

Anisotropieeffekte konjugierter, cyclischer Systeme, I

NMR-Spektren mesityl- und (9-anthryl)-substituierter Aromaten

Bodo Bock, Manfred Kuhr und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2

Eingegangen am 25. Juli 1975

Die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ von *o*- und *p*-Methylgruppen-Signalen in den NMR-Spektren mesitylsubstituierter Ringsysteme ist ein brauchbares Maß für die magnetische Anisotropie aromatischer Verbindungen. Das gleiche gilt noch verstärkt für die 1-H- und 4-H-Signale eines (9-Anthryl)-Substituenten. $\Delta\delta$ -Werte für Benzol, Mesitylen und Anthracen sowie Pyrimidin, Pyrazol und Isoxazol werden mitgeteilt und besprochen.

Anisotropy Effects of Conjugated Cyclic Systems, I

N. M. R. Spectra of Mesityl- and (9-Anthryl)-substituted Aromatic Compounds

The chemical shift differences $\Delta\delta$ of the n. m. r. signals of *o*- and *p*-methyl-groups in mesityl-substituted ring systems are a measure of the magnetic anisotropy of aromatic systems. The same applies to the $\Delta\delta$ of the 1-H and 4-H signals of (9-anthryl)-substituents, but to a greater extent. The $\Delta\delta$ values for benzene, mesitylene, and anthracene as well as for pyrimidine, pyrazole, and isoxazole are reported and discussed.

Benzol ist aromatisch. Die auffallende Verschiebung des NMR-Signals der Wasserstoffatome zu tiefem Magnetfeld ist charakteristisch für dieses Bindungssystem. Inzwischen hat sich das NMR-Spektrum als experimentelles Kriterium für den Bindungszustand zahlreicher π -Systeme bewährt; besonders eindrucksvoll bei nichtbenzoiden Aromaten und $[4n]$ - sowie $[4n + 2]$ -Annulenen¹⁾.

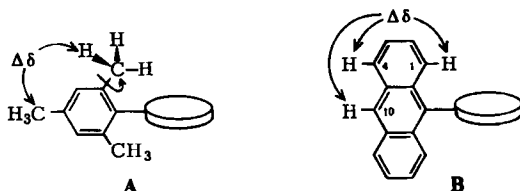
Es gibt Fälle, in denen die NMR-Spektren der Wasserstoffatome in der Ringebene den gesuchten Effekt nicht zweifelsfrei demonstrieren, wenn z. B. Heteroatome unterschiedlicher Elektronegativität als Glieder in den konjugierten Ringen auftreten, wie bei den in der folgenden Arbeit²⁾ studierten β -Diketon-Metallchelaten. Um auch bei solchen Verbindungen die magnetische Anisotropie mit der des Benzols vergleichen zu können, erscheint es reizvoll, Wasserstoffatome oberhalb und unterhalb des cyclischen π -Systems als Meßsonde anzubringen.

Substituiert man die zu untersuchende Verbindung mit Mesityl- oder (9-Anthryl)-Resten, wie in **A** und **B**, dann bietet die Verschiebungsdifferenz der *o*- und *p*-Methylgruppensignale in **A** und der H-Atome in 1- und 4- oder 1- und 10-Stellung in **B** ein Maß

¹⁾ J. A. Elvidge und L. M. Jackman, J. Chem. Soc. 1961, 859. Zusammenfassung: R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 103 (1970/71).

²⁾ M. Kuhr, B. Bock und H. Musso, Chem. Ber. 109, 1195 (1976), nachstehend.

für den gesamten Anisotropieeffekt, der sich aus dem Ringstromeffekt des cyclischen π -Systems und lokalen Beiträgen der Atome unterhalb der Meßsonde zusammensetzt.



Nach *Johnson und Bovey*³⁾ und mit Verbesserungen⁴⁾ läßt sich die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ berechnen. Danach sollte sie bei **B** mit feststehenden H-Atomen größer sein als bei **A**, da hier durch die rasche Rotation der *o*-Methylgruppen im NMR-Spektrum ein Mittelwert der H-Atome in besonders günstigen und weniger günstigen Positionen angezeigt wird. Diese Verhältnisse und der Einfluß der Interplanarwinkel sind bereits an methyl-substituierten Biphenylderivaten untersucht worden⁵⁾. Eine Anwendung dieses Prinzips auf den Vergleich verschiedener π -Bindungssysteme ist bisher offenbar nicht erfolgt.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst an einigen typischen Aromaten und Heterocyclen untersucht, wie groß die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ bei Molekülen vom Typ **A** und **B** wirklich sind. Diese sollen dann zum Vergleich mit Acetylaceton und dessen Metallchelaten in der folgenden Mitteilung²⁾ dienen. Die einzelnen Verbindungen sind in den Tab. 1 und 2 mit den $\Delta\delta$ -Werten aufgeführt. Über die Ergebnisse wurde z. T. bereits berichtet⁶⁾; einige Abweichungen zu den früheren $\Delta\delta$ -Werten sind Verbesserungen.

Benzol, Mesitylen und Anthracen (Tab. 1)

Wie erwartet, werden im NMR-Spektrum des Phenylmesitylens (**1**) das Signal der *o*-Methylgruppen gegenüber Mesitylen (2.27 ppm) nach höherem (2.01) und das der *p*-Methylgruppe zu tieferem Magnetfeld (2.33) verschoben. Der $\Delta\delta$ -Wert 0.32 ppm steigt zum Bimesityl (**2**) auf 0.46 ppm (Lit.⁵⁾ 0.44). Für diesen Unterschied ist in erster Linie der mittlere Interplanarwinkel beider Ringsysteme verantwortlich, der bei **1** (auch **3** und **6**) ca. 70° sein dürfte, während er bei **2** (sowie **4**, **5**, **7**–**15**) sicher 90° ausmacht.

Bei den 9-Anthrylderivaten beobachtet man einen analogen Anstieg der $\Delta\delta$ -Werte zwischen den 1-H- und 4-H-Atomen vom 9-Phenyl- (**3**) zum 9-Mesitylanthracen (**4**) von 0.33 auf 0.57. Den größeren Ringstromeffekt des Anthracens gegenüber Mesitylen erkennt man beim Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte aus den Methylgruppen von **4** und **2** (0.75 – 0.46 = 0.29), sowie der aus den 1-H- und 4-H-Signalen von **5** und **4** (1.06 – 0.57 = 0.49).

Die Verschiebungsdifferenzen der Methylgruppensignale sind bei **1**, **2** und **4** direkt aus den Spektren ablesbar. Auch bei den Heterocyclen **9**–**11** bereitet es keine Schwierigkeit,

³⁾ C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).

⁴⁾ B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **41**, 2304 (1964); J. A. Pople, ebenda **41**, 2559 (1964); C. W. Haigh und R. B. Mallion, Org. Magn. Reson. **4**, 203 (1972).

⁵⁾ V. A. Koptjug, A. I. Rezvukhina, A. P. Krysin und I. S. Isaev, Zh. Strukt. Khim. **8**, 622 (1967) [C. A. **68**, 64403 v (1968)]. Zusammenfassung: K. D. Bartle und D. W. Jones, Adv. Org. Chem. **8**, 317, und zwar 388 (1972).

⁶⁾ M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. **81**, 150 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 147 (1969).

die stets schmalere Signale der Methylgruppen am Heterocyclus von den durch geringe Kopplung mit den Ringwasserstoffatomen verbreiterten Mesityl-Methylgruppen zu unterscheiden. Die Genauigkeit der δ - und $\Delta\delta$ -Werte beträgt bei allen scharfen Signalen ± 0.01 ppm.

Die Ermittlung der $\Delta\delta$ -Werte zwischen den 1-H- und 4-H-Signalen in den Spektren der Anthrylderivate 3–5 und 12–14 erfordert jeweils die Lösung eines ABCD-Problems,

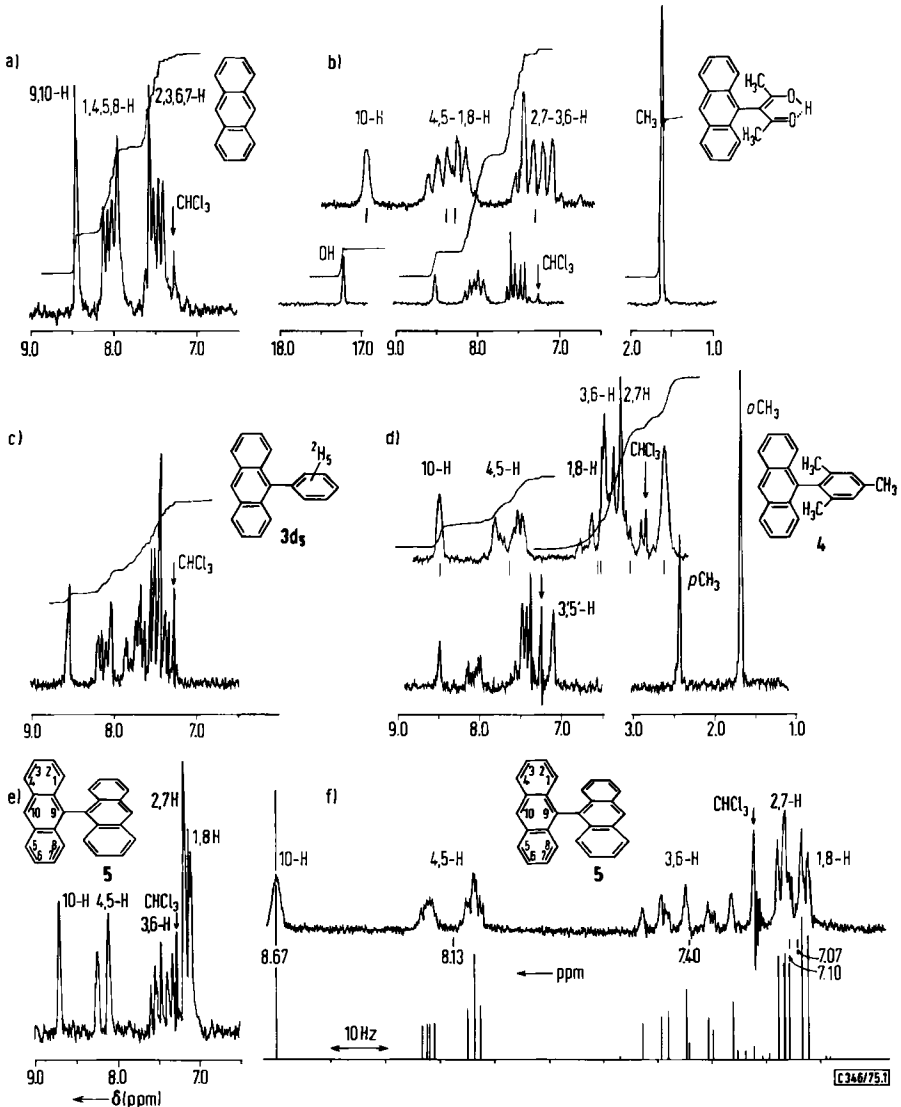

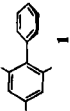
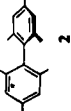
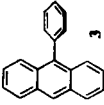
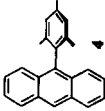
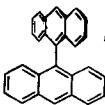
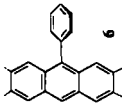
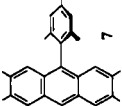
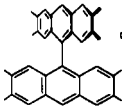
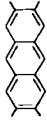
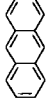


Abb.: NMR-Spektren in CDCl_3 der Anthrylderivate: a) Anthracen, b) 3-(9-Anthryl)acetylaceton²⁾, c) 9-[²H₅]Phenylanthracen (3-d₅), d) 9-Mesitylanthracen (4), e) 9,9'-Bianthryl (5), f) 5 gedehnt und berechnet⁸⁾

Tab. 1. NMR-Daten der Arylmesitylene und 9-Arylanthracene (δ , ppm) in CDCl_3 (TMS)

	Mesityl Ring-H	<i>p</i> -CH ₃	Phenyl <i>o</i> -CH ₃	10-H	Anthryl 4-H	1-H	$\Delta\delta\text{:CH}_3$	$\Delta\delta\text{:H}$	$\Delta\delta^{10\text{-H}}$
	6.81		2.27						-0.42
	6.97	2.33 m	2.01 7.06-7.60 C ₆ H ₅				0.32		
	6.97	2.33	1.87				0.46		
		m 7.20-7.70	C ₆ H ₅ C ₆ D ₅ C ₆ D ₅	a) 8.46 a) 8.46 b) 8.42	8.01 8.02 7.99	? ≈ 7.4 7.66		≈ 0.5 0.33	≈ 1.0 0.76
	7.10	2.46	1.71	a) 8.47 b) 8.46	8.05 8.03	7.42 7.46	0.75	0.63 0.57	1.05 1.00
				a) 8.68 b) 8.67	8.18 8.13	7.10 7.07		1.08 1.06	1.16 1.18

Tab. 1 (Fortsetzung)

	Mesityl Ring-H	<i>p</i> -CH ₃	Phenyl <i>o</i> -CH ₃	10-H	Anthryl 4-H	1-H	$\Delta\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	$\Delta\delta_{\text{H}}^{\text{H}}$	$\Delta\delta_{\text{H}}^{10\text{-H}}$	$\Delta\delta_{\text{H}}^{\text{H}}$
				8.20 3-CH ₃ 2.42 2-CH ₃ 2.30	7.72	7.35	0.12	0.37	0.85	-0.44
	7.11	2.45	1.71	8.23 3-CH ₃ 2.45 2-CH ₃ 2.31	7.78	7.16	0.74 0.14	0.62	1.07	0.63
				8.39 3-CH ₃ 2.43 2-CH ₃ 2.05	7.87	6.78	0.38	1.09	1.61	1.17
				8.06 CH ₃ 2.41	7.62				0.44	
				8.44 2,3,6,7-H 7.49	8.02				0.42	

in das die AA'BB'-Situation am Anthracen durch den 9-Substituenten verwandelt wird (Abb.). Drei verschiedene Wege führten mit unterschiedlicher Genauigkeit zum Ziel.

a) Mit der Schwerpunktmethode läßt sich $\Delta\delta$ nur angenähert, aber sofort abschätzen, wenn die Verschiebung groß genug und das verschobene Signal am steilen Anstieg der Integrationskurve lokalisierbar ist (Abb.).

b) Durch vollständige Berechnung des Spektrums erhält man genauere Werte. Dazu muß man von ungefähren Verschiebungswerten ^{7a)} und den Kopplungskonstanten des Anthracens ^{7b)} ausgehen und so lange die Parameter variieren, bis eine Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum erreicht wird ⁸⁾. Auch diesem Verfahren sind Grenzen gesetzt, denn in den gemessenen Spektren werden unter den hier gegebenen Meßbedingungen nicht alle theoretisch zu fordernden Linien beobachtet, z. T. nur breite Multipletts (Abb.). Im Falle des 9-Phenylanthracens (3) wurde auch die [²H₅]Phenyl-Verbindung gemessen, da die Phenylwasserstoffatome im Bereich des 1-H-Signals absorbierten.

c) In den Spektren der 2,3,6,7-Tetramethylderivate 6–8 sind die 1-H- und 4-H-Signale als etwas verbreiterte Singulett gut lokalisierbar.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, stimmen die nach a) und b) ermittelten $\Delta\delta$ -Werte nicht überall gut überein; der Vergleich von b) und c) lehrt, daß der Einfluß durch den Buttressing-Effekt der Methylgruppen am Anthracen gering, aber erkennbar ist.

Auch die Zunahme der $\Delta\delta$ -Werte zwischen den 2,6- und 3,7-Methylgruppen in 6, 7 und 8 von 0.12 über 0.14 zu 0.38 beruht auf dem zunehmenden Anisotropieeffekt der aromatischen Substituenten in 9-Stellung. Die hier untersuchten Anisotropieeffekte liegen überall weit außerhalb der Fehlergrenze.

Man erkennt aus den letzten Spalten der Tab. 1 und 2 ebenfalls, daß die $\Delta\delta$ -Werte zwischen 1-H und 10-H bei allen Anthrylderivaten natürlich größer sind als die zwischen 1-H und 4-H und daß sie praktisch zur gleichen Aussage führen, wie die zwischen den 1-H und 4-H. Wenn man davon die 1-H – 10-H-Differenzen im Anthracen (0.42) und 2,3,6,7-Tetramethylanthracen (0.44 ppm) abzieht, kommt man wieder zu sehr ähnlichen Werten, wie die $\Delta\delta$ zwischen 1-H und 4-H. Die Unterschiede beruhen auf dem Einfluß des 9-Substituenten auf die chemische Verschiebung von 10-H und 4-H und sollen hier nicht näher behandelt werden.

Pyrimidin, Pyrazol und Isoxazol (Tab. 2)

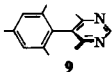
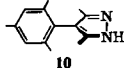
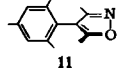
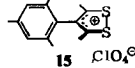
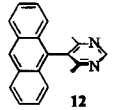
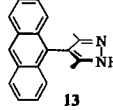
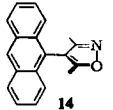
Die 4,6-Dimethylpyrimidinderivate 9 (0.45) und 12 (0.68) lassen praktisch den gleichen Anisotropieeffekt erkennen, wie die Mesitylenderivate 2 und 7. Beim 3,5-Dimethylpyrazol (10 0.33, 13 0.36) und 3,5-Dimethylisoxazol (11 0.31, 14 0.46) sind die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ wie erwartet deutlich geringer. Dieses Ergebnis entspricht den Aussagen, die man für viele Ringsysteme aus auf anderem Wege bestimmten magnetischen Suscepti-

^{7a)} R. H. Martin, N. Defay, F. Greets-Evrard und S. Delavarenne, *Tetrahedron* **20**, 1073 (1964), geben für Anthracen in CDCl₃ 8.39, 7.95 und 7.42 ppm an. – ^{7b)} J. B. Pawliczek und H. Günther, ebenda **26**, 1755 (1970).

⁸⁾ Programme von M. S. Bowman und LAOCOON II, S. Castellano und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964). Für 5 wurden unter der Annahme von $J_{4-H,10-H} = 0$ die δ -Werte in Tab. 1 unter b) ermittelt, dazu: 2-H 7.10, 3-H 7.40 ppm; $J_{1-H,2-H} = 7.64$, $J_{1-H,3-H} = 1.37$, $J_{2-H,3-H} = 6.58$, $J_{1-H,4-H} = 0.80$, $J_{2-H,4-H} = 1.26$, $J_{3-H,4-H} = 8.74$ Hz; $J_{4-H,10-H}$ dürfte aber bei ca. 0.4 Hz liegen, dadurch werden die $\Delta\delta$ -Werte jedoch nicht verfälscht.

bilitäts-Anisotropiewerten erhält⁹⁾ oder aus NMR-Messungen in der Ringebene ablesen kann¹⁰⁾.

Tab. 2. NMR-Daten der mesityl- und anthryl-substituierten Heterocyclen (δ , ppm) in CDCl_3 (TMS)

	Mesitylrest			Heterocyclus		$\Delta\delta^{\text{p-CH}_3}$			
	H	p-CH ₃	o-CH ₃	H	CH ₃		$\Delta\delta^{\text{10-H}}$	$\Delta\delta^{\text{1,8-H}}$	$\Delta\delta^{\text{4,5-H}}$
	6.90	2.33	1.88	8.90	2.14	0.45			
	6.94	2.33	2.00	—	2.06	0.33			
	6.95	2.33	2.02	—	2.17 1.99	0.31			
	7.10	2.37	1.92	—	2.69	0.45			
		Anthrylrest					$\Delta\delta^{\text{10-H}}$	$\Delta\delta^{\text{1,8-H}}$	$\Delta\delta^{\text{4,5-H}}$
		10-H	4,5-H	1,8-H					-0.42
	8.55	8.05	7.37	9.18	2.01	0.68	1.18	0.76	
	8.46	8.00	7.64	—	2.02	0.36	0.82	0.40	
	8.56	8.06	7.60	—	2.17 1.98	0.46	0.96	0.54	

Auch das 4-Mesityldithiolium-perchlorat **15** zeigt mit $\Delta\delta = 0.45$ eine für Aromaten typische Anisotropie. Die Lage der Methylgruppensignale am Heterocyclus (2.69 ppm) und der Ringprotonen am Mesitylrest (7.10 ppm) bei auffallend tiefem Magnetfeld zeigen den Effekt der positiven Ladung an, deren Einfluß auf den $\Delta\delta$ -Wert noch untersucht werden muß, bevor der Vergleich mit den neutralen Molekülen stichhaltig wird.

Wollte man über diesen groben Vergleich hinaus eine quantitative Aussage über den „aromatischen Charakter“ oder dessen Prozentgehalt im Vergleich zum Benzol (= 100%) machen, so müßte man den lokalen Anisotropieanteil der hier untersuchten Ringsysteme genau ermitteln, z. B. an Hand von δ -Werten von Verbindungen, in denen zwischen den

⁹⁾ Z. B. Isoxazol: J. R. Davidson, A. K. Burnham, B. Siegel, P. Beak und W. H. Flygare, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7394 (1974).

¹⁰⁾ J. M. Gaidis und R. C. West, Diss. Abstr. B **28**, 4477 (1968).

Meßsonden konjugierte C-Atome liegen, aber kein Ringstromeffekt möglich ist, wie beim 3-(Mesityl)acetylaceton und dessen Methyläthern ($\Delta\delta$ 0.20, 0.20, 0.21²⁾), solch ein Vergleich erscheint jedoch prinzipiell nicht sehr sinnvoll¹⁾ und wird hier nicht angestrebt.

Die Synthese aller neuen Verbindungen erfolgte nach üblichen Methoden. Das für 9 – 15 benötigte 3-Mesityl- und 3-(9-Anthryl)acetylaceton wird nachstehend²⁾ beschrieben.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die großzügige Unterstützung durch Chemikalien und Sachmittel. Herrn Prof. Dr. M. S. Bowman, Knoxville, Tennessee, danken wir für die Hilfe bei der Berechnung von NMR-Spektren und die Überlassung der Rechenprogramme.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop (korr.), über 300°C wurden sie im Metallblock mit geeichten Thermometern bestimmt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. – NMR-Spektren: Varian S 60 A, 5–7proz. Lösungen in CDCl₃, TMS als interner Standard. – Massenspektren: Atlas CH 4.

Chromatographiert wurde an Kieselgel Merck, Korngröße <0.08 ppm, Lösungsmittel wurden stets am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen.

Phenylmesitylen (1) wurde in Anlehnung an Abramovitch und Sacha¹²⁾ dargestellt. 13.6 g trockenes Mesitylendiazonium-tetrafluorborat wurde als Suspension in 45 g trockenem Benzol unter Rühren mit 4.58 g trockenem Pyridin tropfenweise versetzt. Danach erhitze man 8 h auf 75°C und saugte kalt vom Pyridinium-tetrafluorborat ab. Die Lösung chromatographierte man mit Benzol an SiO₂ und isolierte durch Destillation des Eluates 4.9 g Mesitylen und 920 mg (8%) 1, Sdp. 158–163°C/20 Torr, n_D^{20} 1.5673 (Lit.¹³⁾ Sdp. 124.3–124.9°C/6 Torr, n_D^{20} 1.5688).

9-[²H₅]Phenylanthracen (3-d₅) wurde analog 3¹⁴⁾ aus [²H₅]Brombenzol erhalten, Ausb. 41%, Schmp. 150–152°C (Lit. für 3¹⁴⁾ 152°C), Deuteriumgehalt 97.5% d₅ und 2.5% d₄ (massenspektrometr.). Zur Analyse sublimierte man bei 120°C i. Hochvak.

C₂₀H₉D₅ (259.4) Ber. C 92.62 H + D 7.38 Gef. C 92.52 H + D 7.54

9-Mesitylanthracen (4): Zur Grignard-Lösung aus 14.9 g 2-Brommesitylen und 1.8 g Magnesiumspänen in 50 ml THF tropfte man unter kräftigem Rühren innerhalb 30 min eine Suspension von 4.85 g Anthron in 50 ml THF. Anschließend kochte man den Ansatz 30 min, destillierte das Lösungsmittel ab und erhitze den Rückstand 8 h auf 150°C. Nach dem Abkühlen zersetzte man mit 2 N H₂SO₄ bei 0°C und extrahierte mehrmals mit Benzol. Die mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschene und getrocknete (Na₂SO₄) Benzollösung wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Petroläther (60–70°C) an SiO₂ chromatographiert. Zuerst wurden 140 mg Bimesityl (2) vom Schmp. 101–102°C (Äthanol) (Lit.¹⁵⁾ 100.5–101°C) eluiert. Dann folgten 280 mg 4, die aus Eisessig 230 mg (3%) farblose Kristalle vom Schmp. 162–163°C lieferten. Aus dem oberen Teil der Säule konnten mit Benzol 3.4 g (70%) Anthron zurückgewonnen werden. Zur Analyse sublimierte man 4 bei 150°C i. Hochvak.

C₂₃H₂₀ (296.4) Ber. C 93.20 H 6.80
Gef. C 92.93 H 6.78 Mol.-Masse 296 (MS)

¹⁾ Siehe Schluß des Artikels B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, *Angew. Chem.* **83**, 239 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 225 (1971).

²⁾ R. A. Abramovitch und J. G. Sacha, *Tetrahedron* **21**, 3297 (1965).

³⁾ C. E. Castro, L. J. Andrews und R. M. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2322 (1958).

⁴⁾ F. Krollpfeiffer und F. Branscheid, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **56**, 1617 (1923).

⁵⁾ P. Kowacic und C. Wu, *J. Org. Chem.* **26**, 759 (1961).

9,9'-Bianthryl (5)¹⁶⁾: Schmp. 312–314°C (Toluol) (Lit. 360°C¹⁶⁾, 308–310°C¹⁷⁾). Zur Analyse wurde bei 200°C i. Hochvak. sublimiert.

C₂₈H₁₈ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12
Gef. C 94.72 H 5.16 Mol.-Masse 354 (MS)

2,3,6,7-Tetramethyl-9-phenylanthracen (6): Zu einer Grignard-Lösung aus 4.71 g Brombenzol und 0.72 g Magnesiumspänen in 30 ml THF wurde unter Rühren eine Suspension von 2.50 g 2,3,6,7-Tetramethylanthron¹⁸⁾ in 20 ml absol. THF gegeben. Nach 1 stdg. Kochen wurde das THF abdestilliert und der Rückstand 3 h auf 150°C erhitzt. Die Aufarbeitung und Chromatographie analog zu 4 ergab in der ersten Zone 175 mg (8%) Biphenyl vom Schmp. 65–68°C; in der zweiten Zone 645 mg 6, das nach Umkristallisieren aus Eisessig 489 mg (16%) farblose Kristalle vom Schmp. 232–235°C lieferte. Nach Sublimation bei 220°C i. Hochvak. stieg der Schmp. auf 237–238°C.

C₂₄H₂₂ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14
Gef. C 92.80 H 7.10 Mol.-Masse 310 (MS)

9-Mesityl-2,3,6,7-tetramethylanthracen (7): Die Grignard-Lösung aus 5.94 g 2-Brommesitylen und 0.72 g Magnesium in 30 ml THF wurde wie bei 4 mit 2.5 g 2,3,6,7-Tetramethylanthron umgesetzt, nur erhitze man den Rückstand nach Abdestillieren des THF 3 h auf 250°C. Bei der Chromatographie analog zu 4 erhielt man in der ersten Zone 2.06 g Mesitylen, aus der zweiten 63 mg (5%) Bimesityl (2) und aus der dritten 15.2 mg, die durch Dünnschichtchromatographie mit n-Hexan/Benzol (9 : 1) in zwei Fraktionen zerlegt wurden. Die schneller wandernde lieferte nach Herauskratzen, Extraktion mit Benzol, Abdampfen und zweimaliger Sublimation bei 200°C i. Hochvak. 5.7 mg (1.6^{0/00}) 7 in farblosen Kristallen vom Schmp. 228–229°C.

C₂₇H₂₈ (352.5) Ber. C 91.99 H 8.01
Gef. C 91.65 H 7.83 Mol.-Masse 352 (MS)

Die langsamer wandernde Zone aus der Dünnschichtplatte ergab 3.2 mg (0.7%) Octamethylbianthryl 8 vom Schmp. 360°C, das mit dem folgenden Präparat in allen Eigenschaften übereinstimmte. Aus dem oberen Teil der Kieselsäule ließen sich durch Extraktion mit Benzol 1.9 g (76%) 2,3,6,7-Tetramethylanthron zurückgewinnen.

2,2',3,3',6,6',7,7'-Octamethyl-9,9'-bianthryl (8): Zur Suspension von 1.0 g 2,3,6,7-Tetramethylanthron¹⁸⁾ und 4.0 g Zinkstaub in 10 ml siedendem Eisessig gab man unter kräftigem Rühren im Laufe von 15 min 4.0 ml konz. Salzsäure und kochte noch 30 min unter Rückfluß. Nach Abkühlen saugte man den Niederschlag ab und wusch diesen mit 2 N Essigsäure, 2 N HCl und Wasser. Das getrocknete, gelbliche Rohprodukt (402 mg) bestand nach dem Dünnschichtchromatogramm aus 2,3,6,7-Tetramethylanthracen und 8, die durch fraktionierte Sublimation i. Hochvak. getrennt wurden. Bis 250°C gingen 143 mg (16%) 2,3,6,7-Tetramethylanthracen über, die durch den Schmp. 296–298°C (Lit.¹⁸⁾ 299°C), Misch-Schmp. und das chromatographische Verhalten mit einer authent. Probe identifiziert wurden.

Den Sublimationsrückstand chromatographierte man an SiO₂ mit Benzol und erhielt nach dem Umkristallisieren aus Xylol 113 mg (12%) 8 in farblosen Kristallen vom Schmp. 362°C.

C₃₆H₃₄ (466.6) Ber. C 92.66 H 7.34
Gef. C 92.53 H 7.54 Mol.-Masse 466 (MS)

¹⁶⁾ E. de Barry Barnett und M. A. Matthews, J. Chem. Soc. **123**, 380 (1923).

¹⁷⁾ E. Clar, Ber. Deut. Chem. Ges. **65**, 518 (1932).

¹⁸⁾ E. de Barry Barnett, N. F. Goodway und J. W. Watson, Ber. Deut. Chem. Ges. **66**, 1876 (1933).

5-Mesityl-4,6-dimethylpyrimidin (9): 218 mg 3-(Mesityl)acetylaceton²⁾, 1.0 g Natriumsulfat, 400 mg Formamid und 3.0 ml Glycolmonobutyläther wurden in einer abgeschmolzenen Glasampulle 12 h auf 210–220°C erhitzt. Nach Öffnen der kalten Ampulle filtrierte man vom Natriumsulfat ab, wusch dieses mit Aceton aus und engte die vereinigten Filtrate ein. Bei der Chromatographie des Rückstandes an SiO₂ mit Benzol/Essigester (3:1) wurden eluiert: zuerst 18 mg 3-(Mesityl)acetylaceton, dann 84 mg **9** und zuletzt 127 mg 4-Amino-3-mesityl-3-penten-2-on, das, zweimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert, 102 mg (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 133–134°C ergab (Lit.²⁾ Schmp. 133–134°C).

Die Zone von **9** lieferte nach Sublimation i. Hochvak. und Kristallisation aus Pentan 70 mg (31%) farblose Kristalle vom Schmp. 92–93°C.

C₁₅H₁₈N₂ (226.3) Ber. C 79.60 H 8.02 N 12.38 Gef. C 79.50 H 8.01 N 12.31

4-Mesityl-3,5-dimethylpyrazol (10): Eine Lösung von 218 mg 3-(Mesityl)acetylaceton²⁾ in 10 ml Methanol wurde mit einem zehnfachen Überschuß Hydrazinhydrat 24 h unter Rückfluß gekocht. Abdampfen, Trocknen der äther. Lösung des Rückstandes (MgSO₄) und erneutes Abdampfen i. Vak. ergaben 164 mg eines gelblichen Pulvers, nach Umkristallisieren aus Cyclohexan 95.5 mg (45%) farblose Schuppen vom Schmp. 141–142°C. — IR (KBr): 3175, 3138 cm⁻¹ (NH).

C₁₄H₁₈N₂ (214.3) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.17 H 8.60 N 13.30

4-Mesityl-3,5-dimethylisoxazol (11): Eine Lösung von 218 mg 3-(Mesityl)acetylaceton²⁾ in 7.5 ml absol. Äthanol wurde mit 151 mg Hydroxylamin-hydrochlorid in einer Glasampulle abgeschmolzen und 24 h auf 155°C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filter mit Äthanol nachgewaschen. Den Abdampfrückstand der vereinigten Filtrate chromatographierte man an SiO₂ mit Benzol und erhielt etwa gleiche Teile Ausgangsmaterial und Produkt: 120.5 mg (56%) farblose Kristalle vom Schmp. 116–117°C (Äthanol/Wasser).

C₁₄H₁₇NO (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51 Gef. C 77.92 H 7.91 N 6.70

5-(9-Anthryl)-4,6-dimethylpyrimidin (12): 276 mg 3-(9-Anthryl)acetylaceton²⁾ wurden mit 1.0 g Natriumsulfat und 400 mg Formamid in 3.0 ml Glycolmonobutyläther in einer abgeschmolzenen Glasampulle 15 h auf 210–220°C erhitzt. Die Aufarbeitung wie bei **9** ergab bei der Chromatographie neben 38% 4-Amino-3-(9-anthryl)-3-penten-2-on²⁾ nach Umkristallisieren und Sublimation i. Hochvak. 63 mg (22.5%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 180–181°C (Methanol/Wasser).

C₂₀H₁₆N₂ (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.39 H 5.83 N 9.81

4-(9-Anthryl)-3,5-dimethylpyrazol (13): 276 mg 3-(9-Anthryl)acetylaceton²⁾ wurden wie bei **10** mit Hydrazinhydrat umgesetzt, wobei sich das Ausgangsmaterial erst in der Wärme auflöste. Beim Abkühlen und Einengen fielen 244 mg Rohprodukt aus, das aus Cyclohexan 85 mg (31%) reines, kristallisiertes **13** vom Schmp. 213–215°C lieferte. — IR (KBr): 3175, 3153 cm⁻¹ (NH).

C₁₉H₁₆N₂ (272.3) Ber. C 83.79 H 5.92 N 10.29 Gef. C 83.74 H 6.12 N 10.22

4-(9-Anthryl)-3,5-dimethylisoxazol (14): Eine Lösung von 276 mg 3-(9-Anthryl)acetylaceton²⁾ in 7.5 ml absol. Äthanol wurde mit 151 mg Hydroxylamin-hydrochlorid in einer abgeschmolzenen Ampulle 24 h auf 170°C erhitzt. Die Aufarbeitung wie bei **11** ergab 123 mg chromatographiertes Rohprodukt, das beim Umkristallisieren aus Cyclohexan 107 mg (39%) farblose Kristalle vom Schmp. 211–212°C lieferte.

C₁₉H₁₅NO (273.3) Ber. C 83.49 H 5.53 N 5.12
Gef. C 83.48, 82.92 H 6.64, 5.81 N 5.03

4-Mesityl-3,5-dimethyl-1,2-dithiolium-perchlorat (15): Eine Suspension von 436 mg 3-(Mesityl)acetylaceton²⁾, 240 mg Acetophenon und 1.0 g Phosphorpentasulfid wurde in 12.5 ml Schwefelkohlenstoff 2 h unter Rückfluß gekocht und dann das Lösungsmittel abgezogen. Den Rückstand

kochte man in 12.5 ml Eisessig und 6.3 ml 70proz. Perchlorsäure 15 min unter Rückfluß. Die filtrierte Lösung versetzte man mit Wasser bis zur Trübung, worauf das Produkt kristallisierte. Umkristallisieren aus Eisessig ergab 327.8 mg (47%) farblose Kristalle, die sich $> 275^{\circ}\text{C}$ zersetzten. — IR (KBr): 2925, 1612, 1450, 1406, 1240, 1195, 1110, 1096–1075, 859, 720, 625 cm^{-1} .

$[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{S}_2]\text{ClO}_4$ (348.9) Ber. C 48.20 H 4.91 S 18.38 Cl 10.16
Gef. C 47.56 H 4.93 S 18.29 Cl 10.23

[346/75]