

Empirisches Inkrementsystem für Methylgruppensignale sowie Ringstrombeeinflussung der Protonen-NMR-Spektren methylosubstituierter Biphenylderivate

Günter Häfeling*, Michael Beyer, Patrick Burry, Beate Eberle, Günter Ritter, Gerlinde Westermayer und Manfred Westermayer

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

Eingegangen am 9. Mai 1983

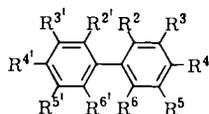
Von 18 methylosubstituierten Biphenylderivaten werden 36 Methylgruppen-NMR-Signale durch multiple lineare Regressionsanalyse auf 4,4'- und 2,2'-Positionen-Substituentenkonstanten analysiert. Der Einfluß des Verdrillungswinkels Φ auf die *o*-Methylgruppensignale steigt von -0.095 , -0.284 , -0.345 auf -0.377 ppm für $\Phi = 58^\circ$, 77.5° , 85° und 90° . Diese Werte werden am besten durch das theoretische Ringstrommodell von Johnson und Bovey wiedergegeben.

Empirical Increment System for Methyl Group Signals and Ringcurrent Effects on Proton NMR Spectra of Methyl-substituted Biphenyls

36 methyl group NMR signals of 18 methyl-substituted biphenyl derivatives have been analyzed by multiple linear regression analysis to derive 4,4'- and 2,2'-position substitution constants. The influence of the torsional angle Φ on the signals of *o*-methyl groups increases from -0.095 , -0.284 , -0.345 to -0.377 ppm for $\Phi = 58^\circ$, 77.5° , 85° , and 90° . These values are in good agreement with the theoretical ringcurrent model of Johnson and Bovey.

Insgesamt sind 209 verschiedene methylosubstituierte Biphenylderivate formulierbar¹⁾, von denen wir die bis auf **6**, **12** und **13** bekannten Verbindungen **1** – **18** dargestellt haben, um ihre Protonen-NMR-Spektren bei 90 MHz unter vergleichbaren Bedingungen mittels Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie (FT) zu untersuchen. FT-NMR-Daten unterscheiden sich numerisch stark von den früher üblichen CW-Spektrometerdaten²⁾, und zeigen den großen Vorteil, daß unabhängige Messungen an verschiedenen Substanzen in verdünnten CDCl₃-Lösungen (2proz.) innerhalb der spektroskopischen Auflösung von 0.003 ppm reproduzierbare und somit zuverlässig vergleichbare chemische Verschiebungswerte liefern²⁾. Damit entfällt z. B. die Notwendigkeit, zur Ermittlung von Ringstromanisotropieeffekten bei benzoiden Aromaten die Aufspaltung zwischen den *o*,*o'*- und *p*-Methylgruppensignalen eines Mesitylsubstituenten zu betrachten³⁻⁸⁾, wobei das *p*-Methylgruppensignal als internes Standardsignal gewählt wurde, das als unbeeinflußt vom Ringstromanisotropieeffekt des sondierten Aromaten angenommen wurde.

Schema der untersuchten methylierten Biphenylderivate



	-biphenyl	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ^{2'}	R ^{3'}	R ^{4'}	R ^{5'}	R ^{6'}	Synthese-Lit.
1	4-Methyl-			CH ₃								9)
2	4,4'-Dimethyl-			CH ₃					CH ₃			9)
3	2,4,4'-6-Tetramethyl-	CH ₃		CH ₃		CH ₃			CH ₃			10,11)
4	2,4,6-Trimethyl-	CH ₃		CH ₃		CH ₃						12)
5	2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-	CH ₃		CH ₃		CH ₃	CH ₃		CH ₃		CH ₃	13)
6	2,3',4,5',6-Pentamethyl-	CH ₃		CH ₃		CH ₃		CH ₃			CH ₃	
7	3,5-Dimethyl-		CH ₃		CH ₃							14)
8	3,3',5,5'-Tetramethyl-		CH ₃		CH ₃			CH ₃			CH ₃	15)
9	3,3'-Dimethyl-		CH ₃					CH ₃				16)
10	3-Methyl-		CH ₃					CH ₃				9)
11	3,4-Dimethyl-		CH ₃	CH ₃								17)
12	2,4',5-Trimethyl-	CH ₃			CH ₃				CH ₃			
13	2,2',4,6-Tetramethyl-	CH ₃		CH ₃		CH ₃	CH ₃					
14	2,4-Dimethyl-	CH ₃		CH ₃								18)
15	2,2',4,4'-Tetramethyl-	CH ₃		CH ₃			CH ₃		CH ₃			19)
16	2,2'-Dimethyl-	CH ₃					CH ₃					16)
17	2-Methyl-	CH ₃										9)
18	2,2',6,6'-Tetramethyl-	CH ₃				CH ₃	CH ₃				CH ₃	20)

Empirische Methylgruppensignal-Substituentenkonstanten

In einer vorhergehenden Arbeit²⁾ haben wir die Protonen-NMR-Methylgruppensignale aller 20 verschiedenen methylsubstituierten Benzolderivate mit einem durch multiple lineare Regressionsanalyse ermittelten empirischen additiven Inkrementsystem von 6 Konstanten in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen chemischen Verschiebungswerten reproduziert.

Die drei Positions-Substituentenkonstanten, $\Delta_o = -0.088$ ppm, $\Delta_m = -0.038$ ppm und $\Delta_p = -0.044$ ppm reflektieren den elektronenliefernden alternierenden induktomeren Hochfeldverschiebungseffekt eines *o*-, *m*- oder *p*-ständigen Methylsubstituenten^{2,21-23)} auf das unbeeinflusste Methylgruppensignal ($\delta^0 = 2.349$ ppm). Die sterischen Häufungskonstanten $C_2 = +0.057$ ppm und $C_3 = +0.079$ ppm beschreiben den van der Waals'schen Tieffeldverschiebungseffekt von zwei bzw. drei benachbarten Methylsubstituenten auf das beobachtete Methylgruppensignal. Zusätzlich wurde eine indirekte sterische Häufungskonstante $I = +0.009$ ppm benötigt, die den Effekt von zwei in 3- bzw. 4-Stellung benachbarten Methylgruppen auf das beobachtete Signal einer Methylgruppe in 1-Stellung beschreibt. Die Standardabweichung der multiplen linearen Regression war 0.004 ppm mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9985.

Die Positions-Substituentenkonstanten der Methylbenzolderivate Δ_o und Δ_p können auch bei den hier untersuchten Methylbiphenylen 1–18 für Methylgruppensignale im gleichen Ring unverändert übernommen werden, während Δ_m zwanzigmal auftritt und daher neu bestimmt werden kann. Zusätzlich treten hier Signalbeeinflussungen durch

Methylgruppen am Nachbarring auf, die aufgrund ihrer geometrischen Entfernung, als symmetrisch angenommen, nach ihrer Stellung folgendermaßen klassifiziert werden können:

Auf 4'-Methylgruppensignal: $\Delta_{4,4}$; $\Delta_{3,4}$; $\Delta_{2,4}$

Auf 3'-Methylgruppensignal: $\Delta_{4,3'}$ \equiv $\Delta_{3,4'}$; $\Delta_{3,3'}$; $\Delta_{2,3'}$

Auf 2'-Methylgruppensignal: $\Delta_{4,2'}$ \equiv $\Delta_{2,4'}$; $\Delta_{3,2'}$ \equiv $\Delta_{2,3'}$, $\Delta_{2,2'}$

Außerdem muß der Ringstromanisotropieeffekt eines Benzolringes auf die Methylgruppensignale am benachbarten Phenylsubstituenten ermittelt werden. Dieser Wert ist für 4-ständige Methylgruppen (Δ_4^R) aus Symmetriegründen unabhängig vom Verdrillungswinkel Φ zwischen den beiden Phenylringebenen, während für 3- und besonders 2-ständige Methylgruppensignale eine durch unterschiedliche Methylsubstitution in den *ortho*-Stellungen verursachte Verdrillungswinkelabhängigkeit zu erwarten ist. Von den sterischen Häufungskonstanten muß bei den hier untersuchten Verbindungen nur die indirekte Häufungskonstante I' ermittelt werden, die die Beeinflussung eines 4-Methylsubstituenten im gleichen Ring durch einen 2-Methyl- und 1-Phenylsubstituenten beschreibt.

Ergebnisse

Die experimentellen chemischen Verschiebungswerte der Methylprotonensignale der Verbindungen 1–18 sind in Tab. 1 (*p*- und *m*-Methylgruppensignale) und Tab. 2 (*o*-Methylgruppensignale) zusammen mit der Aufteilung auf die vorhergehend definierten Substituentenkonstanten zusammengestellt.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der multiplen linearen Regressionsanalyse²⁴⁾ dieser Werte angegeben. Der multiple lineare Regressionskoeffizient ist für alle 36 Wertepaare und 15 bestimmte Parameter (2. Zeile) mit 0.9984 sehr hoch und zeigt damit eine große statistische Signifikanz an, aber die Standardabweichung der Korrelation liegt bei 0.009 bis 0.013 ppm, dem drei- bis vierfachen Wert der experimentellen Fehlergrenze. Diejenigen Positions-Substituentenkonstanten, die kleiner als dieser Wert sind, besitzen daher keine statistische Relevanz und können ohne Informationsverlust gleich Null gesetzt werden, wie die dritte Zeile der Tab. 3 zeigt. Als 1. Zeile ist in Tab. 3 die Regressionsanalyse der *p*- und *m*-Methylgruppenwerte der Tab. 1 angegeben, die Übereinstimmung mit der vollständigen Analyse (2. Zeile) zeigt. Die maximale Abweichung zwischen experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungswerten in Tab. 1 und 2 beträgt 0.028 ppm.

Positions-Substituentenkonstanten

Der Bezugssignalstandard ($\delta^0 = 2.349$ ppm der Methylbenzolderivate²⁾) bleibt gleich. Die *meta*-Substituentenkonstante wird unwesentlich von $\Delta_m = -0.038$ ppm auf -0.036 ppm verkleinert, während Δ_o und Δ_p unverändert in die Regressionsanalyse übernommen wurden. Von den Interringpositionskonstanten zeigen $\Delta_{4,4'} = -0.011$ ppm und $\Delta_{2',2} = -0.023$ ppm eine Hochfeldverschiebung von statistisch relevanter Größe an. Die Konstanten $\Delta_{3',4'}$; $\Delta_{2',3'}$; $\Delta_{2',4'}$ und $\Delta_{3',3'}$, sowie die indirekte Häufungskonstante I' erweisen sich dagegen als vernachlässigbar klein.

Tab. 1. Experimentelle und berechnete^{a)} chemische Verschiebungen der 3- und 4-ständigen Methylgruppen-¹H-NMR-Signale der Verbindungen 1–15 bei 90 MHz in CDCl₃ (δ -Skala in [ppm]), bezogen auf internes TMS) sowie Zuordnung zu Substituentenkonstanten

Verbindung	Position	δ^{exp} [ppm]	$\delta^{\text{ber. a)}$ [ppm]	Abhängigkeit von Substituentenkonstanten (Definition siehe Text)																	
				Δ_m	$\Delta_{4,4'}$	$\Delta_{3,4'}$	$\Delta_{2,4'}$	$\Delta_{3,3'}$	$\Delta_{2,3'}$	I'	Δ_4^{RC}	Δ_3^{RC}	$\Delta_3^{\text{RC}_2}$								
Toluol		2.352	2.349																		
<i>o</i> -Xylol		2.263	2.261	(Δ_o)																	
<i>p</i> -Xylol		2.305	2.305	(Δ_p)																	
<i>m</i> -Xylol		2.312	2.313	1																	
Mesitylen		2.273	2.277	2																	
-biphenyl																					
1 4-Methyl-	4	2.393	2.387																		
2 4,4'-Dimethyl-	4,4'	2.383	2.375		1																
3 2,4,4',6'-Tetramethyl-	4	2.318	2.304	2	1																
4 2,4,6-Trimethyl-	4'	2.393	2.392		1			2													
5 2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-	4,4'	2.298	2.316	2				2													
6 2,3',4,5',6'-Pentamethyl-	4	2.332	2.329	2	1			2													
7 3,5-Dimethyl-	3',5'	2.326	2.334	1				1													
8 3,3',5,5'-Tetramethyl-	3,5	2.377	2.380	1																	
9 3,3'-Dimethyl-	3,5	2.368	2.369	1					2												
10 3-Methyl-	3	2.413	2.410	1					1												
11 3,4-Dimethyl-	3	2.417	2.416																		
12 2,4',5'-Trimethyl-	3	2.328	2.328	(Δ_o)																	
13 2,2',4,6'-Tetramethyl-	4	2.302	2.299	(Δ_o)																	
14 2,4-Dimethyl-	4'	2.396	2.402	(Δ_o)				1													
15 2,2',4,4'-Tetramethyl-	5	2.335	2.328	(Δ_p)				1													
	4	2.330	2.324	2				1													
	4	2.357	2.351	1																	
	4,4'	2.326	2.348	1	1			1													
Anzahl der Festlegungen:				12	5	4	5	2	2	1	7	12	5	2							

a) Berechnung mit den Parameterwerten Nr. 3 der Tab. 4.

Tab. 2. Experimentelle und berechnete^{a)} chemische Verschiebungen der *ortho*-ständigen Methylgruppensignale der Verbindungen 3–18 bei 90 MHz in CDCl₃ (δ-Skala in [ppm], bezogen auf internes TMS) sowie Zuordnung zu Substituentenkonstanten

-biphenyl	Position	δ ^{exp} [ppm]	δ ^{bera)} [ppm]	Abhängigkeit von Substituentenkonstanten (Definition siehe Text)														
				Δ _m	Δ _{2,4'}	Δ _{2,3'}	Δ _{2,2'}	RC ₂ / Δ _{2,2'}	RC _{2,6} / Δ _{2,2',6}	RC _{2,2',6,6'} / Δ _{2,2',6,6'}	RC _{2,2',6} / Δ _{2,2',6}	RC _{2,2',6,6'} / Δ _{2,2',6,6'}	RC _{2,2',6,6'} / Δ _{2,2',6,6'}					
3	2,4,4',6-Tetramethyl-	2.002	2.002	2	1								1					
4	2,4,6-Trimethyl-	1.985	1.993	2									1					
5	2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-	1.858	1.862	2	1		2											1
6	2,3',4,5',6-Pentamethyl-	2.001	1.993	2			2											1
12	2,4',5'-Trimethyl-	2.227	2.218	(Δ _p) ₂	1							1						
13	2,2',4,6-Tetramethyl-	1.909	1.909	2								1						1
14	2,4-Dimethyl-	1.966	1.966	1								2						1
15	2,2',4,4'-Tetramethyl-	2.237	2.218	1								1						1
16	2,2'-Dimethyl-	2.276	2.291	1								1						1
17	2-Methyl-	2.226	2.234	1								1						1
18	2,2',6,6'-Tetramethyl-	1.894	1.890	1								2						1

a) Anmerkung s. Tab. 1.

Tab. 3. Ergebnisse^{a)} der multiplen linearen Regressionsanalyse für die Werte der Tab. 1 und 2

Nr.	Wertepaare	Positions-Substituentenkonstanten [ppm]		σ ^{c)}	δ ⁰	Δ _m	Δ _{4,4'}	Δ _{3,4'}	Δ _{2,4}	Δ _{3,3}	Δ _{2,3}	Δ _{2,2}	I ^r
		R ^{b)}	bestimmte Parameter										
1	24 ^{d)}	10	0.9840	0.009	2.351	-0.039	-0.009	0.007	0.005	-0.005	-0.006	--	0.003
2	36 ^{e)}	15	0.9984	0.013	2.349	-0.036	-0.011	0.007	0.008	-0.005	-0.002	-0.023	-0.001
3	36 ^{e)}	11	0.9978	0.013	2.347	-0.037	-0.009	--	--	--	--	-0.045	--

Nr.	Wertepaare	Ringsrombeeinflussung [ppm]		σ ^{c)}	Δ ₄	RC ₄	Δ ₃ / RC ₃	Δ ₂ / RC ₂	Δ _{2,2'} / RC _{2,2'}	Δ _{2,6} / RC _{2,6}	Δ _{2,2',6} / RC _{2,2',6}	Δ _{2,2',6,6'} / RC _{2,2',6,6'}
		R ^{b)}	bestimmte Parameter									
1	24 ^{d)}	10	0.9840	0.009	0.038	0.066	0.018	--	--	--	--	--
2	36 ^{e)}	15	0.9984	0.013	0.038	0.067	0.015	-0.095	-0.035	-0.284	-0.345	-0.377
3	36 ^{e)}	11	0.99	0.011	0.043	0.064	0.021	-0.090	-0.005	-0.277	-0.306	-0.326

a) Negative Vorzeichen bedeuten Hochfeldverschiebungen. – b) Multipler linearer Regressionskoeffizient. – c) Standardabweichung in [ppm]. – d) Werte der Tab. 1. – e) Werte der Tab. 1 und 2.

Ringstrombeeinflussung

Die verdrillungswinkelunabhängige Beeinflussung eines 4-Methylsubstituenten durch einen *p*-ständigen Phenylring beträgt experimentell $\Delta_4^{\text{RC}} = 0.038$ ppm, wie aus den Daten der Tab. 3 ersichtlich. Diese Tieffeldverschiebung ist keineswegs vernachlässigbar klein²⁻⁸⁾ und führt zu einer numerischen Vergrößerung der Werte der Mesitylmethylgruppenaufspaltung²⁻⁸⁾ als quantitatives Ringstromanisotropiemaß, das daher für diese Beeinflussung des *p*-Methylgruppensignals korrigiert werden muß. Für das 3-ständige Methylgruppensignal werden zwei Werte erhalten: $\Delta_3^{\text{RC}_1} = 0.067$ ppm und $\Delta_3^{\text{RC}_2} = 0.015$ ppm, wobei der numerische Unterschied als Einfluß des verschiedenen Interplanarwinkels zwischen den in *ortho*-Stellung unsubstituierten Verbindungen **7** bis **11** und den einfach (**12**) und zweifach (**6**) *o*-methylsubstituierten Verbindungen zu interpretieren ist. Als Verdrillungswinkel Φ kann für $\Delta_3^{\text{RC}_1}$ der Elektronenbeugungswert des unsubstituierten, gasförmigen Biphenyls²⁵⁾ $\Phi = 42^\circ$ angenommen werden, während für das 2,6-Dimethylbiphenylsystem mit $\Delta_3^{\text{RC}_2}$ der Verdrillungswinkel $\Phi = 77.5 + 2.1^\circ$ der Elektronenbeugungsuntersuchung von gasförmigem 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl²⁶⁾ charakteristisch ist. Die Verkleinerung dieser Methylgruppenverschiebung mit zunehmendem Verdrillungswinkel ist in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen und kann durch eine geometrische Annäherung an die Knotenfläche des ringstrombedingten Anisotropiekegels gedeutet werden.

Die verdrillungswinkelabhängige Beeinflussung der *ortho*-Methylgruppensignale führt zu vier charakteristischen negativen Werten, die mit Zunahme des Verdrillungswinkels (s. Tab. 4), bewirkt durch zunehmende *o*-Methylsubstitution von einem bis auf vier Methylsubstituenten, eine Vergrößerung der Werte von -0.095 bzw. -0.035 über -0.284 und -0.345 bis auf -0.377 ppm anzeigt. In Tab. 4 sind unsere Ergebnisse der Berechnung der Ringstrombeeinflussung von Methylprotonensignalen bei Biphenylderivaten mit denen der älteren Untersuchungen von *Koptyug* et al.²⁷⁾ und *Mislow* et al.²⁸⁾ zusammengestellt. Die Betrachtung der Mesitylmethylgruppenaufspaltung allein liefert zu große Werte.

Berechnung der ringstrombedingten Verdrillungswinkelabhängigkeit der chemischen Verschiebung von Methylgruppensignalen

Über halbklassische und quantenmechanische Ringstromberechnungsmodelle ist kürzlich von *Haigh* und *Mallion*²⁹⁾ zusammenfassend berichtet worden. Für quantitative Aussagen über die ringstromanisotropiebedingte Beeinflussung der chemischen Verschiebung von Protonen in der Umgebung eines Benzolrings stehen die Tabellen von *Johnson* und *Bovey*³⁰⁾, von *Haigh* und *Mallion*³¹⁾ oder unser empirisches APUDI-Modell^{32,33)} zur Verfügung.

Als geometrischer Ort der frei rotierenden Methylgruppenprotonen wurde einheitlich für die Ermittlung der Werte der Tab. 4 der Mittelpunkt der Rotationskegelgrundfläche gewählt, mit folgenden Bindungsabständen: $d(\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}) = 1.39$ Å für die Johnson-Bovey- und Haigh-Mallion-Tabellen und 1.40 Å für das APUDI-Modell; Interringabstand: $d(\text{C}-\text{C}_{\text{Biph}}) = 1.48$ Å; Methylgruppenabstand $d(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Me}}) = 1.53$ Å; $d(\text{C}_{\text{Me}}-\text{H}) = 1.10$ Å; Aromaten-Winkel: 120° ; CH_3 -Winkel: 109.47° . Als effektive atomare diamagnetische Suszeptibilität pro atomarem Punktdipol wurde der für

Tab. 4. Vergleich verschiedener experimenteller und theoretischer Bestimmungen der Verdrehungswinkelabhängigkeit von Methylprotonen-NMR-Signalen bei Biphenylderivaten

Position der Methylgruppen	Verdrehungswinkel Φ	Lit.	$\Delta\delta_{p-o-CH_3}$	experimentell		Ringstromverschiebungseinfluß [ppm]			
				Lit.	$\Delta\delta_{o-CH_3}^{RC^3}$	$\Delta\delta_{J-B}^{26}$	theoretische Berechnungen Lit.	$\Delta\delta_{H-M}^{27}$	$\Delta\delta_{APUDI}^a$
4			—		0.038	—	—	—	0.088
3	42 ± 2.0	25)	—		0.067	—	—	—	0.094
3(2',6')	77.5 ± 2.1	26)	—		0.015	—	—	—	0.070
2	58	35)	—0.12	26)	-0.095	-0.19	26)	-0.072	-0.220
			-0.10	28)		-0.114	a)		
2,6	77.5 ± 2.1	36)	-0.124	a)					
		26)	-0.32	5)			a)	-0.120	-0.521
2,2'	70	35)	-0.313	a)			26)	-0.120	-0.521
			-0.30	27)					
			-0.35	28)					
2,2',6	78 ± 2	36)	-0.105	a)			a)		
2,2',6,6'	85	b)	-0.421	a)			a)	-0.131	-0.544
	90	35)	-0.44	27)			26)	-0.135	-0.570
			-0.50	28)					
			-0.46	5)			a)		
			-0.463	a)					

a) Diese Arbeit. — b) Schätzwert.

Methylgruppen bei methylsubstituierten benzoiden Aromaten ermittelte Wert³⁴⁾ von $-9.93 \times 10^{-36} \text{ m}^3$ verwendet.

Die Ergebnisse der verschiedenen Ringstrommodelle für die verdrillungswinkelabhängigen *ortho*-Methylgruppensignalverschiebungen zeigen, daß die numerischen Werte der Haigh-Mallion-Tabellen zu gering sind und bei unserem APUDI-Modell zu groß sind, während die Johnson-Bovey-Werte den hier bestimmten experimentellen Daten am nächsten liegen.

Experimenteller Teil *)

Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktsapparat nach Tottoli, und Siedepunkte sind nicht korr. – PFT-¹H-NMR-Spektren: WP 80, WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker. Konz. ca. 2 Vol.-proz. Lösungen (mit internem TMS) bei 23 °C Proben temp. und 100 Pulsakkumulationen. – GC-Analysen: Modell Fractovap 2101 der Firma Carlo Erba mit Glaskapillarsäulen, belegt mit OV 101. – Für die DC wurde die Universal-UV-Lampe von Camag und Fertigplatten (Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄, 5 × 20 cm) verwendet. – Für säulenchromatographische Trennungen stand ein Absorbance Monitor, Modell UA 5, zur Registrierung der Fraktionen zur Verfügung, Kieselgel 60, 70–230 mesh (Macherey, Nagel & Co.). – Die MS wurden an einem MAT 711 (Varian) aufgenommen. – Elementaranalysen wurden mit einem Carlo Erba Elemental Analyzer ausgeführt.

2,3',4,5',6-Pentamethylbiphenyl (6) wurde dargestellt durch Gomberg-Bachmann-Reaktion³⁷⁾ von 12.1 g (0.1 mol) frisch destilliertem 3,5-Dimethylanilin, das in 25 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser gelöst und bei 0 °C diazotiert wurde durch Zugabe von 7.5 g (0.1 mol) NaNO₂ in 20 ml Wasser. Diese Lösung wurde mit 60 ml Mesitylen überschichtet und bei 10 °C 27.5 ml 10 N NaOH unter starkem Rühren im Verlauf einer h zugetropft und 18 h bei Raumtemp. weitergeführt. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde mit Ether extrahiert, die Etherphase mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Der rotbraune Rückstand wurde säulenchromatographisch (200 g Kieselgel, Säule 4 × 60 cm, Laufmittel *n*-Hexan) vorgereinigt, vak.-destilliert (Sdp. 102 °C/0.3 Torr) und aus Ethanol/H₂O (1 : 1) umkristallisiert: 2.1 g (9.4 %) farbloser Kristalle (6). Schmp. 73.5 °C.

C₁₇H₂₀ (224.4) Ber. C 91.00 H 9.00 Gef. C 90.91 H 8.90 Molmasse 224 (MS)

2,4',5-Trimethylbiphenyl (12) wurde durch Gomberg-Bachmann-Reaktion in der Variante von Cadogan³⁸⁾ dargestellt. 5.4 g (0.05 mol) *p*-Toluidin wurden in 18.4 g (0.18 mol) *p*-Xylol gelöst. Bei 80 °C wurden unter Rühren 5.9 g (0.05 mol) Isoamylnitrit langsam zugetropft und anschließend 12 h auf 110 °C erhitzt. Nach Aufnehmen der dunklen Reaktionslösung in Cyclohexan, Waschen mit verd. HCl-Lösung, Neutralisation mit NaHCO₃ und Trocknen mit Na₂SO₄ wurde an Kieselgel (Säulenfüllung 5 × 25 cm) mit Cyclohexan chromatographiert und i. Vak. destilliert. Sdp. 115–117 °C/1 Torr. Ausb. 0.5 g (5.1 %).

2,2',4,6-Tetramethylbiphenyl (13) wurde wie bei 6 beschrieben durch Gomberg-Bachmann-Reaktion von diazotiertem *o*-Toluidin (22 g, 0.2 mol) mit 300 ml Mesitylen und Zugabe von 22 g NaOH in 100 ml H₂O erhalten. Nach Ansäuern mit halbkonz. HCl-Lösung wurde zweimal ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit 2 N NaOH-Lösung sowie mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers und des überschüssigen Mesi-

*) Für die sorgfältige Aufnahme der NMR-Spektren wird Frau *H. Clement* und den Herren *B. Maier*, *Dr. K. Albert* und *Dr. H.-U. Siehl* herzlich gedankt. Den Herren *H. Bartholomä* und *R. Müller* wird für die Bestimmung der MS und *H.-H. Wurmstich* für die Ausführung der Elementaranalysen gedankt. Die Praktikanten *D. Zimmer*, *H. Stöhr*, *W. Fuchs*, *A. Brenner*, *R. Niessner* und *H. Straub* haben dankenswerter Weise jeweils eine der untersuchten Verbindungen als Literaturpräparate angefertigt.

tylens wurde eine Cyclohexanlösung des Rückstandes durch 20 g Kieselgel filtriert und i. Vak. destilliert (Sdp. 130–138 °C/12 Torr). Das noch gelbe Destillat wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (2.5 × 80 cm) mit *n*-Hexan gereinigt. 1.8 g (4.3 %) farbloses Öl (13).

C₁₆H₁₈ (210.3) Ber. C 91.38 H 8.62 Gef. C 90.93 H 8.76 Molmasse 210 (MS)

- 1) D. H. Smith, *Anal. Chem.* **47**, 1176 (1975).
- 2) G. Häfelinger, G. Westermayer und M. Westermayer, *J. Magnet. Reson.* **47**, 1 (1982).
- 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).
- 6) U. Brotzeller, J. Nyitrai und H. Musso, *Chem. Ber.* **113**, 3610 (1980).
- 7) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, *Chem. Ber.* **109**, 833 (1976); **111**, 1323 (1978).
- 8) G. Häfelinger und M. Beyer, *Chem. Ber.* **114**, 109 (1981).
- 9) M. Gomberg und J. C. Pernert, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1372 (1926).
- 10) Y. Tamura, M.-W. Chun, K. Inoue und J. Minamikawa, *Synthesis* **1978**, 822.
- 11) K. Ishizu, H. Hasegawa, H. Chikaki, H. Nishiguchi und Y. Deguchi, *Kogyo Kagaku Zassi* **68**, 1522 (1965) [*Chem. Abstr.* **63**, 16180 d (1965)].
- 12) D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2636.
- 13) P. Kovacic und C. Wu, *J. Org. Chem.* **26**, 759 (1961).
- 14) D. H. Hey und E. R. B. Jackson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 648.
- 15) C. E. Castro, L. J. Adrews und R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2322 (1958).
- 16) F. Ullmann, C. M. Meyer, O. Loewenthal und E. Gilli, *Liebigs Ann. Chem.* **332**, 38 (1904).
- 17) E. Ghigi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 684 (1938).
- 18) R. Chapurlat, J. Huet und J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2450.
- 19) P. Kovacic und C. Wu, *J. Org. Chem.* **26**, 762 (1961).
- 20) K. Mislow, R. Graeve, A. J. Gordon und G. H. Wahl jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1733 (1964).
- 21) J. G. Lindberg und H. G. Pinkus, *J. Magn. Reson.* **1**, 652 (1969).
- 22) J. G. Lindberg, G. J. Sugiyama und R. L. Mellgren, *J. Magn. Reson.* **17**, 112 (1975).
- 23) J. G. Lindberg und A. Leong, *J. Magn. Reson.* **20**, 89 (1975).
- 24) PL1-Formulierung von M. Westermayer des FORTRAN-Programms MULTIREG von J. L. Kuester und J. H. Mize, *Optimization Techniques with FORTRAN*, Mc Graw-Hill, New York 1973. Berechnungen am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen an einem TR 440-Computer.
- 25) A. Almennigen und O. Bastiansen, *K. Nor. Videnskab. Selsk. Skr.* **4**, 1 (1958) [*Chem. Abstr.* **53**, 11917 c (1959)].
- 26) K. Zeitz, H. Oberhammer und G. Häfelinger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32**, 420 (1977).
- 27) V. A. Koptiyug, A. I. Rezvukhia, A. P. Krysin und I. S. Isaev, *Zh. Strukt. Khim.* **8**, 622 (1967) [*Chem. Abstr.* **68**, 64403 v (1968)].
- 28) K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon und G. H. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1710 (1964).
- 29) C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **13**, 303 (1980).
- 30) F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1969.
- 31) C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Org. Magn. Reson.* **4**, 203 (1972).
- 32) G. Häfelinger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2011.
- 33) M. Westermayer, G. Häfelinger und C. Regelman, *Tetrahedron*, 1983, im Druck.
- 34) M. Westermayer, *Dissertation*, Univ. Tübingen 1980.
- 35) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32**, 1350 (1959).
- 36) J. P. Maier und D. W. Turner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 149 (1972).
- 37) M. Gomberg und W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2339 (1924).
- 38) J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4257.

[168/83]