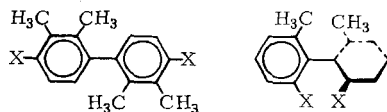


Optisch-aktives 2,2'-Dimethylbiphenyl, der einfachste atropisomere Kohlenwasserstoff

Von W. Theilacker und Horst Böhm^[*]

2,2',3,3'-Tetramethylbenzidin (1a) läßt sich verhältnismäßig leicht in optisch aktiver Form erhalten^[1], und daraus kann



(1a), X = NH₂ (+)- (2), X = NH₂
(1b), X = H (-)- (3), X = H

man durch Desaminierung auch optisch-aktives 2,2',3,3'-Tetramethylbiphenyl (1b) gewinnen^[2]. Beide Verbindungen besitzen, obwohl die Atropisomerie nur durch zwei verhältnismäßig kleine ortho-Substituenten im Biphenylmolekül verursacht wird, beachtliche optische Stabilität. Diese Stabilität ist dadurch bedingt, daß einerseits die 2,2'-ständigen Substituenten durch Methylgruppen in 3,3'-Stellung gestützt werden („Buttressing“-Effekt) und andererseits diese Verbindungen eine verhältnismäßig große negative Racemisierungs-entropie besitzen. Entfernt man die stützenden Substituenten, so nimmt die optische Stabilität erheblich ab; frühere negativ verlaufene Versuche zur optischen Aktivierung von 2,2'-Dimethylbenzidin bestätigen dies.

Zur Darstellung optisch aktiven 2,2'-Dimethylbiphenyls sind wir deshalb vom optisch stabilen (+)- oder (-)-6,6'-Diamino-2,2'-dimethylbiphenyl^[3] (2) ausgegangen, haben es in salzsaurer Lösung bei -10 °C diazotiert und mit hypophosphoriger Säure und Kupfer(I)-oxid/Kupfer(II)-sulfat bei ungefähr -35 °C desaminiert. Man extrahiert dann bei -50 °C mit Isobutyl, gibt das Extrakt bei -50 °C über Aluminiumoxid und dampft die Isobutyl-Lösung bei -78 °C ein. Das so erhaltene optisch-aktive 2,2'-Dimethylbiphenyl (3) wird bei -55 °C in Dimethylformamid gelöst, und die optische Drehung dieser Lösung bei Temperaturen zwischen -30 °C und -36 °C in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung (siehe Tabelle 1) ergeben sich folgende kinetische Daten:

$E_A = 15,1 \pm 0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 14,6 \pm 0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -11,6 \pm 1,8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ (bezogen auf die Konfigurationsumkehrung); $\Delta G^\ddagger = 17,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei -35 °C, 18,1 kcal·mol⁻¹ bei +25 °C.

Die Halbwertszeit der Racemisierung beträgt bei -32 °C 7 min; für +25 °C errechnet sie sich zu 1 sec.

T(°C)	-35,46	-34,42	-33,04	-32,28	-30,94
$k_{\text{rac}} \cdot 10^3 (\text{s}^{-1})$	1,035	1,182	1,426	1,569	1,876

Da die absolute Konfiguration von (2) bekannt ist^[4] und bei der Desaminierung keine Konfigurationsumkehrung stattfindet, liegt auch die absolute Konfiguration von (3) fest. (+)-(2) (in Äthanol; $c = 1,13$; $[\alpha]_{546}^{20} = +53,8^\circ$) besitzt das Chiralitätssymbol R ^[5]; das daraus entstehende (-)-(3) (in Dimethylformamid; $c = 2,7$; maximal erhalten $[\alpha]_{546}^{33} = -26^\circ$) hat damit dieselbe Chiralität.

Eingegangen am 13. Januar 1967 [Z 416]

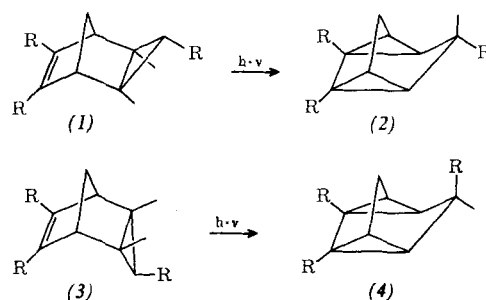
[*] Prof. Dr. W. Theilacker und Dipl.-Chem. H. Böhm
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
3 Hannover, Callinstrasse 46

- [1] W. Theilacker u. R. Hopp, Chem. Ber. 92, 2293 (1959); R. Hopp, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1961.
[2] W. Theilacker u. R. Hopp, unveröffentlicht.
[3] J. Meisenheimer u. M. Höring, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1425 (1927).
[4] F. A. McGinn, A. K. Lazarus, M. Siegel, J. E. Ricci u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 80, 476 (1958).
[5] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966).

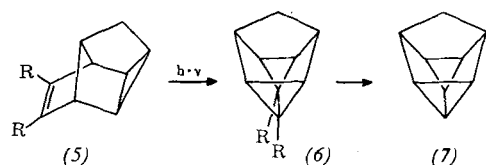
Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan

Von H. Prinzbach und D. Hunkler^[*]

Die verschiedenen Geschwindigkeiten der lichtinduzierten Valenzisomerisierungen (1) → (2) und (3) → (4) wurden auf die unterschiedliche Überlappung der π - und Δ -Orbitale^[1] in (1) bzw. (3) zurückgeführt^[2].



Wir haben jetzt Verbindungen des Typs (5) zu den entsprechenden Pentacyclen (6) photochemisch isomerisiert. Unter den für die Umwandlung (1) → (2) optimalen Bedingungen ($R = \text{CO}_2\text{H}$; Ausbeute in Wasser > 90 %) wird die Verbindung (6a) nicht in isolierbarer Menge gebildet; auch bei der Bestrahlung des Esters (5b) in Äther beträgt die Ausbeute an (6b) nur wenige Prozent. Dagegen gelingt die Isomerisierung von (5b) in Eisessig und von (5a) in Eisessig, Dioxan oder Tetrahydrofuran-Äther (5:1 bis 7:4)^[3] in vorläufigen Ausbeuten von 15 bis 30 %^[4].



(a) $R = \text{CO}_2\text{H}$
(b) $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$ (d) $R = \text{CN}$
(c) $R = \text{CONH}_2$ (e) $R = \text{CO}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Die Struktur von (6a) ist durch mehrere Abwandlungen (6b)–(6e) sowie vor allem durch die NMR-Daten gesichert.

	Fp (°C)	¹ H-NMR (τ -Werte)			
(6a)	246–247	6,69 (4H)	6,98 (2H)	7,82 (2H)	(in CF ₃ CO ₂ H)
(6b)	64	6,31 (6H)	7,20 (6H)	8,08 (2H)	(in CCl ₄)
(6e)	93–94	7,20 (6H)	8,07 (2H)	8,72 (18H)	(in CCl ₄)

Bei der Pyrolyse des Di-tert.-butylperoxyesters (6e) in sym. Triisopropylbenzol (N_2 -Strom; 150–155 °C) haben wir das Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan (7), Fp = 82–84 °C (nach mehrfacher Sublimation), mit 40 % Ausbeute gewonnen.

IR: 3067, 2994, 2959, 1302, 1040, 1014, 970, 897, 889, 881, 783, 766, 754 cm^{-1} .

UV: kein Maximum oberhalb 210 nm.

NMR^[5]: τ = 7,47 (2H); 7,80–8,20 (8H) in CDCl_3 (100 MHz). Massenspektrum^[5]: M^+ = 118 (Basisspitze), daneben die leicht deutbaren Spitzen m/e = 116, 103, 91, 78, 65, 51, 39 und 27, sowie $m/2e$ = 57,5.

Die Pentacyclen (6b) und (7) sind thermisch sehr stabil. Beim Erhitzen z.B. von (6b) ohne Lösungsmittel oder in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (300 °C, 1 Std.) wird weder Isomerisierung zu (5b) noch Addition analog dem Quadracyclen^[6] oder Oxaquadracyclen^[7] beobachtet. Erhitzen von (7) in Perchlorbutadien auf 300 °C (50 min) reicht zur Valenzisomerisierung nicht aus.

Eingegangen am 19. Dezember 1966 [Z 406]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach

Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
3, Place du Château, Lausanne (Schweiz)

Dipl.-Chem. D. Hunkler
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1965, 3819.

[2] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. v. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965); H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus, G. v. Veh u. U. Scheidegger, Tetrahedron Letters 1966, 1681; P. K. Freeman, D. G. Kuper u. V. N. M. Rao, ibid. 1965, 3301.

[3] Die Darstellung von (6a) auf entsprechende Weise wurde kürzlich von C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, E. Wenkert, W. E. Streth u. S. W. Donely, Chem. Commun. 1966, 419, beschrieben.

[4] Hg-Hochdruckbrenner Q 81; 4×10^{-2} m; 10 Std.; Vycorfilter; –30 bzw. 20 °C.

[5] Für die Aufnahme einiger NMR- und Massenspektren danken wir Dr. H. Friebohn, Dr. U. Scheidegger und Dr. H. Achenbach.

[6] C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 4273 (1966).

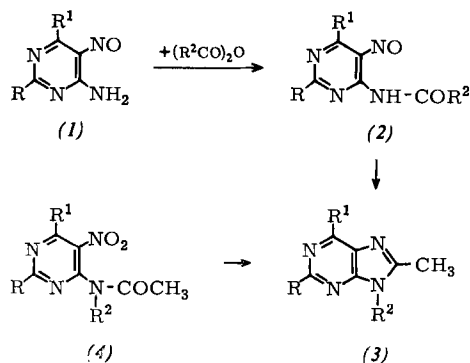
[7] H. Prinzbach, Chimia, im Druck; H. Prinzbach, M. Argüelles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

Ein neuer milder Purinringschluß^[1]

Von F. E. Kempter, H. Rokos und W. Pfeiderer^[*]

Die meisten Purine werden nach einer modifizierten Traubischen Synthese^[2] durch Cyclisierung von 4,5-Diaminopyrimidinen dargestellt. Da im ersten Schritt stets die 5-Aminogruppe reagiert, erfordert der Ringschluß mit der wenig nucleophilen 4-Aminogruppe im allgemeinen sehr energische Bedingungen.

Wir haben nun gefunden, daß sich dieser Imidazolringschluß unter weit milderen Bedingungen erreichen läßt, wenn man 4-Acylamino-5-aminopyrimidine anstrebt; Ausgangssubstanzen sind 4-Amino-5-nitroso- (1) oder 4-Amino-5-nitropyrimidine. Führt man die Acylierung mit Anhydriden unter-



halb 120 °C und bei kurzen Reaktionszeiten durch, so können in guten Ausbeuten 4-Acylamino-5-nitroso-Derivate (2) erhalten werden, ohne daß es zur Umlagerung^[3] zu Cyan-s-triazinen kommt.

Die katalytische Reduktion der 4-Acylamino-5-nitrosopyrimidine (2) an Raney-Nickel oder Pt liefert zunächst die 5-Amino-Derivate, die jedoch sehr instabil sind und sich schon

	R	R ¹	Anhydrid	T (°C)	t (min)
(1a)	NH ₂	OCH ₃	Ac ₂ O (C ₆ H ₅ CO) ₂ O/DMF AcOCHO (ClCH ₂ CO) ₂ O	90 120 40 60	10 20 5 10
(1b)	CH ₃ S	NH ₂	Ac ₂ O	120	10
(1c)	(CH ₃) ₂ N	NH ₂	Ac ₂ O	90	8
(1d)	NH ₂	NH ₂	Ac ₂ O	60	5
			Ac ₂ O/Pyridin	110	5
(1e)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	Ac ₂ O	100	1

	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)
(2a)	NH ₂	OCH ₃	CH ₃	220 (Z.)	66
(2b)	NH ₂	OCH ₃	C ₆ H ₅	211–213 (Z.)	50
(2c)	NH ₂	OCH ₃	H	ab 190 (Z.)	63
(2d)	NH ₂	OCH ₃	CH ₂ Cl	140 (Z.)	57
(2e)	CH ₃ S	NH ₂	CH ₃	184–185	56
(2f)	CH ₃ S	AcNH	CH ₃	161–162	14
(2g)	(CH ₃) ₂ N	AcNH	CH ₃	205–206	70
(2h)	NH ₂	AcNH	CH ₃	200	87
(2i)	AcNH	AcNH	CH ₃	217–218	20
(2k)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	CH ₃	183	95

bei Zimmertemperatur unter nucleophilem Angriff der 5-Aminogruppe an der 4-Acylaminogruppe zum Purin-Derivat (3) stabilisieren. Durch Hydrierung an Pd/C läßt sich aus (2), R = NH₂, R¹ = OCH₂C₆H₅, R² = CH₃, unter gleichzeitiger Entbenzylierung 8-Methylguanin (3b) erhalten.

	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3a)	NH ₂	OCH ₃	H	245–248 (Z.)	33
(3b)	NH ₂	OH	H	> 360	56
(3c)	CH ₃ S	NH ₂	H	285–290	30
(3d)	NH ₂	AcNH	H	204	40
(3e)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	H	125	62
(3f)	H	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	132	32
(3g)	(CH ₃) ₂ N	H	H	245–249	11
(4a)	(CH ₃) ₂ N	OCH ₃	H	160–161	71
(4b)	(CH ₃) ₂ N	OH	H	273–275 (Z.)	21
(4c)	H	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	100–101	77
(4d)	(CH ₃) ₂ N	H	H	168	84
(4e)	OCH ₃	NH ₂	H	185–190	62

Wählt man 4-Amino-5-nitropyrimidine als Ausgangssubstanzen, so erfordert die Acylierung weit drastischere Bedingungen: (4d) und (4e) wurden nach kurzem, (4a) bis (4c) jedoch erst nach mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid unter Rückfluß in guten Ausbeuten erhalten. Die katalytischen Reduktionen verlaufen analog zu denen der 5-Nitroso-Derivate und lassen aus (4a), (4c) und (4d) bei Zimmertemperatur die Purine (3e) bis (3g) entstehen.

Eingegangen am 16. Januar 1967 [Z 426a]

[*] Dipl.-Chem. F. E. Kempter, Dipl.-Chem. H. Rokos und Prof. Dr. W. Pfeiderer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
7 Stuttgart, Azenbergstr. 14/16

[1] Vorgetragen auf dem 1. Deutschen Symposium über Heterocyclische Chemie vom 5. bis 7. Oktober 1966 in Stuttgart.

[2] Zusammenfassung: J. H. Lister, Rev. pure appl. Chem. 11, 178 (1961).

[3] E. C. Taylor, C. W. Jefford u. C. C. Cheng, J. Amer. chem. Soc. 83, 1261 (1961); E. C. Taylor u. C. W. Jefford, ibid. 84, 3744 (1962).