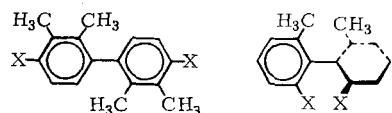


**Optisch-aktives 2,2'-Dimethylbiphenyl,
der einfachste atropisomere Kohlenwasserstoff**

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 Racemisierungsentropie 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 diaziert und mit hypophosphoriger Säure und Kupfer(I)-oxid/Kupfer(II)-sulfat bei ungefähr -35 °C desaminiert. Man extrahiert dann bei -50 °C mit Isobutylen, gibt das Extrakt bei -50 °C über Aluminiumoxid und dampft die Isobutylenlösung 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 _{rac} · 10 ³ (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).

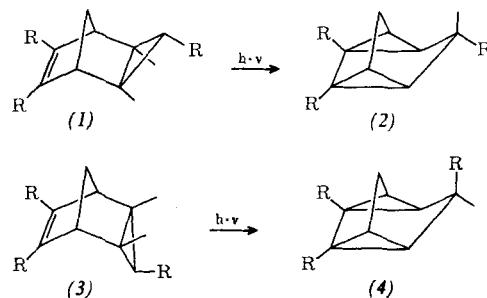
- [4] F. A. McGinn, A. K. Lazarus, M. Siegel, J. E. Ricci u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 80, 476 (1958).

- [5] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 385 (1966).

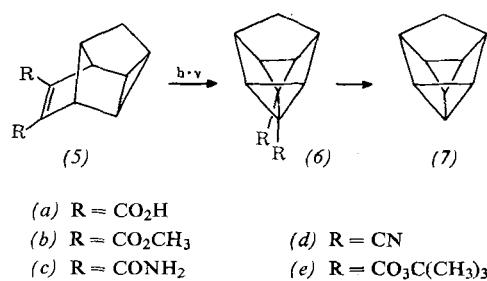
Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan

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=CO₂H; 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].



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

	Fp (°C)	¹H-NMR (τ -Werte)			
(<i>6a</i>)	246–247	6,69 (4H)	6,98 (2H)	7,82 (2H)	(in CF ₃ CO ₂ H)
(<i>6b</i>)	64	6,31 (6H)	7,20 (6H)	8,08 (2H)	(in CCl ₄)
(<i>6e</i>)	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 (N₂-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.