

Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Mesitylgruppe als NMR-Sonde zum Nachweis von Ringstrom-Anisotropieeffekten, II¹⁾

Substituenteneffekte bei *p*-substituierten Mesitylbenzolderivaten

Günter Häfelinger*, Fritz Hack²⁾ und Gerlinde Westermayer

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 1. Juli 1977

Substituenten in der sterisch unwirksamen *p*-Stellung zum Mesitylsubstituenten bewirken eine lineare Variation der Aufspaltung zwischen *o*- und *p*-Methylgruppensignalen mit der nach einer *ab-initio*-Methode oder nach der CNDO/2-Methode berechneten π -Elektronenladungsdichte in *p*-Stellung bei den entsprechenden monosubstituierten Benzolderivaten. Ebenfalls eine gute Korrelation wird mit Hammett- σ_p -Konstanten und den Dipolmomenten der monosubstituierten Benzolderivate beobachtet.

Application of the Mesityl Group as an NMR Probe for the Determination of Anisotropy Effects due to Ring Currents, II¹⁾

Substituent Effects of *p*-Substituted Derivatives of Mesitylbenzene

Substituents in the sterically unefficient *p*-position to the mesityl group lead to a linear variation of the splitting between the *o*- and *p*-methyl group signals with π -electron charge densities in *p*-position of monosubstituted benzene derivatives calculated by an *ab initio* method or by the CNDO/2 method. Also good correlations are observed with Hammett σ_p -constants and the dipole moments of the corresponding monosubstituted derivatives of benzene.

Mesitylsubstituierte benzolähnliche Aromatenringsysteme zeigen im ¹H-NMR-Spektrum eine charakteristisch große positive Aufspaltung (bei Anwendung der negativen δ -Skala) zwischen den *o,o'*- und *p*-Methylgruppensignalen^{1,3-5)}, die durch das Eintauchen der *o,o'*-Methylgruppen in den Bereich der Hochfeldverschiebung des Aromatenanisotropiekegels hervorgerufen wird. Das Signal der *p*-Methylgruppe bleibt davon unbeeinflusst und dient als inneres Referenzsignal. Die Aufspaltung kann spektrometerunabhängig bei 60 MHz mit einer Genauigkeit von ± 0.01 ppm gemessen werden.

Bei den hier NMR-spektroskopisch untersuchten 4'-X-2,4,6-Trimethylbiphenylderivaten ist anzunehmen, daß der Verdrillungswinkel zwischen den beiden Phenylringebenen gegenüber dem unsubstituierten Phenylmesitylen durch den Substituenten in 4'-Stellung

¹⁾ I. Mitteil.: G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, Chem. Ber. **109**, 833 (1976).

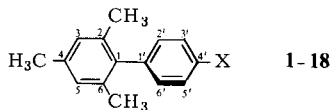
²⁾ Teil der Dissertation, Univ. Tübingen 1974.

³⁾ M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. **81**, 150 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 147 (1969).

⁴⁾ B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. **83**, 239 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 225 (1971).

⁵⁾ B. Bock, M. Kuhr und H. Musso, Chem. Ber. **109**, 1184 (1976).

nicht beeinflusst wird. Die Änderung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung in Tab. 1 ist daher auf einen elektronischen Effekt des Substituenten zurückzuführen. Elektronenanziehende Substituenten vergrößern die Aufspaltung von 0.31 ppm bis auf 0.36 ppm, während elektronenliefernde Substituenten eine Verkleinerung auf 0.29 ppm bewirken.



Tab. 1. Mesitylringprotonensignale von in 4'-Stellung substituierten Phenylmesitylenderivaten bei 60 MHz (bei 35°C, TMS als innerer Standard, Signallagen in der negativen δ -Skala in ppm-Einheiten)

Nr.	X	Lösungs- mittel	$-\delta_{2,6-\text{CH}_3}$ [ppm]	$-\delta_{3-\text{CH}_3}$ [ppm]	$-\delta_{3,5-\text{H}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{2,6-4-\text{CH}_3}$ [ppm]	$\Delta\delta$ bei -64°C [ppm]
1	CN	CDCl ₃	1.98	2.34	6.97	0.36	0.37
		CCl ₄	1.96	2.31	6.91	0.35	
2	NO ₂	CDCl ₃	1.99	2.34	6.98	0.35	0.38
		CCl ₄	1.98	2.31	6.93	0.34	
3	CF ₃	CDCl ₃	1.98	2.32	6.96	0.34	—
		CCl ₄	1.94	2.28	6.83	0.34	
4	CO ₂ CH ₃	CDCl ₃	1.99	2.33	6.96	0.34	0.37
		CCl ₄	1.96	2.29	6.87	0.34	
5	3-CF ₃	CDCl ₃	1.98	2.31	6.94	0.33	—
		CCl ₄	1.96	2.28	6.86	0.32	
6	COCl	CDCl ₃	2.00	2.33	6.98	0.33	—
		CCl ₄	1.96	2.30	6.87	0.34	
7	CO ₂ C ₂ H ₅	CDCl ₃	2.00	2.33	6.97	0.33	—
		CCl ₄	1.97	2.30	6.89	0.33	
8	NH ₃ ⁺	CF ₃ CO ₂ H	2.00	2.33	6.99	0.33	—
9	CO ₂ H	CDCl ₃ *)	2.00	2.33	6.97	0.33	0.36
10	Cl	CDCl ₃	2.00	2.33	6.94	0.33	0.35
		CCl ₄	1.96	2.29	6.85	0.33	
11	Br	CDCl ₃	2.00	2.33	6.96	0.33	0.37
		CCl ₄	1.97	2.30	6.84	0.33	
12	F	CDCl ₃	2.00	2.33	6.93	0.33	0.36
		CCl ₄	1.95	2.28	6.85	0.33	
13	I	CDCl ₃	1.99	2.31	6.95	0.32	—
		CCl ₄	1.97	2.29	6.85	0.32	
14	H	CDCl ₃	2.00	2.31	6.93	0.31	0.34
		CCl ₄	1.97	2.28	6.85	0.32	
15	OH	CDCl ₃	2.01	2.32	—	0.31	0.33
		CCl ₄	1.98	2.29	—	0.31	
16	OCH ₃	CDCl ₃	2.02	2.32	—	0.30	0.33
		CCl ₄	1.96	2.26	6.91	0.30	
17	NH ₂	CDCl ₃	2.03	2.32	6.80	0.29	0.31
		CCl ₄	1.98	2.27	6.78	0.29	
18	N(CH ₃) ₂	CDCl ₃	2.04	2.33	—	0.29	—
		CCl ₄	2.03	2.31	—	0.28	

*) Unlöslich in CCl₄.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Aufspaltung in CDCl_3 und CCl_4 ist nicht signifikant, da sie innerhalb der Fehlergrenzen von ± 0.01 ppm liegt.

Bei Temperaturerniedrigung um 100°C vergrößert sich die Aufspaltung um 0.01 bis 0.04 ppm. Dies kann durch temperaturabhängige unterschiedliche Solvation der *o*- und *p*-Methylgruppen oder durch eine Vergrößerung der Verdrillungswinkel infolge abnehmender Temperaturbewegung gedeutet werden.

Die Substituenten stören den Anisotropiekegel des Benzolringes, an den sie gebunden sind, und diese Störung wird durch eine Veränderung der Mesitylringmethylgruppenaufspaltung registriert. Die Störung des Anisotropiekegels durch den Substituenten X kann einmal gedeutet werden durch eine Veränderung des Ringstroms im Phenylring unter dem Einfluß des Substituenten. Hier ergab eine HMO-Berechnung von *Figeys* und *Flammang*⁶⁾, daß alle Substituenten unabhängig vom elektronenliefernden oder elektronenziehenden Charakter die Ringstromintensität des Benzols erniedrigen. Eine verfeinerte Berechnung von *Lazzeretti* und *Taddei*⁷⁾ ergab für elektronenliefernde Substituenten denselben Befund. Die Mesitylmethylgruppenaufspaltung steht jedoch nicht im Einklang mit diesen Berechnungen, da sowohl eine Vergrößerung der Aufspaltung als auch eine Verkleinerung beobachtet wird.

Eine andere Deutung der Störung des Anisotropiekegels beruht auf einer Modifizierung der Elektronendichte im Benzolring durch den induktiven und mesomeren Effekt des Substituenten. Hier äußert sich vor allem die Variation der π -Elektronenladungsdichte in 1'-Stellung. Tab. 2 zeigt die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmten linearen Beziehungen. Die Ausgleichsgerade zwischen beobachteten Aufspaltungen und der nach einer ab-initio-Methode berechneten π -Elektronenladungsdichte bei monosubstituierten Benzolderivaten⁸⁾ in *p*-Stellung besitzt eine Steigung von 0.64 ppm/Ladungseinheit mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.90. Diese Gleichung ist von Bedeutung bei der Untersuchung von geladenen Annulenen wie Cyclopropenyl-Kation, Cyclopentadienyl-Anion und Tropylium-Kation mit der Mesitylringstromsonde, bei denen die π -Elektronenladung aus Symmetriegründen unabhängig von der quantenmechanischen Näherung festliegt. Sie ermöglicht eine Korrektur der beobachteten Aufspaltung für den Ladungseffekt im Annulenenring. Die Ausgleichsgerade für $\text{CDNO}/2\pi$ -Ladungsdichten⁹⁾ zeigt mit 0.43 ppm/Ladungseinheit eine geringere Steigung als die ab-initio-Werte, die Steigung für $\text{CNDO}/2$ -Gesamtladungsdichten ist mit 0.70 ppm/Ladungseinheit nahezu doppelt so groß und beinahe gleich dem ab-initio-Wert. Beide $\text{CNDO}/2$ -Korrelationen sind mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.79 trotz größerer Punktezahl statistisch schlechter als die ab-initio-Korrelation. Sie können ebenfalls herangezogen werden, um in der Reihe der geladenen Annulene bei $\text{CNDO}/2$ -berechneten Ladungsdichten die Mesitylmethylgruppenaufspaltung für den Ladungseffekt zu korrigieren.

Eine vorzügliche Korrelation ergibt sich mit den Hammettschen σ_p -Werten (Korrelationskoeffizient = 0.94). Die geringe positive Steigung von 0.039 ppm zeigt, daß der Substituenteneinfluß in *para*-Stellung im NMR-Spektrum einen geringeren Effekt zeigt, als bei kinetischen Daten.

⁶⁾ H. P. Figeys und R. Flammang, Mol. Phys. **12**, 581 (1967).

⁷⁾ P. Lazzeretti und F. Taddei, Mol. Phys. **22**, 941 (1971).

⁸⁾ W. J. Hehre, L. Radom und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1496 (1972).

⁹⁾ Berechnungen mit dem QCPE-Programm 141 am Rechenzentrum der Universität Stuttgart.

Tab. 2. Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Aufspaltungen Mesityl - C ₆ H ₄ - X gegen		Zahl der Wertepaare	Steigung	Ordinaten- abschnitt	Standard- abweichung	Korre- lations- koeffizient
ab-initio- π -Ladungsdichte	CDCl ₃	11	0.636	0.326	0.0108	0.8998
	CCl ₄	11	0.582	0.324	0.0115	0.8710
	-64°C	9	0.643	0.351	0.0117	0.9038
CNDO/2- π -Ladungsdichte	CDCl ₃	16	0.433	0.324	0.0126	0.7935
	CCl ₄	16	0.452	0.323	0.0131	0.7944
	-64°C	11	0.558	0.354	0.0111	0.8752
CNDO/2-Gesamt- ladungsdichte	CDCl ₃	16	0.704	0.321	0.0126	0.7934
	CCl ₄	16	0.743	0.320	0.0128	0.8035
	-64°C	11	0.882	0.350	0.0115	0.8638
Hammett σ_p	CDCl ₃	17	0.0389	0.318	0.00708	0.9352
	CCl ₄	17	0.0392	0.316	0.00786	0.9231
	-64°C	13	0.0409	0.341	0.0152	0.7605
Dipolmomente	CDCl ₃	11	0.00962	0.312	0.0062	0.9586
	CCl ₄	11	0.00889	0.312	0.0072	0.9386
	-64°C	9	0.00949	0.339	0.0093	0.9268

Eine ebenfalls sehr gute Korrelation ergibt die Mesitylmethylgruppenaufspaltung mit den Dipolmomenten der entsprechenden monosubstituierten Benzolderivate (Korrelationskoeffizient = 0.96), wobei die Dipolmomente der elektronenliefernden Substituenten OH, OCH₃ und NH₂ als negativ angenommen wurden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0.0096 ppm/Debye.

Experimenteller Teil

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktapparat nach Tottoli. Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Universität Tübingen von Herrn *H. J. Wurmstich* an einem Perkin-Elmer Z 40 Elemental Analyzer durchgeführt. Die Massenspektren wurden von Herrn *G. Nicholson* an einem Massenspektrometer LKB 9000 gemessen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden von den Herren *B. Meier* und *F. Hack* mit einem Varian A 60 A Spektrometer bei 60 MHz und 35°C in ca. 10 gew.-proz.-Lösungen in CDCl₃ und CCl₄ mit TMS als internem Standard aufgenommen. Die Reproduzierbarkeit der Mesitylmethylgruppenaufspaltung beträgt ±0.01 ppm. Bei der Temperaturmessung wurde die Temperatur mit Hilfe der Methanolkapillare nach *Van Geet*¹⁰⁾ bestimmt.

Chromatographiert wurde an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063–0.2 mm) mit Cyclohexan. Die Lösungsmittel wurden im Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen.

Alle Verbindungen bis auf den Stammkörper **14**¹¹⁾ sowie das Bromid **11**¹²⁾ wurden erstmals synthetisiert. Von den Verbindungen **10**, **12** und **16**¹³⁾ wurde inzwischen eine andere Synthese ohne Angaben der physikalischen Konstanten mitgeteilt.

2,4,6-Trimethylbiphenyl¹¹⁾ (**14**) wurde durch Gomberg-Bachmann-Reaktion¹⁴⁾ aus 0.25 ml diazotiertem Anilin (23 g Anilin in 50 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser diazotiert mit 18 g

¹⁰⁾ *L. Van Geet*, Anal. Chem. **40**, 2227 (1968); **42**, 679 (1970).

¹¹⁾ *D. H. Hey*, J. Chem. Soc. **1932**, 2636.

¹²⁾ *P. J. Grisdale*, *B. E. Babb*, *J. G. Doty*, *T. H. Regan*, *D. P. Mai* und *J. L. R. Williams*, J. Organomet. Chem. **14**, 63 (1968).

¹³⁾ *H. C. Bell*, *J. R. Kalman*, *J. T. Pinhey* und *S. Sternhell*, Tetrahedron Lett. **1974**, 857.

¹⁴⁾ *M. Gomberg* und *W. E. Bachmann*, Org. Synth., Coll. Vol. I, 113 (1932).

Natriumnitrit in 36 ml Wasser) und 900 ml Mesitylen dargestellt, die unter heftigem Rühren bei 0°C während 1 h mit 58 ml 5 N NaOH versetzt und dann über Nacht bei Raumtemp. gerührt wurden. Die braune organische Phase wurde mit verd. Salzsäure und 5 N NaOH extrahiert, neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen wurde der Rückstand mit Cyclohexan durch eine Kieselgelsäule (10 cm Länge, 5 cm Durchmesser) von den gefärbten Verunreinigungen weitgehend befreit. Destillation des Eluats i. Vak. lieferte 13.3 g orange gefärbtes Öl, Sdp. 74–78°C/0.01 Torr (Lit.¹¹) Sdp. 275–277°C). Durch Säulenchromatographie wurden 9.8 g (20%) reines **14** gewonnen.

Analog dieser Vorschrift wurden die Verbindungen **3**, **5**, **10**, **11**, **12**, **13**, **16** und **18** durch Gomberg-Bachmann-Reaktion synthetisiert.

2,4,6-Trimethyl-4'-(trifluormethyl)biphenyl (3): Ansatz: 7.8 g (0.05 mol) 4-Aminobenzotrifluorid (Merck) und 120 ml Mesitylen. Reinigung: Nach Säulenchromatographie über Kieselgel mit Cyclohexan Destillation i. Vak., 1.7 g (13%) blaßgelbes Öl, Sdp. 139–140°C/10 Torr. Aus Methanol 0.8 g (6%) farblose glänzende Kristallplättchen, Schmp. 58–59°C.

C₁₆H₁₅F₃ (264.2) Ber. C 72.75 H 5.68 F 21.57
Gef. C 72.32 H 5.67 F 15.39 Molmasse 264 (MS)

2,4,6-Trimethyl-3'-(trifluormethyl)biphenyl (5): Ansatz: 32.2 g (0.2 mol) 3-Aminobenzotrifluorid (Merck-Schuchardt) und 250 ml Mesitylen. Reinigung: Nach Säulenchromatographie und zweimaliger Destillation i. Vak. 5.4 g (10%) farbloses Öl, Sdp. 134°C/10 Torr.

C₁₆H₁₅F₃ (264.2) Ber. C 72.75 H 5.68 F 21.57
Gef. C 71.57 H 5.61 F 22.87 Molmasse 264 (MS)

4'-Chlor-2,4,6-trimethylbiphenyl (10): Ansatz: 12.7 g (0.1 mol) 4-Chloranilin und 200 ml Mesitylen. Reinigung: Destillation und Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 0.8 g (4%) farblose Plättchen, Schmp. 65°C.

C₁₅H₁₅Cl (230.7) Ber. C 78.08 H 6.55 Cl 15.37
Gef. C 78.39 H 6.55 Cl 15.21 Molmasse 230 (MS)

4'-Brom-2,4,6-trimethylbiphenyl (11): Ansatz: 17.2 g (0.1 mol) 4-Bromanilin und 200 ml Mesitylen. Reinigung: Destillation und Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 3.2 g (12%) farblose Plättchen, Schmp. 76°C (Lit.¹³): 12.7% Ausb., Sdp. 120–124°C/0.6 Torr).

C₁₅H₁₅Br (275.2) Ber. C 65.47 H 5.49 Br 29.04
Gef. C 65.59 H 5.48 Br 28.81 Molmasse 275 (MS)

4'-Fluor-2,4,6-trimethylbiphenyl (12): Ansatz: 27.8 g (0.25 mol) 4-Fluoranilin und 350 ml Mesitylen. Reinigung: Destillation, Sdp. 120–140°C/0.5 Torr, und Umkristallisieren aus Methanol lieferte 6.6 g (8.6%) farblose Nadeln, Schmp. 68–69°C. Strukturbeweis: Elektronenbeugungsuntersuchung¹⁵).

C₁₅H₁₅F (214.3) Ber. C 84.08 H 7.06
Gef. C 84.32 H 7.03 Molmasse 214 (MS)

4'-Iod-2,4,6-trimethylbiphenyl (13): Ansatz: 27.4 g (0.125 mol) 4-Iodanilin und 250 ml Mesitylen. Reinigung: Säulenchromatographie lieferte 2.1 g 1,4-Diiodbenzol (Schmp. 129°C) und 3.5 g (8.7%) **13** als farblose monokline¹⁶) Nadeln nach Umkristallisieren aus Methanol, Schmp. 86°C. Strukturbeweis: Röntgenstrukturbestimmung¹⁶).

C₁₅H₁₅I (322.2) Ber. C 55.92 H 4.69 I 39.39
Gef. C 56.15 H 4.76 I 39.28 Molmasse 322 (MS)

¹⁵) K. Zeitz, H. Oberhammer und G. Häfelinger, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 420 (1977).

¹⁶) G. Häfelinger und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1155 (1976).

4-Methoxy-2,4,6-trimethylbiphenyl (**16**): Ansatz: 12.3 g (0.1 mol) 4-Methoxyanilin und 200 ml Mesitylen. Reinigung: Destillation und Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 0.8 g (4%) gelbliche Nadeln, Schmp. 72°C.

$C_{16}H_{18}O$ (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02
Gef. C 84.75 H 8.03 Molmasse 226 (MS)

4-Dimethylamino-2,4,6-trimethylbiphenyl (**18**): Ansatz: 21.4 g (0.15 mol) *N,N*-Dimethylphenylendiamin und 200 ml Mesitylen. Reinigung: Säulenchromatographie, Destillation und Umkristallisieren aus Methanol lieferte 0.1 g (0.3%) **18**, Schmp. 111–112°C.

$C_{17}H_{21}N$ (239.4) Ber. C 85.31 H 8.84 N 5.85
Gef. C 85.20 H 9.04 N 5.79 Molmasse 239 (MS)

2,4,6-Trimethyl-4'-nitrobiphenyl (**2**): Zu 0.1 mol diazotiertem 4-Nitroanilin und 200 ml Mesitylen wurde in Analogie zu Hey et al.¹⁷⁾ bei 0°C innerhalb von 3 h eine Lösung von 0.12 mol Natriumacetat-hydrat in 40 ml Wasser getropft und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde filtriert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers und Mesitylens wurde das verbliebene dunkelbraune Öl i. Hochvak. über eine 10-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Im Vorlauf wurde nicht umgesetztes 4-Nitroanilin erhalten, während **2** als goldgelbes Öl destillierte, das im Kühler teilweise erstarrte. Umkristallisation aus Ethanol lieferte 1.4 g (6%) feine farblose Nadeln, Schmp. 99°C.

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241.3) Ber. C 74.66 H 6.27 N 5.81
Gef. C 74.85 H 6.29 N 5.88 Molmasse 241 (MS)

2',4',6'-Trimethyl-4-biphenylamin (**17**): 4.8 g (0.02 mol) **2** wurden in 90 ml Methanol unter Zugabe von 0.5 g 10proz. Pd-Aktivkohle und 2 ml Eisessig bei Normaldruck in ca. 6 h katalytisch hydriert. Nach Abfiltrieren und Einengen auf ca. 30 ml wurde mit 200 ml Ether versetzt. Diese Lösung wurde mit 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser säurefrei gewaschen. Nach Abziehen des Ethers blieb ein schwach gelbes Öl zurück, das chromatographisch in Benzol an Kieselgel 60 gereinigt wurde. Nach Abziehen des Benzols blieb ein farbloses Öl zurück, das bei Zugabe von n-Hexan in farblosen Nadeln kristallisierte. Ausb. 3.0 g (72%), Schmp. 125°C.

$C_{15}H_{17}N$ (211.3) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63
Gef. C 86.74 H 6.70 N 6.77 Molmasse 211 (MS)

2',4',6'-Trimethyl-4-biphenylol (**15**): 21.1 g (0.1 mol) **17** wurden diazotiert und die filtrierte Diazoniumsalzlösung durch langsames Erwärmen auf 100°C innerhalb von 4 h verkocht. Unter N_2 -Entwicklung bildete sich eine dunkelbraune, hochviskose Masse, die in 300 ml Ether aufgenommen wurde. Die Etherlösung wurde mehrmals mit 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde der Rückstand i. Vak. destilliert, wobei das Destillat teilweise im Kühler erstarrte. Umkristallisation aus n-Hexan unter Zusatz von wenig n-Propanol lieferte 9.3 g (44%) farblose Prismen. Schmp. 148°C.

$C_{15}H_{16}O$ (212.3) Ber. C 84.87 H 7.60
Gef. C 84.83 H 7.59 Molmasse 212 (MS)

2',4',6'-Trimethyl-4-biphenylcarbonitril (**1**): 21.1 g (0.1 mol) **17** wurden in 30proz. H_2SO_4 diazotiert und unter Eiskühlung mit 0.13 mol nach Standardverfahren¹⁸⁾ hergestelltem $NaCu(CN)_2$ -Katalysator versetzt. Beim Erhitzen im Wasserbad schied sich unter N_2 -Entwicklung das Sandmeyer-Produkt ab, das durch zweimalige Extraktion mit je 200 ml Ether isoliert wurde. Die etherische Phase wurde mehrmals mit 10proz. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4

¹⁷⁾ J. Elks, J. W. Haworth und D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1940**, 1284.

¹⁸⁾ Organikum, 9. Aufl., S. 591, VEB Verlag Deutscher Wissenschaften, Berlin 1970.

getrocknet. Das nach Abziehen des Ethers verbliebene dunkelbraune Öl wurde i. Vak. destilliert. Die bei der Umkristallisation des Destillats aus Ethanol erhaltenen goldgelben Kristalle wurden säulenchromatographisch mit Benzol gereinigt. Nach Abziehen des Benzols blieb ein blaßgelbes Öl zurück, aus dem durch Zugabe von n-Hexan 1 in schwach gelben Nadeln kristallisierte. Ausb. 3.5 g (16%), Schmp. 59°C.

$C_{16}H_{15}N$ (221.3) Ber. C 86.84 H 6.83 N 6.33
Gef. C 86.88 H 6.86 N 6.49 Molmasse 221 (MS)

2',4',6'-Trimethyl-4-biphenylcarbonsäure (9): 27.5 g (0.1 mol) 11 wurden mit 2.43 g (0.1 mol) Mg-Spänen in 200 ml absol. Ether umgesetzt und die Grignard-Lösung auf Trockeneis gegossen. Nach Hydrolyse durch 100 ml 20proz. Salzsäure wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Wasser säurefrei gewaschen und 9 mit 80 ml 10proz. Natronlauge extrahiert. Durch Ansäuern der wäßrigen Phase mit 40 ml 20proz. Salzsäure schied sich 9 ab, das in Ether aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet wurde. Nach Abziehen des Ethers wurde der Rückstand aus 60proz. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 7.1 g (30%), Schmp. 228°C.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71
Gef. C 80.01 H 6.50 Molmasse 240 (MS)

2',4',6'-Trimethyl-4-biphenylcarbonsäure-methylester (4) wurde aus 2.4 g (0.01 mol) 9 durch Veresterung mit Diazomethan erhalten. Umkristallisation aus Ethanol ergab 2.0 g (77%) 4 als schwach bräunliche Plättchen. Schmp. 124°C.

$C_{17}H_{18}O_2$ (254.3) Ber. C 80.28 H 7.13
Gef. C 80.32 H 7.26 Molmasse 254 (MS)

2',4',6'-Trimethyl-4-biphenylcarbonsäure-chlorid (6) wurde aus 2.4 g (0.01 mol) 9 durch Umsetzung mit Thionylchlorid erhalten. Umkristallisation aus Petrolether unter Zusatz von Aktivkohle lieferte 1.2 g (46%) hellbraune Kristalle, Schmp. 72–73°C.

$C_{16}H_{15}ClO$ (258.7) Ber. C 74.27 H 5.84 Cl 13.70
Gef. C 74.23 H 5.81 Cl 13.09 Molmasse 258 (MS)

2',4',6'-Trimethyl-4-biphenylcarbonsäure-ethylester (7) wurde aus 800 mg (3 mmol) 6 durch Lösen in Ethanol dargestellt. Umkristallisieren aus Benzol/Aktivkohle ergab 350 mg (42%) leicht gelbgrün verfärbte sternförmige Kristalle, Schmp. 82–84°C.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51
Gef. C 82.11 H 7.75 Molmasse 268 (MS)

[219/77]