

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-

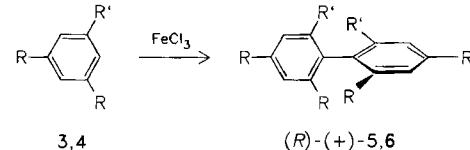
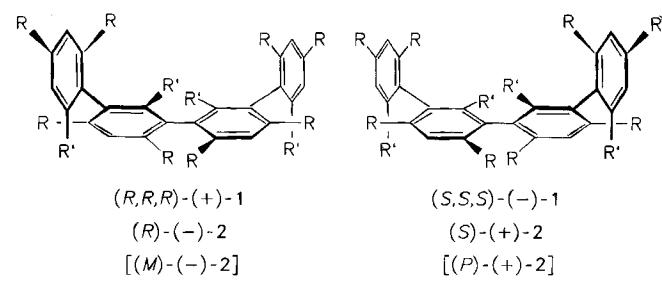
lution of **9** as well as of quinquemesityl (**15**) succeeded, too. The optical activity of chiral polyphenyl derivatives is discussed. The interplanar angles of the quaterphenyl derivatives **2**, **9**, and **14** are presented.

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.

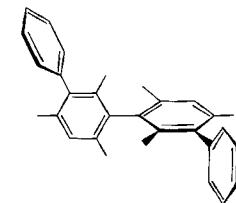
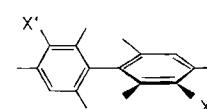
Will man die optische Drehung eines chiralen *m*-Quaterphenyls beobachten, so muß man wie bei **1** dafür sorgen, daß sich die Phenyl-Ringe nicht um die Biphenyl-Verknüpfungsachsen drehen können. Nimmt man dazu wie in **2** lauter Methyl-Gruppen, so werden zwei Enantiomere möglich, die in Schema 1 abgebildet 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 FeCl_3 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 ($\pm 1\%$).

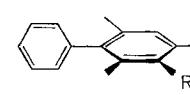
Schema 1



	1,3,5	2,4,6
R	OH	CH ₃
R'	CH ₃	CH ₃

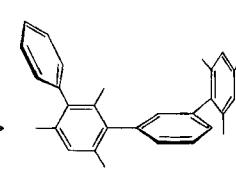


	7	(S)-(+)-8
X	H	I
X'	I	I



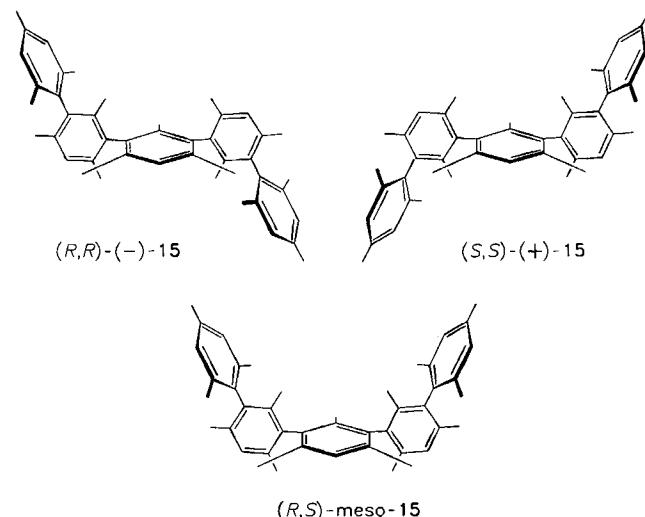
(S)-(+)-9
[(P)-(+)-9]

	10	11	12	13
R	H	NO ₂	NH ₂	I



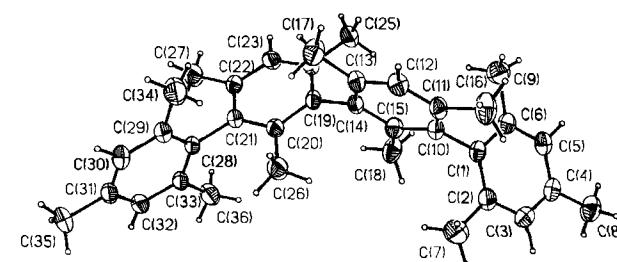
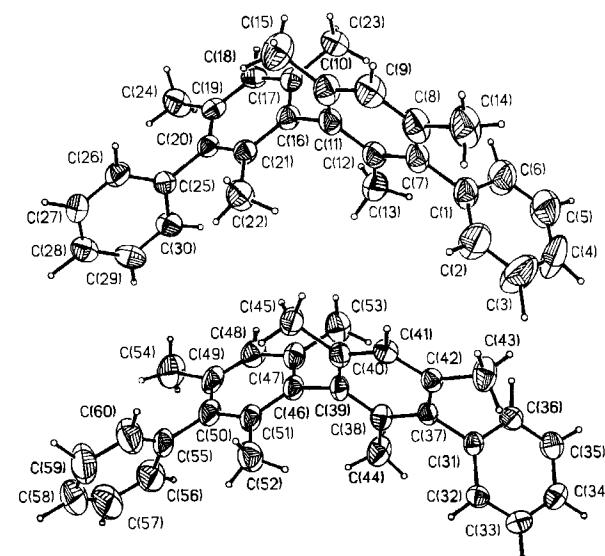
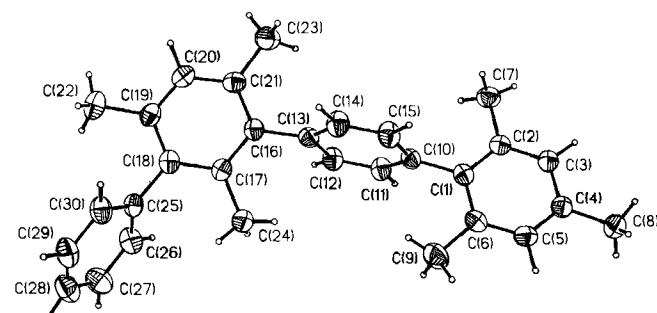
Auch das 3,3'-Diphenylbismesityl (**9**) konnte auf zwei unabhängigen Wegen erhalten werden. Zuerst durch Phenyllierung von 3,3'-Diiodbimesityl (**8**) mit Phenylborsäure und Tetrakis(triphenylphosphoran)palladium(0) nach Suzuki⁶. Hierbei wurde (*S*)-(+)-**8** mit 76proz. Enantiomerenreinheit eingesetzt und durch mehrfaches Umkristallisieren das 3,3'-Diphenylbismesityl (**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 Diphenylbismesityl **9** sehr genau die eingangs abgeleitete Größe für die spezifische optische Rotation von ca. +100 für eine (*S*)-Konfiguration an der mittleren Verknüpfungsachse. 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). — $^1\text{H-NMR}$ -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 Andres¹⁾ 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 Röhren 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 CCl_4 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 (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 269$ nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.81$ (s, 3 H), 1.85 (s, 6 H), 2.09/2.32/2.48 (3 s, 3 H), 6.93 (s, 2 H), 7.03 (s, 1 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{I}$ (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 CO_2 verdrängt, und unter N_2 auf dem Metallbad 6 h auf 250–270°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Chloroform extrahiert und der eingengte 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, korr.). 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): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 274$ nm (3.08) sh, 269 (3.15), 266 (3.13), 261 (3.04). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.49$ (s, 6 H, CH_3 an C-6', -6''), 1.86 (s, 6 H), 1.91 (s, 12 H), 1.95 (s, 6 H), 2.32 (s, 6 H, CH_3 an C-4, -4''), 6.94 (s, 4 H, 3-, 3'', 5-, 5''-H), 7.08 (s, 2 H, 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/ CCl_4 (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.

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}$ (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 Gemisches 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): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 278$ nm (3.13) sh, 273 (3.20) sh, 269 (3.28). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$ (s, 6 H, CH_3 an C-6', -6''), 1.52 (s, 3 H, CH_3 an C-6''), 1.87 (s, 6 H), 1.92 (s, 18 H), 1.96 (s, 6 H), 2.32 (s, 6 H, CH_3 an C-4, -4''), 6.93 (s, 4 H, 3-, 3'', 5-, 5''-H), 7.07 (s, 3 H, 6-, 6'', 6''-H). — MS: m/z (%) = 592 (100) [M^+].

$\text{C}_{45}\text{H}_{52}$ (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 Röhren und unter N_2 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 CCl_4 ausgeschüttelt, die organische Phase wird nach Trocknen (Na_2SO_4) 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 CCl_4 werden rasch 16.2 g (0.1 mol) Eisen(III)-chlorid gegeben, wobei sich Phosgen entwickelt (**Vorsicht!**). Man röhrt noch 1 min, gießt auf Eis/Wasser, extrahiert die wäßrige Phase mit CCl_4 , entsäuerst die organische Phase, trocknet (Na_2SO_4) 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 Eberson⁴.

(S)-(+)-2',2'',4',4'',6',6''-Hexamethyl-1,1':3',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(triphenylphosphor)palladium(0), wurden in 20 ml Toluol

mehrmales 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 dcn 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	P ₂ / <i>n</i> (Int.Tab.-Nr.14)	P ₂ ₁ (Int.Tab.-Nr. 4)	P ₂ ₁ / <i>n</i> (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)} $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$. – ^{b)} $R_w = [\Sigma w((|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2)]^{1/2}$. – ^{c)} GOF = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)^2]^{1/2}$.

Über die optische Drehung von Quaterphenyl-Derivaten

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 80proz. 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). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.63/1.96/2.03 (3 s, 3 × 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 eingeengt. 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 von Schmp. 195.5–197°C. — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 255 nm (3.79) sh. — $^1\text{H-NMR}$ δ = 1.76/2.04/2.05/2.078/2.11/2.34 (6 s, 6 × 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-Phasen 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): ν = 1528 cm⁻¹, 1371 (NO₂). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 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): δ = 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): ν = 1537 cm⁻¹, 1518, 1346 (NO₂). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 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 eingeengt. 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): δ = 1.92/1.97/2.24/2.27 (4 s,

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$ Å²) 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 ($\times 10^3$ Å²) 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)	6444 (4)	826 (2)	7723 (4)	48 (1)
C(46)	3399 (4)	344 (2)	7066 (4)	40 (1)
C(47)	3187 (4)	1531 (2)	8375 (4)	47 (1)
C(48)	3275 (4)	-324 (2)	8528 (4)	51 (1)
C(49)	3564 (5)	-6111 (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)	4951 (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)

E. Fischer, H. Hess, T. Lorenz, H. Musso †, I. Roßnagel

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)

(\pm)-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 [α]_D = -15 bzw. +15°C. Mit einer HPLC-Säule (25 × 0.46 cm) mit (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat)⁵ auf Kieselgel (Daicel) konnte bei +5°C in Methanol eine vollständige Trennung der Enantiomere erreicht werden.

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$ Å²) von **14**; Definition von *U* siehe Tab. 2

atom	x	y	z	u
C(1)	1545 (2)	-2052 (1)	5980 (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)	-3818 (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)

Über die optische Drehung von Quaterphenyl-Derivaten

digc 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 Trennung wiederholt, dabei wurden erhalten ($v_{\text{FluB}} = 1 \text{ ml/min}$): 1. Fraktion: 12 mg, $[\alpha]_D = +108$ ($c = 1.56 \text{ g/n-Hexan}$), Schmp. 215°C (*n*-Hexan/Ethanol); Zwischenfraktion: 16 mg; 2. Fraktion: 19 mg $[\alpha]_D = -108.9$ ($c = 1.54 \text{ g/n-Hexan}$), Schmp. 219.5°C. Mit Methanol/*n*-Hexan rückten 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 $[\alpha]_D = +509$ und als letzte 2.6 mg mit $[\alpha]_D = -100 (\pm 10)$. 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 Temperatursfaktoren finden sich in Tab. 2–5.

CAS-Registry-Nummern

2(±): 131456-74-1 / **2(+)**: 131563-97-8 / **2(-)**: 131563-98-9 / **6**: 4482-03-5 / **7**: 131489-25-3 / **8(+)**: 37055-20-2 / **8(±)**: 37055-18-8 / **9(+)**: 131456-75-2 / **9(±)**: 131563-99-0 / **10**: 3976-35-0 / **11**: 131456-76-3 / **12**: 131456-77-4 / **13**: 131456-78-5 / **14**: 131456-79-6 / **15(±)**: 131564-00-6 / **15(+)**: 131564-01-7 / **15(-)**: 131564-02-8 / **15(meso)**: 131564-03-9 / Termesityl: 32234-66-5 / Mesitylen: 108-67-8 / Chlormesityl: 1667-04-5 / 3-Chlorbimesityl: 131489-26-4 / 3,3'-Dichlorbimesityl: 57386-84-2 / Dichlorquaternomesityl: 131456-82-1 / Monochlorquaternomesityl: 131456-83-2 / 2,4,6-Trimethyl-3,5-dinitrobiphenyl: 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.
- ⁴⁾ ^{a)} L. Eberson, K. Nyberg, H. Sternerup, *Chem. Scr.* **3** (1973) 12. — ^{b)} 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.
- ⁷⁾ ^{a)} 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. — ^{b)} E. Wassermann, *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960), 443; A. Moskowitz, *ibid.* **32** (1960) 440.
- ⁸⁾ R. Fröhlich, H. Musso, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4649.
- ⁹⁾ Weitere 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 Zeitschriftenzitals 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. Inamato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1957) 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 Phenylborosäure.
- 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.

[228/88]