

Michael Bloch, Noland Lau, Hans Musso und Uwe-Ingomar Záhorszky

(S)-[3.3'-²H₂]Bimesityl

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 15. Januar 1972)

Aus (+)-(S)-3.3'-Diamino-bimesityl (**1**) wird (S)-[3.3'-²H₂]Bimesityl (**2a**) dargestellt, das keine meßbare optische Drehung zeigt, dessen chirale Reinheit jedoch durch den Isotopen-effekt bei der Überführung in (+)-(S)-3.3'-Dijod-[5.5'-²H₂]bimesityl (**3a**) bestimmt wird. Die absolute Konfiguration der chiralen Bimesitylderivate wird durch Vergleich der CD-Spektren mit denen von Biphenylderivaten bekannter Konfiguration ermittelt.

(S)-[3.3'-²H₂]Bimesityl

The title compound **2a** prepared from (+)-(S)-3.3'-diaminobimesityl (**1**) shows no detectable optical rotation. However the chiral purity of **2a** is demonstrated by the isotope effect in its conversion to (+)-(S)-3.3'-diiodo-[5.5'-²H₂]bimesityl (**3a**). The absolute configuration of all the chiral bimesityl derivatives is assigned by comparison of their CD-spectra with those of biphenyls of known configuration.

Beim Bimesityl nehmen die beiden Molekülhälften im Zeitmittel einen Winkel um genau 90° ein, denn die Potentialkurve für die Torsion muß symmetrisch sein und weist nur *ein* Minimum auf¹⁾. Bei allen Bimesitylderivaten mit verschiedenen großen Substituenten in 3.5- und 3'.5'-Stellung muß durch den unterschiedlich starken Stützeffekt auf die Methylgruppen in 2- und 6-Stellung der interplanare Winkel von 90° verschieden sein und somit das verdrillte Biphenylgerüst einen hohen Beitrag zur Gesamtdrehung dieser chiralen Moleküle liefern. Für die Theorie der optischen Drehung chiraler Biphenyle²⁻⁴⁾ ist es deshalb von Interesse, ob die Enantiomeren des 3.3'-Dideuterio-bimesityls (**2a**) eine meßbare Drehung aufweisen. Darüber berichtet die vorliegende Mitteilung.

(+)-3.3'-Diamino-bimesityl (**1**)⁵⁾ wurde diazotiert und das trockene Tetrafluorborat des Bis-diazoniumsalzes in Tetradeuteriomethanol mit Natrium-tetradeuterioborat zu [3.3'-²H₂]Bimesityl (**2a**) reduziert. Nach dem Massenspektrum enthielt das Präparat 57.3% d₂-Moleküle **2a**, 39.1% d₁-Moleküle **2b** und 3.6% nicht deuteriertes Bimesityl (**2c**), also einen Deuterierungsgrad von 76.9%. Bei einem anderen Präparat

1) J. Guy, J. Chim. physique **46**, 469 (1949).

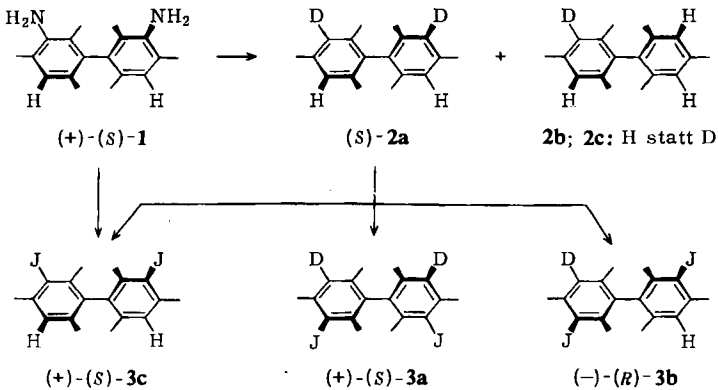
2) D. O. Fitts, M. Siegel und K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. **80**, 480 (1958); F. A. McGinn, A. K. Lazarus, J. E. Ricci und K. Mislow, ebenda **80**, 476 (1958).

3) H. Musso und G. Sandrock, Angew. Chem. **72**, 322 (1960).

4) E. Wassermann, Rev. mod. Physics **32**, 443 (1960); A. Moskowitz, ebenda **32**, 440 (1960).

5) W. W. Moyer und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **51**, 630 (1929).

wurden 84% erreicht; d₂ 72%, d₁ 24%. Keines der Präparate zeigte jedoch in konzentrierter Lösung eine meßbare Drehung ($\pm 0.002^\circ$) des polarisierten Lichtes, weder bei der Natrium-D-Linie noch bis hinab zu 250 m μ .



Deshalb war es angebracht zu prüfen, ob die 57.3% **2a** im deuterierten Präparat wirklich chiral einheitlich waren. Zwei unabhängige Wege führten zum gleichen Ergebnis.

Auf der einen Seite wurde der Mechanismus für die zuerst von *Hendrickson*⁶⁾ beschriebene Reduktion von Diazoniumsalzen mit komplexen Hydriden untersucht, und kein Anhaltspunkt für die Racemisierung gefunden⁷⁾. Als Nebenprodukte entstehen dabei je nach Alter des aus **1** dargestellten Bis-diazoniumsalzes ca. 10% deuteriumfreies, optisch aktives 3,3'-Difluor-bimesityl und ca. 8% 3-Fluor-3-deuterio-bimesityl. Bei der Zersetzung des Diazonium-tetrafluoroborates in siedendem Methanol wurden 75% 3,3'-Difluor- und 13% 3-Fluor-3'-methoxy-bimesityl isoliert, die Zersetzung des trockenen Salzes aus (+)-**1** lieferte ebenfalls optisch aktives (-)-3,3'-Difluor-bimesityl. Aus dem Fehlen von d₃-Molekülonen im Massenspektrum der deuterierten **2**-Präparate geht weiterhin hervor, daß kein unkontrollierter und racemisierender H/D-Austausch stattfindet. Offensichtlich werden bei der Bildung von **2a** nur die Positionen am Ring mit Deuterium besetzt, die in **1** Stickstoff trugen.

Zum anderen wurde versucht, das vermutlich chirale **2a** wieder in eine optisch aktive Verbindung zu überführen. Setzt man **2a** mit Silberperchlorat und Jod in Eisessig/Dioxan um, so erhält man 3,3'-Dijod-bimesityl (**3**), das eine deutliche Drehung zeigt: $[\alpha]_D^{20} = +11.4^\circ$. Da optisch reines **3c** $[\alpha]_D^{20} = +81.2^\circ$ besitzt, beträgt die optische Ausbeute bei der Jodierung von **2a** 14%. Das Massenspektrum dieses Präparates zeigt mit einem Deuterierungsgrad von 58.7% deutlich mehr als die Hälfte des Deuterierungsgrades im Ausgangsmaterial (77%) an, wobei 33.8% auf d₂-Moleküle **3a** entfallen. Nimmt man an, daß die Jodierung beider Ringe in **2a** unabhängig voneinander erfolgt, so ergibt sich für diese Substitution ein intramolekularer kinetischer Isotopeneffekt

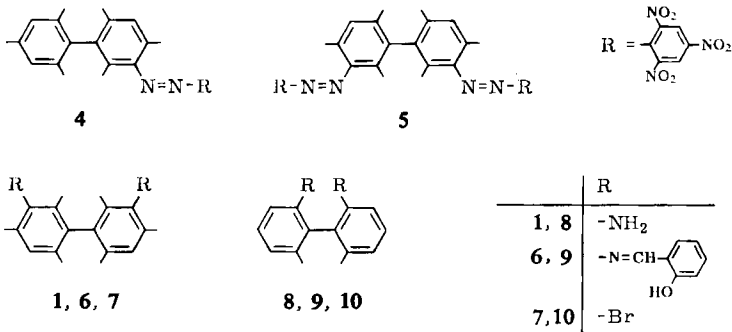
⁶⁾ J. B. *Hendrickson*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1251 (1961).

⁷⁾ M. *Bloch*, H. *Musso* und U. I. *Zähorszky*, Angew. Chem. **81**, 392 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 370 (1969).

$k_H/k_D = 3.2$. Berechnet man daraus die optische Ausbeute, die man finden müßte, wenn die 57.3% d_2 -Moleküle im deuterierten Bimesityl zu 100% chiral einheitlich wären, so kommt man auf 16.2%⁸⁾. Die Differenz zu der aus der Drehung bestimmten optischen Ausbeute (14%) liegt gerade außerhalb der Fehlergrenze und läßt erkennen, daß der **2a**-Anteil im deuterierten Bimesityl zu $93 \pm 2\%$ aus einem Antipoden besteht, wenn die Annahme richtig ist.

Nach *Melander*⁹⁾ findet man bei elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen keine oder nur sehr kleine Isotopeneffekte. Greift jedoch, wie hier, ein großes Elektrophil eine durch *o*-Substituenten behinderte Stellung an, so kann der zweite Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend werden¹⁰⁻¹²⁾. Die hier als Modellreaktion untersuchte Jodierung von [2-²H]Mesitylen ergab $k_H/k_D = 2.9$. Für die Bromierung wurde 1.1 gefunden¹²⁾.

In Kenntnis der Arbeiten von *Zollinger*¹³⁾ über den Isotopeneffekt bei der Azokuppung wurde zuerst versucht, das deuterierte Bimesityl mit dem Diazoniumsalz des Pikramids zu kuppeln, wie es für Mesitylen bekannt war¹⁴⁾. Dabei konnte jedoch nur der Monoazofarbstoff **4** und nicht das zweifach substituierte Produkt **5** erhalten werden. Außerdem trat in dem für diese Reaktion erforderlichen stark sauren Medium bereits ein H/D-Austausch am aromatischen Ring ein.



Absolute Konfigurationsbestimmung

Die bislang unbekannt absolute Konfiguration von (+)-**1** ergibt sich einwandfrei, wenn man die CD-Spektren von (+)-**1**, dessen Salicylidenderivat (+)-**6** und der aus (+)-**1** erhaltenen Dibromverbindung **7** mit denen der entsprechenden 2,2'-Derivate

8) Dabei muß berücksichtigt werden, daß **2b** achiral ist und zu achiralem **3b** und **3c** führt; **2a** dagegen liefert bei der Jodierung nur chirales **3a**, **3b** und **3c**, wovon **3c** jedoch die entgegengesetzte Konfiguration besitzt. Für **3a**, **3b** und **3c** werden gleiche Drehwerte angenommen.

9) *L. Melander*, Isotope Effects on Reaction Rates, Ronald Press Co., New York 1960.

10) *P. C. Myhre, G. Scott Owen und L. L. James*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2115 (1968).

11) *J. Márton*, Acta chem. scand. **23**, 3321, 3329 (1970).

12) *E. Baciocchi, G. Illuminati, G. Sleiter und F. Stegel*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 125 (1967).

13) *F. Snykers und H. Zollinger*, Helv. chim. Acta **53**, 1294 (1970); *C. Jermini, S. Koller und H. Zollinger*, ebenda **53**, 72 (1970), und frühere Arbeiten. *H. Zollinger*, Diazo and Azo Chemistry, S. 221, 253, Interscience Publ., New York 1961.

14) *K. H. Meyer und H. Tochtermann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2283 (1921).

8, 9 und 10 des 6,6'-Dimethyl-biphenyls vergleicht, deren Konfiguration gesichert ist¹⁵). Da die Vorzeichen der Cotton-Effekte bei (+)-1 und (-)-(S)-8, (+)-6 und (+)-(S)-9¹⁶) sowie bei (+)-7 und (-)-(S)-10¹⁷) übereinstimmen (Tab.), müssen (+)-1 und alle daraus hergestellten Verbindungen, also 2a, (+)-3, (+)-7, (-)-3,3'-Difluor-bimesityl und das 3-Fluor-3'-deuterio-bimesityl die S-Konfiguration besitzen. Die Salicylidenderivate 6 und 9 sind für diesen Vergleich besonders geeignet, da die für die Bestimmung entscheidenden Absorptionsbanden soweit ins langwellige Gebiet verschoben werden, daß deren Cotton-Effekte nicht durch Unterschiede in den UV-Spektren der zu vergleichenden Verbindungen beeinträchtigt werden können¹⁶).

Tab. Vorzeichen der Cotton-Effekte in den CD-Spektren in Methanol (λ m μ)

(S)-(+)-1	199 (-)	216 (+)	243 (-)	247 (+)	280 (-)	-
(S)-(-)-8	203 (-)	216 (+)	237 (-)	255 *)	277 (-)	294 (+)
(S)-(+)-6	209 (-)	226 (+)	249 (-)	266 (+)	285-300 **)	343 (+)
(S)-(+)-9 ¹⁶)	230 (-)	247 (+)	260 (-)	278 (+)	302 **)	347 (+)
(S)-(+)-7	238 (+)	275 (-)	287 *)	292 (-)		
(S)-(-)-10 ¹⁷)	228 (+)	271 (-)	275 *)	279 (-)		

*) neg. Minimum.

**) pos. Minimum.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für die Unterstützung. M. B. dankt für die Förderung durch ein *Liebig-Stipendium*.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Kofler Heitzschmikroskop (korr.). — Polarimeter: Perkin-Elmer 141 — ORD: Perkin-Elmer; CD: Roussel-Jouan II; IR: Perkin-Elmer 421; NMR: Varian S-60 1; UV: Cary 14. Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel Merck (<0.08), für die Schichtchromatographie Kieselgel PF₂₅₄ von Merck. Die Deuteriumgehalte wurden stets massenspektrometrisch bestimmt; Varian MAT CH 5.

(+)-(S)-3,3'-Diamino-bimesityl (1) wurde nach l. c.⁵) durch Racematspaltung mit *d*-Camphersulfonsäure gewonnen: $[\alpha]_D^{20}$: +40.8°; eine nochmalige Trennung lieferte einen Schmp. von 207–208.5° und $[\alpha]_D^{20}$: +42.6° ($c = 1.2$, Aceton). Lit.⁵): 203.5–204.5°; +42.3° ($c = 1.2$, Aceton).

(S)-[3,3'-²H₂]Bimesityl (2a): Eine Lösung von 1.35 g (+)-(S)-1 in 4.0 ccm konz. Salzsäure und 4.0 ccm D₂O (99.7 proz.) wurde unter Rühren bei 0° in 20 Min. mit 0.69 g Natriumnitrit in 5.0 ccm D₂O tropfenweise versetzt. Die gelbe Lösung wurde nach 15 Min. filtriert und bei 0° mit einer Lösung von 1.65 g Natriumtetrafluorborat in 4.0 ccm D₂O versetzt. Der Niederschlag wurde nach 1 Stde. abgesaugt, mit 2 ccm einer 5proz. Lösung von Natriumtetrafluorborat in D₂O, mit 1 ccm Methanol und dann mit 3 ccm Äther gewaschen und 30 Min. i. Hochvak. getrocknet. Dann wurden der Suspension des Bis-diazoniumsalzes in 10 ccm Methanol-d₄ (99%) unter Rühren bei -10 bis -5° 0.44 g Natriumtrideuterioborat (98 proz.) in kleinen Portionen im Laufe von 30 Min. zugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde weitere 2 Stdn. gerührt und dann mit n-Hexan extrahiert, die vereinigten Auszüge getrocknet

¹⁵) K. Mislow, *Angew. Chem.* **70**, 683 (1958).

¹⁶) H. Musso und W. Steckelberg, *Liebigs Ann. Chem.* **693**, 187 (1965).

¹⁷) K. Mislow, E. Bunnenberg, R. Records, K. Wellmann und C. Djerassi, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1342 (1963).

und eingengt. Die Chromatographie des orangebraunen Rückstandes (700 mg) an 50 g SiO₂ mit n-Hexan/Cyclohexan (1 : 1) ergab 220 mg Rohprodukt, das aus Methanol 200 mg (17%) **2** in farblosen Kristallen vom Schmp. 101–102.5° lieferte; $[\alpha]_D^{20}$: $\pm 0.002^\circ$ ($c = 20.0$, n-Hexan). Bis hinab zu 250 m μ war im ORD und CD kein Cottoneseffekt zu erkennen; Deuteriumgehalt: $76.9 \pm 0.1\%$, **2a-d₂** 57.3%, **2b-d₁** 39.1%, **2c-d₀** 3.6% (massenspektrometr.); IR (KBr): ν_{C-D} 2235/cm; das Intensitätsverhältnis der Banden bei 845/cm (d_0) und bei 845, 856 und 871/cm ($d_2 + d_1 + d_0$) ließ den Deuterierungsgrad ebenfalls qualitativ erkennen. Ein anderer Ansatz, bei dem das Bis-diazonium-bis-tetrafluoroborat 5 Stdn. getrocknet wurde, ergab bei der Schichtchromatographie des rohen Reduktionsproduktes mit Petroläther (60–70°) 3 Zonen mit R_F -Werten 0.57, 0.61 und 0.67. Die langsamste Fraktion (R_F 0.57) lieferte 17% **2** vom Schmp. 101°. Deuteriumgehalt: $84 \pm 1\%$; **2a-d₂** 72%, **2b-d₁** 24%, **2c-d₀** 3%.

3-Fluor-bimesityl wurde aus der mittleren Zone eines Ansatzes mit *racem.* **1** (R_F 0.61) in 6proz. Ausb. in farblosen Kristallen (Methanol) isoliert, Schmp. 109°.

C₁₈H₂₁F (256.4) Ber. C 84.32 H 8.26 F 7.41

Gef. C 84.51 H 8.26 F 7.70 Mol.-Gew. 256 (massenspektrometr.)

Ein Ansatz, bei dem der Deuterierungsgrad des Bimesityls **2** 64% betrug, ergab 6% (*S*)-**3-Fluor-[3'-²H]bimesityl** mit 64% Deuterium.

3.3'-Difluor-bimesityl

a) Die schnellste Zone (R_F 0.67) eines *racem.* Ansatzes ergab aus Äthanol 7% farblose Kristalle vom Schmp. 127°.

C₁₈H₂₀F₂ (274.4) Ber. C 78.78 H 7.35 F 13.85

Gef. C 78.83 H 7.48 F 13.50

Mol.-Gew. 274 (massenspektrometr.), deuteriumfrei $\pm 1\%$

Trocknet man das Diazoniumsalz 16 Stdn., so beträgt die Ausb. 41%.

b) 1.0 g *racem.* **3.3'-Bis-diazonium-bimesityl-bis-tetrafluoroborat** wurden in 25 ccm Methanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht und die klare Lösung eingengt, wobei ein Teil des Produktes auskristallisierte. Die abgedampfte Mutterlauge ergab bei der Chromatographie eine weitere Fraktion. Aus Äthanol 440 mg (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 127°. Daneben wurden noch 80 mg (13%) **3-Fluor-3'-methoxy-bimesityl** als farbloses Öl abgetrennt, die zur Analyse bei 80° i. Hochvak. destilliert wurden.

C₁₉H₂₃FO (286.4) Ber. C 79.67 H 8.10 F 6.63

Gef. C 79.76 H 8.12 F 7.00 Mol.-Gew. 286 (massenspektrometr.)

c) (–)-(*S*)-**3.3'-Difluor-bimesityl**: Wurde das **Bis-diazonium-bis-tetrafluoroborat** aus (+)-(*S*)-**1** 5 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt, so ließen sich daraus mit n-Hexan ca. 20% Produkt extrahieren, die beim Umkristallisieren aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 127° und $[\alpha]_D^{20}$: -0.55° ($c = 9.0$, n-Hexan) ergaben (Lit.⁴⁾: $[\alpha]_{579}^{20}$: -0.58°). Nach 24 Stdn. hat sich das Diazoniumsalz bereits weitgehend zersetzt. Ausb. ca. 85%.

3.3'-Dijod-bimesityl (3)

a) Die Lösung von 268 mg *racem.* **1** in 0.62 ccm konz. Salzsäure und 0.62 ccm Wasser wurde unter Rühren bei 0° mit 138 mg *Natriumnitrit* in 1.0 ccm Wasser diazotiert. Nach 15 Min. wurde die Lösung filtriert und bei 0° eine Lösung von 830 mg *Kaliumjodid* in 1.2 ccm Wasser langsam zutropft. Anschließend wurde der Ansatz auf 45° erwärmt, bis nach 2 Stdn. die Stickstoffentwicklung nachließ. Dabei verwandelte sich der orangefarbene Niederschlag in eine zähe braune Masse. Extraktion mit Benzol lieferte 340 mg Rohprodukt, das bei der

Chromatographie an 20 g SiO₂ mit n-Hexan/Cyclohexan (1:1) 130 mg farblose Kristalle ergab. Aus Äthanol erhielt man 92 mg (20%) **3** vom Schmp. 176–178.5°. NMR (CDCl₃): δ s 1.78 ppm (6), s 2.08 (6), s 2.50 (6), s verbreitert 7.03 (2).

C₁₈H₂₀J₂ (490.2) Ber. C 44.10 H 4.11 J 51.78 Gef. C 44.30 H 4.02 J 51.79

b) Die Lösung von 421 mg *Bimesityl* (**2c**) in 3.0 ccm Dioxan, 10.0 ccm Eisessig und 0.14 ccm 70proz. Perchlorsäure wurde mit 737 mg Silberperchlorat versetzt. Nachdem sich alles gelöst hatte, tropfte man eine Lösung von 900 mg *Jod* in 45 ccm Eisessig zu, wobei zum Schluß die Jodfarbe nach 30 Min. noch zu erkennen war. Die filtrierte Lösung wurde in Wasser gegossen und wie der Silberjodid-Niederschlag mit Benzol ausgezogen. Die Benzolphase wurde mit 2*n* NaOH und Wasser mehrfach gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und abgedampft. Der Rückstand ergab aus Äthanol 750 mg (85%) **3** vom Schmp. 174–181°, nach Mischschmp. und IR-Spektrum (KBr) mit dem Präparat a) übereinstimmend.

Mit einem Überschuß an Silberperchlorat und Jod wurde auch *3.5.3'.5'-Tetraiod-bimesityl* isoliert, das in Äthanol schwerer löslich ist als **3**. Aus Benzol/Äthanol oder Cyclohexan farblose Kristalle vom Schmp. 273–277°. NMR (CDCl₃): δ s 2.07 ppm (12), 3.05 (6), kein aromat.H.

C₁₈H₁₈I₄ (742.0) Ber. C 29.44 H 2.47 Gef. C 29.21 H 2.45

(+)-(S)-3.3'-*Dijod-bimesityl* (**3c**): Durch Diazotierung von (+)-(S)-**1** wurden analog a) 30% (+)-(S)-**3c** vom Schmp. 150–151° erhalten mit [α]_D²⁰: +81.2° (c = 1.0, Dioxan); [α]₅₇₈²⁰: +85.3° (c = 2.1, Dioxan); [α]₅₄₆²⁰: +99.0°; [α]₄₃₆²⁰: +191.3°; [α]₃₆₅²⁰: +355.5° (Lit.⁴); [α]₅₇₉²⁰: +88.2°.

(+)-(S)-3.3'-*Dijod-[5.5'-²H₂]bimesityl* (**3a**): 168 mg (S)-[3.3'-²H₂]bimesityl (**2a**) (76.9% Deuterium) wurden analog b) jodiert, wobei 325 mg (94%) Rohprodukt anfielen. Zweimaliges Umkristallisieren aus 95proz. Äthanol ergab 3 Fraktionen mit verschiedenen Schmp., Drehwerten und Deuteriumgehalten, da die reinen Antipoden leichter löslich sind als das Racemat. Für die Berechnung des Isotopeneffektes wurden die Drehwerte und Gehalte an d₂-, d₁- und d₀-Molekülen nochmals nach Vereinigung der Fraktionen bestimmt.

Frakt.	mg	Schmp.	[α] _D ²⁰
a)	227.6	175–179°	+5.8*)
b)	60.8	167–172°	+25.7
c)**)	20.0	76–105°	+28.4*)
a) + b) + c)	308.4		+11.4**)

Frakt.	d ₂	d ₁	d ₀	d
a)	31.0 ± 0.1	52.5 ± 0.1	16.5 ± 0.1	57.3 ± 0.1
b)	35.7 ± 2.6	48.0 ± 2.8	16.3 ± 0.7	59.7 ± 1.3
c)**)	53.0 ± 0.2	30.5 ± 0.1	16.5 ± 0.2	68.3 ± 0.2
a) + b) + c)	33.8 ± 0.9	49.7 ± 1.9	16.5 ± 1.0	58.7 ± 0.3

*) c = 1.0, Dioxan.

***) c = 2.8, Dioxan.

****) Abgedampfte und getrocknete Mutterlage.

Der Fehler bei den einzelnen Deuteriumanalysen ist deshalb so verschieden, weil in einigen Fällen, besonders bei Fraktion b), das Verhältnis der M⁺-, M + 1⁺- und M + 2⁺-Intensitäten im Massenspektrum bei wiederholter Messung derselben Probe schwankte. Vermutlich verdampfen Racemat und die Antipoden im Gerät verschieden schnell, so daß sich die d₂-

d_1 - und d_0 -Gehalte der Probe während der Messung ändern. Deshalb wurde hier der M^+ -Bereich der Massenspektren immer wieder aufgenommen, bis die Probe vollständig verdampft war, und bei der Auswertung über alle Intensitätsverhältnisse gemittelt.

[²H] *Mesitylen*: Eine Mischung aus 3.0 g Calciumoxid (bei 850° getrocknet), 30 g Zinkpulver (mit Methanol und Äther gewaschen und bei 110° getrocknet), 15 ccm *Brom-mesitylen* und 30 ccm D_2O (99.7proz.) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 64 Stdn. unter Rückfluß gekocht und kräftig gerührt. Dann wurde das organische Material durch Extraktion mit Pentan isoliert und das zu ca. 30% gebildete *Mesitylen* durch präparative Gaschromatographie (Autoprep, Säule SE - 30 bei 150°) abgetrennt. Gaschromatographische Reinheit 99.8%, Deuterierungsgrad $97.7 \pm 0.1\%$. IR (Film): ν_{C-D} 2249/cm.

Beim Versuch, auf diese Weise auch 3.3'-*Dibrom-bimesityl* (7) zu 3.3'-*Dideuterio-bimesityl* (2) zu reduzieren, wurden nach mehreren Tagen nur wenige Proz. umgesetzt.

[²H] *Jod-mesitylen*: Zur Lösung von 353.5 mg *Mesitylen-d*₁ (97.7proz.) in 2.0 ccm Dioxan, 7.0 ccm Eisessig und 0.12 ccm 70proz. Perchlorsäure gab man 605 mg wasserfreies Silberperchlorat. Nach vollständiger Lösung tropfte man 740 mg *Jod* in 28 ccm Eisessig unter Rühren bei Raumtemperatur zu, wobei sich die letzten Tropfen innerhalb von 15 Min. nicht mehr entfärbten. Dann wurde die filtrierte Lösung mit Benzol ausgeschüttelt und die Benzolphase mit 2*n* NaOH und Wasser gewaschen. Abdampfen lieferte 680 mg Rohprodukt, das gaschromatographisch (Autoprep, Säule SE - 30, 160°, Trägergas H_2) gereinigt wurde. Ausb. 490 mg (68%) farblose Flüssigkeit mit $83.5 \pm 0.4\%$ Deuterium. $k_H/k_D = 2.94$. IR (Film): ν_{C-D} 2245/cm.

(+)-(S)-3.3'-*Dibrom-bimesityl* (7): Die Lösung von 220 mg (+)-(S)-1 in 0.8 ccm halbkonz. Bromwasserstoffsäure versetzte man bei 0° unter Rühren tropfenweise mit 114 mg *Natriumnitrit* in 1 ccm Wasser und dann sofort mit *Kupfer(I)-bromid* (aus 550 mg Kupfersulfat und 310 mg Natriumbromid in 1.6 ccm Wasser mit 126 mg Natriumsulfit in 0.4 ccm Wasser gefällt) und erwärmte auf dem Wasserbad, bis die N_2 -Entwicklung abgeklungen war. Extrahieren mit Petroläther und Chromatographie des Extraktes an SiO_2 mit Petroläther (60-70°) und zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol ergaben 165 mg (51%) farblose Kristalle vom Schmp. 107° mit $[\alpha]_D^{20}$: +41° ($c = 0.11$, Dioxan). Lit.⁴⁾: $[\alpha]_{579}$: +53.7°.

$C_{18}H_{20}Br_2$ (396.2) Ber. C 54.56 H 5.09 Br 40.35

Gef. C 54.89 H 5.19 Br 40.18 Mol.-Gew. 396 (massenspektrometr.)

(+)-(S)-3.3'-*Bis-salicylidenamino-bimesityl* (6): 54 mg *racem.* 1 in 2 ccm Äthanol versetzte man mit 100 mg *Salicylaldehyd*. Nach einem Tag wurde der gelbe Niederschlag abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert. 70 mg (74%) *d,l*-6, Schmp. 199-200°. Aus (+)-(S)-1 erhält man analog (+)-(S)-6 vom Schmp. 220° mit $[\alpha]_{436}^{20}$: +784° ($c = 0.015$, Methanol).

$C_{32}H_{32}N_2O_2$ (476.6) Ber. C 80.64 H 6.77 N 5.88

d,l Gef. C 80.49 H 6.71 N 5.87

d Gef. C 80.27 H 6.77 N 5.91

Kupplung von Bimesityl mit 2.4.6-Trinitro-benzoldiazoniumsulfat zu 4: Die Lösung von 460 mg *Pikramid* in 3 ccm konz. Schwefelsäure wurde bei 0° tropfenweise mit 4.4 ccm einer Lösung von 6.96 g *Natriumnitrit* in 100 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde noch 15 Min. gerührt, dann mit 6.4 ccm 85proz. Phosphorsäure versetzt, 30 Min. gerührt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Dann gab man 1.0 g Harnstoff zu und tropfte nach 30 Min. langsam unter kräftigem Rühren die Lösung von 357 mg *Bimesityl* (2c) in 2.4 ccm Acetonitril/Benzol (1:1) zu. Es wurde noch 5 Stdn. gerührt, bis das Eisbad Raumtemp. angenommen hatte, und dann der Ansatz auf Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolphasen

ergaben nach Trocknen (Na₂SO₄) und Abdampfen 640 mg Rohprodukt, das an SiO₂ mit Cyclohexan chromatographiert wurde, wobei man dem Elutionsmittel laufend Benzol zusetzte. Dabei wurden zuerst 330 mg **2c** zurückgewonnen, dann folgten 31 mg **4** als rotbraune Zone und zuletzt braune, nicht näher untersuchte Verbindungen. **4** wurde wiederholt aus Cyclohexan umkristallisiert und lieferte 18 mg rotbraune Blättchen vom Schmp. 190–191.5°.

C₂₄H₂₃N₅O₆ (477.5) Ber. C 60.37 H 4.86 N 14.67 Gef. C 60.29 H 4.95 N 14.62

NMR (CDCl₃): δ 1.90 ppm (6) 2'-, 6'-CH₃; 1.95 (3) 4'-CH₃; 2.08, 2.35 und 2.44 (je 3) 2-, 6- und 4-CH₃; 7.00 (2) 3'-, 5'-H; 7.13 (1) 5-H; 8.84 (2) 3-, 5-H im Trinitrophenylrest. Die erneute Kupplung von **4** ergab kein **5** sondern nur **4** zurück.

Kupplung von [²H]Mesitylen mit 2,4,6-Trinitro-benzoldiazoniumsulfat: Aus [²H]Mesitylen (96.9 ± 1% d₁) wurden nach Lit.¹⁸⁾ in zwei Ansätzen mit verschieden langen Reaktionszeiten 2,4,6-Trinitro-2',4',6'-trimethyl-azobenzol mit verschiedenem Deuteriumgehalt isoliert. Schmp. Lit.¹⁴⁾: 189°.

Zeit	Ausb.	Schmp.	² H-Gehalt
3 Min.	56%	188.5–192°	37.3 ± 0.2%
16 Min.	23%	186 –191.5°	19.1 ± 0.1%

¹⁸⁾ H. A. J. Schoutissen, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4533 (1933).