

Nachweis des Verdrillungsgrades bei Arylverbindungen mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Dieter Leibfritz

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main,
D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 7. März 1975

Das ^{13}C -NMR-Signal des Carbonylkohlenstoffs in Propiophenonen (1), Benzoesäure-methyl-estern (2), Benzoylchloriden (3) und Benzamiden (4) wandert mit zunehmender sterischer Hinderung durch *ortho*-Substituenten nach tiefem Feld, während das Signal des Iminokohlenstoffs in den entsprechenden *N''*-Aryl-*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinen (5) bzw. 2-(Arylimino)-imidazolidinen (6) nach hohem Feld wandert. Der Verdrillungswinkel läßt sich aus den ^{13}C -NMR-Daten bestimmen.

Determination of the Angle of Twist in Aryl Compounds by Means of ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The ^{13}C n.m.r. signal of the carbonyl carbon atom in propiophenones (1), methyl benzoates (2), benzoyl chlorides (3), and benzamides (4) moves to lower fields with increasing steric hindrance by *ortho*-substituents, while the signal of the imino carbon in the corresponding *N''*-aryl-*N,N,N',N'*-tetramethylguanidines (5) and 2-(arylimino)imidazolidines (6) shifts to higher fields. The angle of twist can be calculated from the ^{13}C n.m.r.

Von *Stothers* und Mitarb.^{1,2)} wurde bereits gezeigt, daß der Carbonylkohlenstoff in Acetophenon bei relativ hohem Feld absorbiert, während die Carbonylabsorption mit zunehmender räumlicher Ausdehnung von Substituenten in der 2,6-Stellung des Phenylrings sehr stark nach tiefem Feld wandert. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender sterischer Hinderung durch die *ortho*-Substituenten die Carbonylgruppe aus der Konjugationsebene mit dem Phenylring herausgedreht wird.

Entsprechendes gilt auch für die Propiophenone (1a–d) und ist in Abb. 1 dargestellt.

Das Signal des Carbonylkohlenstoffs erscheint im Propiophenon bei höchstem Feld und wandert mit zunehmender *ortho*-Substitution nach tiefem Feld, am stärksten bei der 2,4,6-Tri-*tert*-butylverbindung. Keinen stetigen Gang mit der sterischen Hinderung weisen dagegen die Ringkohlenstoffe C-1 und C-4 auf, da der Einfluß der Ringsubstituenten den Verdrillungseffekt überdeckt.

Anlaß zur Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Carbonylkohlenstoffs vom Verdrillungswinkel könnten zweierlei Ursachen geben. In der verdrillten und in der planaren Form haben die anisotropen Abschirmsphären des aromatischen Rings und

¹⁾ K. S. *Dhami* und J. B. *Stothers*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 63.

²⁾ K. S. *Dhami* und J. B. *Stothers*, *Can. J. Chem.* **43**, 479 (1965).

der Carbonylgruppe unterschiedliche geometrische Anordnungen zueinander. Andererseits besitzt der Kohlenstoff der Carbonylgruppe einen Elektronenmangel, welcher durch die Elektronendonoreigenschaften des Phenylrings teilweise ausgeglichen werden kann. Dies muß eine Hochfeldverschiebung des Carbonylkohlenstoffs bewirken. Bei orthogonaler Anordnung der π -Ebenen des Rings und der CO-Gruppe ist kein Elektronenausgleich möglich, d. h. solche Verbindungen sollten im Bereich aliphatischer Ketone absorbieren, was auch beobachtet wird³⁾. Um zwischen den beiden Erklärungsmöglichkeiten zu unterscheiden, wurden Benzoesäure-methylester (2a–f) vermessen. In dieser Verbindungsklasse ist der C–C-Abstand zwischen dem CO-Kohlenstoff und C-1 des aromatischen Rings praktisch gleich groß wie in den Propiophenonen. Demzufolge sollte auch der chemische Verschiebungsunterschied zwischen planarer und orthogonaler Form gleich groß sein wie in Propiophenonen, falls die Anisotropie des Phenylrings ursächlich ist.

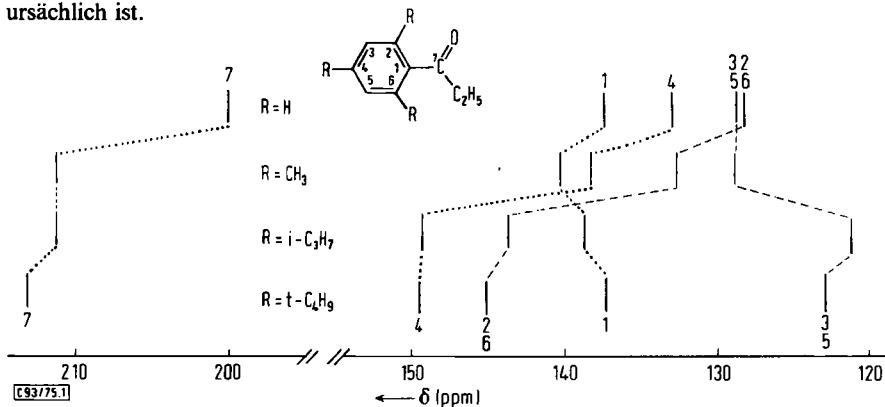


Abb. 1. Korrelationsdiagramm der ^{13}C -NMR-Verschiebungen in Propiophenonen

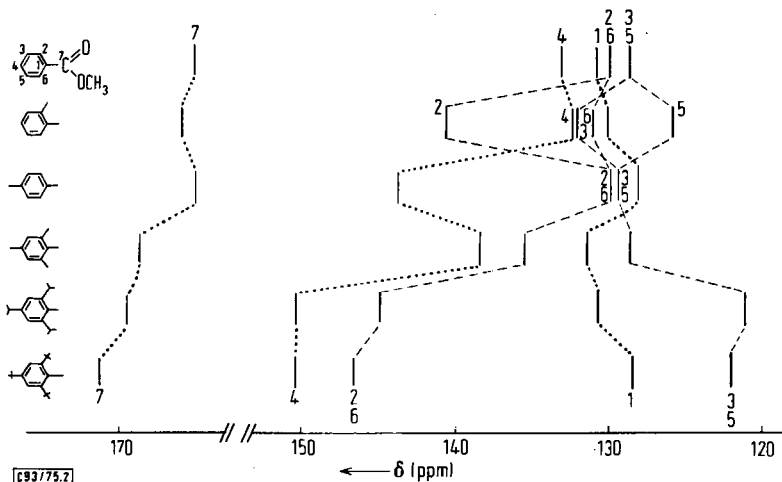


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der ^{13}C -NMR-Verschiebungen in Benzoesäure-methylestern

³⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

Der Unterschied beträgt jedoch nur 6.2 ppm gegenüber 13 ppm im Falle der Propiophenone. Daraus geht eindeutig hervor, daß die Ringanisotropie keinen oder nur einen untergeordneten Einfluß ausübt. Das Resultat steht dagegen im Einklang mit dem Elektronendichtemodell; denn das Elektronendefizit am Carbonylkohlenstoff ist auf Grund der Elektronendonoreigenschaften der Methoxygruppe wesentlich geringer als in Ketonen. Deshalb wird die Elektronendonoreigenschaft des Phenylringes nicht so stark beansprucht und damit der Verdrillungseffekt weniger stark offenkundig. Weiterhin ist unklar, ob sich der nichtaromatische Substituent an der Carbonylgruppe vorherrschend als σ - oder π -Donor betätigt. Dies läßt sich jedoch am Verhalten der Benzoylchloride (**3a–d**) entscheiden. Chlor sollte auf Grund seiner σ -Acceptoreigenschaften einen großen Verdrillungseffekt bewirken, wegen seiner π -Donoreigenschaften dagegen einen kleinen.

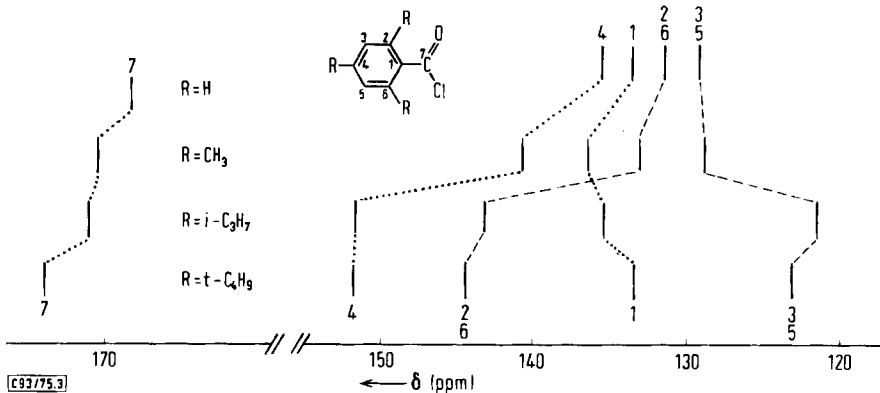
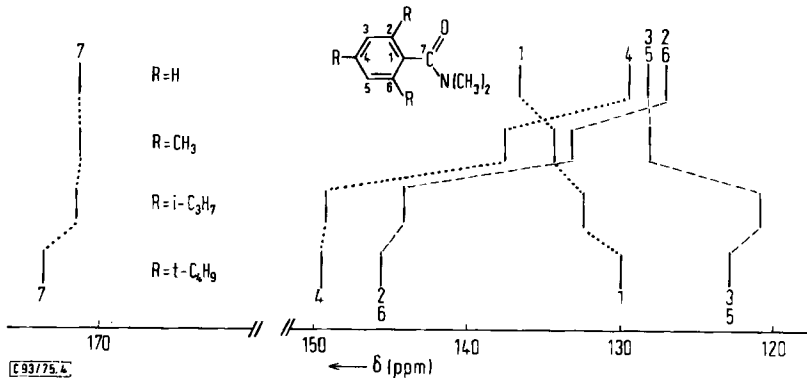


Abb. 3 wird ersichtlich, daß die Verschiebungsunterschiede in derselben Größenordnung wie bei den Estern liegen, d. h. Chlor wirkt in diesem Falle vornehmlich als π -Donor. Bei einem noch stärkeren Elektronendonor sollte der Verdrillungseffekt noch kleiner oder nicht mehr erkennbar sein. So zeigen die *N,N*-Dimethylbenzamide (**4a–d**) nur noch im Fall von zwei *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen eine Tieffeldverschiebung von 2 ppm gegenüber der Phenylverbindung (s. Abb. 4).



Bei ausgeglichener Elektronenbilanz am Carbonylkohlenstoff ist daher der Verdrillungseffekt, obgleich er vorhanden sein kann, mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht feststellbar. Entsprechendes Verhalten findet man bei den ^{13}C -NMR-Spektren von Biphenylen⁴⁾, bei denen sich der Verdrillungseffekt im ^{13}C -Spektrum nicht bemerkbar macht.

Besitzt das Piloten-C-Atom dagegen einen Elektronenüberschuß, so sollte sich der Phenylring als Acceptor betätigen und demzufolge mit wachsender Verdrillung das Piloten-C-Atom nach hohem Feld verschieben. Der Iminokohlenstoff in N'' -Arylguanidinen (5a–i) besitzt einen Elektronenüberschuß und ist daher zur Überprüfung dieser Aussage geeignet (s. Abb. 5).

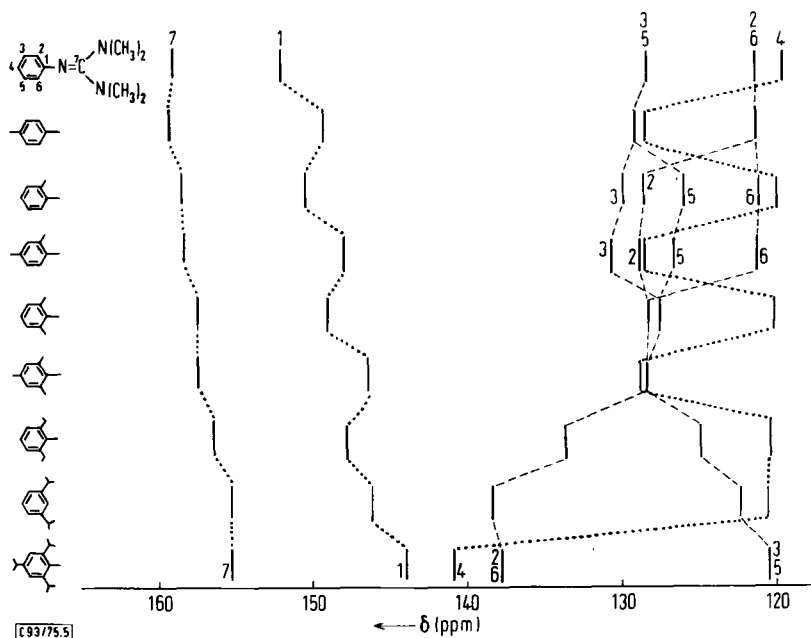
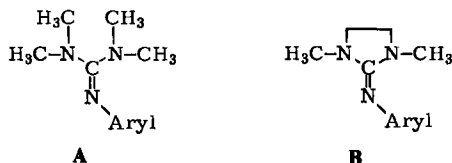


Abb. 5. Korrelationsdiagramm der ^{13}C -NMR-Verschiebungen in N'' -Aryl- N,N,N',N' -tetramethylguanidinen

Das Signal des Iminokohlenstoffs wandert mit zunehmender sterischer Hinderung in den *ortho*-Positionen des Phenylrings nach hohem Feld. Da sich in den N'' -Aryl- N,N,N',N' -tetramethylguanidinen (A) die beiden Dimethylaminogruppen nicht gleichzeitig koplanar zur CN-Doppelbindung einstellen können, ist auch die Elektronendichte am Iminokohlenstoff nicht so groß wie in den entsprechenden 2-(Arylimino)imidazolidinen (6a–e) (B). Der chemische Verschiebungsunterschied zwischen der Phenyl- und der Triisopropylphenylverbindung beträgt für A 3.8 ppm gegenüber 4.2 ppm für B (s. Tab. 6). Entsprechendes zeigt auch die Aktivierungsbarriere der planaren Stickstoffinversion⁵⁾.

⁴⁾ A. Rieker, persönl. Mitteil.

⁵⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, Liebigs Ann. Chem. 737, 53 (1970).



Zur Berechnung des Verdrillungswinkels wird ein Ansatz benutzt, wie er in der Elektronenspektroskopie üblich ist⁶⁾ (s. Abb. 6).

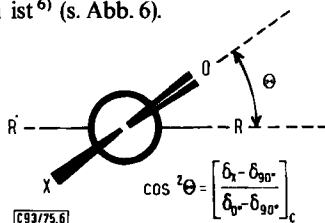


Abb. 6. Berechnung des Verdrillungswinkels in substituierten Arylverbindungen

Als Bezugswert für die planare Verbindung (δ_{0°) dient jeweils die unsubstituierte Phenylverbindung, sofern sich diese Konformation ohne Behinderung im Kalottenmodell einstellen läßt, was für die genannten Verbindungsklassen zutrifft. Für die um 90° verdrillte Konformation (orthogonal) wird die chemische Verschiebung der *o,o'*-Di-*tert*-butylverbindung benutzt. Nach den Kalottenmodellen sollten die Abweichungen von der orthogonalen Konformation weniger als $\pm 15^\circ$ betragen. Der daraus resultierende Fehler für die berechneten Verdrillungswinkel ist dabei kleiner als $\pm 5^\circ$. Dann errechnen sich folgende Verdrillungswinkel:

2,4,6-Trimethylpropiophenon (1b)	$\Theta = 68^\circ$
2,4,6-Triisopropylpropiophenon (1c)	$\Theta = 68^\circ$
2-Methylbenzoesäure-methylester (2b)	$\Theta = 21^\circ$
2,4,6-Trimethylbenzoesäure-methylester (2d)	$\Theta = 49^\circ$
2,4,6-Triisopropylbenzoesäure-methylester (2e)	$\Theta = 57^\circ$
2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (3b)	$\Theta = 39^\circ$
2,4,6-Triisopropylbenzoylchlorid (3c)	$\Theta = 44^\circ$

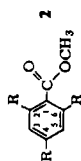
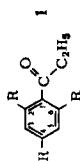
Bei den Benzamiden ist der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen planarer und orthogonaler Form zu klein, um einen Verdrillungswinkel zu bestimmen, und bei den Iminen fehlt eine geeignete Vergleichsverbindung für den orthogonalen Fall.

Im Prinzip sollten auch die Ringkohlenstoffe C-1 und C-4 auf den Verdrillungsgrad ansprechen, da beide sehr stark von den Elektronendonator- bzw. -acceptoreigenschaften des Substituenten an C-1 beeinflusst werden. Ihre chemische Verschiebung hängt allerdings zusätzlich zu stark vom elektronischen Einfluß der Alkylsubstituenten in *ortho*- bzw. *para*-Stellung ab. Andererseits wird das Pilotenatom (Carbonylkohlenstoff oder Iminokohlenstoff) elektronisch nicht durch die Alkylsubstituenten beeinflusst. So verschiebt eine *para*-ständige Methylgruppe im Benzoesäure-methylester oder in den Guanidinen C-1 um 2,6 bzw. 2,7 ppm nach hohem Feld, während der Carbonyl- bzw. Iminokohlenstoff im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung erfährt. Entsprechendes beobachtet man auch bei den Iminoimidazolidinen.

⁶⁾ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, J. Wiley, New York 1962.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Propiophenonen^{a)}

Nr.	R	C-1	C-2, -6	C-3, -5	C-4	C=O	CH ₂	CH ₃	Sonstige
1a	H	137.3	128.7	128.0	132.8	199.9	31.7	8.3	19.1 (o-CH ₃) 21.2 (p-CH ₃)
b	CH ₃	140.1	132.5	128.6	138.2	211.0	38.0	7.7	31.2 (o-CH ₃) 24.4 (o-CH ₃) 34.4 (p-CH ₃) 24.0 (p-CH ₃)
c	CH(CH ₃) ₂	138.6	143.5	121.0	149.2	211.1	39.5	7.7	37.4 (o-C ₆ H ₅) 32.9 (o-CH ₃) 35.0 (p-C ₆ H ₅) 31.3 (p-CH ₃)
d	C(CH ₃) ₃	137.1	144.9	122.8	149.4	212.9	42.8	7.3	

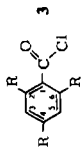
^{a)} In CDCl₃ mit TMS als internem Standard.Tab. 2. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Arylcarbonsäure-methylestern^{a)}

Nr.	Aryl	C-1	C-2, -6	C-3, -5	C-4	C=O	OCH ₃	Sonstige
2a	Phenyl	130.5	129.7	128.4	132.8	166.9	51.9	
b	o-Tolyl	129.9 130.8 (C-6)	140.4 (C-2) 130.8 (C-6)	131.9 (C-3) 127.5 (C-5)	131.9	167.7	51.4	21.7 (o-CH ₃)
c	p-Tolyl	127.9	129.7	129.2	143.4	166.8	51.6	21.4 (p-CH ₃)
d	Mesityl	131.3	135.3	128.4	139.2	170.4	51.3	19.8 (o-CH ₃), 21.1 (p-CH ₃)
e	2,4,6-Triisopropylphenyl	130.5	144.9	120.9	150.2	171.3	51.6	31.6 (o-CH), 24.0 (o-CH ₃) 34.4 (p-CH), 24.1 (p-CH ₃)
f	2,4,6-Tri-tert-butylphenyl	128.4	146.5	121.9	150.3	173.1	50.9	36.9 (o-C ₆ H ₅), 32.1 (o-CH ₃) 35.0 (p-C ₆ H ₅), 31.3 (o-CH ₃)

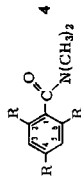
^{a)} s. Anm. ^{a)} in Tab. 1.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Benzoylchloriden ^{a)}

Nr.	R	C-1	C-2, -6	C-3, -5	C-4	C=O	Sonstige
3a	H	133.5	131.4	129.1	135.4	168.2	
b	CH ₃	136.5	133.0	128.7	140.6	170.4	19.2 (o-CH ₃) 21.1 (p-CH ₃)
c	CH(CH ₃) ₂	135.5	143.2	121.7	151.6	170.9	31.6 (o-CH), 23.9 (o-CH ₃) 34.6 (p-CH), 23.9 (p-CH ₃)
d	C(CH ₃) ₃	133.5	144.4	123.0	151.7	173.8	37.4 (o-C _q), 32.6 (o-CH ₃) 35.0 (p-C _q), 31.2 (p-CH ₃)

^{a)} s. Anm. ^{a)} in Tab. 1.Tab. 4. ^{13}C -NMR-Verschiebungen in *N,N*-Dimethylbenzamidien ^{a)}

Nr.	R	C-1	C-2, -6	C-3, -5	C-4	C=O	N-CH ₃	Sonstige
4a	H	136.6	127.1	128.3	129.5	171.1	39.0/35.2	
b	CH ₃	134.3	133.2	128.0	137.5	171.2	37.0/33.8	18.7 (o-CH ₃), 20.9 (p-CH ₃)
c	CH(CH ₃) ₂	132.4	144.1	120.9	149.2	171.3	38.3/33.9	31.1 (o-CH), 23.5/24.0 (o-CH ₃) 34.3, (p-CH), 25.0 (p-CH ₃)
d	C(CH ₃) ₃	130.1	145.6	122.8	149.5	173.5	39.6/34.2	37.6 (o-C _q), 32.4 (o-CH ₃) 34.8 (p-C _q), 31.3 (p-CH ₃)

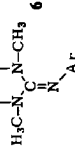
^{a)} s. Anm. ^{a)} in Tab. 1.

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von N'' -Aryl- N,N,N',N' -tetramethylguanidinen^{a)}

Nr.	Aryl	C-1	C-2,-6	C-3,-5	C-4	C=N	CH ₃	Sonstige
5a	Phenyl	152.0	121.5	128.4	119.6	159.0	39.4	
b	<i>p</i> -Tolyl	149.3	121.5	129.2	128.6	159.2	39.5	20.7 (<i>p</i> -CH ₃)
c	<i>o</i> -Tolyl	150.5	128.8 (C-2) 121.1 (C-6)	129.9 (C-3) 126.0 (C-5)	120.0	158.3	39.3	18.3 (<i>o</i> -CH ₃)
d	2,4-Dimethyl-phenyl	148.0	128.7 (C-2) 121.3 (C-6)	130.8 (C-3) 126.7 (C-5)	128.7	158.3	39.4	18.5 (<i>o</i> -CH ₃), 20.7 (<i>p</i> -CH ₃)
e	2,6-Dimethyl-phenyl	149.0	128.3	127.3	120.1	157.3	39.1	18.6 (<i>o</i> -CH ₃)
f	Mesityl	146.4	128.4	128.4	128.9	157.4	39.1	18.6 (<i>o</i> -CH ₃), 20.7 (<i>p</i> -CH ₃)
g	2,6-Diäthyl-phenyl	147.7	133.7	124.9	120.4	156.2	39.3	24.3 (CH ₂), 13.6 (CH ₃)
h	2,6-Diisopropylphenyl	146.1	138.3	122.5	120.5	155.1	39.5	27.9 (CH), 23.4 (CH ₃)
i	2,4,6-Triisopropylphenyl	144.1	137.9	120.5	140.8	155.2	39.8	28.5 (<i>o</i> -CH), 23.9 (<i>o</i> -CH ₃) 34.4 (<i>p</i> -CH), 24.8 (<i>p</i> -CH ₃)

^{a)} s. Anm. ^{a)} in Tab. 1.Tab. 6. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von 2-Arylimino-1,3-dimethylimidazolidinen^{a)}

Nr.	Aryl	C-1	C-2	C-3	C-4	C=N	N-CH ₃	N-CH ₂
6a	Phenyl	150.8	122.3	128.2	119.6	154.8	35.0	48.4
b	<i>o</i> -Tolyl	147.5	128.9	127.1	120.2	152.6	34.1	48.5
c	2,4-Dimethyl-phenyl	144.9	128.7	127.9	128.7	152.5	34.1	48.4
d	2,6-Diäthyl-phenyl	146.5	134.5	125.0	120.8	151.2	34.1	48.4
e	2,4,6-Triisopropylphenyl	142.6	138.6	120.0	140.9	150.6	34.4	48.5

^{a)} s. Anm. ^{a)} in Tab. 1.

Zuordnung der Aromatenkohlenstoffe

Die Zuordnung der Aromatenkohlenstoff-Signale kann häufig nicht allein aus der chemischen Verschiebung und dem off-resonance-Spektrum eindeutig getroffen werden. In diesen Fällen wurden zusätzlich die gekoppelten Spektren nach dem zeitsparenden „gated decoupling“-Verfahren⁷⁾ aufgenommen. Roberts und Mitarb.⁸⁾ konnten zeigen, daß in Aromaten die C-H-Kopplung über zwei Bindungen $^2J_{CH} = 0-1$ Hz beträgt, während über drei Bindungen $^3J_{CH} = 7$ bis 8 Hz gemessen werden. Für das Aufspaltungsmuster ist daher (neben der großen $^1J_{CH}$ -Kopplung) die Anzahl der drei Bindungen entfernten Wasserstoffe wichtig⁹⁾.

Die Unterscheidung der Ringkohlenstoffe C-2/C-6 von C-3/C-5 in Benzoesäure-methylester folgt unmittelbar aus dem gekoppelten Spektrum (Abb. 7).

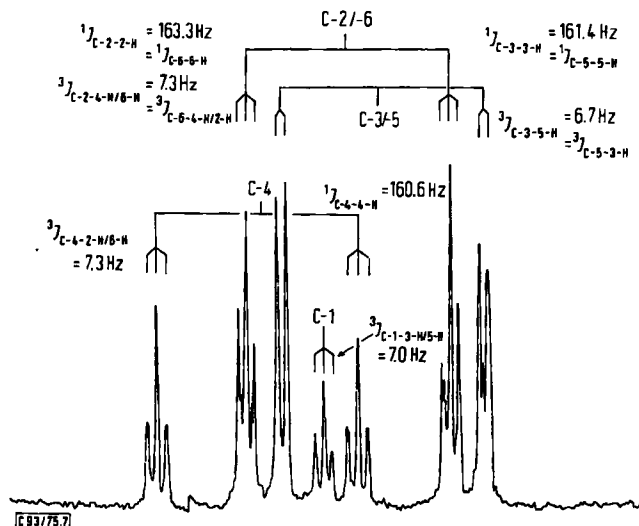


Abb. 7. Aromatischer Teil des gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums von Benzoesäure-methylester (2a)

C-2 (bzw. C-6) gibt mit 4-H und 6-H (bzw. 2-H) eine Triplettaufspaltung, während C-3 (bzw. C-5) durch 5-H (bzw. 3-H) nur in Dubletts aufgespalten wird. Entsprechend zeigen C-1 und C-4 ein Triplettmuster. Nach diesem Verfahren lassen sich auch die C-1-Kohlenstoffe in den Guanidinen (5) und 2-Iminoimidazolidinen (6) eindeutig von den Iminokohlenstoffen unterscheiden.

Ringstromeffekt im ^{13}C -NMR-Spektrum

Neuere Untersuchungen von Boekelheide¹⁰⁾ zeigen, daß in Sonderfällen auch im ^{13}C -NMR-Spektrum Ringstromeffekte beobachtet werden können. Diese haben jedoch bei weitem nicht die analytische Bedeutung wie im ^1H -NMR-Spektrum. Dies geht schon allein aus der Tatsache hervor, daß in ^{13}C -NMR-Spektren keine eindeutigen ASIS-Effekte beobachtet werden. Es stellt sich daher die Frage, ob die relativ große Aufspaltung (5.4 ppm) der Dimethylaminogruppen im

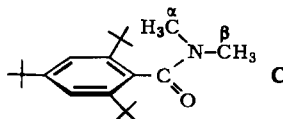
⁷⁾ R. Freeman und H. D. W. Hill, J. Magn. Resonance 5, 278 (1971); O. A. Gansow und W. Schittenhelm, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4294 (1971).

⁸⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2967 (1967).

⁹⁾ H. Günther, H. Schmieckler und G. Jikeli, J. Magn. Resonance 11, 344 (1973).

¹⁰⁾ R. Du Vernet und V. Boekelheide, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 71, 2961 (1974).

2,4,6-Tri-*tert*-butyl-*N,N*-dimethylbenzamid (**4d**) ebenfalls auf den Ringstromeffekt zurückzuführen ist, denn aus sterischen Gründen muß eine Methylgruppe über der aromatischen Ringebene liegen (C).



Staab und Mitarb.¹¹⁾ ordnen daher das Hochfeldsignal im Protonenspektrum der α -Methylgruppe zu. Ob nun das Protonenhochfeldsignal dem ^{13}C -Hochfeldsignal der α -Methylgruppe entspricht, läßt sich durch stufenweise aufgenommene „single frequency off resonance“-Spektren entscheiden¹²⁾ (s. Abb. 8). Nähert man sich von der Hochfeldseite den Larmorfrequenzen der Methylprotonen, so muß im ^{13}C -Spektrum derjenige Methylkohlenstoff zuerst ein Singulett ($^{\text{CH}}J_{\text{red}} = 0$) ergeben, der dem Hochfeldprotonensignal im Protonenspektrum entspricht. Dies trifft allerdings für das Tieffeldsignal im ^{13}C -Spektrum zu. Das kann nur bedeuten, daß entweder der Ringstromeffekt sehr klein ist und durch den sterischen Effekt der *tert*-Butylgruppen überkompensiert wird oder daß sich der Ringstromeffekt „through space“ nicht auf die ^{13}C -Kerne auswirkt.

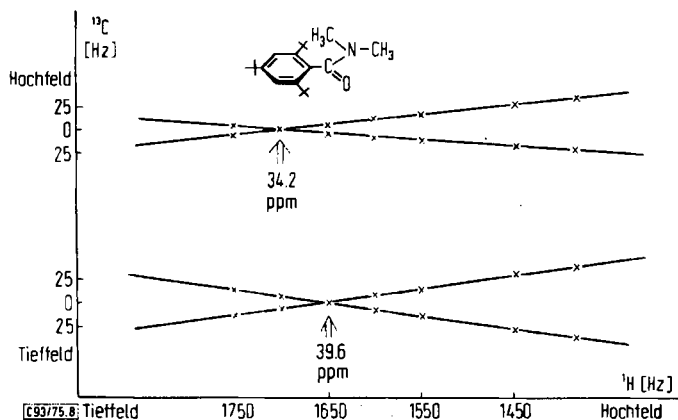


Abb. 8. Abhängigkeit der reduzierten ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten vom Frequenzoffset $\omega - \omega_2$ für die Protonenfrequenzen der Dimethylaminogruppen in 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-*N,N*-dimethylbenzamid (**4d**)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt der Autor für ein Habilitationsstipendium.

Experimenteller Teil

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-HX 90/4-15"-Gerät nach der Puls-Fourier-Transform-Technik aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden in CDCl_3 -Lösungen, bezogen auf TMS als internen Standard, bestimmt und haben einen Meßfehler von ± 0.13 ppm. Die gekoppelten Spektren wurden nach dem „gated decoupling“-Verfahren⁷⁾ erhalten.

Die Propiophenone (**1a** und **b**) sind kommerziell erhältlich, **1c** wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. D. Rosenthal, Frankfurt/M., zur Verfügung gestellt.

¹¹⁾ H. A. Staab und D. Lauer, Chem. Ber. **101**, 864 (1968).

¹²⁾ B. Birdsall, N. J. M. Birdsall und J. Feeney, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 316.

2,4,6-Tri-*tert*-butylpropiophenon (**1d**): Zu einer Lösung von 0.03 mol 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylchlorid in 20 ml absol. Äther tropft man bei Raumtemp. 0.03 mol einer titrierten äther. Äthylmagnesiumbromidlösung und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Man versetzt mit 10 ml eisgekühlter verd. Salzsäure, trennt die Ätherphase ab und extrahiert nochmals mit Äther. Nach Abziehen des Äthers wird das feste Rohprodukt aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 109°C, Ausb. 95%.

C₂₁H₃₄O (302.5) Ber. C 83.38 H 11.33 Gef. C 83.11 H 11.52

Die Ester (**2a–f**) erhält man in der üblichen Weise aus den entsprechenden Carbonsäuren¹³⁾ mit Diazomethan, die Säurechloride (**3a–d**) mit Thionylchlorid und daraus die Säureamide (**4a–d**) mit Dimethylamin. Die Synthese der Guanidine¹⁴⁾ (**5a–i**) und 2-(Arylimino)imidazolidine¹⁵⁾ (**6a–e**) wurde bereits beschrieben.

¹³⁾ E. E. Betts und L. R. C. Barclay, Can. J. Chem. **33**, 1768 (1955).

¹⁴⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron **26**, 1805 (1970).

¹⁵⁾ D. Leibfritz, Dissertation, Univ. Tübingen 1970.