

Chem. Ber. 118, 4649–4651 (1985)

Notiz über die Kristallstruktur des Bimesityls

Roland Fröhlich*^a und Hans Musso^b

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe^a,
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe, und
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe^b,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 26. März 1985

Notice on the Crystal Structure of Bimesityl

The interplanar angle Φ in bimesityl (2,2',4,4',6,6'-hexamethylbiphenyl) is shown to be 90° in the temperature range of 155–295 K by X-ray diffraction analysis. The temperature dependence of the angle of rotation (ca. 60°) for one of the *p*-methyl groups is remarkable.

Nach Rechnungen von Guy¹⁾ müssen in Bimesityl die Benzolringe senkrecht aufeinander stehen, denn das Torsionspotential hat nur ein Energieminimum bei 90° mit steilen Barrieren. Auch das ¹H-NMR-Spektrum ist schon vor längerer Zeit richtig interpretiert worden²⁾. Die Methylgruppen in *ortho*-Stellung liegen jeweils ober- bzw. unterhalb des anderen Benzolringes, und ihre Signale werden gegenüber denen der *para*-Methylgruppen zu hohem Magnetfeld verschoben.

Die magnetische Anisotropie cyclisch konjugierter Ringsysteme läßt sich mit diesen Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ charakterisieren³⁾. Ist $\Delta\delta$ wie bei Bimesityl groß und positiv (+0.46 ppm), so kann das als Kriterium für aromatischen Charakter dienen^{4–6)}.

Die $\Delta\delta$ -Werte sollten am größten sein, wenn beide Ringsysteme genau senkrecht aufeinander stehen. Deshalb wurden möglichst solche Mesitylderivate untersucht, in denen die Verknüpfungsstelle des Mesitylrestes durch zwei Methylgruppen flankiert wird, und es wurde angenommen, daß der Interplanarwinkel $\Phi = 90^\circ$ beträgt⁷⁾. Das konnte kürzlich für Mesitylderivate des Ferrocens durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden⁸⁾. Mit dieser Mitteilung wird der Beweis für Bimesityl nachgeliefert.

Zuerst wurden an Kristallen des Bimesityls die Parameter der Elementarzelle bei 155–295 K untersucht. Es zeigt sich, daß mit fallender Temperatur die deutliche Volumenkontraktion mit einer Aufweitung des monoklinen Winkels β verbunden ist (Tab. 1). Eine Differential-Thermo-Analyse im Bereich von 95–295 K ergab, daß in diesem Intervall keine Phasenübergänge vorkommen⁹⁾.

Tab. 1. Änderung der Zellparameter von Bimesityl mit der Temperatur

Temp. (K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i>	<i>c</i>	β (°)	<i>V</i> (Å ³)
155	8.142 (3)	8.495 (2)	21.555 (8)	97.13 (3)	1479.3 (11)
175	8.164 (2)	8.502 (2)	21.691 (8)	96.83 (3)	1494.3 (11)
200	8.168 (4)	8.515 (3)	21.743 (9)	96.67 (4)	1501.9 (12)
220	8.175 (4)	8.516 (3)	21.809 (10)	96.53 (4)	1508.4 (12)
295	8.215 (4)	8.548 (3)	22.059 (9)	95.92 (4)	1541.4 (11)

Mit den Datensätzen bei 200 und 295 K wurden zwei unabhängige Strukturanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 gegenübergestellt^{10,11)}.

Tab. 2. Vergleich der Strukturbestimmungen von Bimesityl^{10,11)}

	200 K	295 K
$2\theta_{\max}$	45°	45°
Reflexe	1040 mit $I \geq 1.5 (I)$	1646 mit $I \geq 1.5 (I)$
Parameter	196	196
R	0.079	0.084
R_w	0.040	0.035
GOOF	2.441	1.897
$\bar{d}(C-C)_{\text{aromat.}}$	1.392 (9) Å	1.391 (10) Å
$\bar{d}(C_{\text{aromat.}}-C_{\text{met.}})$	1.517 (9) Å	1.525 (6) Å
$\bar{U}(C_{\text{aromat.}})$	0.036 (3) Å ²	0.061 (7) Å ²
$\bar{U}(C_{\text{met.}})$	0.053 (4) Å ²	0.091 (9) Å ²
Interplanarwinkel Φ		
ohne H	89.8°	89.8°
mit H	89.6°	89.7°

Bei beiden Temperaturen stehen die Mesitylringe innerhalb der Fehlergrenze senkrecht aufeinander, und die Analyse der thermischen Parameter läßt keine Bewegungstendenz aus dieser Lage mit steigender Temperatur erkennen. Deutliche Unterschiede erkennt man in der Lage der Methylgruppen (Abb. 1), besonders die eine *p*-ständige erscheint um ca. 60° gedreht.

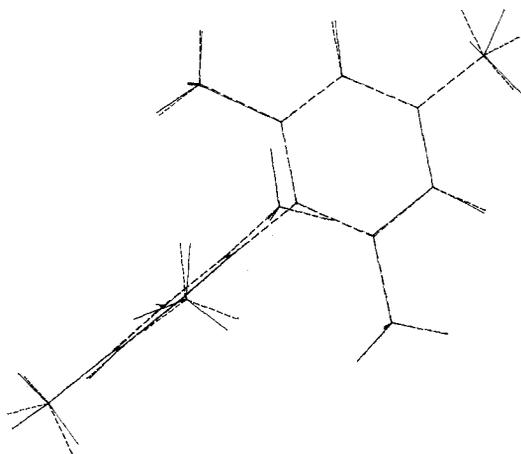


Abb. 1. Struktur von Bimesityl, übereinander gezeichnet bei 200 K - - - und 295 K ———

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung, Herrn Dr. U. Eberhardt für die Kristalle und Herrn G. Mattern für technische Unterstützung.

- ¹⁾ *J. Guy*, *J. Chim. Phys.* **46**, 469 (1949).
- ²⁾ *K. D. Bartle* und *D. W. Jones*, *Adv. Org. Chem.* **8**, 317, und zwar 388 (1972); *V. A. Koptuyug*, *A. I. Rezvukhin*, *A. P. Krysin* und *I. S. Isaev*, *Zh. Strukt. Khim.* **8**, 622 (1967) [*Chem. Abstr.* **68**, 66403 v (1968)].
- ³⁾ *B. Bock*, *M. Kuhr* und *H. Musso*, *Chem. Ber.* **109**, 1184 (1976).
- ⁴⁾ *M. Kuhr*, *B. Bock* und *H. Musso*, *Chem. Ber.* **109**, 1195 (1976).
- ⁵⁾ *G. Brill* und *H. Musso*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 803.
- ⁶⁾ *U. Brotzeller*, *J. Nyitrai* und *H. Musso*, *Chem. Ber.* **113**, 3610 (1980).
- ⁷⁾ Fehlen an der Biphenylverknüpfung zwei *o*-Methylgruppen, so ist $\Delta\delta$ tatsächlich geringer, und der Winkel Φ beträgt ca. 85° . *G. Häfelinger* und *J. Strähle*, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1155 (1976); *G. Häfelinger*, *F. Hack* und *G. Westermayer*, *Chem. Ber.* **111**, 1323 (1978); *G. Häfelinger* und *M. Beyer*, ebenda **114**, 109 (1981).
- ⁸⁾ *U. Eberhardt*, *B. Deppisch* und *H. Musso*, *Chem. Ber.* **116**, 119 (1983); *B. Fuchs*, *R. Fröhlich* und *H. Musso*, ebenda **118**, 1968 (1975).
- ⁹⁾ Für diese Messungen danken wir dem *Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität Karlsruhe*.
- ¹⁰⁾ Tabellen mit den Lageparametern, Temperaturfaktoren, Abständen und Winkeln und die F_o/F_c -Listen sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS 51 291, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹¹⁾ Ein Kristall aus Methanol der Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ wurde am Nicolet-R3-Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator vermessen. Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Die Struktur wurde mit dem Programmsystem SHELXTL (*G. M. Sheldrick*, Univ. Göttingen 1981) auf einem Nova-3-Rechner mit direkten Methoden (SOLV) gelöst und nach dem Blocked-Kaskaden-Verfahren verfeinert.

[68/85]