

Anisotropieeffekte konjugierter cyclischer Systeme, IV¹⁾**¹H-NMR-Spektren mesitylsubstituierter
2,6-Dimethylbenzol-Derivate***Uwe Brotzeller, Jozsef Nyitrai^{+) und Hans Musso*}*Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 3. März 1980

Die Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ zwischen den ¹H-NMR-Signalen der *o*- und *p*-Methylgruppen in den Mesitylresten 4'-X-substituierter 2,2',4,6,6'-Pentamethylbiphenyl-Derivate **1** wird mit ± 0.045 ppm relativ wenig durch sehr verschiedene Substituenten verändert. Gegenüber X = H (0.47 ppm) erhöhen stark elektronenziehende Substituenten X = N₂[⊕] auf 0.53 und X = CN, NO₂ auf 0.52; elektronenspendende Gruppen wie X = OH, NH₂ verkleinern $\Delta\delta$ auf 0.45 und OCH₃ bis 0.44 ppm. Selbst im 2-mesitylsubstituierten 1,3,5-Trimethyltropylium-Ion (**2**) beträgt $\Delta\delta$ nur 0.54 ppm.

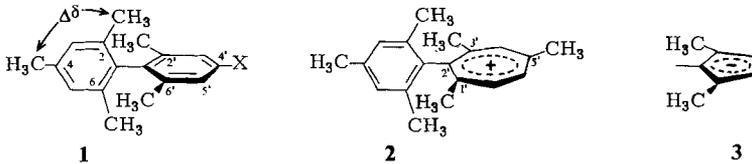
Anisotropy Effects of Conjugated Cyclic Systems, IV¹⁾**¹H NMR Spectra of Mesityl-Substituted 2,6-Dimethylbenzene Derivatives**

The effect of very different substituents X on the chemical shift differences $\Delta\delta$ of the *o*- and *p*-methyl group ¹H NMR signals of 4'-X-substituted 2,2',4,6,6'-pentamethylbiphenyl derivatives is ± 0.045 ppm only. In comparison with X = H (0.47 ppm) electron attracting substituents like X = N₂[⊕] increase $\Delta\delta$ values up to 0.53, X = CN and NO₂ up to 0.52 ppm; electron releasing groups X = OH, NH₂ reduce $\Delta\delta$ down to 0.45 and OCH₃ to 0.44 ppm. Even in the 2-mesityl-substituted 1,3,5-trimethyltropylium ion (**2**) $\Delta\delta$ rises only up to 0.54 ppm.

¹H-NMR-Spektren sind vorzüglich dazu geeignet, um den aromatischen Charakter eines cyclisch konjugierten Ringsystems zu erkennen und zu charakterisieren. Die Signale von H-Atomen außerhalb des Ringes in der Ringebene werden im Spektrum zu tiefem Magnetfeld verschoben, solche, die innerhalb des Ringes oder in geeigneter Position oberhalb des Ringes angeordnet sind, treten bei relativ hohem Magnetfeld auf. Die Differenz in der chemischen Verschiebung zwischen den *o*- und *p*-Methylgruppensignalen $\Delta\delta$ in den NMR-Spektren mesitylsubstituierter Ringsysteme wurde als brauchbares Maß für den aromatischen Charakter eines cyclisch konjugierten Systems postuliert²⁾ und dafür bereits verwendet^{1,3)}. Die vorliegende Untersuchung liefert den Beweis nachträglich, daß Substituenteneffekte auf den $\Delta\delta$ -Wert wesentlich kleiner sind, als der Einfluß eines richtigen Aromaten.

^{+) Institut für Organische Chemie, Technische Universität, Gellért tér 4, H-1111 Budapest.}

Im unsubstituierten Benzolderivat 1-H, beträgt $\Delta\delta = 0.47 \text{ ppm}^2$). Wenn die Änderung der Elektronendichte im Ring durch elektronenanziehende oder elektronenspendende Substituenten X zur Folge hat, daß $\Delta\delta$ sich bis 0.2 ppm ändert, so wäre diese Mesitylsonden-Methode unbrauchbar. Um den maximalen Effekt zu erkennen, den eine ganze Ladung ausmachen kann, sollten auch das Tropylium-Kation 2 und das Cyclopentadienyl-Anion 3 mit in die Untersuchung einbezogen werden.



Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten in der Tabelle und Abb. 1 lassen sich die gewünschten $\Delta\delta$ -Werte ablesen. Die Zuordnung der z. T. sehr dicht beieinanderliegenden Methylgruppen- und Ringprotonen-Signale gelingt mit Abb. 1 auf folgende Weise. Die Signale für die 4-Methylgruppen sind lagekonstant, diejenigen der 2,6-Methylgruppen und 3.5-Ringwasserstoffatome schwanken nur wenig, aber die Signale des substituierten Ringes z. T. sehr stark. Alle Signale sind durch die geringere Kopplung zwischen den Protonen am Ring und in den Methylgruppen etwas verbreiterte Singulettts. Beim Einstrahlen in die Frequenz eines Ring-H-Signals wird somit die Höhe des Signals der benachbarten CH_3 -Gruppen größer und umgekehrt. Durch solches Entkoppeln ließen sich alle Signale zweifelsfrei zuordnen.

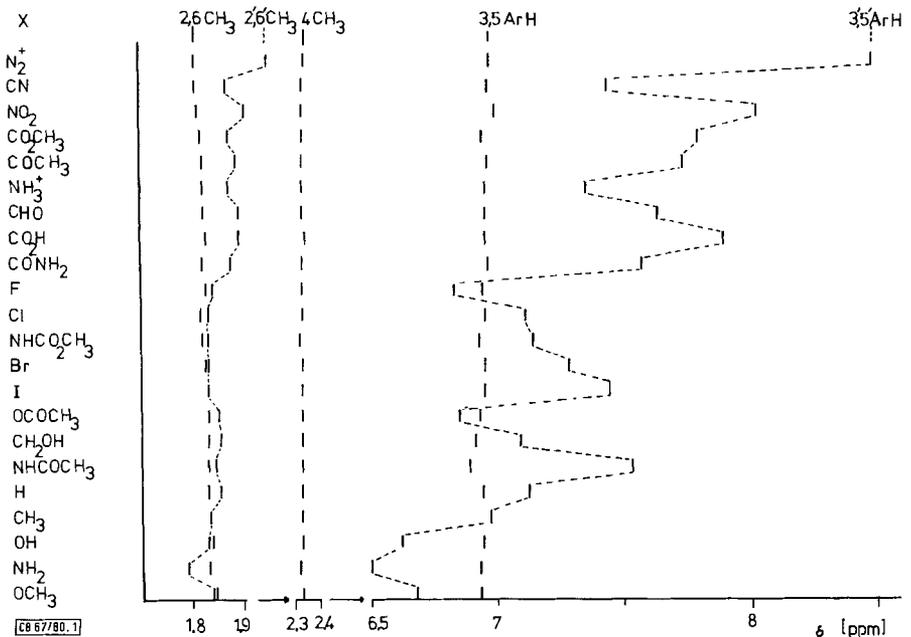


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verbindungen 1-X mit Zuordnung

Elektronenanziehende Substituenten X erhöhen die $\Delta\delta$ -Werte, am stärksten das 1-Diazonium-tetrafluorborat mit 0.53 ppm, dann folgen 1-CN und $-\text{NO}_2$ mit 0.52 und Carbonylgruppen im Bereich von 0.49–0.50 ppm. Der Einfluß von X = F, Cl, Br und I ist gering, die $\Delta\delta$ -Werte gehen von 0.49 auf 0.47 ppm zurück und erreichen damit den Wert des unsubstituierten Grundkörpers 1-H. Eine Methylgruppe bringt nicht viel (0.46 ppm) und Gruppen mit freien Elektronenpaaren nur wenig mehr, 1-OH und $-\text{NH}_2$ 0.45, 1-OCH₃ 0.44 ppm. In Methanol das Kaliumphenolat $1-\text{O}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$ sogar 0.42. Somit wird in Chloroform ein Substituenteneinfluß von 0.53–0.47 = +0.06 bis 0.44–0.47 = –0.03 ppm gefunden, der gegenüber dem Grundwert für Aromaten $\Delta\delta = 0.47$ ppm relativ klein ist. Damit erscheint die Mesitylsonden-Methode zur qualitativen Charakterisierung der Aromatizität eines konjugierten Ringsystems als gesichert.

Die Korrelation der $\Delta\delta$ -Werte mit den Hammett'schen σ_p -Werten (Abb. 2) liefert eine Ausgleichsgerade ($r^2 = 0.88$) mit einer geringen Steigung von 0.04, was anzeigt, daß der Substituenteneinfluß auf kinetische Daten wesentlich größer ist als auf die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum meßbare magnetische Anisotropie.

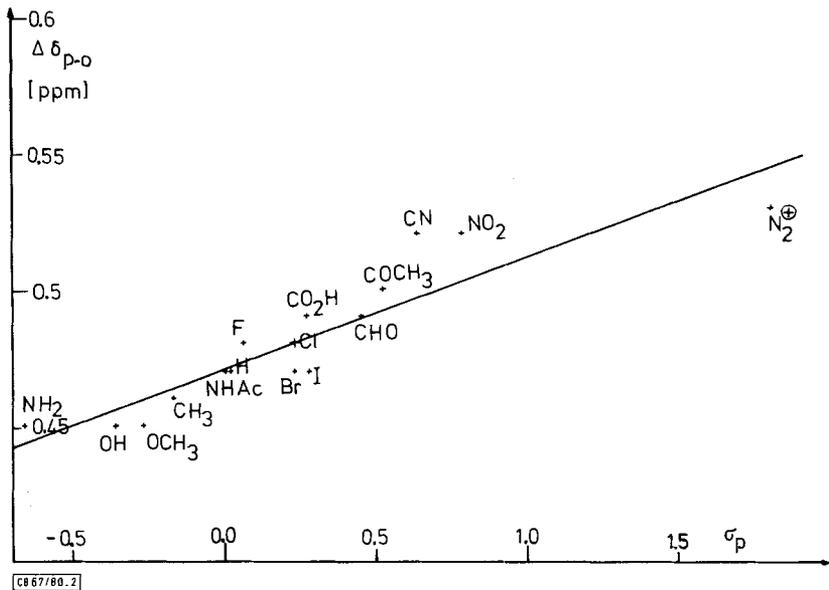


Abb. 2. Korrelation $\Delta\delta$ -Werte und Hammett'sche σ_p -Werte

Häfelinger, Hack und Westermeyer⁴⁾ haben bereits den gleichen Einfluß an *p*-substituierten Phenylmesitylenen studiert, also bei Verbindungen vom Typ 1, in denen die 2',6'-Methylgruppen fehlen, und in denen demzufolge der Interplanarwinkel beider aromatischer Ringe nicht wie in 1 90°, sondern nur ca. 80° beträgt⁵⁾. Dadurch wird der aromatische Grundwert $\Delta\delta$ mit 0.31 ppm kleiner^{2,4)} und auch die Substituenteneffekte X = NO₂ + 0.05 ppm und X = N(CH₃)₂ = –0.02 ppm auf die $\Delta\delta$ -Werte im Mesityl-

rest erwiesen sich als etwas geringer. Somit besteht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus Lit.⁴⁾ und dieser Mitteilung.

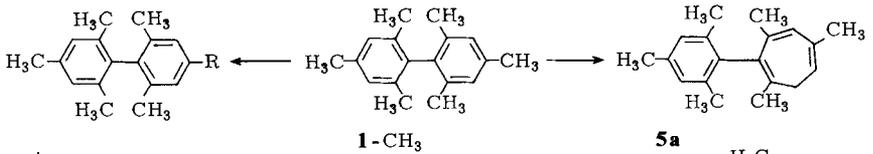
Selbst der Einfluß einer ganzen positiven Ladung ist nicht deutlich größer. Für 2-Mesityl-1,3,5-trimethyltropylium-perchlorat ($2 \cdot \text{ClO}_4$) mißt man einen $\Delta\delta$ -Wert von 0.54 ppm zwischen den Methylgruppen des Mesitylrestes und 0.55 ppm zwischen denen am Siebenring, wogegen Bimesityl (1-CH_3) in Acetonitril 0.47 ppm aufweist (Tab.).

Tab.: $^1\text{H-NMR}$ - δ - und $\Delta\delta$ -Werte der Mesitylderivate **1** und **2** in CDCl_3

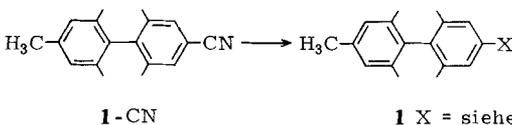
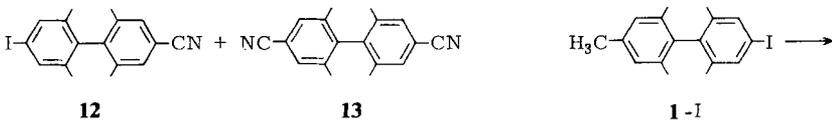
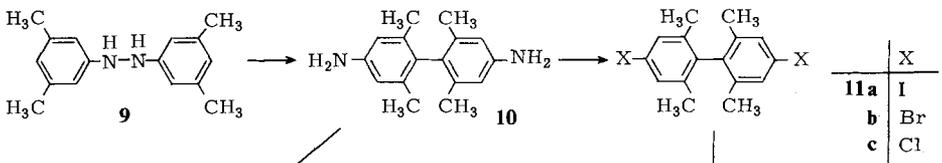
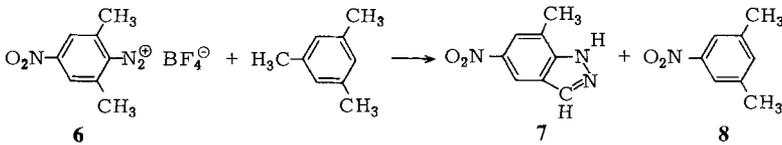
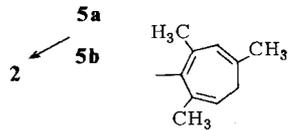
X	CH_3 -Signale			aromat. H		X	$\Delta\delta$ 4-2,6
	2,6-	2',6'-	4-	3,5-	3',5'-		
$\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$	1.81	2.08	2.34	6.97	8.48		0.53
CN	1.81	1.93	2.33	6.96	7.43		0.52
NO_2	1.82	2.00	2.34	6.99	8.02		0.52
CO_2CH_3	1.83	1.94	2.33	6.94	7.79	3.91	0.50
COCH_3	1.84	1.97	2.33	6.96	7.73	2.26	0.49
$\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$	1.84	1.94	2.33	6.95	7.35	10.52	0.49
CHO	1.84	1.98	2.34	6.95	7.63	9.98	0.49
CO_2H	1.85	1.98	2.33	6.95	7.89	4.66	0.49
CONH ₂	1.84	1.95	2.33	6.96	7.57	6.05	0.49
Cl	1.84	1.86	2.33	6.95	7.11		0.49
F	1.85	1.88	2.33	6.94	6.83		0.48
Br	1.85	1.86	2.33	6.95	7.28		0.48
NHCO_2CH_3	1.84	1.86	2.32	6.93	7.14	3.77 6.05	0.48
I	1.86	1.86	2.33	6.95	7.45		0.47
OCOCH_3	1.86	1.90	2.33	6.93	6.85	2.31	0.47
CH_2OH	1.86	1.91	2.33	6.91	7.09	4.66	0.47
NHCOCH_3	1.86	1.89	2.33	6.89	7.53	2.19	0.47
H	1.86	1.91	2.33	6.94	7.12	7.12	0.47
CH_3	1.87	1.87	2.33	6.97	6.97	2.33	0.46
OH	1.88	1.86	2.33	6.94	6.62	4.57	0.45
NH_2	1.87	1.78	2.32	6.93	6.50	3.72	0.45
OCH_3	1.89	1.88	2.32	6.93	6.68	3.80	0.44
in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$							
CH_3	1.82	1.82	2.28	6.87	6.87		0.46
NH_2	1.84	1.78	2.28	6.93	6.58		0.44
OH	1.84	1.80	2.28	6.92	6.57		0.44
$\text{O}^- \text{K}^+$	1.86	1.70	2.28	6.86	6.45		0.42
in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$							
CH_3	1.82	1.82	2.29	6.95	6.95		0.47
2	1.82		2.36	7.14			0.54
-Tropyl		1',3'	5'	4',6',7'			5'-1',3'
		2.45	3.00	8.66-9.00			0.55

Synthesen

Ausgehend von Bimesityl (**1-CH₃**) gelang es nicht, selektiv eine *p*-Methylgruppe anzugreifen, um möglichst viele Derivate von **1** herstellen zu können. Mit NBS erhielt man ein kompliziertes Gemisch, in dem die *o*-monobromierte Verbindung und mehrere Dibromderivate nachgewiesen wurden, das gewünschte **4a** konnte daraus nicht isoliert werden. Die Oxidation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure sowie die Siegrist-Reaktion⁶⁾ ergaben weder **4b** noch **4c**. Erfolgreich verlief aber die Ringerweiterung mit Diazomethan zu **5a + b** und dessen Reaktion mit Triphenylmethylperchlorat zum Tropylium-Ion **2**.



	R
4a	CH ₂ Br
b	CO ₂ H
c	CH=N-C ₆ H ₄ OCH ₃



Alle gängigen Methoden zur Biphenylsynthese versagten, um direkt Mesitylen mit einem 2,6-Dimethyl-4-X-Benzolderivat in 1-Stellung zu verknüpfen. Auch die jüngst beim Mesitylen entwickelte Variante⁷⁾ der Bachmann-Gomberg-Hey-Reaktion, in der das Diazoniumsalz **6** in Mesitylen mit 18-Krone-6 und Kaliumacetat zersetzt wurde, lieferte nur das Indazol **7** und etwas Reduktionsprodukt **8**.

Schließlich wurde auf die bekannte Benzidinumlagerung⁸⁾ von **9** nach **10** zurückgegriffen, die sich gut reproduzieren ließ. Nun erwies es sich als unzweckmäßig, durch Monodiazotierung nur eine Aminogruppe in das 4-Amino-4'-cyanbiphenyl umzusetzen, oder aus der Diiodverbindung **11** mit Kupfercyanid das 4-Iod-4'-cyanbiphenyl **12** herzustellen; die Ausbeuten sind mäßig und die Bildung des 4,4'-Dinitrils **13** ist unvermeidbar. Setzt man **11** mit einem mol Methylolithium in verdünnter Etherlösung um, so erhält man bis 36% **1-I** und 20 % Bimesityl (**1-CH₃**). Besonders die chromatographische Trennung von Ausgangsmaterial **11** und begehrtem Produkt **1-I** gelingt nur unvollständig, so daß Zwischenfraktionen erneut getrennt werden müssen. Von **1-I** führt dann aber der Weg zu den meisten Derivaten **1** in der Tab.

Durch Reduktion mit Natriumboratan und Pd/C erhielt man **1-H**, mit Kupfercyanid in DMF das Nitril **1-CN**. Daraus gelangte man durch Hydrolyse zum Amid **1-CONH₂** und zur Säure **1-CO₂H**, die sich verestern (**1-CO₂CH₃**) und reduzieren ließ (**1-CH₂OH**). Mit Methylolithium reagierte das Nitril zum Methylketon **1-COCH₃**, den Alkohol oxidierte man mit Mangandioxid zum Aldehyd **1-CHO**. Hofmann'scher Abbau des Säureamids führte über das Carbamat **1-NHCO₂CH₃** zum Amin **1-NH₂**. Dieses wurde diazotiert und verkocht sowie mit *m*-Chlorperbenzoesäure zur Nitroverbindung oxidiert. Die Fluor- und Chlorverbindung konnten aus dem Diazoniumsalz erhalten werden, bei der analogen Umsetzung zum Bromderivat **1-Br** bildeten sich Dibrom- und Tribromverbindungen. Deshalb methylierte man das Dibromid **11b** mit Methylolithium partiell.

Über die Darstellung und die Spektren von **3** soll demnächst berichtet werden.

Der *Alexander von Humboldt-Stiftung*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für Stipendien und finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmpp.: Kofler-Heiztischmikroskop (unkorr.). – IR-Spektren in KBr: Perkin-Elmer 421. – MS: Varian MAT CH 5. – NMR: Bruker WH-90, TMS als interner Standard, Fehler für δ und $\Delta\delta$ -Werte $< \pm 0.01$ ppm.

DC wurde an Polygram SIL G/UV₂₅₄-Fertigfolien von Macherey-Nagel, präparative Schichtchromatographie an Kieselgel GF₂₅₄ Typ 60 von Merck und Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit der Korngröße 0.040–0.063 mm von Merck ausgeführt. Lösungen wurden in der Regel über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer i. Vak. abgedampft.

7-Methyl-5-nitro-1H-indazol (7): Aus vergeblichem Biphenylverknüpfungsversuch. Zur Suspension von von 3.5 g 2,6-Dimethyl-4-nitroanilin in 15 ml halbkonz. Salzsäure ließ man unter Rühren bei 0°C die Lösung von 1.7 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser so tropfen, daß 0°C nicht überschritten wurden. Dann gab man eine Lösung von 5.4 g Natriumtetrafluorborat in 15 ml Wasser zu und saugte nach einer h bei 0°C 3.6 g (64%) hellgelbe Kristalle ab, die nach Waschen mit eiskalter NaBF₄-Lösung, Methanol und Ether sowie Trocknen i. Vak. sich bald verfärbten und zersetzten. IR: 2285 cm⁻¹.

Die Mischung aus 1.00 g Diazoniumsalz in 5.0 ml Mesitylen und 0.08 g 18-Krone-6 wurde unter Rühren und trockenem Stickstoff im Dunkeln mit 0.76 g gepulvertem Kaliumacetat versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtrierte man alles Feste ab, wusch die Lösung mit Wasser, trocknete und dampfte ab. Den Rückstand trennte man schichtchromatographisch mit Benzol/Essigester (3:7). Die schnell laufende Zone (R_F 0.90) enthielt wenig 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzol (**8**), Schmp. 72–74°C. Die nächste intensive (R_F 0.66) lieferte 210 mg (30%) hellgelbe Kristalle von **7** vom Schmp. 223–225°C. – IR: 3180, 3110, 2940, 2840, 1620, 1600, 1530, 1485, 1460, 1430, 1380, 1335, 1305, 1285, 1250, 1205, 1075, 1060, 1045, 940 ... cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$), δ : s 2.70 (CH_3), m 8.04 (4-H), s 8.36 (3-H), m 8.66 (6-H), s 11.70 (br. NH).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (177.1) Ber. C 54.23 H 3.98 N 23.78

Gef. C 53.92 H 3.95 N 24.01

Molmasse 177 (MS), 174.7 (osmometrisch in Aceton)

1,3,5-Trimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)cycloheptatriene (**5a** und **b**): Die Lösung von 10 g Bimesityl (**1-CH₃**) in 100 ml Cyclohexan und 50 ml 40proz. Kaliumhydroxidlösung wurden unter Rühren der unteren Phase bei 0°C im Laufe einer h mit 10 g Nitrosomethylharnstoff in kleinen Portionen versetzt. Die organische Diazomethanolösung wurde dekantiert und über KOH-Plättchen getrocknet. Diese Lösung tropfte man in 30 min unter intensivem Rühren in eine 70°C warme Lösung von 16.18 g **1-CH₃** in 25 ml Cyclohexan, die 0.13 g Kupfer(I)-bromid suspendiert enthielt. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 22.11 g **1-CH₃** zurück. Den Abdampfrückstand der Mutterlauge chromatographierte man an SiO_2 mit n-Hexan und eluierte zuerst 388 mg (9%) **5a**, dann 1.14 g eines Gemisches aus **5b** und **1-CH₃** (1:0.58). Zur Analyse destillierte man **5a** bei 0.02 Torr und 85°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), δ : s 1.55, d 1.61 ($J = 1$ Hz), s 1.83, s 1.92, s 2.20 (6 CH_3), d 2.29 (CH_2 , $J = 7$ Hz), t 5.25 (=CH–, $J = 7$ Hz), pseudo-s 6.25 (=CH–C– CH_3), s 6.74 (2 arom. H). – MS: $m/e = 252$ (11, M^+), 237 (100, $\text{M} - 15$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}$ (252.4) Ber. C 90.42 H 9.58 Gef. C 90.30 H 9.33

5b wurde nicht rein isoliert und durch Erhitzen bei 180°C in 1 h in ein 1:1-Gemisch mit **5a** übergeführt. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), δ : pseudo-s 1.42, s 1.57, d 1.92 ($J = 2$ Hz), s 2.06, s 2.24 (6 CH_3), d 2.28 (CH_2 , $J = 6.5$ Hz), t 5.30 (=CH–, $J = 6.5$ Hz), d 5.68 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $J = 2$ Hz), s 6.78 (2 arom. H).

1,3,5-Trimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)tropylium-perchlorat (**2**): Eine Lösung von 280 mg **5a** in 3 ml absol. Nitromethan versetzte man mit 376 mg Triphenylmethyl-perchlorat⁹⁾ und zog nach 1 h Stehenlassen bei Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand verrieb und wusch man mit Ether, kristallisierte ihn aus trockenem Acetonitril/Essigester um und erhielt 310 mg (89%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 200–201°C. 1.14 g Gemisch **5b** + **1-CH₃** lieferte analog 932 mg (90%). Zur Analyse trocknete man i. Vak. bei Raumtemp.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClO}_4$ (350.8) Ber. C 65.05 H 6.61 Cl 10.11 Gef. C 65.00 H 6.56 Cl 10.26

4-Amino-2,2',6,6'-tetramethyl-4-biphenylcarbonitril: Beim Versuch, das Mono-diazoniumsalz aus 4.80 g Diamin **10** mit 1.79 g Kupfer(I)-cyanid bei 90°C umzusetzen, wurden ca. 4 g Rohprodukt erhalten, das mit 5proz. Salzsäure heiß ausgezogen wurde. Aus der filtrierte Lösung fielte man mit Ammoniak 2.06 g, die nach zweimaliger Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester (5:1) aus der zweiten gelben Zone 55 mg (1%) farblose Blättchen aus Methanol/Wasser vom Schmp. 176–177°C lieferten. – IR: 3465, 3370 (NH_2), 2220 cm^{-1} (CN). $^1\text{H-NMR}$, δ : s 1.78, s 1.93 (CH_3 -Gruppen), s 3.64 (NH), s 6.53, s 7.45 (aromat. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (250.4) Ber. C 81.53 H 7.24 N 11.19 Gef. C 81.90 H 7.43 N 11.09

Aus dem in Salzsäure unlöslichen Produkt (1.82 g) erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 83 mg (1.6%) Dinitril **13** vom Schmp. 235–240°C (Lit.¹⁰ 222–223°C).

4,4'-Diiod-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl (11a) wurde nach Lit.¹⁰ hergestellt. Bei der Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit n-Hexan erhielt man 39% farblose Kristalle vom Schmp. 198–199°C und 200°C (Lit.¹⁰ 199–200°C, 14%). – ¹H-NMR, δ : s 1.82, s 7.50.

4,4'-Dichlor-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl (11c) wurde analog Lit.¹⁰ mit 18% Ausb. erhalten. Schmp. 165°C (Lit.¹⁰ 161–162°C). – ¹H-NMR, δ : s 1.84, s 7.13.

4,4'-Dibrom-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl (11b): Ausb. 16%, Schmp. 194°C (Lit.¹⁰ 190–191°C). – ¹H-NMR, δ : s 1.86, s 7.28. – MS: m/e = 366 (53), 368 (100), 370 (50) M⁺.

4-Iod-2,2',6,6'-tetramethyl-4-biphenylcarbonitril (12): Analog zu Lit.¹¹ kochte man 0.94 g **11a** mit 183 mg Kupfer(I)-cyanid in 25 ml absol. DMF 3.5 h unter Rückfluß. Dann gab man 58 ml einer Lösung von 200 mg Eisen(III)-chlorid in 300 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure hinzu, rührte 20 min bei 60–70°C und schüttelte viermal mit je 30 ml Toluol aus. Den Abdampfrückstand aus der gewaschenen und getrockneten Toluollösung chromatographierte man mit Benzol an Kieselgel und erhielt im Eluat nacheinander 160 mg **11a** zurück, 340 mg (47%) **12** und 58 mg (11%) **13**. Zur Analyse sublimierte man **12** i. Vak.; farblose Nadeln vom Schmp. 207–208°C. – IR: 2220 cm⁻¹. – ¹H-NMR, δ : s 1.81, s 1.91, s 7.45, s 7.55.

C₁₇H₁₆IN (361.2) Ber. C 56.52 H 4.46 I 35.14 N 3.88

Gef. C 56.75 H 4.55 I 34.80 N 3.89

Vom Dinitril **13** erhielt man aus Benzol/n-Hexan 50 mg farblose Kristalle vom Schmp. 249 bis 250°C (Lit.¹⁰ 222–223°C). – IR: 2220 cm⁻¹. – ¹H-NMR, δ : s 1.91, s 7.50.

4-Iod-2,2',4',6,6'-pentamethylbiphenyl (1-I): Eine Suspension von 462 mg **11a** (1.0 mmol) in 5 ml Ether versetzte man unter Rühren mit 1.0 mmol Methyllithium in 0.66 ml Ether, wobei eine klare Lösung entstand. Nach 3 h bei Raumtemp. fügte man 3 ml Wasser hinzu und chromatographierte den Abdampfrückstand der getrockneten etherischen Lösung an feinem Kieselgel mit n-Hexan. Nacheinander eluierte man 113 mg **11a**, 62 mg (18%) **1-I** und 50 mg (21%) Bimesityl (1-CH₃). Umkristallisieren der zweiten Zone aus Methanol/Wasser ergab 45 mg (13%) farblose Kristalle vom Schmp. 144–145°C. Bei größeren Ansätzen wurden **11a** und **1-I** nicht vollständig getrennt, so daß eine Mischfraktion von ca. 13% der Gesamtausbeute erneut chromatographiert wurde. Ausb. an **1-I** bis 36%.

C₁₇H₁₉I (350.2) Ber. C 58.29 H 5.47 I 36.23

Gef. C 58.06 H 5.37 I 36.91 Molmasse 350 (MS)

4-Brom-2,2',4',6,6'-pentamethylbiphenyl (1-Br): Eine Lösung von 50 mg der 4,4'-Dibromverbindung **11b** in 10 ml absol. Ether versetzte man unter N₂ mit 0.3 ml einer 2 M Methyllithiumlösung in Ether und kochte 4 h unter Rückfluß. Nach Zersetzen mit 20 ml Wasser chromatographierte man den Abdampfrückstand der Etherphase auf Schichtplatten mit n-Hexan und isolierte aus den fast gleichschnell wandernden Zonen 10 mg Ausgangsmaterial zurück (R_F 0.53) und 4 mg (10%) **1-Br** (R_F 0.47) als farblose Kristalle vom Schmp. 103–105°C, die sublimiert wurden. – C₁₇H₁₈Br (303.6), MS: m/e = 302 (28), 304 (28). An schwachen Peaks bei m/e = 366, 370 erkennt man etwas Ausgangsmaterial als Verunreinigung.

2,2',4,6,6'-Pentamethylbiphenyl (1-H): Die Lösung von 200 mg **1-I** in 8 ml Methanol und 1 ml 25proz. Natronlauge versetzte man mit 10 mg Pd/C (10proz.) und 50 mg Natriumborant. Nach 14 h Rühren bei Raumtemp. filtrierte man vom Katalysator ab, säuerte mit verd. Salzsäure an, zog das Methanol i. Vak. ab und etherte aus. Aus dem Abdampfrückstand des Etherextraktes sublimierten bei 0.1 Torr und 60°C 63.4 mg (50%) farbloses **1-H**. – C₁₇H₂₀ (224.3) MS: m/e = 224 (80%, M⁺).

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylcarbonitril (1-CN): 310 mg **11a** und 400 mg Kupfer(I)-cyanid kochte man in 20 ml trockenem DMF 4 h unter Rückfluß, dann fügte man 120 mg Eisen(III)-chlorid-Lösung (Konz. s. bei **12**) hinzu und rührte noch 30 min bei 60°C. Man extrahierte viermal mit je 50 ml Toluol und kristallisierte den Abdampfrückstand der getrockneten Lösung aus Methanol/Wasser. Nach Sublimation im Hochvak. bei 100°C erhielt man 181 mg (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 147°C. – IR: 2205 cm⁻¹.

C₁₈H₁₉N (249.4) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.61

Gef. C 86.75 H 7.68 N 6.00 Molmasse: $m/e = 249$ (66%, M⁺) (MS)

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylcarboxamid (1-CONH₂): Eine Lösung von 60 mg **1-CN** in 5 ml Methanol wurde mit 260 mg 18proz. Wasserstoffperoxid und 0.3 ml 25proz. Natronlauge 4 h bei 50–60°C gerührt. Nach Neutralisieren mit verd. Salzsäure extrahierte man mit Toluol und erhielt aus dem Abdampfrückstand des Toluolextraktes durch SC mit Benzol/Essigester (8:3) etwas **1-CN** zurück (R_F 0.76), dann folgten 49 mg (76%) Amid (0.73) und etwas Carbonensäure **1-CO₂H** (0.38). Das Amid sublimierte bei 0.1 Torr/160°C und schmolz bei 216°C. – C₁₈H₂₁NO (267.4) Molmasse: $m/e = 267$ (100%, M⁺) (MS). – IR: 3435, 3280, 3165, 2940, 2910, 2850, 1650, 1605, 1405, 1385, 1250, 990 ... cm⁻¹.

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylcarbonsäure (1-CO₂H): Eine Lösung von 100 mg **1-CN** in 20 ml Ethanol und 20 ml 25proz. Natronlauge wurde 20 h unter Rückfluß gekocht. Die kalte Lösung wurde mit Toluol ausgeschüttelt und angesäuert. Den farblosen Niederschlag extrahierte man mit Ether und gewann aus dem getrockneten Etherextrakt nach Abdampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol/Wasser 85 mg (79%) farblose Kristalle, die i. Vak. bei 175°C sublimierten und bei 237°C schmolzen. – IR: 3200–2750 (OH breit), 2910, 1670 ... cm⁻¹. – C₁₈H₂₀O₂ (268.3) Molmasse: $m/e = 268$ (100%, M⁺) (MS).

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylcarbonsäure-methylester (1-CO₂CH₃): 30 mg Säure **1-CO₂H** lieferten in 5 ml Methanol mit ether. Diazomethanlösung nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und Sublimation bei 0.1 Torr/60°C 13.5 mg (39%) farblose Kristalle vom Schmp. 76 bis 77°C. – IR: 1715 cm⁻¹. – C₁₉H₂₂O₂ (282.4) Molmasse: $m/e = 282$ (100%, M⁺) (MS).

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylmethanol (1-CH₂OH): Eine Lösung von 60.0 mg **1-CO₂H** in 5 ml Ether tropfte man zum vierfachen Überschuß Lithiumalanat in 10 ml Ether und kochte 4 h unter Rückfluß. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene ölige Rohprodukt trennte man durch Schichtchromatographie in Methylenchlorid. Aus der langsamen Zone (R_F 0.28) erhielt man nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 13.5 mg (25%) farblose Kristalle vom Schmp. 90°C.

C₁₈H₂₂O (254.4) Ber. C 84.99 H 8.72

Gef. C 84.41 H 8.73 Molmasse: $m/e = 254$ (100%, M⁺) (MS)

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylcarbaldehyd (1-CHO): 35 mg **1-CH₂OH** wurden in 15 ml n-Hexan mit 200 mg aktiviertem Mangandioxid¹²⁾ 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Rohprodukt aus der filtrierten Lösung ergab bei präparativer DC mit CH₂Cl₂ 24 mg **1-CHO** (R_F 0.62), 6 mg Ausgangsmaterial zurück (R_F 0.28) und sehr wenig **1-CO₂H** (R_F 0.05). Aus Methanol/Wasser erhielt man 20 mg (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 104–105°C. – IR: 1690 cm⁻¹.

C₁₈H₂₀O (252.3) Ber. C 85.67 H 7.99

Gef. C 85.33 H 8.13 Molmasse: $m/e = 252$ (100%, M⁺) (MS)

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 305–306°C.

1-(2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenyl)ethanon (1-COCH₃): Zu einer Lösung von 100 mg **1-CN** in 30 ml absol. Ether spritzte man 0.8 ml einer 2 M Lösung von Methylolithium in Ether und hydrolysierte nach 3 h bei Raumtemp. mit wäßr. Ammoniumchloridlösung. Die Etherphase wurde mit verd. Schwefelsäure extrahiert, und die Säurephase 2 h unter Rückfluß gekocht, um das Imin zu

hydrolysieren. Dann wurde ausgeethert und nach Schichtchromatographie mit Benzol/Essigester (8:2) das Eluat der Zone mit R_F 0.51 abgedampft. Der Rückstand ergab nach Sublimation bei 0.1 Torr/50°C und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 52.5 mg (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 77–78°C. – IR: 1675 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$ (266.4) Ber. C 85.67 H 8.33

Gef. C 85.68 H 8.23 Molmasse: $m/e = 266$ (45%, M^+) (MS)

(2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenyl)carbaminsäure-methylester (1-NHCO₂CH₃): Zu einer Lösung von 300 mg Säureamid 1-CONH₂ in 5 ml Methanol gab man eine Lösung von 100 mg Natrium in 4 ml Methanol und dann unter Rühren rasch 160 mg Brom und rührte 30 min bei 20°C und 30 min bei 60°C. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure und Abziehen des Methanols isolierte man durch Ausethern und Sublimation bei 0.1 Torr/60°C 220 mg (74%) farbloses Urethan vom Schmp. 70°C. – IR: 3320, 1720, 1695 cm^{-1} . – $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$ (297.4), Molmasse: $m/e = 297$ (100%, M^+) (MS).

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylamin (1-NH₂): 100 mg Urethan 1-NHCO₂CH₃ wurden in 10 ml Methanol mit 20 ml 25proz. Kaliumhydroxid 24 h unter Rückfluß gekocht. Man neutralisierte weitgehend mit verd. Salzsäure und extrahierte mit Ether. Das nach Abziehen des Ethers zurückbleibende Öl wurde in 5 ml Ether aufgenommen und die Lösung mit 10 ml halbkonz. Salzsäure unterschichtet. An der Phasengrenze schied sich 65 mg (70%) Aminhydrochlorid 1-NH₃⁺ Cl⁻ in farblosen Nadeln vom Schmp. 156°C aus. – IR: 3600–3300, 3100–2670 breit, 2910, 2586, 1605, 1566, 1520, 1460, 1370, 1290, 1000, 843, 760, 740 cm^{-1} .

65 mg des Salzes schüttelte man in 20 ml Ether mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, bis sich alles gelöst hatte. Aus der getrockneten Etherlösung erhielt man 45 mg (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 104°C, die bei 0.1 Torr/75°C sublimiert wurden. – IR: 3450, 3420, 3000, 2910, 2840, 1610, 1605 ... cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$ (239.4) Ber. C 85.30 H 8.84 N 5.85

Gef. C 85.21 H 8.76 N 5.65 Molmasse: $m/e = 239$ (100%, M^+) (MS)

N-(2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenyl)acetamid (1-NHCOCH₃): Aus 1-NH₂ mit Acetanhydrid in Ether erhielt man 70% farblose Nadeln vom Schmp. 206–208°C (Methanol/Wasser). – IR: 3220, 3050, 2910, 1655, 1600 ... cm^{-1} . – $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$ (281.4) Molmasse: $m/e = 281$ (78%, M^+) (MS).

2,2',4,6,6'-Pentamethyl-4'-nitrobiphenyl (1-NO₂): Zu einer siedenden Lösung von 200 mg ca. 95proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 5.0 ml Chloroform tropfte man die Lösung von 80 mg 1-NH₂ in 5.2 ml Chloroform und kochte die gelbe Lösung noch 20 min. Dann wusch man die Lösung mit 10proz. Natriumsulfit-, gesättigter Natriumcarbonatlösung und Wasser und trennte den Abdampfdruckstand durch Schichtchromatographie mit Benzol/Essigester (9:1). Aus der Zone mit dem R_F -Wert 0.59 erhielt man durch Sublimation und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 40 mg (41%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 123°C. – $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (269.3) Molmasse: $m/e = 269$ (100%, M^+) (MS).

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenyldiazonium-tetrafluorborat (1-N₂⁺ BF₄⁻): Die Suspension von 50 mg 1-NH₃⁺ Cl⁻ in 5 ml halbkonz. Salzsäure wurde wie üblich bei 0°C diazotiert, bis alles gelöst war. Nach 10 min gab man 70 mg Natriumtetrafluorborat in 5 ml Wasser zu, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 1 h bei 0°C saugte man ab und wusch mit eiskalter Natriumtetrafluorboratlösung und Ether und trocknete: 50 mg (90%) farblose Kristalle, die sich bei 90°C unter N₂ Entwicklung rasch bei Raumtemp. an der Luft unter Braunfärbung langsam zersetzten. – IR: 2260 cm^{-1} .

4-Fluor-2,2',4',6,6'-pentamethylbiphenyl (1-F): 19.0 mg 1-N₂⁺ BF₄⁻ erhitze man bei 0.1 Torr auf 80–90°C, wobei sich 10.7 mg (73%) farblose Nadeln vom Schmp. 75°C an einem kalten Fin-

ger abschieden. – IR: 2970, 2940, 2910, 2850, 1600, 1440, 1370, 1300, 1120, 1010, 995 ... cm^{-1} .
– $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{F}$ (242.3) Molmasse: $m/e = 242$ (67%, M^+) (MS).

2,2',4',6,6'-Pentamethyl-4-biphenylol (1-OH): Eine Lösung von 175 mg $1\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$ in 2 ml Eisessig tropfte man unter Rühren in eine 80°C heiße Lösung von 2 ml Acetanhydrid in 8 ml Eisessig. Nach 15 min verdünnte man mit etwas Wasser und dampfte i. Vak. ab. Die Lösung des Rückstandes in Ether wusch man mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, dampfte wieder ab und kochte diesen Rückstand in 10 ml Methanol mit 10 ml 20proz. Kaliumhydroxid 30 min unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung und präparativer DC mit Benzol/Essigester (8:2) isolierte man aus der mittleren Zone (R_F 0.50) ein rasch kristallisierendes Öl, dessen Sublimation bei $70^\circ\text{C}/0.1$ Torr 55 mg (41%) farblose Kristalle vom Schmp. 117°C ergab. – 3280 cm^{-1} breit (OH). – $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ (240.0) Molmasse: $m/e = 240$ (100%, M^+) (MS).

4-Acetoxy-2,2',4',6,6'-pentamethylbiphenyl (1-OCOCH₃): Aus 1-OH erhielt man in Pyridin/Acetanhydrid nach 1 h unter Rückflußkochen und DC wie oben (R_F 0.56) 32% farblose Kristalle vom Schmp. $82\text{--}83^\circ\text{C}$. – IR: kein OH, 1750 cm^{-1} . – $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (282.4) Molmasse: $m/e = 282$ (29%, M^+) (MS).

4-Methoxy-2,2',4',6,6'-pentamethylbiphenyl (1-OCH₃): 1-OH ergab in Methanol mit etherischer Diazomethanlösung und nach DC wie oben 20% 1-OCH_3 (R_F 0.62) und 55% 1-OH zurück. Nach Sublimation bei 0.1 Torr/ 40°C schmilzt 1-OCH_3 bei $49\text{--}50^\circ\text{C}$. – IR: kein OH, 2990, 2910, 2850, 1600, 1450, 1310, 1175, 1140, 1060, 990 ... cm^{-1} . – $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (254.4) Molmasse: $m/e = 254$ (100%, M^+) (MS).

Literatur

- 1) III. Mitteil.: G. Brill und H. Musso, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 803.
- 2) I. Mitteil.: B. Bock, M. Kuhr und H. Musso, Chem. Ber. **109**, 1184 (1976).
- 3) II. Mitteil.: M. Kuhr, B. Bock und H. Musso, Chem. Ber. **109**, 1195 (1976).
- 4) 4a) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermeyer, Chem. Ber. **111**, 1323 (1978). – 4b) Chem. Ber. **109**, 833 (1976).
- 5) 5a) G. Häfelinger und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1155 (1976). – 5b) K. Zeits, H. Oberhammer und G. Häfelinger, ebenda, Teil B **32**, 420 (1977). – 5c) F. Fowweather, Acta Cryst. **5**, 820 (1952).
- 6) A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer und K. Weber, Helv. Chim. Acta **52**, 2521 (1969).
- 7) S. H. Korzeniowski, L. Blum und G. W. Gokel, Tetrahedron Lett. **1977**, 1871.
- 8) R. B. Carlin, J. Am. Chem. Soc. **67**, 930 (1945).
- 9) H. J. Dauben, L. R. Honnen und K. M. Harmon, J. Org. Chem. **25**, 1442 (1960).
- 10) Y. Nomura und Y. Takeuchi, J. Chem. Soc. B **1970**, 956.
- 11) J. M. McNamara und W. B. Gleason, J. Org. Chem. **41**, 1071 (1976).
- 12) Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 7,1, D. 178, G. Thieme Verlag 1954.