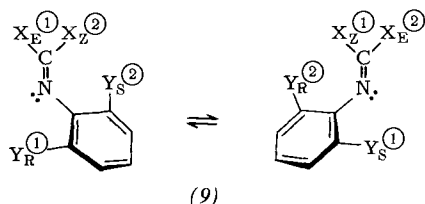
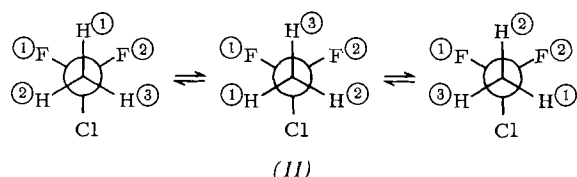
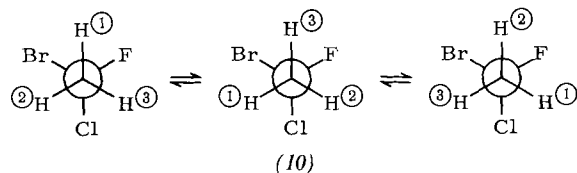


Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß eine detaillierte Klassifizierung von Topomerisierungsprozessen und/oder Topomeren in der oben aufgezeigten Weise nicht immer möglich ist. Die planare Stickstoffinversion (9)^[20], die gleichzeitig die diastereotopen Liganden X und



die enantiotopen Liganden Y austauscht, kann sowohl als Enantiotopomerisierung als auch als Diastereotopomerisierung in bezug auf bestimmte Liganden charakterisiert werden, die Klassifizierung der entsprechenden Topomeren ist aber notwendigerweise doppeldeutig. Ähnlich entspricht die innere Rotation (10) einer Homotopomerisierung in bezug auf den Fluor-Ligand, aber einer Diastereotopomerisierung in bezug auf die drei Wasserstoffatome.



Der letzte Fall (11) ist eine Homotopomerisierung in bezug auf jedes Fluoratom, jedoch eine „gemischte“ Topomerisierung in bezug auf die drei Wasserstoffatome („gemischt“, weil die beiden Positionen 2 und 3 des ersten Konformeren von links enantiotop, 2 und 1 oder 3 und 1 jedoch diastereotop sind). Beide Fälle (10) und (11) stellen Heterotopomerisierungen in bezug auf die Wasserstoffatome dar. Die noch kompliziertere Situation im stereochemisch flexiblen sechsfach koordinierten Molekül $\text{FeH}_2[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ wurde kürzlich quantitativ analysiert^[21].

Wir glauben, daß eine strenge Nomenklatur, die auf jedes Beispiel anwendbar ist, so unhandlich wird, daß sie für die Mehrzahl der in der Praxis üblichen Fälle ihre Attraktivität verliert. Es ist klar, daß man für eine allgemeine Betrachtung der sehr komplexen Topomerisierungen zu einer formalen Permutationsbeschreibung übergehen muß.

Eingegangen am 24. Mai 1971 [Z 445]

[1] J. F. M. Oth, Vortrag auf dem Internationalen Symposium über Konformationsanalyse, Brüssel, Belgien, 9. Sept. 1969.

[2] A. T. Balaban u. D. Fărcaşiu, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1958 (1967).

[3] K. Mislow u. M. Raban, Top. Stereochem. 1, 1 (1967).

[4] D. Arigoni u. E. L. Eliel, Top. Stereochem. 4, 127 (1969).

[5] K. R. Hanson u. H. Hirschmann, persönliche Mitteilung; siehe auch E. L. Eliel, J. Chem. Educ. 48, 163 (1971).

[6] Für prochirale enantiotope und diastereotope Liganden [3] benutzen wir die Bezeichnung L_R und L_S , die an anderer Stelle definiert ist [4, 7]; heterotope Liganden in Olefinen werden als L_Z und L_E bezeichnet [8].

[7] K. R. Hanson, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2731 (1966).

[8] J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca u. J. E. Rush, J. Amer. Chem. Soc. 90, 509 (1968).

[9] M. Saunders, Tetrahedron Lett. 1963, 1699.

[10] a) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970); b) Chem. Ber. 103, 973 (1970).

[11] S. L. Spassov, D. L. Griffith, E. S. Glazer, K. Nagarajan u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 88 (1967).

[12] G. M. Whitesides, M. Witanowski u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2854 (1965).

[13] Diese Bezeichnung, die von Laszlo [14] vorgeschlagen wurde, ist einleuchtend und beschreibend, während das doppelstimmige „magnetisch nichtäquivalent“ und sogar das spezifischere „spin-kopplungs-nichtäquivalent“ [3] irreführend sind, wenn man sich nicht auf bestimmte Definitionen beschränkt [3].

[14] P. Laszlo, persönliche Mitteilung.

[15] C. W. Haigh, J. Chem. Soc. A 1970, 1682.

[16] Bezüglich solcher Fälle siehe W. E. Heyd u. C. A. Cupas, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1559 (1969) und [10a].

[17] Die Topomerisierung durch Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung von (6) beschränkt sich auf die cyclischen Permutationen (123 \rightleftharpoons 231 \rightleftharpoons 312); die verbleibenden Permutationsmöglichkeiten (213, 132, 321) können durch Rotation nicht erreicht werden. Die Situation könnte durch eine Ausdehnung der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln charakterisiert werden, wobei die Bezifferung die Prioritätssequenz darstellt und das „Konfigurations“-Symbol in eckige Klammern geschrieben wird. In den Topomeren von (6) gehört die Methylgruppe dann zur [R]-Familie.

[18] Dieses Experiment ist nicht ausgeführt worden. Wir kennen jedoch die NMR-Arbeit über die Bindungsverschiebung der sehr eng verwandten Heterotopomerisierung in [mono- ^{13}C]-Cyclooctatetraen [19].

[19] F. A. L. Anet, J. Amer. Chem. Soc. 84, 671 (1962).

[20] H. Kessler u. D. Leibfritz, Chem. Ber. 104, 2143 (1971).

[21] P. Meakin, L. J. Guggenberger, J. P. Jesson, D. H. Gerlach, F. N. Tebbe, W. G. Peet u. E. L. Muettterties, Vortrag auf dem Symposium über dynamische NMR-Spektroskopie, Los Angeles, California 30. März 1971.

Nucleophile aromatische Substitution – ein neuer Weg zur Synthese von Biphenylen^[1]

Von Franz Effenberger, Klaus Nagel und Wolfgang Agster^[*]

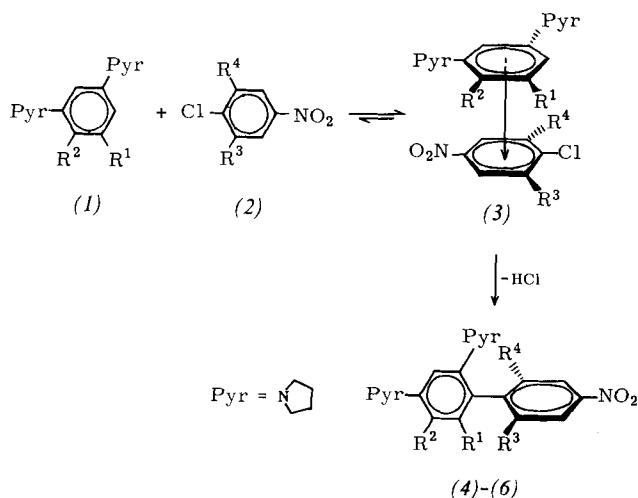
Die wichtigsten Methoden zur Darstellung von Biphenylen sind die über radikalische oder metallorganische Zwischenstufen verlaufenden Ullmann-^[2] und Gomberg-Reaktionen^[3]; daneben werden Biaryle bei der Benzidiniumlagerung^[4] und der oxidativen Dimerisierung^[5] sowie bei Reaktionen über Arin-Zwischenstufen^[6] gebildet.

Bei der Umsetzung von Aminobenzolen (1) mit reaktiven Halogenaromaten (2) ist uns jetzt eine polare Aryl-Aryl-Verknüpfung durch nucleophile aromatische Substitution zu den Biphenylen (4) bis (6) gelungen.

Der C—C-Bindungsknüpfung vorgelagert ist in allen Fällen die Bildung von charge-transfer-(CT)-Komplexen (3), die sich bei milden Reaktionsbedingungen zum Teil in kristalliner Form isolieren lassen. Erst beim Erhitzen rea-

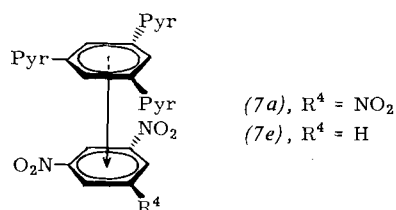
[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. K. Nagel und cand. chem. W. Agster
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14–18

gieren sie unter HCl-Abspaltung zu den Biphenylen (4) bis (6) (Tabelle 1). Die Reaktivität der Komponenten (1) und (2) ist in weiten Grenzen variabel. Bei der Umsetzung von Tripyrrolidinobenzol mit Chlortrinitrobenzol (2a) kommt die Reaktionslösung zum Sieden. Durch Einführung eines Alkylrestes R² in das Aminobenzol (1) werden die beiden ortho-ständigen Pyrrolidinreste gegen die Aromatenebene verdrillt^[7,8]; aufgrund der verringerten mesomeren Wechselwirkung sinkt die Elektronendichte und damit die Reaktivität an den freien Ringpositionen.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(4a)	Pyr	CH ₃	NO ₂	NO ₂
(5a)	Pyr	H	NO ₂	NO ₂
(5b)	Pyr	H	CN	NO ₂
(5c)	Pyr	H	COOCH ₃	NO ₂
(5d)	Pyr	H	COOH	NO ₂
(5e)	Pyr	H	H	NO ₂
(5f)	Pyr	H	H	CN
(6a)	H	H	NO ₂	NO ₂
(6b)	H	H	COOCH ₃	NO ₂

So muß bei der Umsetzung von 1-Methyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzol mit (2a) bereits erhitzt werden; mit 1-Äthyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzol bleibt die Reaktion auf der Stufe des CT-Komplexes stehen. Für die Halogenaroma-



längstwellige Absorption von (7a) (630 nm in CH₂Cl₂)

c	7×10^{-3}	7×10^{-4}	7×10^{-5}
d	0.1 cm	1.0 cm	10.0 cm
E	0.31	0.05	ca. 0.01

ten liegt die Grenze der Reaktionsfähigkeit gegenüber Tripyrrolidinobenzol etwa bei der 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure.

Die Struktur der neuen Biaryle ist durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und NMR-Spektren ge-

sichert; überraschend ist die Farbe der Verbindungen (4) bis (6), die als dunkelrote bis schwarze, glänzende Kristalle anfallen. Lage, Intensität und Struktur der farbbestimmenden Absorptionen im Sichtbaren (Tabelle 1) legen eine Deutung als charge-transfer-Banden nahe. Intermolekulare CT-Wechselwirkung ist auszuschließen, da das Lambert-Beersche Gesetz auch bei niedrigen Konzentrationen eindeutig erfüllt ist. Zur Kontrolle haben wir vergleichbare intermolekulare CT-Komplexe (7) hergestellt, die erwartungsgemäß mit sinkender Konzentration zunehmende Dissoziation zeigen.

Die weitgehend fixierte Geometrie der Biphenyle (4) bis (6) erlaubt eine genauere Untersuchung des intramolekularen Ladungsübergangs, über die in der anschließenden Mitteilung^[9] berichtet wird.

Tabelle 1. Biphenyle (4) bis (6) aus Aminobenzolen (1) und Chlorbenzolen (2).

	Ausb. (%)	Fp. (°C)	λ_{max} (nm); (Molarextinktion) in CH ₂ Cl ₂	
(4a)	78	189–190	572.5; (3860)	424.5; (4870)
(5a)	79	174–176	587; (6300)	414; (3560)
(5b)	76	203	560; (6140)	416; (2180)
(5c)	57	186	549; (5700)	sh
(5d)	59	198	ca. 535; (sh)	426.5
(5e)	85	209–210	524.5; (6690)	395; (2650)
(5f)	64	212	484.5; (5680)	405; (1440)
(6a)	77	179	563; (6820)	427; (3200)
(6b)	84	148	523; (6650)	sh

Methyl-2,4-dinitro-2',4'-dipyrrolidinobiphenyl-6-carboxylat (6b):

Zu 6.48 g (0.03 mol) 1,3-Dipyrrolidinobenzol in 15 ml CHCl₃ wird eine Lösung von 3.66 g (0.016 mol) Methyl-2-chlor-3,5-dinitrobenzoat (2c) in 15 ml Äthanol gegeben. Die Reaktionsmischung, die sich sofort dunkelrot färbt, wird kurz aufgeköcht und mit 50 ml Äthanol versetzt. Beim Abkühlen fallen nahezu schwarze Kristalle des CT-Komplexes (3) aus [R¹=R²=H, R³=COOCH₃, R⁴=NO₂]. Ausbeute 84%, Fp=79°C, UV [3.3×10^{-3} M in CH₂Cl₂: λ_{max} =537 nm, E=0.27]. (3) wird durch Erwärmen wieder in der Mutterlauge gelöst und 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das Biphenyl (6b) fällt nach dem Abkühlen in dunkelroten Kristallen aus; es kann aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert werden.

Eingegangen am 17. Mai 1971 [Z 443a]

- [1] Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.
- [2] R. G. R. Bacon u. H. A. O. Hill, Quart. Rev. 19, 95 (1965).
- [3] W. E. Bachmann u. R. A. Hoffman, Org. Reactions 2, 224 (1944).
- [4] H. J. Shine in B. S. Thyagarajan: Mechanisms of Molecular Migrations. Interscience, New York 1969, S. 191.
- [5] R. N. Adams, Accounts Chem. Res. 2, 175 (1969); dort weitere Literaturhinweise; E. C. Taylor, F. Kienle u. A. McKillop, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6088 (1970).
- [6] R. W. Hoffmann: Dehydrobenzene. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 106.
- [7] W. Schoeller, Dissertation, Universität Stuttgart 1969; W. D. Stohrer, Dissertation, Universität Stuttgart 1969.
- [8] F. Effenberger, E. Auer u. P. Fischer, Chem. Ber. 103, 1440 (1970).
- [9] E. Daltrozzo, F. Effenberger u. P. Fischer, Angew. Chem. 83, 621 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).