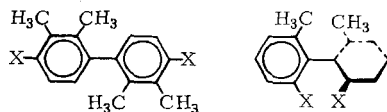


# Optisch-aktives 2,2'-Dimethylbiphenyl, der einfachste atropisomere Kohlenwasserstoff

Von W. Theilacker und Horst Böhm<sup>[\*]</sup>

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



(1a), X = NH<sub>2</sub> (+)- (2), X = NH<sub>2</sub>  
(1b), X = H (-)- (3), X = H

man durch Desaminierung auch optisch-aktives 2,2',3,3'-Tetramethylbiphenyl (1b) gewinnen<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup> (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 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<sup>-1</sup> 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<sup>[4]</sup> 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  $R$ <sup>[5]</sup>; 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]

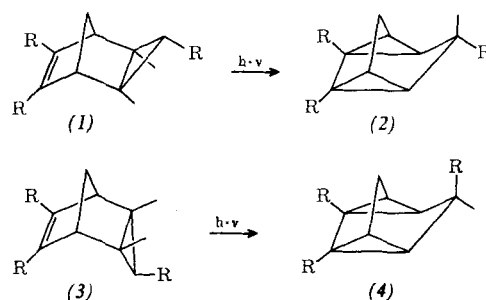
[\*] Prof. Dr. W. Theilacker und Dipl.-Chem. H. Böhm  
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
3 Hannover, Callinstr. 46

- [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).

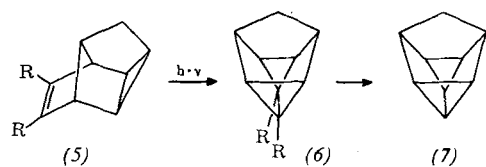
## Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan

Von H. Prinzbach und D. Hunkler<sup>[\*]</sup>

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



Wir haben jetzt Verbindungen des Typs (5) zu den entsprechenden Pentacyclen (6) photochemisch isomerisiert. Unter den für die Umwandlung (1) → (2) optimalen Bedingungen (R=CO<sub>2</sub>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)<sup>[3]</sup> in vorläufigen Ausbeuten von 15 bis 30 %<sup>[4]</sup>.



- (a) R = CO<sub>2</sub>H  
(b) R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
(c) R = CONH<sub>2</sub>  
(d) R = CN  
(e) R = CO<sub>3</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

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

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

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