

Über die optische Drehung von Quaterphenyl-Derivaten

Erika Fischer, Heinrich Hess, Thomas Lorenz, Hans Musso †* und Ingrid Roßnagel

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 15. August 1988

Key Words: Polyphenyl derivatives, chiral / Quaterphenyl derivatives / Bimesityl derivatives

Optical Rotation of Quaterphenyl Derivatives

Quatermesityl (**2**) has been resolved by chromatography into pure enantiomers; (*S*)-(+)-**2** shows $[\alpha]_D = +108$ as expected. (*S*)-(+)-3,3'-Diphenylbimesityl (**9**) has been prepared enantioselectively and shows $[\alpha]_D = +106$. Chromatographic reso-

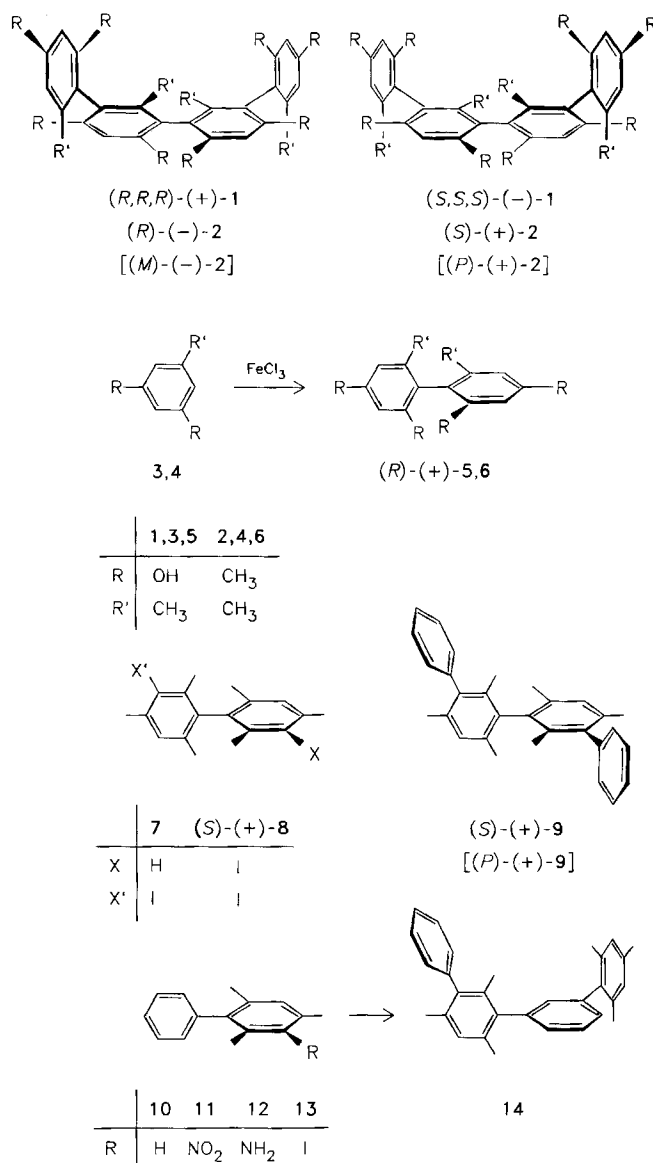
lution of **9** as well as of quinquemesityl (**15**) succeeded, too. The optical activity of chiral polyphenyl derivatives is discussed. The interplanar angles of the quaterphenyl derivatives **2**, **9**, and **14** are presented.

Bei der Analyse von Oxidationsprodukten des Orcins (**3**) wurden neben dem Dimeren **5** und den beiden Trimeren auch alle drei möglichen Tetrameren, z. B. **1**, isoliert, durch Chromatographie in die Enantiomeren getrennt und in der absoluten Konfiguration zugeordnet¹⁾. Dabei war aufgefallen, daß sich die Drehwerte der drei Diastereomeren (*R,R,R*)-**1**, (*R,R,S*)-**1** und (*R,S,R*)-**1** nicht additiv aus dem Drehwert des Dimeren (*R*)-**5** berechnen lassen. Vielmehr beobachtet man Drehwerte $[\alpha]_D$, die bei (*R*)-Konfiguration der mittleren Biphenyl-Verknüpfung um ca. -100 verschoben sind. Daraus wurde abgeleitet, daß ein chirales Molekül aus vier *m*-verknüpften Phenyl-Ringen einen Drehwert von dieser Größenordnung zeigen müßte²⁾. In der vorliegenden Mitteilung wird die Bestätigung für diese Annahme geliefert.

Will man die optische Drehung eines chiralen *m*-Quaterphenyls beobachten, so muß man wie bei **1** dafür sorgen, daß sich die Phenyl-Ringe nicht um die Biphenyl-Verknüpfungsachsen drehen können. Nimmt man dazu wie in **2** lauter Methyl-Gruppen, so werden zwei Enantiomere möglich, die in Schema 1 abgebildet sind. Die Synthese dieses Quatermesityls (**2**) gelingt auf zwei Wegen. Einmal durch die direkte Oxidation des Mesitylens (**4**) mit Eisen(III)-chlorid, bei der Bimesityl (**6**) als Hauptprodukt isoliert wird³⁾. Bei der Chromatographie der Mutterlauge erkennt man kleine Mengen der höheren Oligomeren, ca. 0.5% **2** wurden isoliert. Setzt man **6** mit FeCl₃ um, so erhält man 2% **2** neben vielen Chlorierungsprodukten. Auch bei der anodischen Oxidation von **4** nach Eberson⁴⁾ konnten die höheren Oligomeren bis zum Quinquemesityl (**15**) nachgewiesen werden. Am besten gewinnt man **2** durch Ullmann-Reaktion von 3-Iodbimesityl (**7**) mit Kupfer-Pulver bei 250°C. Die Trennung in die Enantiomeren erreicht man glatt durch Chromatographie an chiralem Poly(triphenylmethyl-methacrylat)⁵⁾.

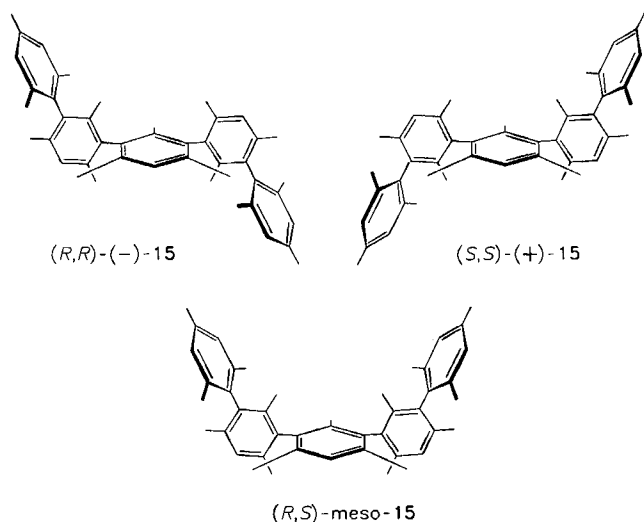
Mit Methanol als Elutionsmittel beobachtet man zwei vollständig getrennte Zonen. Das zuerst eluierte Enantiomere ergab $[\alpha]_D = +108.2 \pm 1$, das zweite -108.9 ± 1 ; chromatographisch ließ sich keine gegenseitige Verunreinigung mehr nachweisen ($\pm 1\%$).

Schema 1



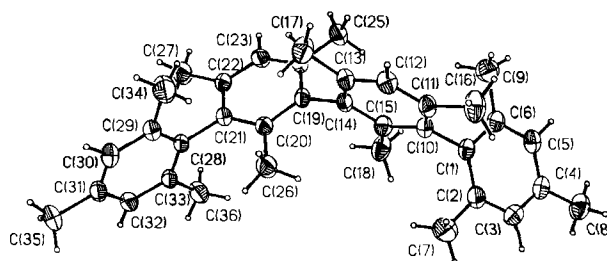
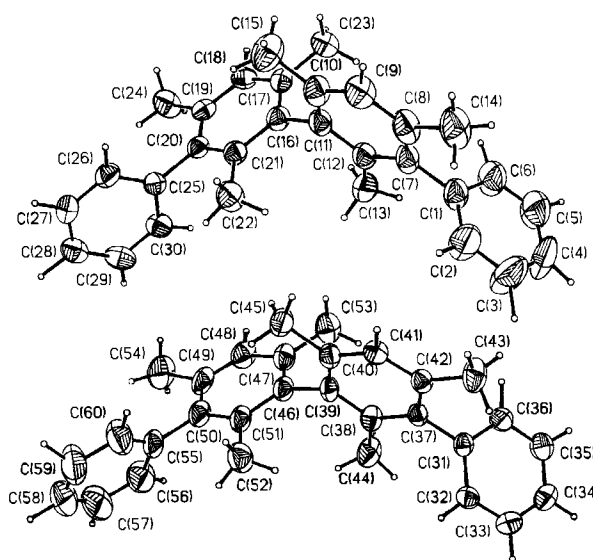
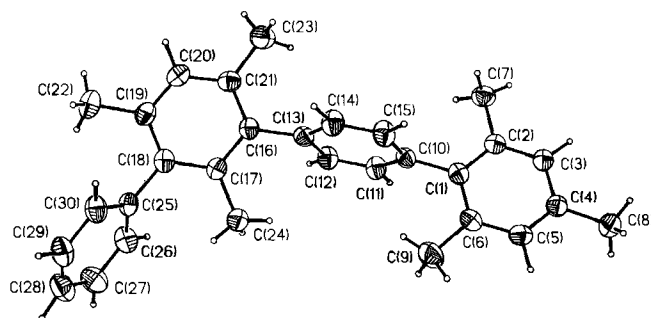
Auch das 3,3'-Diphenylbimesityl (**9**) konnte auf zwei unabhängigen Wegen erhalten werden. Zuerst durch Phenylisierung von 3,3'-Diiodbimesityl (**8**) mit Phenylborsäure und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) nach Suzuki⁶. Hierbei wurde (*S*)-(+)-**8** mit 76proz. Enantiomerenreinheit eingesetzt und durch mehrfaches Umkristallisieren das 3,3'-Diphenylbimesityl (**9**) als reines (*S*)-(+)-Enantiomeres mit einem Drehwert $[\alpha]_D = +106$ erhalten. Racemisches **9** wurde auch aus Phenylmesitylen (**10**) über die Nitro-Verbindung **11**, das Amin **12** und Verknüpfung des Iod(phenyl)mesitylens **13** durch Ullmann-Reaktion erhalten. Es sei noch bemerkt, daß die direkte Oxidation des Phenylmesitylens (**10**) mit Eisen(III)-chlorid kein **9** ergibt, sondern in geringer Ausbeute das falsch verknüpfte Dimere **14**. Die Struktur von **14** ergibt sich eindeutig aus den Spektren und der Röntgenstrukturanalyse. Bei den Versuchen zur Nitrierung von **10** zu **11** wurden noch eine Di- und eine Trinitro-Verbindung isoliert.

Obwohl die optische Rotation chiraler Biphenyl-Verbindungen sehr empfindlich vom Verdrillungswinkel der Phenyl-Ringe gegeneinander abhängt⁷, zeigen die Drehwerte für das Quatermesityl (**2**) und das Diphenylbimesityl **9** sehr genau die eingangs abgeleitete Größe für die spezifische optische Rotation von ca. +100 für eine (*S*)-Konfiguration an der mittleren Verknüpfungssachse. Offenbar sind die Abweichungen vom Verdrillungswinkel 90° im Bimesityl (**6**)⁸ in **2** und **9** nicht sehr erheblich. Die Röntgenstrukturanalyse an Kristallen von **2**, **9** und **14**⁹ hat gezeigt, daß diese Vermutung für die Festkörper zutrifft (Tab. 1, Abb. 1–3). Die Enantiomerenreinheit von **2** und **9** konnte chromatographisch bewiesen werden, die absolute Konfiguration von (*S*)-(+)-**9** ist mit der bekannten von 3,3'-Diiodbimesityl (**8**)¹⁰ durch die Synthese korreliert. Die absolute Konfiguration der Oligomeren des Orcins (**3**), z. B. **1**, sind auch bekannt. Deshalb erscheint es aus den Ergebnissen dieser Arbeit sinnvoll, und aus der Reihenfolge der Enantiomeren bei der Chromatographie naheliegend, auch für (+)-**2** die (*S*)-Konfiguration anzunehmen.



Tab. 1. Interplanarwinkel zwischen Benzol-Ringen [°]

Ringe	A – B	B – C	C – D
Bimesityl (6)	89.7 ± 0.1		
Diphenylbimesityl 9			
Molekül I	104.4	88.1	92.0
Molekül II	103.4	84.0	65.6
Dimeres Phenylmesitylen 14	86.7	105.9	112.2
Quatermesityl (2)	92.7	80.6	98.2

Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im KristallAbb. 2. Molekülstruktur von **9** im Kristall (Molekül I: oben; Molekül II: unten)Abb. 3. Molekülstruktur von **14** im Kristall

Mit der kleinen verfügbaren Menge Quinquemesityl (**15**) wurde ein Vorversuch zur Enantiomerentrennung unternommen, der nur eine Anreicherung ergab. Die erste Fraktion zeigte $[\alpha]_D = +50$, dicht darauf folgte die *meso*-Form und dann das andere Enantiomere mit $[\alpha]_D = -100$ (± 10). Daraus schließen wir, daß die erste aus der Säule austretende Zone von **15** die (*S,S*)-(+)-Konfiguration besitzt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau A. Kuiper, Frau P. Lang, Frau I. Süß und Herrn U. Tanger für zahlreiche spektroskopische und analytische Daten. Dem *Institut für Kristallographie*, insbesondere Herrn G. Mattern, danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert, Wien) bestimmt und sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Acculab 8 (Beckman). — UV-Spektren: Cary 14 (Varian). — ¹H-NMR-Spektren: Cryospec WM 250 (Bruker) mit TMS als innerem Standard — MS MAT CH-5 (Varian). — Drehwerte: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer), Schichtdicke 10 cm. — Für die Dünnschichtchromatographie wurden Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel & Co.), für die Säulenchromatographie Kieselgel GF₂₅₄ (Merck) verwendet. Lösungsmittel wurden in der Regel im Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt.

3-Iod-2,2',4,4',6,6'-hexamethylbiphenyl (3-Iodbimesityl, **7**): In Anlehnung an die Vorschrift von Keefer und Andres¹¹⁾ wurde zu einer Lösung von 47.6 g (0.2 mol) **6** und 41.0 g (0.3 mol) wasserfreiem Zinkchlorid in 1.5 l Eisessig bei Raumtemp. unter Rühren langsam eine Lösung von 32.5 g (0.2 mol) Iodmonochlorid in 20 ml Eisessig getropft. Daraufhin wurde 45 min gerührt und der Ansatz auf 2.5 l Eis/Wasser gegossen. Es wurde mit CCl₄ extrahiert, mit Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wurde abgedampft und der Rückstand aus *n*-Hexan/Methanol (1:9) umkristallisiert. Hierbei wurden 56.6 g (78%) **7** vom Schmp. 112°C erhalten. — UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} = 269$ nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.81$ (s, 3H), 1.85 (s, 6H), 2.09/2.32/2.48 (3 s, 3H), 6.93 (s, 2H), 7.03 (s, 1H).

C₁₈H₂₁I (364.3) Ber. C 59.35 H 5.81 I 34.84
Gef. C 59.15 H 5.72 I 35.13
Molmasse 364 (MS)

2,2',2'',4,4',4'',6,6',6'',6'''-Dodecamethyl-1,1':3',1'':3'',1'''-quaterphenyl (Quatermesityl, **2**): a) Ein homogenes Gemisch aus 55.6 g (0.15 mol) **7** und 260 g aktiviertem Kupfer-Pulver wurde in einen 250-ml-Kolben mit 20 g des Kupfer-Pulvers überschichtet, die Luft durch CO₂ verdrängt, und unter N₂ auf dem Metallbad 6 h auf 250–270°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Chloroform extrahiert und der eingeeengte Extrakt an Kieselgel (45–63 µm) mit Cyclohexan chromatographiert. Es wurden neben 2.7 g **7** und einer Spur **8** als fast farblose Verbindung 17.4 g (48%) **2** isoliert, Schmp. 219°C (223°C, kor.). Zu den Trennversuchen wurden **2** nochmals in *n*-Hexan an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert und aus *n*-Hexan/Ethanol (1:9) umkristallisiert. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2995$ cm⁻¹, 2905, 2825, 2715, 1605, 1440, 1370, 1195, 1030, 975, 955, 935, 860, 845. — UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 274 nm (3.08) sh, 269 (3.15), 266 (3.13), 261 (3.04). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.49$ (s, 6H, CH₃ an C-6', -6''), 1.86 (s, 6H), 1.91 (s, 12H), 1.95 (s, 6H), 2.32 (s, 6H, CH₃ an C-4, -4''), 6.94 (s, 4H, 3-, 3'', -5-, 5'''-H), 7.08 (s, 2H, 6-, 6'''-H). — MS: m/z (%) = 474 (100) [M⁺].

b) Bei der elektrochemischen Oxidation nach Eberson⁴⁾ von **4** zu **6** in Acetonitril mit Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat schied sich an der Anode ein Belag ab. 68 g getrockneter Anodenbelag wurden ca. 12 h in 200 ml Ether gerührt, und der Rückstand (17.3 g) des Ether-Extrakts wurde destilliert. Bis 120°C bei Normaldruck ging ca. 1 g eines stark sauren Vorlaufes (pH = 2–3 in Wasser) über, der verworfen wurde; bei 150–157°C/11 Torr folgten 5.2 g rohes **6** und bei 160°C/0.4 Torr 0.85 g unreines Termesityl. Bei 270–310°C/0.4 Torr gingen 1.86 g eines zähen, gelben Öls über, das bei Raumtemp. glasig erstarrte. Diese Fraktion wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/CCl₄ (6:4) chromatographisch aufgetrennt. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan/Ethanol und Sublimation bei 200°C/0.1 Torr wurden erhalten: 395 mg Termesityl, Schmp. 127–130°C (Lit.⁴⁾ 124–127°C); 350 mg **2**, Schmp. 223–228°C.

C₃₆H₄₂ (474.7) Ber. C 91.08 H 8.92 a) Gef. C 91.45 H 8.75
b) Gef. C 90.94 H 9.06

Quinquemesityl (**15**): Aus der voranstehenden Elektrolyse erhielt man auch 140 mg **15** in Form eines Gemischs aus Racemat und *meso*-Form (ca. 2:1), das nach der Sublimation einen Schmp. von 80–90°C besaß; nach der Kristallisation lag der Schmp. bei 229–238°C, nach erneuter Sublimation wieder bei 80–90°C. Dreimaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Ethanol ergab 3 mg reines Racemat, Schmp. 287–290°C. — UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 278 nm (3.13) sh, 273 (3.20) sh, 269 (3.28). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.50$ (s, 6H, CH₃ an C-6', -6''), 1.52 (s, 3H, CH₃ an C-6''), 1.87 (s, 6H), 1.92 (s, 18H), 1.96 (s, 6H), 2.32 (s, 6H, CH₃ an C-4, -4''), 6.93 (s, 4H, 3-, 3'''-, 5-, 5'''-H), 7.07 (s, 3H, 6-, 6'', 6'''-H). — MS: m/z (%) = 592 (100) [M⁺].

C₄₅H₅₂ (592.9) Ber. C 91.16 H 8.84 Gef. C 90.96 H 9.04

Oxidation von 4 mit Eisen(III)-chlorid: Verbesserte Temperaturkontrolle bewirkt dabei gegenüber Lit.⁵⁾ eine höhere Ausbeute. Zu 240 g (2 mol) destilliertem Mesitylen werden im Eisbad bei etwa 5°C unter Rühren und unter N₂ rasch 162 g (1 mol) Eisen(III)-chlorid gegeben. Man entfernt das Eisbad. Sobald die an der HCl-Entwicklung erkennbare Reaktion einsetzt, wird wieder gekühlt und die Mischung noch etwa 1.5 h kräftig gerührt. Man gießt auf 300 ml Eis/Wasser, filtriert über Glaswatte und wäscht die organische Phase dreimal mit wenig Wasser. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden nochmals mit CCl₄ ausgeschüttelt, die organische Phase wird nach Trocknen (Na₂SO₄) destilliert. 135 g **4** werden zurückisoliert. Als Produkte erhält man bei 93°C/18 Torr 18.2 g (19%, Lit.³⁾ 28%) Chlormesitylen, bei 107°C/0.4 Torr 66.4 g (64%, Lit.³⁾ 38%) Bimesityl und bei 160°C/0.4 Torr 6.14 g eines zähen gelben Öls, das langsam glasig erstarrt. Aus diesem werden nach Chromatographie an Kieselgel (< 0.063 mm) mit Cyclohexan 2.46 g (2.4%) Termesityl vom Schmp. 118–120°C (Lit.^{4b)} 124–127°C) erhalten. Im Destillationsrückstand (2.17 g) sind nach DC etwa 0.5% Quatermesityl **2** enthalten.

Oxidation von 6 mit Eisen(III)-chlorid: Zu einer Lösung von 23.8 g (0.1 mol) **6** in 24 ml siedendem CCl₄ werden rasch 16.2 g (0.1 mol) Eisen(III)-chlorid gegeben, wobei sich Phosgen entwickelt (*Vorsicht!*). Man rührt noch 1 min, gießt auf Eis/Wasser, extrahiert die wäßrige Phase mit CCl₄, entsäuert die organische Phase, trocknet (Na₂SO₄) und destilliert. Bei 113–122°C/0.15 Torr geht ein Gemisch von Bimesityl und Chlorbimesityl über mit zunehmenden Anteilen von Di-, Tri- und Tetrachlorbimesityl. 11.0 g **6** werden zurückgewonnen. Als Produkte sind enthalten: 6.10 g (48%) 3-Chlorbimesityl, Schmp. 92.5–93.5°C (nach Kristallisation und Sublimation) und 1.00 g (8%) 3,3'-Dichlorbimesityl, Schmp. 131.5–132°C (nach Kristallisation und Sublimation) (Lit.¹²⁾ 130–131.5°C bzw. 131–132°C), 40 mg (0.2%) 3,3',5'-Trichlorbimesityl, Schmp. 179–184°C und 4 mg (0.02%) 3,3',5,5'-Tetra-

chlorbimesityl, Schmp. 212–213°C. Nach dem Abdestillieren der Chlorbimesityle bleiben 0.88 g Rückstand. Dieser wird, zusammen mit 1.13 g Rückstand aus Vorversuchen destilliert. Bei 160–220°C/0.3–0.6 Torr gehen 1.12 g einer gelben, glasartig erstarrenden Masse über. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (< 0.063 mm) mit Cyclohexan/CCl₄ (10:0–6:4) werden aus dieser Fraktion neben 0.10 g eines Dichlorquatermesityl-Isomerengemisches und 0.15 g eines Monochlorquatermesityl-Isomerengemisches, 0.23 g (2%) **2** vom Schmp. 210–212°C erhalten; übereinstimmend mit der Probe aus dem Anodenbelag nach Ebersson⁴⁾.

(S)-(+)-2',2'',4',4'',6',6''-Hexamethyl-1,1':3',1''-quaterphenyl, (S)-(+)-3,3'-Diphenylbimesityl, (S)-(+)-**9**: 250 mg (0.51 mmol) **8** mit $[\alpha]_D^{20} = +62$ (ee = 76%) und 34.7 mg (0.03 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), wurden in 20 ml Toluol

mehrmals mit N₂ gespült, dann unter N₂ mit 10 ml Wasser, 2 ml Natriumcarbonat-Lösung, anschließend mit einer Lösung von 134 mg (1.10 mmol) Phenylborsäure in 20 ml Ethanol versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen tropfte man unter Rühren 30proz. Wasserstoffperoxid zu, bis die heftige Gasentwicklung nachließ (ca. 5 ml, 2 h) und extrahierte den Ansatz mit Ether. Aus dem Abdampfrückstand der gewaschenen (NaCl-Lösung) und getrockneten (MgSO₄) Ether-Lösung isolierte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan (9:1) aus der Spitzenfraktion 192 mg farblose, schmierige Kristalle (die 2. Fraktion, 19.0 mg hellbraune Kristalle, wurde verworfen). Aus Dichlormethan/Methanol erhielt man 123 mg Substanz vom Schmp. 187–193°C; weiteres zweimaliges Umkristallisieren gab 11.4 mg vom Schmp. 191–194°C, $[\alpha]_D = +96$; nach dem fünften Umkristallisieren waren es 63.0 mg (63%) chromatographisch enantio-

Tab. 2. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **2**, **9** und **14**

	2	9	14
Kristall-Parameter:			
Empirische Formel	C ₃₆ H ₄₂	C ₃₀ H ₃₀	C ₃₀ H ₃₀
Formelgewicht	474.7	390.6	390.6
Kristall-Farbe	transparent	transparent	transparent
Kristalldimensionen [mm]	0.29 · 0.36 · 0.38	0.5 · 0.5 · 0.5	0.31 · 0.42 · 0.38
Temperatur [°C]	-25 ± 3	-35 ± 3	-45 ± 3
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Int.Tab.-Nr.14)	P2 ₁ (Int.Tab.-Nr. 4)	P2 ₁ /n (Int.Tab.-Nr.14)
a [Å]	13.114 (4)	8.706 (4)	8.794 (3)
b [Å]	16.249 (7)	29.08 (1)	21.532 (8)
c [Å]	14.209 (6)	9.473 (4)	12.068 (5)
α [grad]	90.00 (3)	90.00 (4)	90.00 (3)
β [grad]	107.62 (3)	103.16 (3)	96.78 (3)
γ [grad]	90.00 (3)	90.00 (4)	90.00 (3)
V [Å ³]	2886.34	2322.57	2269.12
Z	4	4	4
ρ (ber.) [g/cm ³]	1.092	1.117	1.143
F (000)	1031.88	839.90	839.90
μ (MoKα) [cm ⁻¹]	0.57	0.6	0.6
Meßparameter:			
Scan-Zeit [s]	4 - 16°/min.	4 - 16°/min.	4 - 15°/min.
Scan-Breite [grad]		variabel (opt. ω-scan)	
Gemessene Reflexe	10321; h(-15/14), k(0/18), l(-14/16)	22090; h(-11/11), k(-40/40), l(-13/13)	15573; h(-10/10), k(-25/25), l(-14/14)
Ausgelöschte Reflexe	388	36	275
Reflexe mit I < 0.0	28	58	56
unabhängige Reflexe	5086	13517	3987
zur Verfeinerung benutzt	2968 I > 3 σ	7115 I > 3 σ	2671 I > 3 σ
Reflexe/Parameter	7.7	11.8	7.9
Strukturlösung	dir. Methoden	dir. Methoden	dir. Methoden
Verfeinerung:			
Absorptionskorrektur	nein	nein	nein
gef. Wasserstoffatome	36 von 36	30 von 30	30 von 30
verfeinerte Parameter	385	601	338
R ^{a)}	0.0434	0.0610	0.0427
R _w ^{b)}	0.0605	0.0449	0.0512
Goodness of fit ^{c)}	1.495	2.899	1.457
Restelektronendichte:	+0.20/-0.21 e/Å ³	+0.46/-0.42 e/Å ³	+0.22/-0.19 e/Å ³

^{a)} $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. - ^{b)} $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$. - ^{c)} $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$.

merenreines (S)-(+)-9 (s. u.) vom Schmp. 198–199°C, $[\alpha]_D = +106$. Aus den Mutterlaugen erhielt man 48.8 mg vom Schmp. 199°C, $[\alpha]_D = +103$ (jeweils $c = 1$, Dioxan). – Analog erhielt man aus *rac*-8 in 80% Ausb. *rac*-9 mit Schmp. 157–159°C. – Zur Analyse wurde bei 150°C i. Hochvak. sublimiert. – IR (KBr): Racemat und Enantiomere unterscheiden sich nicht erkennbar. – UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 271 nm (3.08) sh, 241 (4.14), 216 (4.77). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.63/1.96/2.03$ (3 s, 3 \times 6H, 6CH₃ an C-2',2"/C-6',6"/C-4',4"), 7.05 (s, 2H, 5', 5"-H), 7.16 (pseudo-t, $J = 8$ Hz, 4H, 2-, 2"-, 6-, 6"-H), 7.28–7.45 (m, 6H, 3-, 3"-, 4-, 4"-, 5-, 5"-H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}$ (390.6) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.84 H 7.46
Molmasse 390 (MS)

2,2'',4,4'',6,6''-Hexamethyl-1,1':3,1'':3'',1'''-quaterphenyl (dimeres Phenylmesitylen **14**): 4.00 g (20.4 mmol) **10**¹³⁾ und 1.62 g Eisen(III)-chlorid wurden unter N₂ bei 0°C kräftig gerührt. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 2 h auf 100°C (Badtemp.) erwärmt. Nach dem Abkühlen goß man auf Eis und extrahierte mehrmals mit Dichlormethan. Die Dichlormethan-Phasen wurden vereinigt, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule filtriert, und dann bei 100°C/10⁻³ im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 2.61 g **10** zurück. Der Rückstand von 0.78 g wurde mit *n*-Hexan/Cyclohexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert, wobei mehrere Fraktionen anfielen. Die Hauptfraktion (96 mg, 2.4%) ergab nach mehrfachem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol 41 mg (1.0%) farblose Kristalle vom Schmp. 195.5–197°C. – UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 255 nm (3.79) sh. – $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.76/2.04/2.05/2.078/2.11/2.34$ (6 s, 6 \times 3H, 6CH₃ an C-2"/C-4"/C-6"/C-2/C-6/C-4), 6.96/6.97 (2 s, 3-, 5-H), 7.09 (s, 5"-H), 7.16–7.23 (m, 5H, Spitzen bei 7.18 und 7.20), 7.33 (tt, $J = 7.5$ und 1.2 Hz, 1H), 7.43 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}$ (390.6) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.65 H 7.85
Molmasse 390 (MS)

2,4,6-Trimethyl-3-nitrobiphenyl (**11**): Zu 392 mg (2 mmol) **10**¹³⁾ in 3 ml Eisessig wurde bei 0°C langsam eine vorgekühlte Lösung aus 0.1 ml 100proz. HNO₃ und 1 ml Acetanhydrid getropft. Es wurde 10 min im Eisbad und 30 min bei Raumtemp. gerührt, auf Eis gegossen mit Ether extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und die Ether-Phas mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. destillierte man den Rückstand von 538 mg im Kugelrohr bei 75–80°C (Ofentemp.)/<10⁻³ Torr; Ausb. 471 mg (98%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1528$ cm⁻¹, 1371 (NO₂). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.96/2.02/2.33$ (3 s, 3 CH₃), 7.06 (s, 1H), 7.10 (d, 2H), 7.33–7.52 (m, $J = 6.88$ Hz, 3H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (241.3) Ber. C 74.67 H 6.27 N 5.80
Gef. C 74.76 H 6.04 N 5.81
Molmasse 241 (MS).

2,4,6-Trimethyl-3,5-dinitrobiphenyl: Bei der Herstellung der Trinitro-Verbindung (s. u.) fiel beim Aufarbeiten der wäßrigen Phase mit Ether nicht nur 2,4,6-Trimethyl-3,4',5-trinitrobiphenyl, sondern auch, nachdem der Rückstand aus der Kristallisation an Kieselgel mit Cyclohexan/Ether (2:1) chromatographiert worden war, 52 mg (1%) 2,4,6-Trimethyl-3,5-dinitrobiphenyl an; Schmp. ca. 140°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.98$ (s, 6H), 2.24 (s, 3H), 7.07–7.15 (d, 2H), 7.40–7.56 (m, 3H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (286.3) Molmasse 286 (MS)

2,4,6-Trimethyl-3,4',5-trinitrobiphenyl: Zu 3.92 g (20 mmol) **10** in 50 ml Eisessig tropfte man bei 0°C (Eisbad) langsam einen 3fachen Überschuß an 100proz. HNO₃ (30 ml) und 50 ml Acetanhydrid, ließ den Ansatz ca. 12 h stehen und goß dann auf Eis. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der in Ether unlöslich war. Filtration und Trock-

nung ergaben eine Rohausb. von 2.28 g mit Schmp. 208–212°C. Beim Aufarbeiten der wäßrigen Phase durch Ausschütteln mit Ether, waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser stieg die Ausb. auf insgesamt 2.95 g (45%) nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan, Schmp. 216–218°C. (Lit.¹³⁾ 216°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1537$ cm⁻¹, 1518, 1346 (NO₂). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.98$ (s, 6H), 2.20 (s, 3H), 7.37 und 8.38 (AA'BB', d, $J = 8.3$ Hz, 4H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$ (331.3) Ber. C 54.38 H 3.96 N 12.68
Gef. C 54.21 H 3.86 N 12.49
Molmasse 331 (MS)

3-Amino-2,4,6-trimethylbiphenyl: (**12**): 1.37 g (5.7 mmol) **11** wurden in 20 ml Methanol mit 200 mg Palladium/Aktivkohle (10% Pd) hydriert, wobei in 2 d die berechnete H₂-Menge verbraucht wurde. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Katalysators wurde eingeeengt. Man erhielt 0.80 g (67%) bräunliches Öl, das acetyliert und zu **13** verarbeitet wurde (s. u.).

3-Acetyl-amino-2,4,6-trimethylbiphenyl: 91 mg (0.43 mmol) **12** wurden in 1.5 ml Pyridin und 1.0 ml Essigsäureanhydrid gelöst; dazu gab man einige Kristalle 4-(Dimethylamino)pyridin. Nach ca. 12 h wurde die Mischung auf Eis gegossen und der gebildete Feststoff abgesaugt und getrocknet. Aus 108 mg erhielt man nach mehrmaligem Umkristallisieren 50 mg (46%) **12** vom Schmp. 172–174°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.92/1.97/2.24/2.27$ (4 s,

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von **2**; äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

atom	x	y	z	U
C (1)	3606 (2)	2363 (1)	1369 (2)	32 (1)
C (2)	3568 (2)	3042 (1)	1961 (2)	37 (1)
C (3)	2768 (2)	3629 (2)	1620 (2)	42 (1)
C (4)	2002 (2)	3559 (1)	709 (2)	38 (1)
C (5)	2030 (2)	2874 (2)	143 (2)	37 (1)
C (6)	2820 (2)	2273 (1)	450 (2)	35 (1)
C (7)	4375 (2)	3140 (2)	2971 (2)	56 (1)
C (8)	1147 (2)	4210 (2)	336 (2)	54 (1)
C (9)	2814 (2)	1540 (2)	-200 (2)	50 (1)
C (10)	4457 (2)	1717 (1)	1706 (2)	31 (1)
C (11)	4259 (2)	1017 (1)	2194 (2)	33 (1)
C (12)	5029 (2)	403 (1)	2454 (2)	34 (1)
C (13)	5987 (2)	452 (1)	2228 (2)	32 (1)
C (14)	6200 (2)	1165 (1)	1755 (2)	28 (1)
C (15)	5440 (2)	1801 (1)	1501 (2)	30 (1)
C (16)	3215 (2)	903 (2)	2419 (2)	50 (1)
C (17)	6764 (2)	-256 (2)	2484 (2)	47 (1)
C (18)	5670 (2)	2567 (1)	999 (2)	45 (1)
C (19)	7236 (1)	1199 (1)	1511 (2)	28 (1)
C (20)	8191 (2)	1396 (1)	2252 (2)	30 (1)
C (21)	9177 (2)	1302 (1)	2065 (2)	29 (1)
C (22)	9207 (2)	1058 (1)	1129 (2)	32 (1)
C (23)	8247 (2)	899 (1)	399 (2)	33 (1)
C (24)	7263 (2)	952 (1)	576 (2)	30 (1)
C (25)	6253 (2)	730 (2)	-228 (2)	40 (1)
C (26)	8156 (2)	1690 (2)	3245 (2)	43 (1)
C (27)	10259 (2)	954 (2)	907 (2)	49 (1)
C (28)	10207 (2)	1421 (1)	2889 (2)	30 (1)
C (29)	10601 (2)	779 (1)	3549 (2)	36 (1)
C (30)	11573 (2)	885 (1)	4298 (2)	39 (1)
C (31)	12148 (2)	1610 (2)	4391 (2)	36 (1)
C (32)	11735 (2)	2243 (1)	3733 (2)	34 (1)
C (33)	10773 (2)	2164 (1)	2983 (2)	31 (1)
C (34)	10004 (2)	-26 (2)	3493 (2)	54 (1)
C (35)	13195 (2)	1719 (2)	5199 (2)	52 (1)
C (36)	10356 (2)	2873 (2)	2301 (2)	45 (1)

4 CH₃), 6.68 (br. s, NH), 7.03 (s, 1H), 7.12 (d, 2H), 7.30–7.47 (m, 3H). C₁₇H₁₉NO (253.3) Ber. C 80.60 H 7.56 N 5.53
Gef. C 80.88 H 7.67 N 5.22

3-Iod-2,4,6-trimethylbiphenyl (13): 799 mg (3.8 mmol) **12** wurden mit 3 ml HCl und 3 ml Wasser versetzt und mit einigen Tropfen

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von **9**; Definition von *U* siehe Tab. 2

atom	x	y	z	U
C(1)	1346(5)	4393	-505(4)	55(2)
C(2)	2748(6)	4616(2)	-438(5)	94(2)
C(3)	2929(7)	4906(2)	-1585(5)	115(3)
C(4)	1697(7)	4989(2)	-2744(6)	94(2)
C(5)	308(6)	4779(2)	-2804(5)	98(2)
C(6)	111(6)	4481(2)	-1674(5)	86(2)
C(7)	1139(4)	4084(2)	702(4)	52(2)
C(8)	993(4)	4280(2)	2030(4)	55(2)
C(9)	822(4)	3992(2)	3137(4)	56(2)
C(10)	792(4)	3511(2)	3001(4)	48(1)
C(11)	944(4)	3321(2)	1698(4)	44(1)
C(12)	1136(4)	3606(2)	554(4)	44(1)
C(13)	1340(5)	3389(2)	-857(4)	64(2)
C(14)	1016(5)	4794(2)	2279(5)	78(2)
C(15)	636(5)	3219(2)	4293(4)	68(2)
C(16)	871(4)	2803(2)	1519(3)	40(1)
C(17)	-596(4)	2586(2)	1053(3)	37(1)
C(18)	-650(4)	2112(2)	928(3)	38(1)
C(19)	702(4)	1842(2)	1248(3)	39(1)
C(20)	2163(4)	2054(2)	1715(3)	34(1)
C(21)	2248(4)	2536(2)	1847(3)	40(1)
C(22)	3846(4)	2772(2)	2370(4)	60(2)
C(23)	-2093(4)	2863(2)	707(4)	55(2)
C(24)	553(5)	1324(2)	1103(4)	59(2)
C(25)	3651(4)	1769(1)	2029(3)	35(1)
C(26)	4299(4)	1604(2)	3407(4)	46(1)
C(27)	5650(4)	1342(2)	3690(4)	55(2)
C(28)	6386(5)	1233(2)	2574(4)	52(2)
C(29)	5749(4)	1390(2)	1199(4)	51(1)
C(30)	4407(4)	1660(2)	934(4)	46(1)
C(31)	617(4)	1883(1)	6239(3)	34(1)
C(32)	-237(4)	1944(1)	4814(3)	40(1)
C(33)	-1625(4)	2195(1)	4507(4)	45(1)
C(34)	-2178(4)	2401(2)	5598(4)	48(1)
C(35)	-1340(4)	2349(2)	7021(4)	53(2)
C(36)	27(4)	2094(2)	7337(3)	43(1)
C(37)	2101(4)	1608(2)	6588(3)	32(1)
C(38)	2048(4)	1124(2)	6567(3)	37(1)
C(39)	3445(4)	870(1)	6945(3)	36(1)
C(40)	4894(4)	1092(2)	7315(3)	36(1)
C(41)	4935(4)	1568(2)	7304(3)	36(1)
C(42)	3561(4)	1834(2)	6968(3)	34(1)
C(43)	3696(5)	2357(2)	7007(4)	56(2)
C(44)	470(4)	879(2)	6132(4)	57(2)
C(45)	8444(4)	826(2)	7723(4)	48(1)
C(46)	3399(4)	344(2)	7066(4)	40(1)
C(47)	3187(4)	153(2)	8375(4)	47(1)
C(48)	3275(4)	-324(2)	8528(4)	51(1)
C(49)	3564(5)	-611(2)	7450(4)	55(2)
C(50)	3752(4)	-422(2)	6140(4)	47(1)
C(51)	3650(4)	58(1)	5940(4)	45(1)
C(52)	3819(5)	276(2)	4523(3)	58(2)
C(53)	2895(5)	448(2)	9579(4)	63(2)
C(54)	3759(5)	-1127(2)	7782(5)	82(2)
C(55)	4040(5)	-733(1)	4961(4)	54(2)
C(56)	2917(6)	-1037(2)	4286(4)	78(2)
C(57)	3179(7)	-1353(2)	3263(5)	96(2)
C(58)	4588(7)	-1337(2)	2866(5)	98(3)
C(59)	5804(7)	-1029(2)	3525(6)	112(3)
C(60)	5457(6)	-730(2)	4561(5)	86(2)

Aceton vollständig gelöst. Bei 0°C wurden 257 mg (3.7 mmol) NaNO₂ in 1.5 ml Wasser zugetropft. Nach 20 min wurden bei gleicher Temp. 1.54 g (9.3 mmol) Kaliumiodid in 2 ml Wasser langsam zugegeben. Die Mischung wurde 2 h auf 45°C erwärmt und danach kurz zum Sieden erhitzt. Mehrmaliges Extrahieren mit Toluol und Waschen der vereinigten Toluol-Phasen mit 2 N Salzsäure, Natronlauge und Natriumthiosulfat-Lösung ergaben nach Abdampfen des Toluols 934 mg (78%) Rohprodukt. Dieses wurde an Kieselgel mit *n*-Hexan/Cyclohexan (1:1) chromatographiert und ergab 180 mg (15%) **13**, Schmp. 50–54°C (Dichlormethan/Methanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95/2.22/2.50 (3 s, 3 CH₃), 7.05 (s, 1H), 7.09 (d, 2H), 7.32–7.48 (m, 3H).

C₁₅H₁₅I (322.2) Molmasse 322 (MS)

(±)-3,3'-Diphenylbimesityl (*rac*-**9**): Ein Gemisch aus 159 mg (0.5 mmol) **13** und 2.0 g Kupfer-Pulver wurde im evakuierten Bombenrohr 4 h auf 200°C, zuletzt kurz auf 250°C, erhitzt. Das abgekühlte Gemisch extrahierte man mehrmals mit heißem Toluol und dampfte das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt (135 mg) wurde an Kieselgel mit *n*-Hexan/Cyclohexan (1:1) chromatographiert und ergab nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol 9 mg (9.2%) reines *rac*-**9** mit Schmp. 157–158°C, das im IR-Spektrum übereinstimmend war mit dem Präparat aus **8** (s.o.).

Chromatographische Enantiomerentrennungen

a) *Quatermesityl* (**2**): Trennversuche an Kartoffelstärke und einer Säule mit (R)-3,5-Dinitrobenzoylphenylglycin nach Pirkle¹⁴) (T. J. Baker) blieben erfolglos. Am Cellulose-triacetat nach Hesse und Hagel¹⁵) mit Isopropylalkohol, auch unter Zugabe von 5–10% Wasser, ergaben Anreicherungen der Enantiomeren in der Spitzen- und Endfraktion von $[\alpha]_D$ = –15 bzw. +15°C. Mit einer HPLC-Säule (25 × 0.46 cm) mit (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat)⁹) auf Kieselgel (Daicel) konnte bei +5°C in Methanol eine vollstän-

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von **14**; Definition von *U* siehe Tab. 2

atom	x	y	z	U
C(1)	1545(2)	-2052(1)	5900(2)	32(1)
C(2)	2829(2)	-2364(1)	6507(2)	31(1)
C(3)	2626(2)	-2842(1)	7259(2)	33(1)
C(4)	1188(2)	-3014(1)	7516(2)	34(1)
C(5)	-65(2)	-2689(1)	7008(2)	38(1)
C(6)	71(2)	-2215(1)	6239(2)	37(1)
C(7)	4428(2)	-2175(1)	6296(2)	43(1)
C(8)	963(3)	-3549(1)	8288(2)	47(1)
C(9)	-1345(3)	-1891(1)	5695(2)	53(1)
C(10)	1686(2)	-1534(1)	5168(2)	33(1)
C(11)	1674(2)	-1630(1)	4024(2)	37(1)
C(12)	1646(2)	-1151(1)	3271(2)	37(1)
C(13)	1637(2)	-537(1)	3635(2)	33(1)
C(14)	1716(3)	-432(1)	4780(2)	42(1)
C(15)	1734(3)	-919(1)	5530(2)	43(1)
C(16)	1484(2)	1(1)	2834(2)	31(1)
C(17)	54(2)	124(1)	2211(2)	32(1)
C(18)	-122(2)	647(1)	1499(2)	33(1)
C(19)	1148(2)	1029(1)	1384(2)	36(1)
C(20)	2537(2)	890(1)	1996(2)	39(1)
C(21)	2737(2)	394(1)	2734(2)	36(1)
C(22)	1024(3)	1577(1)	594(2)	53(1)
C(23)	4283(3)	289(1)	3401(2)	49(1)
C(24)	-1305(2)	-293(1)	2336(2)	40(1)
C(25)	-1661(2)	804(1)	893(2)	34(1)
C(26)	-2371(3)	435(1)	35(2)	43(1)
C(27)	-3810(3)	582(1)	-486(2)	51(1)
C(28)	-4574(3)	1100(1)	-162(2)	50(1)
C(29)	-3878(3)	1477(1)	674(2)	47(1)
C(30)	-2437(3)	1333(1)	1198(2)	42(1)

dicke Trennung erreicht werden: Retentionszeiten 12.0 und 21.5 min. Zur präparativen Trennung wurde eine Lösung von 78 mg *rac*-**2** in 2 ml *n*-Hexan in Portionen von 1 mg aufgegeben und eine Zwischenfraktion abgetrennt. Mit der Spitzen- und Endfraktion wurde die Trennoperation wiederholt, dabei wurden erhalten ($v_{\text{Fluß}} = 1 \text{ ml/min}$): 1. Fraktion: 12 mg, $[\alpha]_{\text{D}} = +108$ ($c = 1.56 \text{ g } n\text{-Hexan}$), Schmp. 215°C (*n*-Hexan/Ethanol); Zwischenfraktion: 16 mg; 2. Fraktion: 19 mg $[\alpha]_{\text{D}} = -108.9$ ($c = 1.54 \text{ g } n\text{-Hexan}$), Schmp. 219.5°C . Mit Methanol/*n*-Hexan rücken die Enantiomeren-Zonen zusammen (Retentionszeiten 5.0 bzw. 6.6 min).

b) (\pm) -3,3-Diphenylbimesityl (*rac*-**9**) ergab in reinem Methanol unter sonst gleichen Bedingungen zwei deutlich erkennbare Maxima, aber langausgezogene Schwanzbildung, die durch Zusatz von 10 und 20% *n*-Hexan zum Fließmittel verringert wurde (Retentionszeiten 7.8 und 10.5 bzw. 6.4 und 8.3 min). Trotzdem erreichte das Minimum zwischen den Maxima nicht ganz die Nulllinie. Das oben erwähnte (+)-Enantiomere stimmte in der Retentionszeit mit der ersten Fraktion überein und ließ mit einem Fehler von $\pm 1\%$ keine Verunreinigung durch das (–)-Enantiomere erkennen.

c) *Dimeres Phenylmesitylen* **14** ergab unter den gleichen Bedingungen nur eine schlanke Zone mit der Retentionszeit 7.9 min.

d) *Quinquemesityl* (**15**), s.o., lieferte an dieser Säule in Methanol mit 40% *n*-Hexan drei überlappende Maxima mit den Retentionszeiten 12.0, 14.4 und 19.2 min. Die dreimal umkristallisierte Probe enthielt nur noch $< 5\%$ der mittleren Zone. 32 mg davon lieferten nach der präparativen Trennung mit Einspritzungen von je 0.5 mg als erste Fraktion 2.3 mg mit $[\alpha]_{\text{D}} = +509$ und als letzte 2.6 mg mit $[\alpha]_{\text{D}} = -100$ (± 10). Beide Fraktionen erwiesen sich bei erneuter HPLC als nicht einheitlich; Hauptverunreinigung war die dazwischenliegende *meso*-Form.

Röntgenstrukturanalysen von **2**, **9** und **14**⁹⁾: Daten zu den Strukturbestimmungen sowie Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 2–5.

CAS-Registry-Nummern

2(\pm): 131456-74-1 / **2**(+): 131563-97-8 / **2**(–): 131563-98-9 / **6**: 4482-03-5 / **7**: 131489-25-3 / **8**(+): 37055-20-2 / **8**(\pm): 37055-18-8 / **9**(+): 131456-75-2 / **9**(\pm): 131563-99-0 / **10**: 3976-35-0 / **11**: 131456-

76-3 / **12**: 131456-77-4 / **13**: 131456-78-5 / **14**: 131456-79-6 / **15**(\pm): 131564-00-6 / **15**(+): 131564-01-7 / **15**(–): 131564-02-8 / **15**(*meso*): 131564-03-9 / *Termesityl*: 32234-66-5 / *Mesitylen*: 108-67-8 / *Chlormesitylen*: 1667-04-5 / *3-Chlorbimesityl*: 131489-26-4 / *3,3'-Dichlorbimesityl*: 57386-84-2 / *Dichlorquatermesityl*: 131456-82-1 / *Monochlorquatermesityl*: 131456-83-2 / *2,4,6-Trimethyl-3,5-dinitrophenyl*: 131456-80-9 / *2,4,6-Trimethyl-3,4',5-trinitrobiphenyl*: 62559-47-1 / *3-Acetylamino-2,4,6-trimethylbiphenyl*: 131456-81-0

¹⁾ R. K. Haynes, H. Hess, H. Musso, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3733.

²⁾ H. Hess, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 431; H. Hess, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, 1978.

³⁾ P. Kovacic, C. Wu, *J. Org. Chem.* **26** (1961), 759.

^{4a)} L. Ebersson, K. Nyberg, H. Sternerup, *Chem. Scr.* **3** (1973) 12. – ^{4b)} K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 534.

⁵⁾ Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971.

⁶⁾ N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **11** (1981) 513.

^{7a)} D. D. Fitts, M. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 480; F. A. McGinn, A. K. Lazarus, J. E. Ricci, K. Mislow, *ibid.* **80** (1958) 476. – ^{7b)} E. Wassermann, *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960), 443; A. Moskowicz, *ibid.* **32** (1960) 440.

⁸⁾ R. Fröhlich, H. Musso, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4649.

⁹⁾ Weiterc Einzelheiten über die Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-54988 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁰⁾ M. Bloch, N. Lau, H. Musso, U.-I. Zahorszky, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1790.

¹¹⁾ R. M. Keefer, L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5623.

¹²⁾ M. Yoshifuji, S. Tanaka, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 2607, sowie Lit.³⁾.

¹³⁾ H. D. Hey, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2636; höhere (69%) Ausbeuten erzielt man nach: H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3932, mit der Methode von Suzuki⁶⁾ aus Brommesitylen und Phenylbor-säure.

¹⁴⁾ W. H. Pirkle, J. M. Finn, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4037.

¹⁵⁾ G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996; G. Hesse, R. Hagel, *Chromatographia* **9** (1976) 62.