

Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Mesitylgruppe als NMR-Sonde zum Nachweis von Ringstromanisotropieeffekten, I

Protonenresonanzspektren von monosubstituierten Mesitylenderivaten

Günter Häfelinger*, Fritz Hack¹⁾ und Gerlinde Westermayer

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 4. Juli 1975

Die Aufspaltungen zwischen *o,o'*- und *p*-Methylgruppensignalen der ¹H-NMR-Spektren bei 60 MHz liegen bei 40 monosubstituierten Mesitylenderivaten mit Substituenten ohne Ringstromanisotropieeffekt (CDCl₃ und CCl₄) zwischen +0.17 und –0.42 ppm und sind somit eindeutig durch eine Lücke von den positiven Aufspaltungen (> 0.30 ppm) getrennt, die bei mesitylsubstituierten Aromatenringsystemen beobachtet wurden¹⁰⁾. Mit zunehmender positiver Ladung des Substituenten oder zunehmender effektiver Substituentengröße tritt eine Verschiebung der Signalaufspaltung der Mesitylmethylgruppen nach größeren negativen Werten auf. Die Aufspaltung ist innerhalb ± 0.02 ppm konzentrationsunabhängig, zeigt aber eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. In CDCl₃ sind alle Werte um durchschnittlich –0.02 ppm gegenüber den entsprechenden Aufspaltungen in CCl₄ verschoben.

Application of the Mesityl Group as an N. M. R. Probe for the Determination of Anisotropy Effects due to Ring Currents, I

Proton N. M. R. Spectra of Monosubstituted Derivatives of Mesitylene

The splittings between ¹H n. m. r. signals of the *o,o'*- and *p*-methyl groups for 40 monosubstitution products of mesitylene, bearing groups which show no anisotropy effect due to ring currents (in CDCl₃ and CCl₄) fall in the range between +0.17 and –0.42 ppm and are therefore separated by a gap from the positive splitting (> 0.30 ppm) reported for aromatic ringsystems carrying a mesityl group as a substituent¹⁰⁾. With increasing positive charge on the substituent as well as with increasing effective size of the substituent the splitting of the methyl group signals is shifted to larger negative values. The splitting is independent of the concentration within the limits of ± 0.02 ppm but shows significant solvent dependence. In CDCl₃ all values are shifted on the average by –0.02 ppm with respect to the corresponding splitting observed in CCl₄.

Die Protonen-NMR-Spektren einiger monosubstituierter Mesitylenderivate (Mes–X) sind bereits mehrfach untersucht worden^{2–9)}. Während in jenen Arbeiten das Hauptan-

¹⁾ Teil der Dissertation, Univ. Tübingen 1974.

²⁾ T. Schaefer, W. F. Reynolds und T. Yonemoto, Can. J. Chem. 41, 2696 (1963).

³⁾ L. Yamaguchi, Mol. Phys. 6, 105 (1963).

⁴⁾ E. Bullock, Can. J. Chem. 41, 711 (1963).

⁵⁾ P. Diehl und G. Svegliado, Helv. Chim. Acta 46, 461 (1963).

⁶⁾ V. M. S. Gil und W. A. Gibbons, Mol. Phys. 8, 199 (1964).

⁷⁾ W. A. Gibbons und V. M. S. Gil, Mol. Phys. 9, 167 (1965).

⁸⁾ K. Bowden, J. G. Irving und M. J. Price, Can. J. Chem. 46, 3903 (1968).

⁹⁾ Y. Nomura und Y. Takeuchi, Org. Magn. Reson. 1, 213 (1969).

liegen die Deutung der beobachteten Lage der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Mesitylrestes unter dem Einfluß des jeweiligen Substituenten X zur Ermittlung von Substituenteneffekten war, soll hier untersucht werden, in welchem Bereich die Aufspaltung zwischen den o,o' - und p -Methylgruppensignalen bei solchen Mesitylenderivaten liegt, die Substituenten ohne Ringstromanisotropieeffekt tragen. In der nächsten Mitteilung wird versucht, die Größe der beobachteten Aufspaltung in Abhängigkeit von der Art des Substituenten und dessen spezifischen Substituenteneffekt zu deuten.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von mesitylsubstituierten Aromatenringsystemen  bei 40°C

Verbindung	Lösungs- mittel	$-\delta_{o,o'-\text{CH}_3}$ [ppm]	$-\delta_{p-\text{CH}_3}$ [ppm]	$-\delta_{\text{m-H}}$ [ppm]	$\Delta\delta(o,o' - p-\text{CH}_3)$ [ppm]	Lit.
Phenyl- mesitylen	CDCl_3	1.86	2.16	—	0.30	10)
	CDCl_3	2.00	2.31	6.93	0.31	
	CCl_4	1.96	2.28	6.83	0.32	
Bimesityl	CDCl_3	1.88	2.33	—	0.45	10)
	CDCl_3	1.88	2.34	6.95	0.46	
	CCl_4	1.80	2.25	6.70	0.45	
9-Mesityl- anthracen	CDCl_3	1.68	2.46	—	0.78	10)

Wie die in Tab. 1 zusammengestellten Werte von mesitylsubstituierten Aromatenringsystemen zeigen, tritt bei diesen Verbindungen eine große positive Aufspaltung zwischen den o,o' - und p -Methylgruppensignalen des Mesitylsubstituenten auf, die größer als 0.30 ppm ist. Dieser Effekt wurde von Musso^{10, 11)} beobachtet und folgendermaßen gedeutet: Da der Mesitylsubstituent aus sterischen Gründen gegenüber dem Aromatenringsystem stark verdrillt ist, tauchen die o,o' -Methylgruppen in den Bereich der Hochfeldverschiebung des Anisotropiekegels, der im konjugiert ungesättigten Aromatenringssystem als Folge eines in diesem induzierten diamagnetischen Ringstromes hervorgerufen wird¹²⁻¹⁴⁾, während die weit entfernte p -Methylgruppe von diesem Ringstrom weitgehend unbeeinflusst bleibt und ihr Protonenresonanzsignal daher als inneres Referenzsignal dienen kann. Die von Musso¹⁰⁾ vorgeschlagene Anwendung dieser Aufspaltung der Mesitylmethylgruppensignale als Nachweis und eventuell als Maß für einen Ringstromanisotropieeffekt ist aber nur möglich, wenn der Bereich der Aufspaltung eindeutig ist und eine große positive Aufspaltung nicht auch durch andere Substituenten (z. B. ohne Ringstromeffekt) am Mesitylring hervorgerufen werden kann. Daher wurden in dieser Arbeit 40 verschiedene monosubstituierte Mesitylenderivate, soweit es ihre Löslichkeit erlaubt, in CDCl_3 und in CCl_4 untersucht, deren $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen in Tab. 2 zusammen mit Literatur-Vergleichswerten angegeben sind.

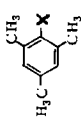
¹⁰⁾ M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. **81**, 150 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 147 (1969).

¹¹⁾ B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. **83**, 239 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 225 (1971).

¹²⁾ J. S. Waugh und R. W. Fessenden, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 846 (1957); **80**, 6697 (1958).

¹³⁾ C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).

¹⁴⁾ C. W. Haigh und R. B. Mallion, Org. Magn. Reson. **4**, 203 (1972).

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale (60 MHz) monosubstituierter Mesitylenderivate  mit Substituenten ohne Ringstromanisotropieeffekt
 (bei 40 °C, TMS als innerer Standard, Signallagen in der negativen δ-Skala in ppm-Einheiten)

Nr.	Substituent X	Lösungs- mittel	-δ _{o,o'} -CH ₃ [ppm]	-δ _p -CH ₃ [ppm]	-δ _{m,H} [ppm]	Δδ(o,o' - p-CH ₃) [ppm]	-δ _{andere Protonen} [ppm]	Lit.
1	N(NO)OH	CDCl ₃	2,18	2,33	6,97	0,15		
		CCl ₄	2,18	2,34	6,92	0,16		
2	OCOCH ₃	CD ₃ OD	2,13	2,27	6,87	0,14		
		CDCl ₃	2,12	2,26	6,87	0,14	2,30 } COCH ₃	
		CCl ₄	2,06	2,23	6,77	0,17	2,20 }	
		CDCl ₃	2,15	2,29	6,82	0,14		
3	N(NO) ⁹ NH ₂ ⁹	CD ₃ OD	2,16	2,25	6,80	0,09		
		D ₂ O	2,14	2,29	7,00	0,15		
		CDCl ₃	2,18	2,30	6,91	0,12	9,72 CHO	15)
4	COCHO	CDCl ₃	2,14	2,29	6,82	0,15		
		CCl ₄	2,06	2,18	-	0,12		
5	COC(CH ₃) ₃	CDCl ₃	2,17	2,25	6,80	0,08	1,17 (t) } CH ₃	
		CCl ₄	2,11	2,22	6,72	0,11	1,13 (t) }	
6	COC ₂ H ₅	CDCl ₃	2,07	2,19	6,68	0,12	2,67 (q) } CH ₂	
		CCl ₄	2,03	2,13	6,67	0,10	2,56 (q) }	16)
7	NH ₂	CDCl ₃	2,00	2,12	6,56	0,12	3,12 } NH ₂	
		CCl ₄	1,97	2,05	6,56	0,08		
		CCl ₄	2,04	2,12	6,58	0,08		7)
		Hexan	2,02	2,18	6,62	0,16		9)
		Cyclohexan	2,00	2,12	6,62	0,12		17)
		Benzol	1,92	2,20	6,72	0,28		17)
		CD ₃ OD	2,12	2,21	6,78	0,09	4,67 COCH ₃	
		CDCl ₃	2,17	2,22	6,80	0,05	2,40 } COCH ₃	
		CCl ₄	2,12	2,19	6,70	0,07	2,28 }	16)
		CCl ₄	2,13	2,21	6,70	0,08		
8	NHCOCH ₃	CDCl ₃	2,17	2,22	6,82	0,06		
		CCl ₄	2,11	2,19	6,64	0,08		
9	COCH ₃	CDCl ₃	2,12	2,23	6,82	0,06		
		CCl ₄	2,11	2,19	6,64	0,08		
10	COCD ₃	CDCl ₃	2,17	2,23	6,82	0,06		
		CCl ₄	2,11	2,19	6,64	0,08		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Substituent X	Lösungs- mittel	$-\delta_{o,o'-CH_3}$ [ppm]	$-\delta_{p-CH_3}$ [ppm]	$-\delta_{m-H}$ [ppm]	$\Delta\delta(o,o' - p-CH_3)$ [ppm]	$-\delta_{\text{andere Protonen}}$ [ppm]	Lit.
11	NO ₂	CDCl ₃	2.21	2.25	6.87	0.04		
		CCl ₄	2.22	2.28	6.89	0.06		9)
		CCl ₄	2.22	2.28	6.84	0.06		4)
		CCl ₄	2.29	2.35	6.91	0.06		3)
		CCl ₄	2.23	2.28	—	0.05		7)
		CCl ₄	2.21	2.34	6.85	0.13		5)
		Hexan	2.19	2.25	6.81	0.06		17)
12	OH	Cyclohexan	2.17	2.22	6.81	0.06		17)
		Benzol	2.00	1.87	6.36	-0.13		17)
		CDCl ₃	2.13	2.17	6.71	0.04	4.57} OH	
		CCl ₄	2.10	2.15	6.65	0.05	4.51} OH	
		CCl ₄	2.05	2.07	6.58	0.02	—	7)
		CCl ₄	2.12	2.15	6.62	0.03	—	9)
		Hexan	2.10	2.15	6.65	0.05	—	5)
13	C(CH ₃)=CH ₂	Cyclohexan	2.10	2.14	6.62	0.04		17)
		Benzol	2.00	2.14	6.65	0.14		17)
		CDCl ₃	2.21	2.24	6.77	0.03	1.91 (m) } CH ₃ 4.71 (m); 5.20 (m) } CH ₂	
		CCl ₄	2.16	2.20	6.65	0.04	1.90 (m) } CH ₃ 4.67 (m); 5.17 (m) }	
		CDCl ₃	2.28	2.28	6.88	0.00	5.07 5.36 5.40 5.38 } CH=CH ₂	
		CCl ₄	2.23	2.23	6.75	0.00	5.10 5.38 5.42 5.62 } CH=CH ₂	
		CCl ₄	2.28	2.28	6.88	0.00	5.00 5.31 5.33 5.53 } CH=CH ₂	
14	CH=CH ₂	CCl ₄	2.23	2.23	6.75	0.00	5.04 5.33 5.42 5.57 }	
		CDCl ₃	2.20	2.20	6.62	0.00		9)
		CCl ₄	2.19	2.19	6.63	0.00		18)
		CCl ₄	2.19	2.19	6.64	0.00		4)
		CCl ₄	2.19	2.19	6.67	0.00		3)
		CCl ₄	2.27	2.27	6.71	0.00		5)
		Hexan	2.19	2.19	6.67	0.00		
15	H	CDCl ₃	2.20	2.20	6.62	0.00		
		CCl ₄	2.19	2.19	6.63	0.00		
		CCl ₄	2.19	2.19	6.64	0.00		
		CCl ₄	2.19	2.19	6.67	0.00		
		CCl ₄	2.27	2.27	6.71	0.00		
		Hexan	2.19	2.19	6.67	0.00		
		CDCl ₃	2.19	2.19	6.64	0.00		
16	OCH ₃	CCl ₄	2.15	2.15	6.63	0.00	3.58 } OCH ₃	9)
		CCl ₄	2.17	2.18	6.66	0.01	3.36 } OCH ₃	7)
		CCl ₄	2.11	2.09	6.63	-0.02	—	17)
		CCl ₄	2.19	2.19	6.65	0.00	—	17)
		Cyclohexan	2.19	2.19	6.65	0.00	—	17)
		Benzol	2.21	2.21	6.73	0.00	—	17)
		CCl ₄	2.21	2.21	6.73	0.00	—	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Substituent X	Lösungs- mittel	$-\delta_{\text{O},\text{O}'}-\text{CH}_3$ [ppm]	$-\delta_{\text{P-CH}_3}$ [ppm]	$-\delta_{\text{m-H}}$ [ppm]	$\Delta\delta(\text{o},\text{o}'-\text{p}-\text{CH}_3)$ [ppm]	$-\delta_{\text{andere Protonen}}$ [ppm]	Lit.
17	CO ₂ CH ₃	CDCl ₃	2.23	2.20	6.67	-0.03	3.77	9) 19) 17) 17) 19)
		CCl ₄	2.20	2.20	6.68	0.00	3.74	
		CCl ₄	2.22	2.22	6.71	0.00	—	
		CCl ₄	2.25	2.25	—	0.00	—	
		Cyclohexan	2.21	2.21	6.72	0.00	—	
18	CONHOH	Benzol	2.26	2.04	6.63	-0.22	—	3.83 OH; 4.88 NH
		Benzol	2.27	2.05	—	-0.22	—	
		CD ₃ OD	2.26	2.23	6.84	-0.03	—	
		CDCl ₃	2.19	2.16	6.75	-0.04	—	
		CCl ₄	2.18	2.14	6.63	—	—	
19	F	CCl ₄	2.18	2.14	6.69	-0.03	—	—
		Hexan	2.15	2.15	6.57	—	—	
		Hexan	2.15	2.17	6.70	0.02	—	
		CDCl ₃	2.22	2.18	6.72	-0.04	—	
		CCl ₄	2.18	2.14	6.58	-0.04	2.74	
20	N(CH ₃) ₂	CCl ₄	2.18	2.15	6.62	-0.03	2.72	9) 4) 17) 17)
		CCl ₄	2.18	2.19	6.69	-0.04	—	
		CCl ₄	2.23	2.19	6.62	-0.04	—	
		Cyclohexan	2.18	2.15	6.62	-0.03	—	
		Benzol	2.25	2.15	6.76	-0.10	—	
21	CONH ₂	CDCl ₃	2.33	2.27	6.85	-0.06	—	7) 20)
		CD ₃ OD	2.27	2.23	6.79	-0.04	—	
		CDCl ₃	2.19	2.13	6.75	-0.06	2.06	
22	CH ₃	CDCl ₃	2.20	2.14	6.70	-0.06	2.08	—
		CCl ₄	2.17	2.17	6.65	0.00	—	
		CCl ₄	2.22	2.16	6.70	-0.06	—	
23	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CS ₂	2.22	2.16	6.70	-0.06	—	—
		CDCl ₃	2.37	2.28	6.85	-0.08	—	
24	COCl	CCl ₄	2.32	2.25	6.80	-0.07	—	5.15 } 5.08 } 5.28 } 5.57 } cis-H
		CDCl ₃	2.30	2.22	6.79	-0.08	—	
25	C(Cl)=CH ₂	CCl ₄	2.27	2.19	6.71	-0.08	—	—
		CDCl ₃	2.26	2.18	6.75	-0.08	—	
26	SH	CDCl ₃	2.26	2.18	6.75	-0.08	—	2.99 } 2.85 } SH
		CCl ₄	2.27	2.18	6.75	-0.09	—	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Substituent X	Lösungs- mittel	$-\delta_{o,o'-CH_3}$ [ppm]	$-\delta_{p-CH_3}$ [ppm]	$-\delta_{m-H}$ [ppm]	$\Delta\delta(o,o' - p-CH_3)$ [ppm]	$-\delta_{\text{andere Protonen}}$ [ppm]	Lit.
27	NHOH	CDCl ₃	2.37	2.26	6.12	-0.11	2.16 OH; 5.75 NH	
28	Cl	CDCl ₃	2.28	2.17	6.79	-0.11		9)
		CCl ₄	2.27	2.17	6.73	-0.10		5)
		CCl ₄	2.29	2.20	6.87	-0.09		17)
		CCl ₄	2.26	2.14	6.77	-0.12		17)
29	CH ₂ Cl	Cyclohexan	2.29	2.20	6.70	-0.09		
		Benzol	2.23	2.02	6.62	-0.21		
		CDCl ₃	2.36	2.23	6.82	-0.13	4.60 } CH ₂	
30	CH(CH ₃) ₂	CCl ₄	2.32	2.20	6.72	-0.12	4.50 }	
		CS ₂	2.25	2.13	6.58	-0.12	2.29 (sept) CH; 1.25 (d) (CH ₃) ₂	21)
31	CHOH-CH ₃	CDCl ₃	2.35	2.20	6.75	-0.15	1.45 (d) } CH ₃ 2.08 } OH 5.24 } CH	
		CCl ₄	2.25	2.14	6.58	-0.11	1.27 (d) }	
32	CO ₂ H	CDCl ₃	2.43	2.28	6.87	-0.15	11.3 CO ₂ H	22)
		CDCl ₃	2.38	2.25	6.83	-0.13	-	
		CCl ₄	2.43	2.29	6.84	-0.14	-	
		CCl ₄	2.43	2.29	6.83	-0.14	-	23)
		CD ₃ OD	2.30	2.27	6.90	-0.03	-	
		CDCl ₃	2.28	2.13	6.67	-0.15	-	
33	Br	CCl ₄	2.28	2.13	6.71	-0.15	-	7)
		CCl ₄	2.25	2.12	6.76	-0.13	-	9)
		CCl ₄	2.32	2.20	6.79	-0.12	-	5)
		Hexan	2.32	2.17	6.77	-0.15	-	17)
		Cyclohexan	2.30	2.16	6.74	-0.14	-	17)
		Benzol	2.27	1.99	6.61	-0.28	-	17)
34	CN	CDCl ₃	2.43	2.27	6.78	-0.16	-	
		CCl ₄	2.43	2.28	6.83	-0.15	-	9)
		CCl ₄	2.43	2.28	6.85	-0.15	-	17)
		CCl ₄	2.39	2.24	6.79	-0.15	-	17)
35	C≡CH	Benzol	3.19	2.89	6.40	-0.30	-	
		CDCl ₃	2.36	2.18	6.73	-0.18	3.33 } CH	
		CCl ₄	2.35	2.17	6.68	-0.18	3.27 }	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Substituent X	Lösungs- mittel	$-\delta_{o,o'-CH_3}$ [ppm]	$-\delta_{p-CH_3}$ [ppm]	$-\delta_{m-H}$ [ppm]	$\Delta\delta(o,o' - p-CH_3)$ [ppm]	$-\delta_{andere\ Protonen}$ [ppm]	Lit.
36	J	CDCl ₃	2.34	2.14	6.67	-0.20		9) 5) 17) 17)
		CCl ₄	2.38	2.18	6.75	-0.20		
		CCl ₄	2.40	2.20	6.77	-0.20		
		Hexan	2.38	2.17	6.76	-0.21		
		Cyclohexan	2.36	2.16	6.75	-0.20		
37	CHO	Benzol	2.33	1.98	6.61	-0.35		10,6) } CHO 10,3) } —
		CDCl ₃	2.54	2.28	6.86	-0.26		
		CCl ₄	2.47	2.23	6.70	-0.24		
		CCl ₄	2.49	2.24	6.74	-0.25		
38	C(OH)(CH ₃) ₂	CDCl ₃	2.47	2.20	6.77	-0.27	1.67 (CH ₃) ₂ ; 1.75 OH	7)
		CDCl ₃	2.52	2.25	6.99	-0.27	2.18 } SCH ₃	
39	SCH ₃	CCl ₄	2.45	2.20	6.78	-0.25	2.12 }	
		CDCl ₃	2.66	2.31	7.00	-0.35	4.9 } NH ₂	
40	SO ₂ NH ₂	CD ₃ OD	2.62	2.27	6.97	-0.35	4.68 }	
		CDCl ₃	2.70	2.34	7.04	-0.36		
41	SO ₂ Cl	CDCl ₃	2.66	2.33	6.98	-0.33		
		CCl ₄	2.66	2.33	6.98	-0.33		
42	SO ₃ H	D ₂ O	2.58	2.17	6.83	-0.42		

d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, sept = Septett.

15) K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2772 (1969).

16) P. H. Gore und J. A. Hoskins, J. Chem. Soc. C **1970**, 517.

17) Y. Nomura und Y. Takeuchi, Tetrahedron **25**, 3825 (1969).

18) G. S. Reddy, Z. Naturforsch., Teil A **21**, 609 (1966).

19) A. E. Alexandrou, P. M. Hadjiniakakis und E. G. Paridou, Org. Magn. Reson. **3**, 299 (1971).

20) A. J. M. Reuvers, A. Sinnema, T. J. Nieuwstad, F. van Rantwijk und H. van Bekkum, Tetrahedron **27**, 3713 (1971).

21) A. Mannschreck und L. Ernst, Chem. Ber. **104**, 228 (1971).

22) D. W. Beistel und E. R. Atkinson Jr., J. Mol. Spectrosc. **29**, 244 (1969).

23) H. Kwart und S. Alekman, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4482 (1968).

Phänomenologische Diskussion der Meßergebnisse

1. Meßgenauigkeit, Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeit

Die Angabe der Protonen-NMR-Signale in Tab. 2 erfolgt der ursprünglichen Definition entsprechend²⁴⁾ in der negativen δ -Skala in ppm-Einheiten, d. h. relative Hochfeldverschiebungen werden durch positive Differenzen und Niederfeldverschiebungen durch negative Werte ausgedrückt. Die eigenen Messungen wurden in etwa 0.5 bis 1 M Lösungen bei ca. 40°C mit einer Ablesegenauigkeit von ± 0.01 und einem Absolutfehler von ± 0.02 ppm durchgeführt.

Während die Signallagen innerhalb der 2proz. Meßgenauigkeitsgrenze schwanken und keine regelmäßigen Konzentrationsabhängigkeit erkennen lassen, sind die beobachteten Aufspaltungen zwischen *o,o'*- und *p*-Methylgruppensignalen eindeutig konzentrationsunabhängig (Tab. 3), d. h. die Konzentrationsabhängigkeit der Aufspaltungen ist sicher kleiner als 0.02 ppm.

Die Aufspaltungen der Mesitylmethylgruppensignale der Verbindungen der Tab. 2 zeigen eine gute Übereinstimmung in den magnetisch isotropen Lösungsmitteln Kohlenstofftetrachlorid, Hexan und Cyclohexan, während sie in Deuteriochloroform jeweils um durchschnittlich -0.02 ppm bei niedrigerem Feld liegen (Wertebereich zwischen -0.03 und 0.00 ppm). Die Aufspaltungen im magnetisch anisotropen Benzol liegen uneinheitlich sowohl bei großen positiven (z. B. Mesidin (7) $+0.28$ ppm) als auch bei großen negativen Werten (z. B. Mesitoessäure-methylester (17) -0.22 ppm), so daß magnetisch anisotrope Lösungsmittel für die geplanten Untersuchungen ungeeignet sind.

In Tab. 4 sind die NMR-Signale von vier Verbindungen mit aciden Substituenten in D₂O mit unterschiedlicher NaOD-Konzentration angegeben. Die absoluten Signallagen sind sehr ungenau, da bei der Messung der Konzentrationsreihe TMS als externer Standard verwendet wurde. Die von der Lage des Referenzsignals unabhängige Mesitylmethylgruppenaufspaltung zeigt aber eine überraschend starke Abhängigkeit von der Basenkonzentration. Dies könnte im Fall des Mesitols, aber nicht bei den drei acideren Verbindungen, mit einer unvollständigen Ionisation erklärt werden und scheint eine Funktion der Ionenstärke oder ein ionischer Solvatationseffekt zu sein.

Die protonisierten Amine 7 und 20 zeigen in Trifluoressigsäure eine negative Verschiebung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung. Die Werte der Tab. 4 können aber ohne weitere Untersuchungen nur phänomenologisch betrachtet werden und nicht zu quantitativen Auswertungen herangezogen werden.

2. Substituentenbeeinflussung der Signallagen

Der Einfluß des Substituenten X auf die Lage aller ¹H-NMR-Signale des Mesitylrestes relativ zum unsubstituierten Mesitylen (englisch als „substituent chemical shift“ (SCS) bezeichnet²⁵⁾ ist aus Tab. 5 ersichtlich. Wie zu erwarten variiert die Verschiebung der *p*-Methylgruppensignale mit maximal 0.21 ppm zwischen 0.07 und -0.14 ppm in einem wesentlich engerem Bereich als die der *o,o'*-Methylgruppensignale, die um einen Bereich von 0.67 ppm zwischen 0.17 und -0.50 ppm schwanken.

²⁴⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford 1965.

²⁵⁾ M. J. S. Dewar und A. P. Marchand, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3318 (1966).

Tab. 3. Konzentrationsabhängigkeit und Reproduzierbarkeit der ¹H-NMR-Spektren einiger Mesitylenderivate Mes-X

Nr.	X	Konz. [mol/Liter]	Lösungs- mittel	- $\delta_{\text{m-H}}$ [ppm]	- $\delta_{\text{p-CH}_3}$ [ppm]	- $\delta_{\text{m-H}}$ [ppm]	$\Delta\delta(\sigma, \sigma' - \text{p-CH}_3)$ [ppm]	- $\delta_{\text{andere Protonen}}$ [ppm]
4	COCHO	0.72	CDCl ₃	2.11	2.24	6.87	0.125	-
		0.36	CDCl ₃	2.14	2.26	6.91	0.125	-
		0.24	CDCl ₃	2.13	2.25	6.90	0.125	-
		0.18	CDCl ₃	2.11	2.24	6.91	0.125	-
		Mittel: qual.	CDCl ₃	2.12	2.25	6.89	0.125	-
9	COCH ₃	0.16	CDCl ₃	2.16	2.27	6.85	0.11	-
		0.18	CDCl ₃	2.18	2.30	6.91	0.12	-
		0.82	CDCl ₃	2.14	2.20	6.79	0.06	2.36
		0.41	CDCl ₃	2.16	2.22	6.81	0.055	2.39
		0.27	CDCl ₃	2.17	2.22	6.82	0.05	2.39
11	NO ₂	0.21	CDCl ₃	2.17	2.22	6.83	0.05	2.39
		Mittel: qual.	CDCl ₃	2.16	2.22	6.81	0.05	2.39
		0.88	CDCl ₃	2.17	2.22	6.80	0.05	2.40
		0.44	CDCl ₃	2.21	2.24	6.89	0.03	-
		0.30	CDCl ₃	2.22	2.25	6.90	0.03	-
11	NO ₂	0.22	CDCl ₃	2.23	2.25	6.91	0.02	-
		Mittel: qual.	CDCl ₃	2.22	2.25	6.91	0.03	-
		0.34	CCl ₄	2.20	2.25	6.87	0.04	-
		0.23	CCl ₄	2.22	2.25	6.87	0.05	-
		0.17	CCl ₄	2.22	2.25	6.89	0.05	-
36	J	Mittel: qual.	CCl ₄	2.22	2.28	6.88	0.05	-
		0.45	CCl ₄	2.28	2.28	6.89	0.05	-
		0.22	CCl ₄	2.22	2.28	6.88	0.05	-
		0.15	CDCl ₃	2.37	2.17	6.85	-0.20	-
		0.11	CDCl ₃	2.37	2.17	6.86	-0.20	-
41	SO ₂ Cl	Mittel: qual.	CDCl ₃	2.38	2.18	6.87	-0.20	-
		0.49	CDCl ₃	2.34	2.14	6.87	-0.20	-
		0.25	CDCl ₃	2.31	2.29	7.03	-0.38	-
		0.17	CDCl ₃	2.69	2.31	7.05	-0.38	-
		0.12	CDCl ₃	2.69	2.31	7.05	-0.38	-
	Mittel: qual.	CDCl ₃	2.69	2.31	7.05	-0.38	-	
	qual.	CDCl ₃	2.70	2.34	7.04	-0.36	-	

Tab. 4. ¹H-NMR-Signale von Mesitylenderivativen mit ionisierter Substituentengruppe X

Nr.	X	Lösungsmittel	$-\delta_{\text{m,CH}_3}$ [ppm]	$-\delta_{\text{p-CH}_3}$ [ppm]	$-\delta_{\text{m-H}}$ [ppm]	$\Delta\delta(\text{o,o}' - \text{p-CH}_3)$ [ppm]	$-\delta_{\text{Lösungsmittel}}$ [ppm]
12	O ^e	NaOD in D ₂ O ^{a)}	2.09	2.15	6.74	0.06	4.90
		20% NaOD in D ₂ O ^{a)}	1.92	2.13	6.56	0.21	5.43
		5% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.07	2.10	6.72	0.03	4.94
		10% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.09	2.16	6.72	0.07	5.20
		15% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.10	2.25	6.74	0.15	5.50
26	S ^e	20% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.10	2.30	6.75	0.20	5.64
		NaOD in D ₂ O ^{a)}	2.32	2.19	6.76	-0.13	4.63
		5% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.32	2.10	6.80	-0.22	4.84
		10% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.27	2.11	6.69	-0.16	5.01
		15% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.24	2.15	6.64	-0.09	5.25
32	CO ₂ ^e	20% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.22	2.22	6.64	0.00	5.42
		NaOD in D ₂ O ^{a)}	2.24	2.20	6.80	-0.04	4.88
		5% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.20	2.20	6.82	0.00	5.02
		10% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.22	2.22	6.80	0.00	5.15
		12.5% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.28	2.28	6.90	0.00	5.39
42	SO ₃ ^e	NaOD in D ₂ O ^{a)}	2.62	2.24	6.93	-0.38	5.10
		5% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.51	2.14	6.65	-0.37	4.84
		6.6% NaOD in D ₂ O ^{b)}	2.50	2.13	6.66	-0.37	4.92
7	NH ₃ [⊕] NH(CH ₃) ₂	Trifluoressigsäure ^{a)}	2.44	2.31	7.04	-0.12	8.3 NH ₃ [⊕]
		Trifluoressigsäure ^{b)}	2.62	2.34	7.10	-0.28	3.54 [⊕] 3.63 [⊕] N(CH ₃) ₂

^{a)} Natrium-2,2-dimethyl-2-silapentan-5-sulfonat²⁶⁾ als innerer Standard.

^{b)} TMS in Kapillare als externer Standard. Experimentelle Werte empirisch um 0.58 ppm in Richtung höheres Feld korrigiert.

²⁶⁾ G. V. D. Tiers und R. I. Coon, J. Org. Chem. **26**, 2097 (1961).

Tab. 5. Verschiebung der ¹H-NMR-Signale des Mesitylrestes unter dem Einfluß des Substituenten X relativ zum unsubstituierten Mesitylen (SCS)

Nr.	X	SCS (<i>o</i> -CH ₃) [ppm]		SCS (<i>p</i> -CH ₃) [ppm]		SCS (<i>m</i> -H) [ppm]		Δδ(<i>o</i> ' - <i>p</i> -CH ₃) [ppm]	
		CDCl ₃	CCl ₄ ^{a)}	CDCl ₃	CCl ₄ ^{a)}	CDCl ₃	CCl ₄ ^{a)}	CDCl ₃	CCl ₄ ^{a)}
1	N(NO)OH	0.02	0.01	-0.13	-0.15	-0.35	-0.27	0.15	0.16
2	OCOCH ₃	0.08	0.13	-0.06	-0.04	-0.25	-0.12	0.14	0.17
3	N(NO)O ⁶	0.05	-	-0.09	-	-0.20	-	0.14	-
4	COCHO	0.03	0.05	-0.09	-0.10	-0.26	-0.17	0.12	0.15
6	COC ₂ H ₅	0.03	0.10	-0.05	-0.01	-0.18	-0.05	0.08	0.11 ₅
7	NH ₂	0.17	0.18	0.07	0.07	-0.05	0.06	0.10	0.11
9	COCH ₃	0.03	0.07	-0.02	-0.01	-0.18	-0.05	0.05	0.07 ₅
10	COCD ₃	0.03	0.08	-0.03	0.00	-0.20	0.01	0.06	0.08
11	NO ₂	-0.01	-0.02	-0.05	0.09	-0.25	0.19	0.04	0.06
12	OH	0.07	0.09	0.03	0.05	-0.09	-0.02	0.04	0.04
13	C(CH ₃)=CH ₂	-0.01	0.03	-0.04	-0.01	-0.15	-0.01	0.03	0.04
14	CH=CH ₂	-0.08	-0.04	-0.08	-0.04	-0.26	-0.10	0.00	0.00
16	OCH ₃	0.01	0.04	0.01	0.04	-0.02	0.00	0.00	0.00
17	CO ₂ CH ₃	-0.03	-0.03	0.00	-0.03	-0.05	-0.05	-0.03	0.00
19	F	0.01	0.02	0.05	0.04	-0.07	0.02	-0.04	-0.02
20	N(CH ₃) ₂	-0.02	0.01	0.02	0.04	-0.10	0.04	-0.04	-0.03
22	CH ₃	0.01	0.00	0.07	0.04	-0.13	-0.05	-0.06	-0.04
24	COCl	-0.17	-0.13	-0.08	-0.06	-0.23	-0.15	-0.08	-0.07
25	C(Cl)=CH ₂	-0.10	-0.08	-0.02	0.00	-0.17	-0.06	-0.08	-0.08
26	SH	-0.06	-0.08	0.02	0.01	-0.13	-0.10	-0.08	-0.09
28	Cl	-0.08	-0.09	0.03	0.01	-0.17	0.14	-0.11	-0.10
29	CH ₂ Cl	-0.16	-0.13	-0.03	-0.01	-0.20	0.07	-0.13	-0.12
31	CH(OH)-CH ₃	-0.15	-0.06	0.00	0.05	-0.13	0.05	-0.15	-0.11
32	CO ₂ H	-0.23	-0.24	-0.08	-0.10	-0.25	-0.18	-0.15	-0.14
33	Br	-0.08	-0.10	-0.07	0.04	-0.05	-0.15	-0.15	-0.14
34	CN	-0.23	-0.23	-0.07	-0.08	-0.15	-0.17	-0.16	-0.15
35	C≡CH	-0.16	-0.16	0.02	0.02	-0.08	-0.03	-0.18	-0.18
36	J	-0.14	-0.19	0.06	0.01	-0.05	0.07	-0.20	-0.20
37	CHO	-0.34	-0.29	-0.08	-0.04	-0.24	-0.11	-0.26	-0.24 ₅
38	ClOH(CH ₃) ₂	-0.26	-	0.01	-	-0.14	-	-0.27	-
39	SCH ₃	-0.32	-0.26	-0.05	-0.01	-0.37	-0.13	-0.27	-0.25
41	SO ₂ Cl	-0.50	-0.47	-0.14	-0.14	-0.42	-0.33	-0.36	-0.33

a) Mittelwerte der Daten aus Tab. 2 in den Lösungsmitteln CCl₄, Hexan und Cyclohexan.

Die *m*-Protonensignale sind in CDCl_3 ausnahmslos maximal bis -0.42 ppm nach tieferem Feld verschoben, während die in magnetisch isotropen Lösungsmitteln bestimmten Mittelwerte im gleichen Bereich zwischen 0.06 und -0.33 ppm liegen.

3. Mesitylmethylgruppenaufspaltung

Die Aufspaltungen der Methylgruppensignale des Mesitylrestes liegen zwischen $+0.17$ und -0.42 ppm, umfassen also einen Bereich von 0.6 ppm. Zwischen der größten beobachteten positiven Aufspaltung und den positiven Aufspaltungen >0.30 ppm der Substituenten mit Ringstromanisotropieeffekt in Tab. 1 klafft eine deutliche Lücke von 0.13 ppm, was darauf hinweist, daß ein Mesitylsubstituent gut und eindeutig zur Untersuchung von Anisotropieeffekten in konjugierten ungesättigten Ringsystemen eingesetzt werden kann. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den positiven Aufspaltungen der Verbindungen in Tab. 2 und Tab. 1 besteht außerdem darin, daß bei den einfachen Mes-X-Derivaten der Tab. 2 mit Ausnahme von 7 und 11 die positive Aufspaltung dadurch zustande kommt, daß die *o,o'*-Methylgruppensignale nahezu an derselben Stelle wie bei der unsubstituierten Verbindung 15 liegen und die *p*-Methylgruppensignale nach tieferem Feld verschoben sind.

Qualitativ sind folgende Trends vor allem im Vergleich mit den ionisierten funktionellen Gruppen der Tab. 4 abzuleiten:

a) Mit zunehmender negativer Ladung des Substituenten X wird die Aufspaltung in Richtung auf positivere Werte verschoben, während durch positive Ladungen die Aufspaltung größere negative Werte annimmt.

b) Mit zunehmender Raumerfüllung des Substituenten X (größerer effektiver van der Waals-Radius) nimmt die Aufspaltung größere negative Werte an.

Die Deutung der beobachteten Aufspaltungen auf Grund der Einwirkung der verschiedenen möglichen Substituenteneffekte wird in der folgenden Mitteilung vorgekommen.

Diese Arbeit wurde mit Sachmitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* und durch Gewährung eines Graduierten-Förderungs-Stipendium für Herrn F. Hack durch das *Land Baden-Württemberg* gefördert. Herrn Prof. Dr. E. Bayer wird für die Überlassung von Instituts-Einrichtungen und Institutsmittel freundlich gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktapparat nach Tottoli. — Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Universität Tübingen von Herrn H. J. Wurmstich an einem Perkin-Elmer Z 40 Elemental Analyzer durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden von Frau U. Förstel mit den Spektrophotometern 21 oder 221 von Perkin-Elmer in Reinsubstanz zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßlinge aufgenommen. Falls nicht anders vermerkt, sind die Daten in Substanz angegeben. — Die Massenspektren wurden von Herrn G. Nicholson an einem Massenspektrometer LKB 9000 gewonnen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden von den Herren B. Meier und F. Hack mit einem Varian A 60 A bei 60 MHz und 40°C in circa 10 Gew.-%-Lösungen in CDCl_3 und CCl_4 mit TMS als internem Standard aufgenommen. In wäßriger Lösung wurde Natrium-2,2-dimethyl-2-silapentan-5-sulfonat²⁶⁾ als innerer Standard verwendet. Die Konzentrationsreihen (Tab. 3) wurden bestimmt, indem eine bestimmte Substanzmenge in das NMR-Röhrchen eingewogen wurde und das Spektrum

jeweils nach Zugabe von 0.5 ml TMS enthaltendem Lösungsmittel insgesamt viermal aufgenommen wurde.

Die Verbindungen **7**, **9**, **11**, **12**, **15**, **22**, **29**, **33**, **34**, **37** und **40–42** waren Handelspräparate und wurden mit allen üblichen Verfahren sorgfältig gereinigt.

Die meisten der hier angeführten Mesitylenderivate wurden unabhängig von den veröffentlichten Synthesewegen nach Standardverfahren²⁸⁾ dargestellt. **1**, **3**, **10** und **18** sind neue Verbindungen. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich, falls nicht anders vermerkt, auf Reinsubstanzen.

*Methyl(2,4,6-trimethylphenyl)äther (2-Methoxymesitylen)*²⁷⁾ (**16**) wurde durch Methylierung des Kaliumsalzes von **12** mit Dimethylsulfat dargestellt^{28a)}. Ausb. 59%, Sdp. 83°C/10 Torr (Lit.²⁹⁾ Sdp. 203–204°C/760 Torr). — IR: $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 1228; $\nu_{\text{O}-\text{CH}_3}$ 1020 cm^{-1} .

*(2,4,6-Trimethylphenyl)-acetat (Mesitylacetat)*³⁰⁾ (**2**) wurde durch säurekatalysierte Acetylierung von **12** mit Acetanhydrid^{28b)} in farblosen Kristallen erhalten. Ausb. 71%, Sdp. 111°C/10 Torr (Lit.³¹⁾ 236°C); Schmp. 28°C. — IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1755; $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 1220 und 1190 cm^{-1} .

*2,4,6-Trimethylthiophenol (Thiomesitol)*³⁰⁾ (**26**) wurde durch Reduktion von **41** mit Zinkpulver in 30proz. wäbr. Schwefelsäure dargestellt³²⁾. Roh-Ausb. 67%. Farblose Flüssigkeit mit unangenehmen Geruch, die im Kühlschrank erstarrt. Sdp. 111–113°C/15 Torr (Lit.³³⁾ 228–229°C). — IR: $\nu_{\text{S}-\text{H}}$ 2550; ν_{CS} 1060 cm^{-1} (Lit.³⁴⁾ 2600; 1055 cm^{-1}).

*Methyl(2,4,6-trimethylphenyl)sulfid (Mesitylmethyl-thioäther)*³⁰⁾ (**39**) wurde durch Methylierung von **26** in 10proz. wäbr. Natronlauge mit Dimethylsulfat erhalten^{28a)} und als Rohprodukt aus dem mit Natronlauge und Wasser gewaschenen Ätherextrakt isoliert und ohne Destillation gemessen. Ausb.³³⁾ 77%, Sdp.³³⁾ 112–113°C/14 Torr. — IR: ν_{CS} 1062, 956 und 910 cm^{-1} .

*2,4,6,N,N-Pentamethylanilin*³⁰⁾ (**20**) wurde durch Alkylierung von **7** nach *Leuckart-Wallach*^{28c)} mit Formaldehyd und Ameisensäure dargestellt. Ausb. 80%. Farblose Flüssigkeit, die beim Destillieren sehr stark schäumt. Sdp. 92–94°C/10 Torr (Lit.³⁵⁾ 214–220°C).

*2',4',6'-Trimethylacetanilid*³⁰⁾ (**8**) wurde durch Acetylierung von **7** mit Acetanhydrid in Dioxan synthetisiert^{28d)}. Ausb. 59%, Schmp. (Methanol) 221.5°C (Lit.³⁶⁾ 219°C). — IR (KBr): ν_{NH} 3230; ν_{Amid} 1650, 1540 cm^{-1} .

*N-Mesitylhydroxylamin*³⁰⁾ (**27**) wurde durch Reduktion von **11** mit Zink-Staub in wäßriger NH_4Cl -Lösung dargestellt³⁷⁾. Ausb. 48%, Schmp. (Methanol) 115–118°C (Lit.³⁸⁾ 111–112°C). — IR (KBr): ν_{NH} 3260; ν_{OH} 3130 cm^{-1} .

2-Fluor-1,3,5-trimethylbenzol (2-Fluormesitylen)^{27, 30)} (**19**) wurde durch trockenes Erhitzen von 2,4,6-Trimethylbenzoldiazonium-tetrafluoroborat⁴⁰⁾ erhalten. Ausb. 41%, Sdp. 53°C/12 Torr (Sdp.³⁹⁾ 168.5–168.7°C/760 Torr). — Im ¹H-NMR-Spektrum wird eine Fernkopplung des

²⁷⁾ Dargestellt von F. Hack, Dissertation, Univ. Tübingen 1973.

²⁸⁾ Organikum, 9. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970: ^{28a)} S. 222. — ^{28b)} S. 443. — ^{28c)} S. 546. — ^{28d)} S. 453. — ^{28e)} S. 591. — ^{28f)} S. 354. — ^{28g)} S. 468. — ^{28h)} S. 441.

²⁹⁾ K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **415**, 156 (1918).

³⁰⁾ Dargestellt von Frau G. Westermayer.

³¹⁾ K. v. Auwers, H. Bundesmann und F. Wieners, Liebigs Ann. Chem. **447**, 193 (1926).

³²⁾ Analog R. Adams und C. S. Marvel, Org. Synth., Coll. Vol I, 490 (1932).

³³⁾ E. A. Fehnel und M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2889 (1949).

³⁴⁾ DMS-Kartei Nr. 18 364, Verlag Chemie, Weinheim 1969 (aus Collection of Monsanto Chemicals Ltd., Ruabon).

³⁵⁾ W. S. Emerson, F. W. Neumann und T. P. Moundres, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 972 (1941).

³⁶⁾ P. Grammaticakis, Bull. Chim. Soc. France **16**, 134 (1949).

³⁷⁾ Analog O. Kamm, Org. Synth., Coll. Vol I, 435 (1932).

³⁸⁾ E. Bamberger, Ber. Deut. Chem. Ges. **59**, 426 (1926).

³⁹⁾ F. Brown, J. M. A. de Bruyne und P. Gross, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1291 (1934).

⁴⁰⁾ L. I. Smith und C. L. Moyle, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1 (1936).

Fluoratoms mit den *m*-Ringprotonen ($J = 7$ Hz) und den *p*-Methylprotonen ($J = 1$ Hz), aber keine Aufspaltung der *o,o'*-Methylgruppensignale beobachtet.

2-Chlor-1,3,5-trimethylbenzol (2-Chlormesitylen)²⁷⁾ (28) wurde durch Sandmeyer-Reaktion^{28b)} aus 7 dargestellt. Ausb. 22%, Sdp. 82°C/11 Torr (Sdp.⁴⁰⁾ 90–91°C/20 Torr).

2-Jod-1,3,5-trimethylbenzol (2-Jodmesitylen)²⁷⁾ (36) wurde durch direkte Jodierung von 15 mit Jod und konz. Salpetersäure⁴¹⁾ synthetisiert. Ausb. 28%, Schmp. (Methanol) 30°C (Lit.³⁹⁾ 30°C).

2,4,6-Trimethylbenzaldehyd²⁷⁾ (37) wurde nach Fuson und Hornig⁴²⁾ synthetisiert. Ausb. 56%, Sdp. 124°C/22 Torr (Sdp.⁴¹⁾ 118–121°C/16 Torr). – IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1695 cm⁻¹.

Mesitylglyoxal³⁰⁾ (4) wurde durch Oxidation von 9 mit SeO₂ nach Gray und Fuson⁴³⁾ mit 80% Ausb. erhalten. Gelbe Kristalle nach Destillation, Sdp. 109–111°C/9 Torr (Sdp.⁴³⁾ 118–119°C/12 Torr), Schmp. 36–38°C (Lit.⁴³⁾ 45°C). – IR: $\nu_{C=O}$ 1723 und 1682 cm⁻¹.

2,4,6-Trimethylpropiophenon (6) wurde durch Friedel-Crafts-Acylierung^{28f)} von 15 mit Propionylchlorid^{28g)} und AlCl₃ dargestellt. Ausb. 70%, Sdp. 126–131°C/15 Torr (Sdp.⁴⁴⁾ 114 bis 116°C/10 Torr). – IR: $\nu_{C=O}$ 1696 cm⁻¹.

2,4,6-Trimethylbenzoesäure-methylester²⁷⁾ (17) wurde durch säurekatalysierte Veresterung^{28h)} von 32 erhalten. Ausb. 80%, Sdp. 93°C/0.4 Torr (Sdp.⁴⁵⁾ 130–131°C/23 Torr). – IR: $\nu_{C=O}$ 1730 cm⁻¹.

2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid²⁷⁾ (24) wurde nach Barnes⁴⁶⁾ synthetisiert. Ausb. 78%, Sdp. 120°C/15 Torr (Sdp.⁴⁷⁾ 115.5–116.5°C/18 Torr). – IR: $\nu_{C=O}$ 1800 cm⁻¹.

2,4,6-Trimethylbenzamid³⁰⁾ (21) wurde aus 24 mit konz. wäBr. Ammoniak in Dioxan hergestellt^{28d)}. Ausb. 30%, Schmp. (Äthanol) 185–186°C (Lit.⁴⁸⁾ 189°C). – IR (KBr): ν_{NH} 3420, 3280 und 3180; ν_{Amid} 1667, 1654 cm⁻¹.

2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-propanol⁵⁰⁾ (38) wurde nach Adams und Ferretti⁴⁹⁾ durch Grignard-Addition von Mesitylmagnesiumbromid an Aceton erhalten. Ausb. 10% (Lit. 15%), Schmp. (Petroläther) 112°C (Lit.⁴⁹⁾ 112–113°C). – IR (KBr): ν_{OH} 3340 cm⁻¹.

2,4,6, α -Tetramethylstyrol⁵⁰⁾ (13) wurde aus 38 durch Dehydratisieren mit Ameisensäure synthetisiert⁴⁹⁾. Ausb. 60% (Lit. 93%), Sdp. 68°C/3 Torr (Sdp.⁴⁹⁾ 65°C/2.7 Torr). – IR: $\nu_{C=C}$ 1645 cm⁻¹.

1-Mesityläthanol⁵⁰⁾ (31) wurde durch Reduktion von 9 mit LiAlH₄ in Äther⁵¹⁾ dargestellt. Rohausb. 85%, Sdp. 120°C/12 Torr (Sdp.⁵²⁾ 141°C/24 Torr), Schmp. 68–69°C (Lit.⁵¹⁾ 69°C). – IR (KBr): ν_{OH} 3200 cm⁻¹.

2,4,6-Trimethylstyrol (Vinylmesitylen)⁵⁰⁾ (14) wurde analog zu 13 aus 31 dargestellt. Rohausb. 90%. Polymerisiert leicht bei der Destillation. Sdp. 67–68°C/4 Torr (Sdp.⁵³⁾ 209°C/760 Torr). – IR: $\nu_{C=C}$ 1630 cm⁻¹.

⁴¹⁾ D. L. Datta und N. R. Chatterjee, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 438 (1917).

⁴²⁾ R. C. Fuson und E. C. Hornig, Org. Synth., Coll. Vol. III, 549 (1955).

⁴³⁾ A. R. Gray und R. C. Fuson, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 739 (1934).

⁴⁴⁾ R. C. Fuson und C. H. McKeever, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2088 (1940).

⁴⁵⁾ M. S. Newman, H. G. Kuivila und A. B. Garrett, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 704 (1945).

⁴⁶⁾ R. P. Barnes, Org. Synth., Coll. Vol. III, 555 (1955).

⁴⁷⁾ R. G. Kadesch und S. W. Weller, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1310 (1941).

⁴⁸⁾ H. Hantzsch und A. Lucas, Ber. Deut. Chem. Ges. **28**, 748 (1895).

⁴⁹⁾ R. Adams und A. Ferretti, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2560 (1961).

⁵⁰⁾ Dargestellt von G. von Au, H.-J. Eberle und R. Keßler.

⁵¹⁾ R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1197 (1947).

⁵²⁾ A. Klages und P. Allendorff, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 1008 (1898).

⁵³⁾ F. R. Buck, K. F. Coles, G. F. Kennedy und F. Morton, J. Chem. Soc. **1949**, 2378.

α -Chlor-2,4,6-trimethylstyrol⁵⁰⁾ (25) wurde nach *Vaugh* und *Niewland*⁵⁴⁾ aus 9 mit PCl_3 erhalten. Ausb. 70% (Lit. 78%), Sdp. 111°C/15 Torr (Sdp. 123°C/25 Torr). — IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1640 cm^{-1} .

2-Äthynyl-1,3,5-trimethylbenzol (*Mesitylacetylen*)⁵⁰⁾ (35) wurde aus 25 mit Kalium-*tert*-butylat in absol. THF bei Raumtemp. erhalten. Ausb. 48%, Sdp. 58.5°C/2 Torr (Sdp.⁵⁴⁾ 103–107°C/23 Torr). — IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2100 cm^{-1} .

N-Nitroso-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)hydroxylamin-ammoniumsalz³⁰⁾ (3) wurde in Analogie zur Darstellung von Kupferron⁵⁵⁾ synthetisiert: In eine Lösung von 10.0 g (66 mmol) 27 in 400 ml Äther wird bei 0°C 15 min rasch gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Danach werden bei –8°C 6.9 g (67 mmol) *n*-Butylnitrit⁵⁶⁾ zugegeben und nach einstündigem Weiterleiten von NH_3 der gebildete farblose Niederschlag abgesaugt und nach mehrmaligem Waschen mit Äther i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 10.5 g (81%), Schmp. 127–128°C. — IR-Hauptbanden (KBr): 2750, 1450, 1335, 1200, 1050, 905 cm^{-1} .

$[\text{NH}_4]\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ (197.1) Ber. C 54.80 H 7.67 N 21.31 Gef. C 53.87 H 7.64 N 20.35

N-Nitroso-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)hydroxylamin³⁰⁾ (1) wurde aus 3 mit 2 N HCl und Extraktion mit Äther erhalten. Gelbliche Kristalle. Schmp. 96°C. — IR-Hauptbanden (KBr): 2580, 1524, 1395, 1274, 1175, 1075, 1055, 888 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (180.2) Ber. C 59.98 H 6.71 N 15.54 Gef. C 59.98 H 6.82 N 14.61

2,4,6-Trimethylbenzohydroxamsäure (*Mesitylhydroxamsäure*)³⁰⁾ (18) wurde aus 24 mit Hydroxylamin in Methanol neben 17 erhalten. Ausb. 31%, Schmp. (Methanol) 145°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82

Gef. C 67.18 H 7.39 N 6.98 Mol.-Masse 179 (MS)

2,4,6-Trimethyl- ω,ω,ω -trideuterioacetophenon³⁰⁾ (10) wurde (zur eindeutigen Zuordnung des ¹H-NMR-Spektrums von 9) aus 5.75 g (70 mmol) Trideuterioacetylchlorid (Merck, Deuterierungsgrad 99%) in 50 ml 15 und 11.3 g (85 mmol) AlCl_3 bei Raumtemp. erhalten. Ausb. 7.0 g (60%), Sdp. 109–110°C/12 Torr (9: Sdp. 120°C). — IR: ν_{CD} 2250 cm^{-1} . — Mol.-Masse Ber. 165.3, Gef. 165 (MS).

⁵⁴⁾ T. H. *Vaugh* und J. A. *Niewland*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1207 (1934).

⁵⁵⁾ C. S. *Marvel*, Org. Synth., Coll. Vol. I, 171 (1932).

⁵⁶⁾ W. A. *Noyes*, Org. Synth., Coll. Vol. II, 108 (1943).