den beiden radikalischen Hälften Triplettzustände. Derartige Biradikale sind—wie auch der vergleichbare Tschitschibabinsche KW—selbst unter Sauerstoffausschluss meist recht instabil und gehen durch Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel und durch Polymerisierung^{2,4} in Dublettradikale über. Daher werden die EPR-Triplettpektren bei kleiner Nullfeldaufspaltung teilweise von intensiven Dublettsignalen überlagert und sind dann weniger gut aufgelöst. Wir haben nunmehr die phenylsubstituierten Dihalogen-Stammverbindungen **2b**, **2c**, **4c** und **6b**, **6c** der korrespondierenden Schlenkschen KW **d** synthetisiert, um zu prüfen, ob die zusätzlichen Phenyle die biradikalischen KW stabilisieren. Weiterhin wurden der KW **2d** und der von uns bereits früher beschriebene⁵ dicyclopentadienylanalogue Schlenksche KW **7d** in teildeuterierter Form (KW **3d** bzw. **8d**) und teil- und perdeuterierte Tetracyclone (**10a**, **11a**, **12a**) synthetisiert, deren Metallkyle als Dimerenkomplexe vorliegen und ebenfalls Triplettzustände zeigen.⁶ An den deuterierten Verbindungen soll untersucht werden, ob die anisotrope Protonen-HFS bei den all-H-Verbindungen

zu einer merklichen Linienverbreiterung in den Triplettpektren führt.

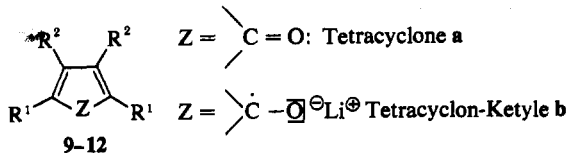
Synthesen, Radikalerzeugung und EPR-Spektroskopie

Nach Standard-Verfahren wurden die Biscarbinole **a** mit Ausnahme von **7a** durch Umsetzung der entsprechenden bekannten Aryldicarbonsäureester mit der jeweiligen metallorganischen Komponente erhalten. Das Dicyclopentadienyl-biscarbinol **7a** ist aus dem doppelt metallierten 1,3-Dibrombenzol mit überschüssigem Tetracyclon zugänglich.⁵ Analog wurden auch die teildeuterierten Biscarbinole gewonnen (Einsatz von perdeuteriertem *p*-Brombiphenyl bzw. Tetracyclon). Biphenyl-*d*₁₀ wurde in einer modifizierten Fittig-Reaktion⁷ aus Brombenzol-*d*₅ mit Magnesium in Gegenwart von CuCl₂ in Äther als Lösungsmittel erhalten und anschliessend mit Brom zu *p*-Brombiphenyl-*d*₁₀ umgesetzt. Aus den Biscarbinolen konnten die zur Radikalerzeugung erforderlichen Bishalogenide durch Umsetzung mit Acetylchlorid bzw. Bromwasserstoff dargestellt werden. Die teil- und perdeuterierten Tetracyclone wurden durch alkalische Kondensation der all-H bzw. perdeutero-Komponenten Benzil und Dibenzylketon synthetisiert. Perdeutero-benzil und -dibenzylketon sind nach für die H-Verbindungen bekannten Methoden zugänglich.[†] Die einzelnen Syntheseschritte zu den deuterierten Verbindungen wurden so geführt, dass kein D/H-Austausch in den Phenylringen stattfinden konnte. Die Isotopenreinheit der Substanzen wurde mit MS unter Berücksichtigung des

[†]Teil- und perdeuterierte Tetracyclone wurden in anderem Zusammenhang gemeinsam mit U. Mennenga, FU Berlin, Diplomarbeit 1972, unveröffentlichte Ergebnisse, synthetisiert.



X = OH: Carbinole a
 X = Cl: Chloride b
 X = Br: Bromide c
 X = Elektron: Radikale d



R	C ₆ H ₅ —	C ₆ D ₅ —	p-C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄ —	p-C ₆ D ₅ —C ₆ D ₄ —
1 ^a	R ¹			
2			R ¹	
3				R ¹
4	R ²		R ¹	
5	R ¹			
6			R ¹	
7	R ¹			
8		R ¹		
9	R ¹ , R ²			
10	R ²	R ¹		
11	R ¹	R ²		
12		R ¹ , R ²		

^aLeerstelle im R-Schlüssel bedeutet Rⁿ = H oder Substituent tritt in der Verbindung nicht auf.

natürlichen ¹³C-Gehaltes an den einzelnen Positionen kontrolliert. Für einige Vorprodukte erwies sich eine quantitative Auswertung der Massenspektren als nicht sinnvoll, da die Deuteronen an nicht aromatischen Positionen teilweise gegen H ausgetauscht wurden, was jedoch für die Reinheit der Endprodukte irrelevant ist.

Die Schlenk-analogen KW wurden nach Stan-

dardverfahren in Toluol mittels Molekularsilber erzeugt. Beim Abkühlen dieser Lösungen wurden die für Triplettmoleküle charakteristischen EPR-Spektren erhalten. Neben den um H₀ zentrierten Hochfeldsatelliten-Linien konnte bei allen KW mit Ausnahme von 3d und 8d, auch der für Triplettmoleküle charakteristische Halbfeldübergang nachgewiesen werden. Da die Übergangs-

wahrscheinlichkeit dieses $\Delta m = 2$ -Übergangs von der Grösse von D' abhängt, ist er besonders bei den Verbindungen mit kleinen D' -Parametern von sehr geringer Intensität.* In allen Fällen stimmen gemessenes und aus D' berechnetes Halbfeld gut überein (± 1 Gauss). Die beste Auflösung der Spektren ergibt sich bei Temperaturen um den Schmelzpunkt des Lösungsmittels, bei denen es noch nicht erstarrt, die radikalische Probe also 'diamagnetisch verdünnt' ist. Abb. 1 zeigt das EPR-Spektrum von **2d** bei 160°K, aus dem zu ersehen ist, dass die Probe nur wenig Dublettradikal enthält, vgl. unten.

Die Tetracyclon-Ketylen wurden auf die früher für die all-H-Verbindung beschriebene Weise⁶ in Durolmatrix erzeugt und spektroskopiert.

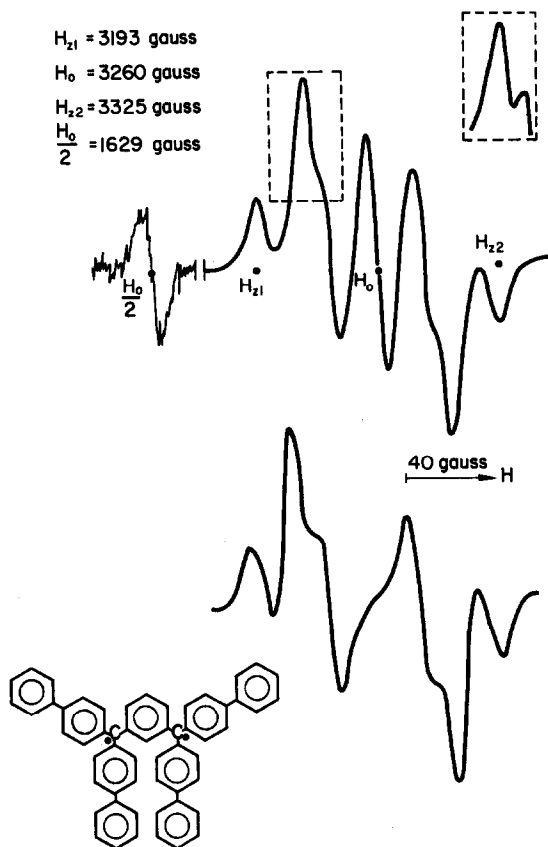


Abb 1. EPR-Pulverspektrum von **2d** in Toluol bei ca 160°K. oben experimentelles unten simuliertes Spektrum oben rechts Ausschnitt einer xy-Komponente des Pulverspektrums von **3d**.

DISKUSSION

Nach der grundlegenden Arbeit von Wasserman, Snyder und Yager⁸ lassen sich auch regellos orientierte Triplettmoleküle in Glasmatrix an den 'Abrisskanten' der Triplettaborptionen spektros-

kopieren. Dabei sind die Nullfeldaufspaltungsparameter D' und E' aus den Abständen der Satellitenlinienpaare x , y und z bestimmbar.* D' misst die Stärke der dipolaren Kopplung, E' misst die Inäquivalenz der Elektronendichteverteilung der ungepaarten Elektronen längs der x - und y -Koordinate und wird für Moleküle mit drei- und höherzähliger Symmetrieachse null. Von den hier untersuchten Verbindungen war nur bei **2d** eine Aufspaltung der xy -Komponente in Form einer Schulter festzustellen. Aus der Simulation dieses Triplettpektrums—ohne Einschluss des Dublettsignals—liess sich E' zu 6 Gauss (± 1 Gauss), das sind etwa 10% des D' -Wertes, ermitteln, vgl. Abb 1. Sie erfolgte über die bekannte Winkelabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung für nichtaxialsymmetrische Triplettmoleküle unter der Annahme einer regellosen Molekelorientierung.**

Im Punkt-Dipol-Modell ist D' mit dem Abstand der in Spindichteschwerpunkten lokalisiert gedachten ungepaarten Spindichten verknüpft. So ist es verständlich, dass die Verlängerung der Brücke zwischen den radikalischen Hälften (Vergleich von **1d** mit **5d** bzw. **2d** mit **6d**) den Nullfeldaufspaltungsparameter verkleinert. Wegen des $D' \sim r^{-3}$ -Zusammenhanges⁹ sollte D' auch gegenüber Substituenten empfindlich sein, wenn diese die Spindichten umverteilen. Dies bestätigt die Phenylsubstitution: Bewirkt die Substitution eine zusätzliche Delokalisation der hälftigen Spindichten vom Molekülschwerpunkt weg (Vergleich von **1d** mit **2d** bzw. **5d** mit **6d**), so nimmt D' ab. Phenyl-Substitution an der Brücke (Übergang von **2d** nach **4d**) schafft dagegen zusätzliche Delokalisation dertart, dass die ungepaarten Elektronen näher am Molekülschwerpunkt konzentriert werden, D' nimmt dann zu.*

Für **6d** ist eine *cisoid*e und eine *transoid*e Konformation denkbar. Legt man willkürlich die auf den verlängerten Brückenphenyl-C-Atom/Zentral-C-Atom-Verbindungslien liegenden Spindichteschwerpunkte in der als eben angenommenen Eichsubstanz **2d** (Konstruktion des Molekülmodells: Phenyl-C—C: 1.39 Å; sonstige C—C-Abstände: 1.50 Å) mit Hilfe des gemessenen D' -Parameters und damit des Abstandes von 7.5 Å fest, dann ergibt eine entsprechende Betrachtung für **6d** einen Abstand der korrespondierenden Positionen von 8.5 Å für die *cisoid*e und von 11.4 Å für die *transoid*e Konformation. Experimentell wurde für **6d** (über D') ein Wert von 8.5 Å gemessen. Danach dürfte **6d** unter den gegebenen Versuchsbedingungen in der *cisoid*e Konformation vorliegen, wenn man voraussetzt, dass die Spindichteverteilung in den Bisbiphenyl-methyl-Hälften der Systeme **2d** und **6d** ähnlich ist.

Vergleicht man die (quasi-) Pulverspektren von **2d** und **6d** mit denjenigen von **1d** und **5d** aus der Literatur,¹⁻³ so zeigt sich unsere Annahme bestätigt,

Tabelle 1. Nullfeldaufspaltungsparameter, aus D' berechnete und gemessene Resonanz-Halbfelder und aus D' berechnete Abstände der Spindichteschwerpunkte

Substanz	D'_z [Gauss]	E' [Gauss]	$H_{\Delta m=2}$ [Gauss]		r [Å]
			ber.	exp.	
1d^a	68.5	6.1			7.4
1d^b	84.5	≤ 5.4			6.9
2d	66.5	6.0 sim.	1629	1629	7.5
3d	66.5	7.8			7.5
4d	68.5		1629	1629	7.4
5d^c	52.4	≤ 3.2			8.1
6d	45.0		1629	1630	8.5
7d^d	52.5		1629	1628	8.1
8d	53.1				8.1
9b^e	124.2; 118.2		1627; 1627	1627; 1627	6.1; 6.2
10b^e	124.5		1626	1626	6.1
11b^e	124.2		1626	1626	6.1
12b^e	124.1; 118.2		1627; 1627	1626; 1627	6.1; 6.2

^a vgl. l.c.²; ^b vgl. l.c.¹ Die von den verschiedenen Autoren angegebenen D' -Werte für **1d** weichen stark voneinander ab; ^c vgl. l.c.³; ^d vgl. l.c.⁵; ^e Bei den Tetracyclon-Ketyl-Dimeren-Komplexen treten zwei unterscheidbare Spezies I und II auf, vgl. l.c.⁶ (Die Komplexe II der Verbindungen **10b** und **11b** wurden nicht untersucht).

das die zusätzliche Phenylsubstitution an den Diphenylmethylhälften die KW stabilisiert, denn die Intensität der Dublettlinien ist bei den phenylierten Schlenkschen KW deutlich verringert, bei **2d** ist die Dublettsignalamplitude sogar kleiner als die der xy-Komponenten, vgl. Abb 1. Dabei ist zu bedenken, dass zum Dublettabsorptionssignal *alle* Dublettmoleküle beitragen, während die Triplettabsorptionslinien nur von einem Teil der Triplettmoleküle bestimmter Orientierung zum äusseren H_0 -Feld herrühren.

Die Variation des Halogens in den Dihalogen-Stammverbindungen (**2b**, **2c**; **6b**, **6c**) erschien insoweit von Interesse, als die Dichlorverbindungen **b** präparativ leichter zu handhaben sind; andererseits ist die homolytische Abspaltung des Broms gegenüber Chlor begünstigt. Da die Spektrenqualität der aus den Dibrom-Stammverbindungen erhaltenen KW deutlich besser ist (kleineres Verhältnis der Signalamplituden Dublettlinie/Triplettlinien), sind die Bromide **c** den Chloriden **b** als Ausgangsprodukte vorzuziehen.

Bei Untersuchungen am Tschitschibabinschen KW konnte durch Deuterierung eine Verringerung der Linienbreite und damit eine Verbesserung der Auflösung der EPR-Spektren festgestellt werden. Weiterhin zeigte sich ein geringer Einfluss auf die Grösse der Nullfeldaufspaltung ($\Delta D' \sim -3$ Gauss).¹⁰ Wir konnten durch Deuterierung keine Verbesserung der Spektrenqualität erzielen, wie ein Vergleich von **2d** mit **3d**, **7d** mit **8d** und der deuterierten Tetracyclon-Ketylen **10b**, **11b**, **12b** mit dem all-H-Ketyl **9b** zeigt (Dimeren-Komplexe I und II, vgl.⁶). Im Gegenteil—und im Gegensatz zur Erwartung—scheint z.B. die deuterierte Verbindung des Paares **2d/3d** weniger stabil zu sein, denn

das Dublettsignal von **3d** ist—jeweils bezogen auf das Triplettpektrum—gegenüber **2d** etwa 10 mal intensiver. Allerdings konnten wir bei der deuterierten Verbindung **3d** im Vergleich zu **2d** eine bessere Strukturierung des xy-Signals in die x- und y-Komponente feststellen, so dass sich E' dann auch ohne Simulierung des Spektrums abschätzen liess, vgl. Ausschnitt in Abb. 1. Bei den übrigen Verbindungen ist auch durch Deuterierung keine Aufspaltung der xy-Satelliten erkennbar. Da man über den Vergleich der Protonen-HFS-Kopplungskonstanten jeweils ähnlich strukturierter Monoradikale (Triphenylmethyl für **2d**, Pentaphenyl-cyclopentadienyl für **7d**, Tetracyclon-Ketyl **9d**) schliessen kann, dass die Protonen-HFS-Aufspaltung bei **2d** die grösste ist, wird es plausibel, dass der aus der anisotropen Protonen-HFS resultierende linienverbreiternde Effekt durch Deuterierung nur bei **3d** messbar verringert wird. Auf die Grösse von D' ist der Einfluss der Deuterierung offenbar sehr gering, denn in den einzelnen Gruppen **2d/3d**, **7d/8d** und **9b/10b/11b/12b** ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung von D' erkennbar, vgl. Tabelle 1.

Über die Natur der radikalischen Nebenprodukte sowohl beim Tschitschibabinschen als auch beim Schlenkschen KW **1d** gibt es umfangreiche Untersuchungen^{2,4} Analoge Arbeiten über die Art der Folgeprodukte bei unseren KW sind—inbesondere unter Zuhilfenahme der deuterierten Verbindungen—im Gange.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die EPR-Spektren wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12X, 125 kHz) aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein Varian CH 5 zur Verfügung.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Biscarbinole 2a, 4a, 6a. Unter Rühren und Stickstoffschutz wurden einem Überschuss an *p*-Biphenyllithium¹¹ (3.9 g (0.550 Mol) Lithium in 200 ml absol. Äther und 60.0 g (0.257 Mol) *p*-Brombiphenyl¹² in 600 ml absol. Äther) 0.033 Mol Ester in 50 ml absol. Benzol zugetropft und anschliessend ca. 12 Stdn. unter Rückfluss erhitzt (Isophthalsäuredimethylester¹³ für **2a**, 3,5-Biphenyldicarbonensäuredimethylester für **4a**,¹⁴ 3,3'-Biphenyldicarbonensäuredimethylester¹⁵ für **6a**). Nach Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ wurde der in der organischen Phase suspendierte Niederschlag abfiltriert, die organische Phase gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. **2a** wurde durch Umkristallisieren des in der organischen Phase suspendierten Niederschlages aus Aceton und Eisessig rein erhalten. **4a** fiel ebenfalls bei der Hydrolyse in fester Form an und wurde aus Eisessig und fraktioniert aus Benzol umkristallisiert. **6a** kristallisierte aus dem öligen Rückstand durch Verreiben mit Ligroin und wurde durch Umkristallisation aus Benzol und anschliessend aus Xylol gereinigt.

Bishalogenide 2b, 6b, 2c, 4c, 6c. Zur Darstellung der Bischloride wurden jeweils 3.0 g des vorherbeschriebenen Biscarbinols mit 50 ml Acetylchlorid 5 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Bischlorid aus Ligroin umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen. Zur Synthese der Bisbromide wurde in die Lösung von 3.0 g des jeweiligen Biscarbinols in 50 ml absol. Benzol 10 Stdn. HBr eingeleitet. Nach Eiskühlung wurde **2c** abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert. Zur Gewinnung von **4c** musste zur Trockne eingedampft werden; der Rückstand wurde mit Petroläther gewaschen. **6c** fiel zum Teil bereits beim Abkühlen der benzolischen Lösung aus, der Rest konnte durch Abziehen des Lösungsmittels erhalten werden. Die licht- und feuchtigkeitsempfindlichen Halogenide wurden ständig im Dunkeln und im Vakuum aufbewahrt.

Deuterierte Verbindungen. Die zitierte Literatur bezieht sich auf die entsprechenden per-Wasserstoffverbindungen. Verbindungen mit Nichtaromaten-Deuteronen

enthalten an diesen Positionen durch D/H-Austausch zum Teil Wasserstoff:

Biphenyl-d₁₀. Die Synthese erfolgte nach⁷ (40.0 g (0.300 Mol) entwässertes CuCl₂, 7.0 g (0.280 Mol) Mg, 30 ml Brombenzol-d₅ (0.285 Mol) (Merck, Art. Nr. 3418). Fp.: 62°C; Ausb.: 13.7 g (0.083 Mol); M⁺: 164.

p-Brombiphenyl-d₈. Die Synthese erfolgte nach¹² (10.0 g (0.060 Mol) Biphenyl-d₁₀, 0.2 g Fe-Pulver, 10.2 g (0.064 Mol) Br₂). Kp₂: 100–120°C; Fp.: 80°C; Ausb.: 10.5 g (0.044 Mol); M⁺: 243, 241.

1,3-Bis-[di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl]-benzol-d₃₆ (3a). Die Synthese erfolgte analog zur vorherbeschriebenen von **2a**, (14.4 g (0.060 Mol) *p*-Brombiphenyl-d₈, 1.0 g (0.140 Mol) Lithium, 2.0 g (0.009 Mol) Isophthalsäuredimethylester). Fp.: 192°C; Ausb.: 1.7 g (2.2 mMol).

1,3-Bis-[di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl]-benzol-d₃₆ (3c). Der Austausch von OH⁻ gegen Br⁻ erfolgte analog zur vorherbeschriebenen Synthese von **2c**. (1.7 g (2.2 mMol) Biscarbinol **3a** lieferten 0.5 g (0.6 mMol) des Bisbromids **3c**). Fp.: 172–174°C; M⁺-2Br: 748.

Benzoin-d₁₀. Die Synthese erfolgte nach¹⁶ (25.0 g (0.223 Mol) Benzaldehyd-d₅ (Merck, Art. Nr.: 1754), 2.5 g NaCN). Fp.: 130°C; Ausb.: 22.0 g (0.100 Mol).

Benzil-d₁₀. Die Synthese erfolgte nach¹⁷ (10.0 g (0.045 Mol) Benzoin-d₁₀, Natriummethylat aus 2.2 g Na und 10 ml Methanol, 14.5 g Jod). Fp.: 94–95°C; Ausb.: 14.0 g (0.064 Mol), C₆D₅CO⁺: 110; C₆D₅⁺: 82.

Benzylbromid-d₇. Die Verbindung wurde durch Photobromierung von 60 ml (0.566 Mol) Toluol-d₈ (Merck, Art. Nr.: 3436) mit 29.5 ml (0.580 Mol) Brom erhalten. Kp₂₋₇: 85–90°C; Ausb.: 76.0 g (0.420 Mol).

Benzylcyanid-d₇.¹⁸ 27.0 g (0.540 Mol) NaCN wurden in 30 ml D₂O gelöst und 75.0 g (0.420 Mol) Benzylbromid-d₇ in 60 ml C₂H₅OD zugetropft. Nach 4-stdg. Erhitzen wurde das Cyanid nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Kp₁₀: 90°C; n_D²⁰ = 1.520; Ausb.: 38.0 g (0.330 Mol).

Phenylessigsäure-d₈. Nach 8 stdg. Erhitzen von 38.0 g (0.330 Mol) Benzylcyanid-d₇ und 45%iger NaOD in 35 ml D₂O fiel die Säure durch Zusatz von 10%iger D₂SO₄ aus.

Tabelle 2. Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen und MS-Daten der Biscarbinole und Bishalogenide

Substanz	Formel	Fp. [°C]	Ausb. [%]	MG	Analyse		ber. gef. [%]		MS
					C	H	Cl	Br	
1,3-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-benzol (2a)	C ₃₆ H ₄₂ O ₂	220–221	36.6 ^a	746.95	90.05	5.67			M ⁺ 746
					89.77	5.78			
3,5-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-biphenyl (4a)	C ₆₂ H ₄₆ O ₂	260–261	42.9 ^a	823.06	90.48	5.63			M ⁺ 822
3,3'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-biphenyl (6a)	C ₆₂ H ₄₆ O ₂	138–139	55.2 ^a	823.06	90.48	5.63			M ⁺ 822
					90.40	5.93			
1,3-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-chlormethyl-benzol (2b)	C ₃₆ H ₄₀ Cl ₂	167	57.2	783.85	85.81	5.14	9.05		M ⁺ -2Cl 712
					85.98	5.34	9.18		
3,3'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-chlormethyl-biphenyl (6b)	C ₆₂ H ₄₄ Cl ₂	154–156	73.9	859.95	86.60	5.16	8.25		M ⁺ -Cl 823
					85.89	5.41	8.65		
1,3-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-benzol (2c)	C ₃₆ H ₄₀ Br ₂	176–177	57.1	872.76	77.07	4.62		18.31	M ⁺ -2Br 712
					77.14	4.88		18.58	
3,5-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-biphenyl (4c)	C ₆₂ H ₄₄ Br ₂	183–185	73.6	948.86	78.48	4.67		16.84	M ⁺ -2Br 788
		Sinterung			77.93	4.91		16.82	
		211 Schmelze							
3,3'-Bis-di-biphenyl-4-yl)-brommethyl-biphenyl (6c)	C ₆₂ H ₄₄ Br ₂	159–161	54.2	948.86	78.48	4.67		16.84	M ⁺ -2Br 788
					78.68	4.85		16.54	

^a Die Ausbeuten beziehen sich auf den jeweiligen Ester.

Es wurde aus Ligroin umkristallisiert. Fp.: 72–74°C; Ausb.: 28.0 g (0.194 Mol).

Dibenzylketon-d₁₄. Die Synthese erfolgte nach¹⁹ (28.0 g (0.194 Mol) Phenyllessigsäure-d₆, 10.0 g Ca(OH)₂). Kp₁₄: 160–170°C; Ausb.: 5.5 g (0.025 Mol); M⁺: 224.

Tetracyclone.²⁰ Das Gemisch äquivalenter Mengen Benzil und Dibenzylketon (0.010 Mol) wurde in einem Reagenzglas mit 10 ml Triäthylenglykol auf 100°C erhitzt und 1 ml 40%ige Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung dazugegeben. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

2,5-Bis- (pentadeuterophenyl) - 3,4-diphenyl - cyclopentadien-(2,4)-on(1) (10a).† Fp.: 216–217°C; Ausb.: 3.4 g (8.8 mMol); M⁺: 394.

3, 4-Bis- (pentadeuterophenyl)- 2, 5-diphenyl-cyclopentadien- (2, 4)- on- (1) (11a). Fp.: 216–217°C; Ausb.: 3.19 g (8.1 mMol); M⁺: 394.

2, 3, 4, 5-Tetrakis- (pentadeuterophenyl)- cyclopentadien- (2, 4)- on- (1) (12a). Fp.: 216–217°C; Ausb.: 3.4 g (8.4 mMol); M⁺: 404.

1, 3-Bis- (2, 3, 4, 5-tetraphenyl- 1-hydroxy-cyclopentadienyl)- benzol-d₄₀ (8a).⁵ Die Grignard-Lösung aus 4 ml (0.331 Mol) *m*-Dibrombenzol und 1.2 g (0.050 Mol) Mg in Tetrahydrofuran wurde unter Inertgasschutz einer Lösung von 4.0 g (0.010 Mol) Tetracyclone-d₂₀ (12a) in absol. Benzol zugetropft, bis sich dünnschichtchromatographisch kein Tetracyclone mehr nachweisen liess. Das Biscarbinol fiel bei der Hydrolyse mit Eiswasser aus. Fp.: 217–218°C; Ausb.: 1.8 g (2.3 mMol).

1, 3-Bis- (2, 3, 4, 5-tetraphenyl- 1-brom-cyclopentadienyl)- benzol- d₄₀ (8c).⁵ Die Synthese erfolgte analog zur vorherbeschriebenen des Bisbromides 4c. 1.8 g (2.3 mMol) Biscarbinol 8a lieferten 1.1 g (1.0 mMol) des Bisbromids 8c. Fp.: 148°C; M⁺-2Br: 852.

Danksagung—Die Autoren danken Herrn Dr. M. Plato für die Simulierung des Triplettspektrums und—wie auch

†Dieses teildeuterierte Tetracyclone wurde bereits beschrieben, vgl. M. M. Bursley, T. A. Elwood, *J. Am. chem. Soc.* **91**, 3812 (1969).

Herrn Professor Dr. K. Moebius—, beide II. Physikalisches Institut der FU Berlin, für viele Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit. Frau H. Kowolik danken wir für die Mitarbeit. H. K. dankt dem Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung.

LITERATUR

- ¹G. Kothe, K. H. Denkel, W. Suemmermann, *Angew. Chem.* **82**, 935 (1970)
- ²G. R. Luckhurst, G. F. Pedulli, *J. Chem. Soc. (B)*, 329 (1971)
- ³R. Schmidt, H. D. Brauer, *Angew. Chem.* **83**, 498 (1971)
- ⁴H. D. Brauer, H. Stieger, J. S. Hyde, L. D. Kispert, G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **17**, 457 (1969)
- ⁵D. Janzen, H. Kurreck, *Tetrahedron Letters* **51**, 5231 (1972)
- ⁶H. Kurreck, W. Broser, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1199 (1969) und *ibid.* **25b**, 1094 (1970)
- ⁷J. Krizewsky, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **115**, 559 (1919)
- ⁸E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Jager, *J. Chem. Phys.* **41**, 1763 (1964)
- ⁹N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2538 (1964)
- ¹⁰H.-D. Brauer, H. Stieger, H. Hartmann, *Z. physik. Chem. Neue Folge*, **63**, 50 (1969)
- ¹¹H. Gilman, C. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5078 (1951)
- ¹²H. Suzumura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 108 (1962)
- ¹³W. Weith, A. Landolt, *Chem. Ber.* **8**, 722 (1875)
- ¹⁴O. Doebner, *Chem. Ber.* **24**, 1750 (1891); V. Boekelheide, J. E. Nottke, *J. Org. Chem.* **34**, 4134 (1969); *Chem. Abstr.* **56**: P13118i (1962)
- ¹⁵G. M. Meyer, *Ann.* **332**, 70 (1904)
- ¹⁶R. Adams, C. S. Marvel, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, 94
- ¹⁷B. B. Corson, R. W. Allister, *Chem. Ber.* **31**, 2822 (1929)
- ¹⁸R. Adams, A. F. Thal, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, 107
- ¹⁹H. Apitzsch, *Chem. Ber.* **37**, 1428 (1904)
- ²⁰W. Dilthey, F. Quint, *J. prakt. Chem.* **128**, 139 (1930); L. Fieser, *Organic Experiments* S. 303 (1969) D. C. Heath and Comp. Boston