

DIE STEREOCHEMIE ORTHO-SUBSTITUIERTER TRIPHENYLAMIN-DERIVATE

D. HELLWINKEL,* M. MELAN und C. R. DEGEL
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 27 November 1972; Received in the UK for publication 24 January 1973)

Zusammenfassung—Nach den Ergebnissen dynamischer NMR-Untersuchungen liegen die Titelverbindungen in Form chiraler Propellerpyramiden vor, in denen vielfältige Rotationen der Phenylgruppen mehr oder weniger leicht anregbar sind. Es werden zwei Energiebereiche der Positionen-äquibrierung bei $\Delta G_c^\ddagger \sim 12$ –13 und ~ 18 –19 kcal/mol beobachtet. Die hierfür verantwortlichen Mechanismen vom Ein-, Zwei- und eventuell Drei-Ring-Flip-Typ werden anhand eines topologischen Schemas analysiert.

Abstract—From the results of dynamic NMR investigations the title compounds are shown to exist as chiral propeller pyramids in which the various rotations of the phenyl groups are more or less readily excitable. For the positional interconversions two sets of coalescences are observed corresponding to $\Delta G_c^\ddagger \sim 12$ –13 and ~ 18 –19 kcal/mol. The mechanisms, one ring, two ring and probably three ring flips, are analysed with the aid of a topological scheme.

Synthesen in der Reihe der Stickstoff-Polycyclen vom Triangulen-Typ gehen von Triphenylamin-Zwischenstufen aus, die mit den unterschiedlichsten ortho-Substituenten versehen sind.^{1,2} Für Verbindungen dieser Konstitution stehen grundsätzlich drei Freiheitsgrade der inneren Beweglichkeit³ zur Diskussion, die durch die Inversion der Stickstoff-Pyramide,⁴ die Rotation der Phenylgruppen⁵ und die Eigenrotation der ortho-Substituenten gegeben sind. Behinderungen der genannten Umorientierungsmöglichkeiten sollten zu einer Vielzahl verschiedener Konformationen führen, und somit zum Auftreten sehr komplexer Protonenresonanz-Spektren Anlaß geben, zumal in einigen Fällen diastereotop Hydroxymethyl-Gruppen vorhanden sind.

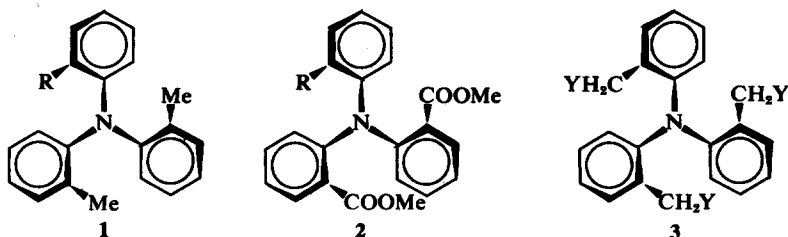
Im einzelnen wurden die folgenden Verbindungstypen 1–3 untersucht, deren Synthesen nach mehr oder weniger konventionellen Methoden möglich waren, die keiner näheren Erläuterung bedürfen. (Schemata 1–3).

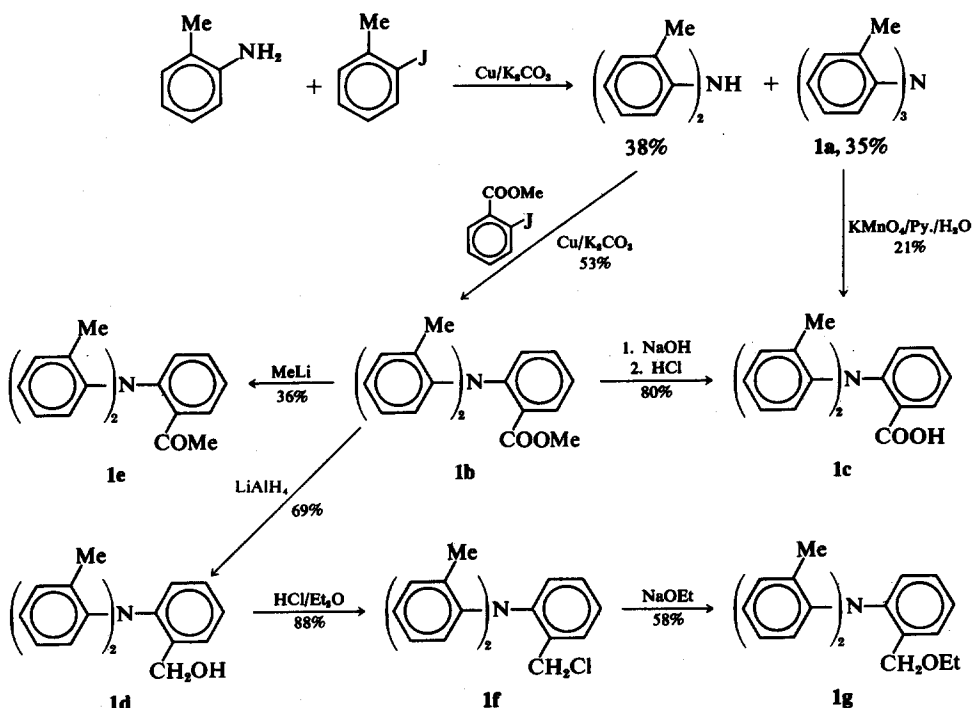
Überraschenderweise lieferten alle diese Verbindungen unverhältnismäßig einfache Protonen-

resonanz-Spektren, deren wesentliche Züge in Tabelle 1 wiedergegeben sind.

Abgesehen von den Derivaten 1a, 2c und 2d, die bei allen Temperaturen nur eine Sorte von Methyl- bzw. Methoxycarbonyl-Protonen zeigten, beobachtete man unter Bedingungen eingeschränkter Dynamik stets zwei Resonanzsignale für die Methyl-, Methoxycarbonyl- bzw. Hydroxymethyl-Gruppen, die bei voller Anregung der inneren Beweglichkeiten zu einem Signal koaleszierten.

Auf Grund der Eindeutigkeit der Protonenresonanz-Spektren lassen sich schon vor einer detaillierten Analyse der dynamischen Vorgänge verbindliche Aussagen zur Geometrie der stereochemischen Grundzustände der Triarylamine 1–3 machen. Schließt man zufällige Isochronien aus—bei der großen Zahl gleichartiger Meßergebnisse ist das sicherlich weitgehend gerechtfertigt—spricht das Auftreten von höchstens zwei gleichintensiven Signalen bei (relativ) niedrigen Temperaturen bei allen Verbindungen für das Überwiegen (> 95%) eines Konformationstyps (einschließlich eventueller Enantiomeren) im Grund-





SCHEMA 1. Synthesen der Verbindungen 1.

Tabelle 1. Protonenresonanz-Daten für die Triphenylamine 1-3

Verbindung	Signalzahl bei		$\Delta\nu$ (Hz) ^a	T_c (°C) ^b	$\Delta G_c^{\ddagger c}$ kcal/mol	Solvens
	tief-T(°C)	hoch-T(°C)				
1a	1 (-70)	1 (+35)	—	—	—	CS ₂ /Pyridin
1b	2 (+45)	1 (+100)	12.0	+84	18.7	Brombenzol
1c	2 (+35)	1 (+110)	13.0	+70	17.9	Chinolin
1d	2 ^d (-51)	1 (+40)	26.7	-19	12.4	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
1d	2 (+39)	—	≈ 0.8	—	—	Benzol
1e	2 (+38)	1 (+130)	14.0	+87	18.7	Brombenzol
1f	2 ^e (-47)	1 (+40)	21.4	-21	12.4	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
1f	2 (+39)	1 (+147)	4.0	+70	18.7	Diphenyläther
1g	2 ^f (-30)	1 (+35)	~40.0	-12	12.7	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
1g	2 (+35)	1 (>+51)	1.0	+51	18.8	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
2a	2 (+38)	1 (+120)	3.0	+69	18.8	Brombenzol
2b	2 (+40)	1 (+120)	2.5	+73	19.1	Brombenzol
2c ¹	1 (-40)	1 (+40)	—	—	—	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
2d ¹	1 (-60)	1 (+40)	—	—	—	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
3a	—	1 (+38)	—	—	—	CDCl ₃
3b	2 ^g (-60)	1 (+40)	15.5	-11	13.0	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
3c	—	1 (+35)	—	—	—	CCl ₄
3d	2 ^h (-50)	1 (+40)	9.3	-15.5	12.8	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3
3e	2 ⁱ (-50)	1 (+40)	39.2	-1.5	13.3	CDCl ₃ /CCl ₄ 7:3

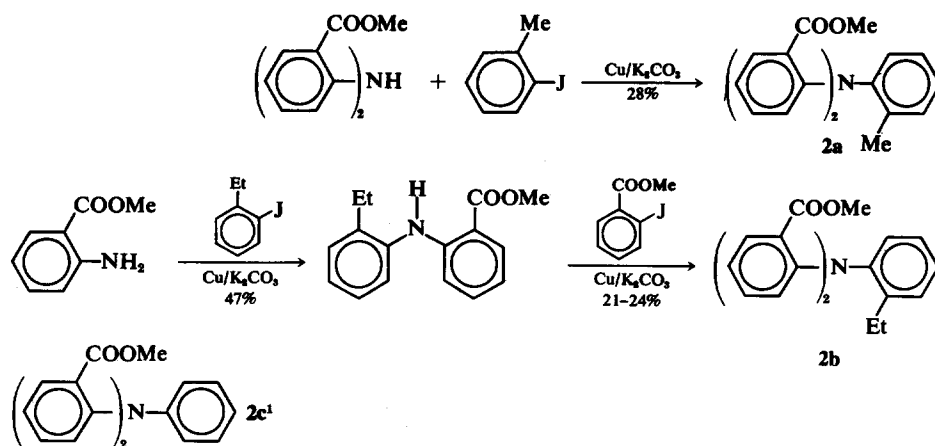
^aDifferenz der chemischen Verschiebungen (± 0.5 Hz) für die CH₃- bzw. CH₂-Y-Gruppen bei Typ 1, für die COOCH₃-Gruppen bei Typ 2 und für die CH₂-Y-Gruppen bei Typ 3.

^bKoaleszenztemperatur ($\pm 2^\circ$).

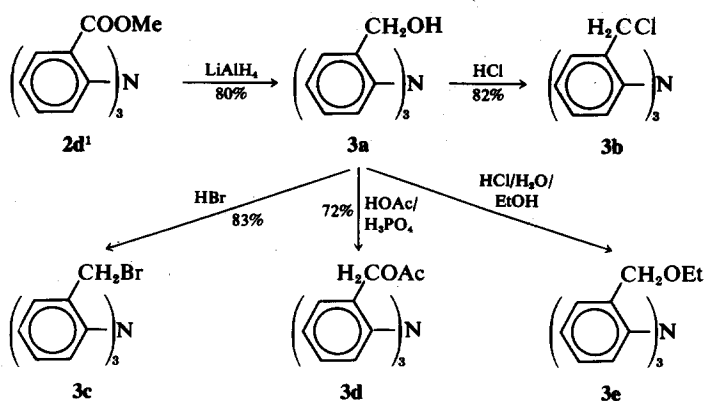
^cBerechnet nach $\Delta G_c^{\ddagger} = 4.57 T_c (9.97 + \log (T_c/\Delta\nu))$ bzw. $= 4.57 T_c (9.97 + \log (T_c/\sqrt{\Delta\nu^2 + 6J_{AB}^2}))$ kcal/mol (± 0.3); vgl. A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, *Chem. Ber.* 100, 335 (1967).

^d—CH₂-Protonen, AB-System, $J = 14$ Hz; ^ewie ^d, $J = 12$ Hz; ^fwie ^d, $J = 13$ Hz; ^g $J = 12$ Hz;

^h $J = 13$ Hz; ⁱ $J = 13.5$ Hz.



SCHEMA 2. Synthesen der Verbindungen 2.



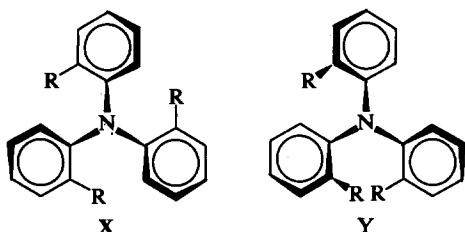
SCHEMA 3. Synthesen der Verbindungen 3.

zustand. Weiterhin ist aus zahlreichen Strukturuntersuchungen an Tri-*o*-tolyl-phosphin,^{6,7} Triphenylphosphin,^{8,9} Tri-*o*-tolyl-arsin¹⁰ und Tris-(2,5-dimethylphenyl)-arsin¹¹ bekannt, daß derartige Moleküle in Form chiraler Propellerpyramiden

*Mit diesen Modellvorstellungen soll in keinem Falle angedeutet werden, daß das Inversionsvermögen des trikoordinierten Stickstoffs in diesen Verbindungen merklich beeinträchtigt ist. Nur, hat man einmal postuliert, daß die *ortho*-Substituenten in Propellermolekülen der hier diskutierten Art in die gleiche Richtung, gegen die Pyramidenspitze, weisen, dann ergibt sich zwangsläufig, daß der Stickstoff auch bei schneller Inversion im Zeitmittel nicht planar ist. Dieses "Symmetrieargument" — pyramidale Struktur, wenn die durch Zentralatom und die mit ihm verknüpften Atome definierte Ebene nicht gleichzeitig Symmetrieebene ist oder wenn nicht wenigstens eine Zentralatom-Ligand-Bindung mit einer C₂-Achse zusammenfällt — wurde unseres Wissens erstmals von Gust und Mislow¹⁶ in einer Arbeit über die topologische Analyse der Isomerie-Erscheinungen bei Verbindungen des Typs Ar₃Z formuliert.

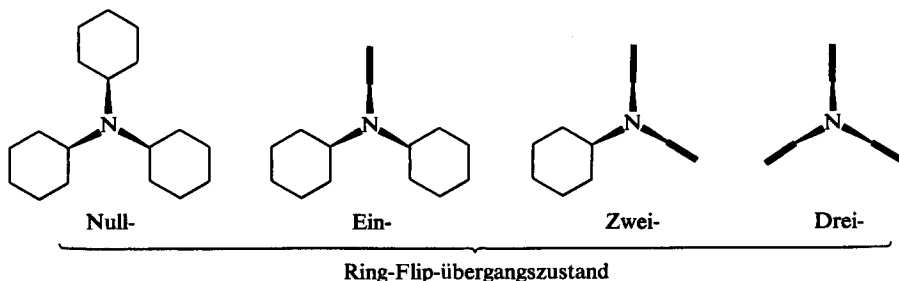
vorliegen, in denen die *ortho*-Substituenten (wenn vorhanden) gleichsinnig in Richtung der Pyramidenspitze angeordnet sind. Auch für Triphenylamin^{8,12-15} und dessen Substitutionsprodukte¹⁵ wird eine propellerartig verdrehte Pyramiden-Konformation angenommen, wenn auch noch keine Klarheit über die Verdrehungswinkel der Phenylgruppen (bezüglich der zur Pyramiden-Basis senkrechten Lage)^{8,12,14,15} und über die C-N-C-Bindungswinkel^{12,13,15} herrscht.

Es ist daher vernünftig, auch für unsere Triarylamine 1-3 solche Grundzustandskonformationen in Betracht zu ziehen,* zumal hier wesentlich geringere sterische Belastungen durch die Substituenten zu erwarten sind als in Konformationen, in denen Substituenten gegen die Pyramidenbasis (X) und/oder gar gegeneinander (Y) gerichtet sind. Zur Beschreibung des in den freien Aktivierungsenthalpien der Tabelle 1 quantitativ erfaßten dynamischen Verhaltens der obigen Verbindungen hat man davon auszugehen, daß offensichtlich zwei deutlich voneinander abgesetzte Energieschwellen



bei $\Delta G^\ddagger \sim 12-13$ bzw. $\sim 18-19$ kcal/mol für die Signaläquilibrierungen verantwortlich sind. Daraus folgt, daß für die inneren Bewegungsvorgänge der Triarylamine 1-3 *mindestens zwei Mechanismen* zu diskutieren sind, die sich in ihren energetischen Ansprüchen deutlich unterscheiden.

Bei der Diskussion dieser Mechanismen liegt es nahe, Vorstellungen zu verwerten, wie sie zur Erklärung der dynamischen Stereochemie von Triarylcarbonium-Ionen¹⁷ in Form des *Null-Ring-, Ein-Ring-, Zwei-Ring- und Drei-Ring-Flip-Mechanismus* verwendet worden sind.^{16,18} In unserem Falle haben wir also Umlagerungsvorgänge zu betrachten, in deren Zwischenstufen eine entsprechende Zahl von Phenylresten eine zur Pyramiden-Basis senkrechte Lage einnimmt, während die übrigen Phenylgruppen so angeordnet sind, daß das auf ihren Mittelpunkt gefällte Lot in einer Ebene mit der durch Stickstoff und Pyramiden-Basis-Mitte laufenden Achse liegt.

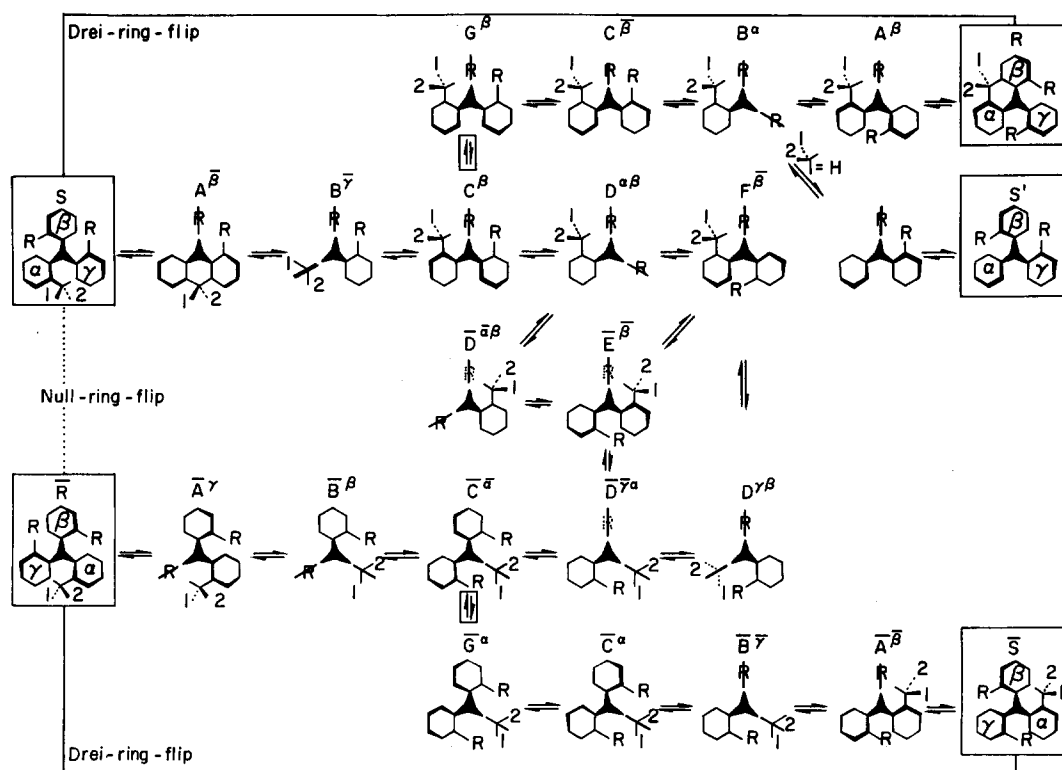


Für die niederenergetischen ($\Delta G^\ddagger 12-13$ kcal/mol) Positionenaustauschprozesse kann ein Drei-Ring-Flip-Mechanismus von vorn herein streng ausgeschlossen werden; da er, wovon man sich anhand der entsprechenden Übergangsstruktur leicht überzeugen kann, für die Äquilibrierungen der diastereotopen Methylenprotonen und der Methylgruppen der Verbindungen 1d, 1f und 1g *gleiche* Aktivierungsbarrieren verlangt, was im Gegensatz zu unseren Beobachtungen steht. Für die höhere Energie (ΔG_c 18-19 kcal/mol) erfordernden Äquilibrierungen der Methylgruppen dieser Verbindungen muß er aber mit in Betracht gezogen werden. Wenn der Drei-Ring-Flip auch sterisch kaum behindert ist, können doch gewichtige elektronische Argumente gegen ihn geltend gemacht werden, da in dem relevanten Übergangszustand

alle drei Phenylreste mehr oder weniger senkrecht zur Pyramidenbasis angeordnet sind und damit nicht oder doch nur in untergeordnetem Maße zur Resonanz mit dem ungebundenen Elektronenpaar des Stickstoffs befähigt sind.¹⁹ Energetische Abschätzungen für die bezüglich des Resonanzvermögens qualitativ mit unseren Systemen vergleichbaren Triarylcarbonium-Ionen haben ergeben, daß diese Resonanzbehinderung 11-22 kcal/mol ausmachen kann im Vergleich zu Übergängen, in denen wenigstens ein Phenylrest volle Resonanzbeteiligung zeigt.^{18c} Es ist daher notwendig, mechanistische Alternativen aufzuzeigen, die gegebenenfalls an Stelle des Drei-Ring-Flips treten können.

Speziell für den Fall unserer ortho-substituierten Triphenylamine ist es ratsam, eine schärfere Untergliederung der denkbaren Reaktionsabläufe vorzunehmen, als es mit den oben eingeführten, etwas pauschalen, Flip-Mechanismen getan wurde. Hierzu bringt man in jedem Teilschritt höchstens zwei Phenylringe gleichzeitig von einer propellerartigen in eine zur Pyramidenbasis senkrechte oder dazu um 90° gedrehte Lage. Dabei ergeben sich die in Schema 4 aufgeführten Schnappschüsse des Umlagerungsverlaufs, die gegebenenfalls auch als Fixpunkte einer Reaktionsprofilberechnung dienen können. Die Frage, welche dieser Formen als Übergangszustände oder als diskrete Zwischenstufen anzusehen sind, soll und kann hier unberücksichtigt bleiben.

Mit Hilfe des Schemas 4, das, wie noch gezeigt wird, nur einen kleinen Ausschnitt der insgesamt gegebenen Umlagerungsmöglichkeiten darstellt, können die Kernresonanzbeobachtungen widerspruchsfrei gedeutet werden. Eine detaillierte Analyse sei zunächst für den Fall der Derivate 1d, 1f und 1g, die zwei unterschiedliche NMR-Sonden aufweisen, durchgeführt. Hierfür lassen sich tatsächlich zwei zum Teil weiter verzweigte Umlagerungswege aufzeigen, die unterschiedliche energetische Anforderungen stellen. Die Umlagerung der rechtshändigen Propellerpyramide S in die linkshändige R schließt neben energetisch sicherlich nicht ins Gewicht fallenden Stickstoff-inversionen⁴—repräsentiert durch das Zeichen \rightleftharpoons —eine Serie von Zwei-Ring-Flips ein, die nur die Positionen *innerhalb* der Hydroxymethyl-



SCHEMA 4. Mögliche Elementarschritte der inneren Beweglichkeiten ortho-substituierter Triphenylamine.

Gruppe austauschen. Formal erhält man das gleiche Ergebnis durch Kombination der Stickstoffinversion mit dem energetisch kaum möglichen gleichzeitigen Durchgang aller drei Phenylringe durch eine Ebene (Null-Ring-Flip).

Vollständiger Positionenaustausch, das heißt zusätzliche Äquilibrierung der Methyl-Gruppen ist nur möglich, wenn außer den obigen Prozessen auch Umwandlungen der Konformationen S bzw. \bar{R} in die Konformationen R bzw. \bar{S} erlaubt sind. Dies könnte auf direktem Wege im Gefolge von Drei-Ring-Flip-Mechanismen geschehen. Andererseits lassen sich die Zwei-Ring-Flip-Prozesse um Ein-Ring-Flip-Mechanismen erweitern, bei denen Übergangszustände des Typs G zu überwinden sind. Derartige Formen G sind sterisch zwar recht ungünstig – da in ihnen sich nicht nur die Wirkungsradien der ortho-Wasserstoffe überlappen,* sondern auch die ortho-Substituenten auf die Flanken der dritten, senkrechten Phenyl-Einheit gepreßt sind – erlauben aber dank zweier resonanzbefähigter

Phenylreste gegenüber den Drei-Ring-Flip-Übergangszuständen erhebliche Resonanzenergie-Gewinne. Mit dem derzeit vorliegenden Material ist nicht zu entscheiden, ob bei den höherenergetischen Positionenäquilibrierungen dem sterisch günstigen aber elektronisch behinderten Drei-Ring-Flip oder dem sterisch aufwendigen, aber mehr Resonanzenergie-Gewinn ermöglichenden Ein-Ring-Flip der Vorrang gebührt.

Die auf der Basis des Umlagerungsschemas 4 gewonnenen Erkenntnisse können völlig mit den Resultaten der NMR-Untersuchungen zur Dekkung gebracht werden (Tabelle 1). Bei den Verbindungen 1d, 1f und 1g werden beide Mechanismen an ein und demselben Substrat beobachtet: die Zwei-Ring-Flip-Sequenzen, die die diastereotopen Protonen der Methylengruppe äquilibrieren, erfordern freie Aktivierungsenthalpien von ~ 12 – 13 kcal/mol; für die Koaleszenzen der Methylgruppen, die das zusätzliche Wirken von Ein-Ring- oder Drei-Ring-Flip-Übergängen notwendig machen, ergeben sich ΔG^\ddagger -Werte von ~ 18 – 19 kcal/mol.[†]

In ausgezeichneter Übereinstimmung hiermit zeigen die übrigen Verbindungen des Typs 1 und die Derivate des Typs 2, die alle eines Ein-Ring- oder Drei-Ring-Flip-Übergangs zum Positionenaustausch bedürfen, ΔG^\ddagger -Werte von ca. 18–19

*Formal zu berücksichtigendes Durchklappen der Spezies $A \rightleftharpoons F$ wird mit den gleichen Argumenten ausgeschlossen, oder doch zumindest sehr unwahrscheinlich gemacht.

[†]Nicht bestimmbar für 1d, da hier $\Delta\nu$ zu klein ist.

kcal/mol, während die Typen 3, die im Grundzustand wohl C_3 -Symmetrie aufweisen, Äquilibrierungen ihrer diastereotopen Methylen-Protonen bereits auf dem Wege der Zwei-Ring-Flip-Sequenzen erreichen können, die nur freie Aktivierungsenthalpien von etwa 12–13 kcal/mol erfordern. Einen Sonderfall markiert die Verbindung 2c, die einen unsubstituierten Phenylring enthält. Aus Symmetriegründen steht hier für die Äquilibrierung der Ester-Gruppen ein kurzgeschlossener Zwei-Ring-Flip-Weg z.B. $R \rightleftharpoons S'$ zur Verfügung (Schema 4, rechts oben), der sterisch außerordentlich günstig ist. In der Tat wird selbst bei Temperaturen von -40° keine Signalaufspaltung bzw. Verbreiterung beobachtet, was für eine freie Aktivierungsenthalpie unterhalb 11.5 kcal/mol spricht.

An dieser Stelle soll ein kurzer Blick auf die chemischen Verschiebungen der Tolyprotonen der Verbindungen 1a–e geworfen werden, die systematische Veränderungen in Abhängigkeit vom Dritt-Substituenten R zeigen.

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der Tolyprotonen in den Triarylaminen 1a–e

Verbindung	R	(ppm)	Solvens
1a	Me	1.89	CH_2Cl_2
		1.87	CS_2 /Pyridin = 3/2
		1.80	CS_2
1b	COOMe	1.85 2.05	CS_2 /Pyridin = 3/2
1c	COOH	1.87 2.08	$CDCl_3$
		2.00 2.20	Chinolin
1d	CH_2OH	1.86*	CCl_4
		1.92*	$CDCl_3/D_2O$
		1.91*	Benzol
1e	COMe	1.86 2.12	$CDCl_3$
		1.72 1.95	Brombenzol
1f	CH_2Cl	1.94 1.98	$CHCl_3$
		1.93 1.98	$CCl_4/CDCl_3$ = 3:7
		1.74 1.81	Diphenyläther
1g	$CH_2OC_2H_5$	1.89 1.91	$CCl_4/CDCl_3$ = 3:7
		1.75*	Diphenyläther

* $\Delta\nu < 1$ Hz.

Man beobachtet bei der Einführung elektronegativer Substituenten R zunehmende Aufspaltung der Toly-Signale in der Weise, daß ein Signal im Be-

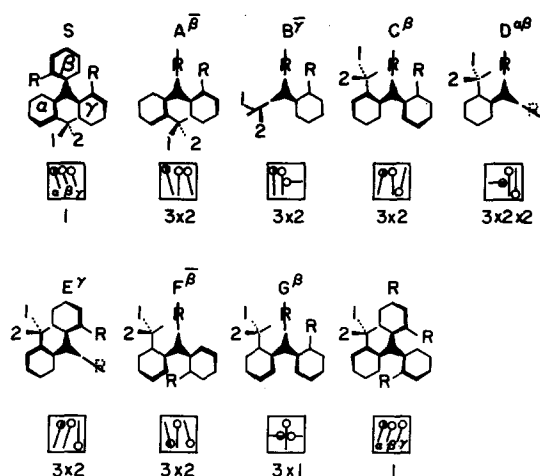
reich des "Standards" Tri-*o*-tolylamin (1a) bei $\delta = 1.85$ –1.90 ppm (in chlorierten Solventien) verbleibt, während das zweite nach niedrigeren Resonanzfeldstärken wandert. Unter Bezugnahme auf die oben diskutierten Grundzustands-Konformationen kann man daraus ableiten, daß das unveränderte Signal derjenigen Methylgruppe zugehört, die – wie im Standard 1a alle Methylgruppen – über der zweiten Tolygruppe liegt; das variable Signal hingegen ist der Methylgruppe zuzuordnen, die über dem dritten Phenylrest liegt, dessen Elektronendichte und Abschirmvermögen durch seine mehr oder weniger elektronegativen Substituenten R variiert werden. Diese Einflüsse können, wie im Falle der Hydroxymethylgruppe (1d), so gering sein, daß keine oder doch nur geringe Aufspaltung ($\Delta\nu < 1$ Hz) der Tolyssignale erfolgt.

Die vorliegenden Untersuchungen haben deutlich gemacht, daß bei Triarylaminen der Typen 1–3 Positionenaustauschprozesse, die lediglich Zwei-Ring-Flip-Übergänge erfordern, um etwa 5 kcal/mol bevorzugt sind gegenüber Umlagerungsprozessen, bei denen zusätzlich Ein-Ring- oder Drei-Ring-Flip-Übergänge mitspielen.* In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob gegebenenfalls eine Annäherung oder gar Überkreuzung der energetischen Anforderungen der fraglichen Mechanismen möglich ist. Dies könnte durchaus mittels zusätzlicher elektronenziehender Substituenten in den para-Stellungen erreicht werden, da hiermit Übergangszustände des Ein-Ring-Flips vom Typ G mit zwei mehr oder weniger resonanzbefähigten Phenylresten stärker abgesenkt werden sollten als die Übergangszustände der Zwei-Ring-Flips, die nur eine resonanzbereite Phenylgruppe enthalten. Der Drei-Ring-Flip-Mechanismus sollte unter diesen Voraussetzungen sehr zurückgedrängt werden.

Schema 4 genügt vollkommen zur Beschreibung der beobachteten Versuchsergebnisse. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß dieses Schema nur eine kleine, wenn auch repräsentative, Auswahl aller möglichen Umlagerungssequenzen wiedergibt.† Allein die Tatsache, daß man den ersten Reaktionsschritt, die Umwandlung der Propellerpyramide S in eine transitionäre Spezies A auf dreierlei Weise vornehmen kann, zeigt, daß je drei gleichartige Reaktionswege von S nach R und von S nach R führen müssen, die darüberhinaus noch vielfältig verzweigt sind. Die Wiedergabe des gesamten Umlagerungsschemas mit ausgezeichneten Formeln analog (Teil-) Schema 4 wäre zu aufwendig; es ist daher angebracht, geeignete Symbole einzuführen, die an Stelle der vollen Formeln treten können. In Anlehnung an publizierte Vorschläge,^{18c} die wir für unsere Bedürfnisse modifizieren, kürzen wir wie folgt ab, und können dann auch sofort die Variationsmöglichkeiten der intermediären Spezies absehen. Dazu werden die verschiedenen Ringe mit α , β und γ gekennzeichnet und so wiedergege-

*Es sei hier darauf hingewiesen, daß wir analoge Resultate mit Triarylammin-Derivaten erhalten haben, die bis zu drei *ortho*-Hydroxyisopropyl-Gruppen aufweisen. Darüber wird in einer gesonderten Arbeit berichtet. Im übrigen konnten in keinem Falle Anzeichen für eine verlangsamte Eigenrotation der *ortho*-Substituenten beobachtet werden.

†Eine erschöpfende topologische Analyse der Isomeren und Isomerisierungen in Verbindungen des Typs $Ar_3Z(X)$ und $Ar_3Z(XY)$, die sich allerdings auf die Diskussion der Grundzustände beschränkt, ist jüngst durchgeführt worden.¹⁶



SCHEMA 5. Abkürzungen für Triphenylamin-Konformationen.

ben, wie man sie vom zentralen Stickstoff aus im Uhrzeigersinn sieht. Die pyramidale Anordnung wird nicht gesondert hervorgehoben, die Stickstoffinversion gibt sich in einer Umkehr der Ringreihenfolge $\alpha, \beta, \gamma \rightleftharpoons \gamma, \beta, \alpha$ zu erkennen.

Die Faktoren sind wie folgt zu verstehen: der Faktor 3 folgt aus der dreifachen Möglichkeit einen Phenylring senkrecht zur Pyramidenbasis oder um 90° gegen diese Lage rotiert anzuordnen. Der Faktor 2 trägt der Tatsache Rechnung, daß schräge Phenylringe einen Rechts- oder Linkspropeller bilden können, oder daß der Substituent eines um 90° gegen die senkrechte Lage gedrehten Phenylrestes gegen, oder gemäß dem Uhrzeigersinn gerichtet ist. Nur für die Formen C liefert der Faktor 2 die durch die Lage gemäß G durchgeklappten Möglichkeiten. Die Grundzustände werden gesondert mit R, S und \bar{R} , \bar{S} bezeichnet. (Aus plausiblen sterischen Gründen werden andere Grundzustandskonformationen, z.B. X und Y auf Seite 1898 vernachlässigt.) Wenn schließlich noch die Umkehr der Ringfolge (Stickstoffinversion) durch Überstreichung der Symbole angemerkt wird, erhält man unter Einbeziehung der Grundzustände insgesamt

$$5 \cdot 2 \cdot 6 \left\{ \begin{matrix} \bar{A}, \bar{B}, \bar{C}, \bar{E}, \bar{F} \\ A, B, C, E, F \end{matrix} \right\} + 2 \cdot 12 \left\{ \begin{matrix} \bar{D} \\ D \end{matrix} \right\} + 2 \cdot 3 \left\{ \begin{matrix} \bar{G} \\ G \end{matrix} \right\} + \\ + 2 \cdot 1 \left\{ \begin{matrix} \bar{S} \\ S \end{matrix} \right\} + 2 \cdot 1 \left\{ \begin{matrix} \bar{R} \\ R \end{matrix} \right\} = 94$$

intermediäre bzw. transitionäre Konformationen, deren vielfältige Beziehungen zueinander am besten in Form eines Graphen wiedergebar sind (Schema 6). Es handelt sich um einen dreidimensionalen Graphen, der aus zwei Unter-Graphen zusammengesetzt ist, die in Form zweier hexa-

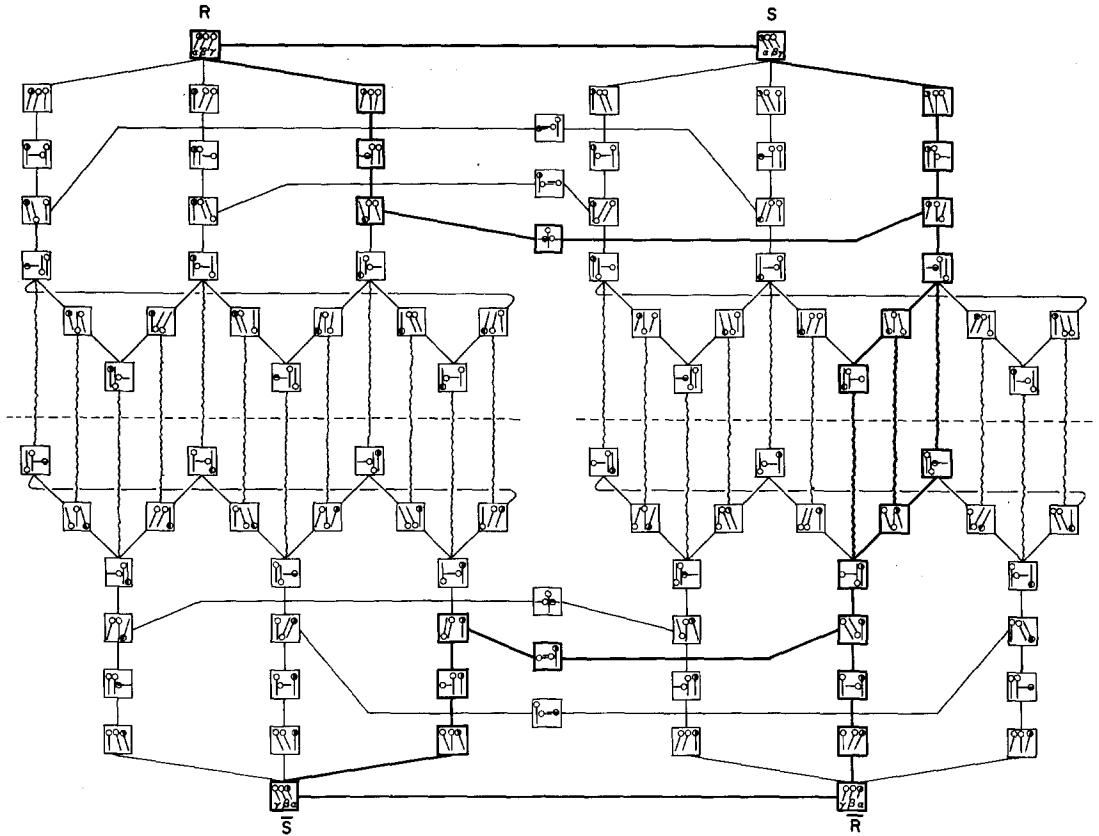
gonaler Prismen darstellbar sind. Der Anschaulichkeit halber ist nur eine aufgerollte, projektive Repräsentation gegeben.

Ebenfalls aus Anschaulichkeitsgründen sind einige zusätzliche Verzweigungen weggelassen, wie z.B. die Umwandlungen zusammengehöriger A-Spezies ineinander, weitere $A \rightleftharpoons B$ Übergänge und Übergänge des Typs $C \rightleftharpoons E$, die die Umwandlungen $D \rightleftharpoons E$ ergänzen und/oder ersetzen können. Bewegt man sich nur innerhalb der Unter-Graphen, so bleibt man im Bereich der Stickstoffinversion einschließenden Zwei-Ring-Flip-Sequenzen; die lediglich partielle Positionenäquibrierungen zur Folge haben. Erst die Verknüpfung der beiden Unter-Graphen entweder direkt durch die Drei-Ring-Flip-Übergänge $R \rightleftharpoons S$ bzw. $\bar{S} \rightleftharpoons \bar{R}$ oder durch die Ein-Ring-Flip-Übergangszustände G, G erlaubt vollständige Positionenäquibrierungen, wie sie beispielsweise für die Verbindungen 1d, 1f und 1g beobachtet worden sind.

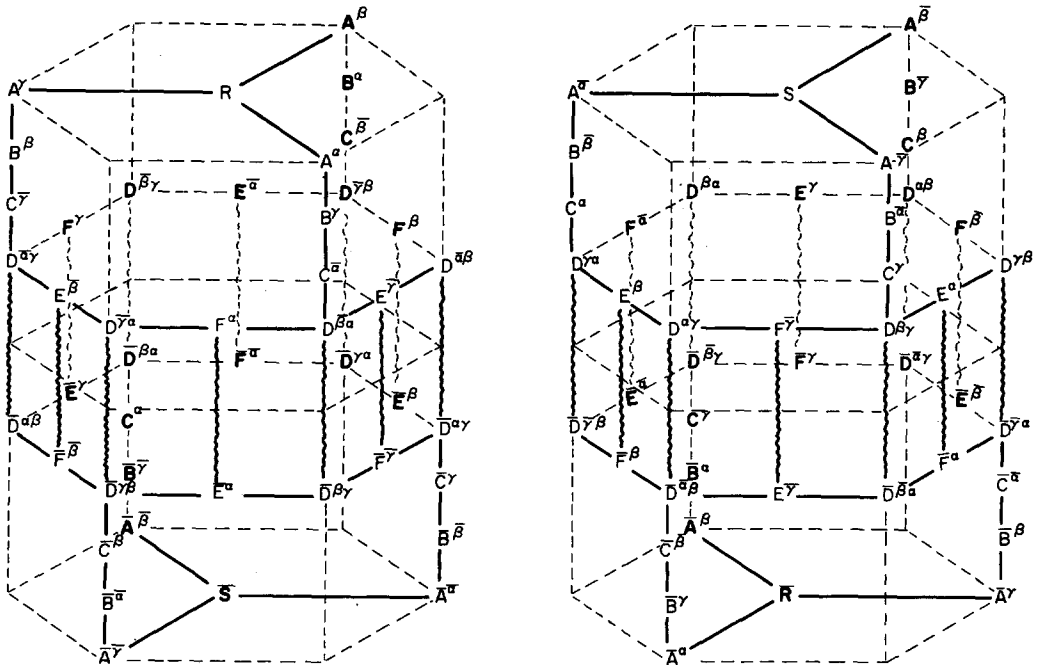
Die im Graphen des Schemas 6 verwendeten Kurzformeln bedeuten zwar eine erhebliche Vereinfachung gegenüber der Formulierung analog Schema 4, sind aber, vor allem wenn schnell irgendwelche formale Beziehungen aufgezeigt werden sollen, noch zu unhandlich. Eine knappere Symbolisierung ist wie folgt möglich (siehe Schema 5); für die Spezies A, C, E und F gibt ein Index an, welcher Ring senkrecht zur Pyramidenbasis steht, z.B. A^B , und ob die beiden anderen Ringe Rechts- (A^B) oder Linkspropeller-artig ($A^{\bar{B}}$) angeordnet sind. Für die B-Spezies zeigt der Index an, welcher Ring um 90° gegen die senkrechte Lage gedreht ist und ob dessen Substituent gemäß (B^B) oder entgegen dem Uhrzeigersinn ($B^{\bar{B}}$) angeordnet ist. Für die zahlreicheren D-Spezies benötigt man zwei Indizes, der erste wird wie bei den B-Typen gehandhabt, der zweite zeigt an, welcher zur Pyramidenbasis senkrechte Ring den Substituenten gegen die Pyramidenspitze richtet, z.B. $D^{B\bar{B}}$. Für die G-Spezies gibt der Index wieder den zur Pyramidenbasis senkrechten Ring an. Für alle Spezies wird die Umkehr der Ringfolge – formaler Ausdruck für die Pyramiden-Inversion – durch Überstreichung der Gattungssymbole angegeben, z.B. \bar{F}^B . Hiermit vereinfacht sich das Schema 6 zu dem vergleichsweise rasch anschreibbaren Schema 7.

Schlußbemerkungen

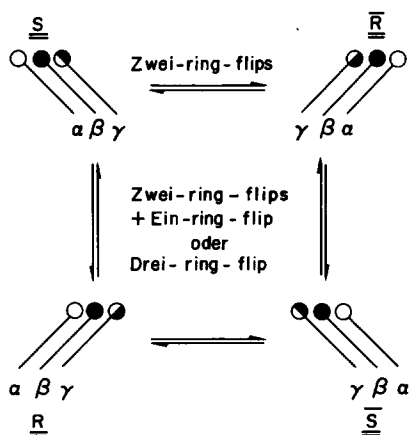
Mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen, die natürlich auf alle vergleichbaren Systeme mit invertierbarer Pyramiden-Konformation anwendbar sind, läßt sich auch das stereochemische Verhalten von z.B. dreifach verschiedenen ortho-substituierten Triphenylamin-Derivaten vorhersagen. In diesem Falle sind nämlich, wie das nachstehende Schema 8 zeigt, für den Grundzustand zwei zueinander diastereomere (und daher verschieden besetzte) Enantiomeren-Paare $S\bar{R}$ und $R\bar{S}$ zu erwarten, die, sofern die Substituenten in der



SCHEMA 6. Graph für die Umlagerungsmöglichkeiten von Triarylaminen (Die hervorgehobenen Übergänge entsprechen Schema 4).



SCHEMA 7. Kurzform für den Graphen des Schemas 6.



SCHEMA 8. Abgekürztes Umlagerungsschema für dreifach verschieden substituierte Triphenylamine.

Größe denen der Verbindungen 1–3 entsprechen, über die die relativ energiereichen Ein-Ring- bzw. Drei-Ring-Flip-Übergänge einschließenden Umlagerungssequenzen mit etwa 18–19 kcal/mol miteinander äquilibrieren können.

Ist hier wenigstens ein Substituent eine diastereotopie Gruppe, so sollten auch die energetisch günstigeren reinen Zwei-Ring-Flip-Serien mit freien Aktivierungsenthalpien von etwa 12–13 kcal/mol beobachtbar sein.

Für den Verbindungen 1d, 1f und 1g analoge Systeme mit bezüglich des NMR-Zeitmaßes nicht invertierbarer Pyramiden-Konformation vom Triaryl-phosphin-, -arsin- und -methan-Typ beispielsweise sind keine vollständigen Signalläquilibrierungen mehr möglich, da der Graph (Schema 6 und 7) längs der gestrichelten Linie – die die Inversionswege schneidet – unterbrochen wird. Es sind dann nur noch die relativ energiereichen Bewegungen innerhalb der Teil-Graphen RS und $\bar{S}\bar{R}$ zu erwarten. Weiterhin muß hier auch noch berücksichtigt werden, daß zwischen sterischem Zentrum und den Arylgruppen gegebenenfalls nur schwache bzw. keine konjugative Wechselwirkungen auftreten, wodurch die energetischen Verhältnisse weiter verändert werden, eventuell sogar ganz zu Gunsten des Drei-Ring-Flip-Mechanismus.

Alle diese Überlegungen sind selbstverständlich nur für ortho-substituierte Derivate gültig, da bei den entsprechenden meta-Isomeren wegen der reduzierten nichtbindenden Wechselwirkungen zusätzliche Grundzustandskonformationen mit gegen die Pyramidenbasis gerichteten Substituenten in Betracht gezogen werden müßten. Damit fände man Verhältnisse vor, wie sie bei ortho- und meta-substituierten Triphenylcarbonium-Ionen vorliegen, bei denen ja eine Vielzahl von Grundzuständen zu berücksichtigen ist.^{16, 18c} Auch bei pyramidalen Triaryl-Derivaten, die jeweils in

beiden ortho-Positionen substituiert sind, hat man zwangsläufig immer gegen die Pyramidenbasis gerichtete Gruppen, was die energetischen Verhältnisse der Grundzustände nachhaltig beeinflußt. Experimentelle Untersuchungen zur inneren Beweglichkeit von Verbindungen, dieses Typs sind in der Triphenylmethan-^{20, 21} sowie in der Triphenyl-phosphin- und -arsin-Reihe^{21, 22} durchgeführt worden. Auch die Untersuchungen zur inneren Rotation in Phenylfluoren-Derivaten^{21, 23} stehen in Zusammenhang mit diesem Problemkreis.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwendete man Kieselgel G nach Stahl. Die Substanzen wurden mit Chromschwefelsäure oder mit UV-Licht sichtbar gemacht. Für die Säulenchromatographie verwendete man neutrales Aluminiumoxid oder Kieselgel der Korngröße 0.05–0.2 mm (Verhältnis Adsorbens: Adsorbat = 100:1) Zur Reinigung empfindlicher Substanzen desaktivierte man das Kieselgel durch Zugabe von ca. 15% H₂O.

Schmelz- und Zersetzungspunkte bis 260° sind korrigiert und wurden im Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli, oberhalb 260° im Aluminiumblock, ermittelt. Die IR-Spektren wurden nach der KBr-Methode mit den Perkin-Elmer-Modellen 21, 221 und 621 aufgenommen, die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 60 gewonnen.

Allgemeines zur Ausführung der Stickstoff-Arylierungen. Als Kupferkatalysator verwendete man käufliches "Naturkupfer C". Nitrobenzol wurde über wasserfreiem Kaliumcarbonat (fein pulverisiert, bei 120° getrocknet) aufbewahrt. Bei Stickstoff-Arylierungen nach Ullmann in siedendem Nitrobenzol^{24, 25} erweist es sich als vorteilhaft, das Reaktionswasser zusammen mit Nitrobenzol abdestillieren. Das vom Wasser befreite Nitrobenzol wird in das Reaktionsgefäß zurückgegeben.²⁶ Eleganter arbeitet man in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Heizpilz mit Regler, Rückflußkühler und einem mit feinem, wasserfreiem Calciumchlorid gefüllten Soxhletextraktor. Die Reaktionstemperatur wird so eingestellt, daß das siedende Lösungsmittel gerade den Extraktor erreicht, wo ihm das Wasser entzogen wird.

Von schwarzen Teeren ließen sich die Amine, die bereits mit Petroläther oder Petroläther/Benzol-Gemischen eluierbar waren, leicht säulenchromatographisch abtrennen. Diese Trennung gelang aber nur unvollständig bei Aminen mit Estergruppen, zu deren Elution polarere Laufmittel nötig sind.

Deshalb führte man Stickstoff-Arylierungen mit o-Jodbenzoesäuremethylester meist ohne Nitrobenzol bei ca. 180° aus und erhielt so relativ reine Produkte.

Di-o-tolylamin und Tri-o-tolylamin (1a):²⁷ 26.75 g (0.25 Mol) o-Toluidin, 109 g (0.5 Mol) o-Jodtoluol, 68.55 g (0.5 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat, 5 g Kupfer und 200 ml Nitrobenzol wurden unter Rühren erhitzt, so daß das siedende Lösungsmittel gerade noch den Kühler erreichte und langsam in den Soxhlet tropfte. Nach 20–24 Stdn. ließ man abkühlen und trieb dann das Nitrobenzol sowie unumgesetzte Ausgangsverbindungen mit Wasserdampf (ca. 5 l) über. Das dunkle, beim Abkühlen zum Teil erstarrende Öl saugte man ab und wusch mehrmals mit Wasser. Dann behandelte man mit Et₂O, bis das Filtrat farblos ablief. Anschließend ätherte man die wäbr.

Schicht aus, vereingte die Ätherextrakte, trocknete über Natriumsulfat und engte auf ca. 300 ml ein. Zweistündiges Einleiten eines trocknen Chlorwasserstoff-Stromes fällte Di-*o*-tolylamin. Nach weiteren 2 Stdn. Stehenlassen saugte man ab und wusch mit kleinen Portionen Äther farblos: 24 g graugrün gefärbtes Di-*o*-tolylaminhydrochlorid. Mit 200 ml 10-proz. wäßr. Natronlauge (kurz aufkochen) entstand ein dunkles Öl, das nach Abdekantieren der wäßr. Lösung mit Methylchlorid aufgenommen, an ca. 40 g neutralem Aluminiumoxid adsorbiert und über weiteres Aluminiumoxid chromatographiert wurde (Säulenlänge ca. 60 cm, ϕ 4 cm); mit Petroläther 40/60° Benzol = 2:1 eluierte man Di-*o*-tolylamin als hellgelben, kristallinen Rückstand. Aus ca. 50 ml Petroläther 40/60° blieben 19 g (38.5%) vom Schmp. 50–52°; grobe, fast farblose Kristalle. Aus der schwarzen ätherischen Lösung, aus der Di-*o*-tolylaminhydrochlorid ausgefällt worden war, ließ sich Tri-*o*-tolylamin (1a) durch Säulenchromatographie wie oben isolieren. Eluieren mit Petroläther lieferte 1a als gelbe, kristalline Masse. Aus 70 ml Äthanol: 25 g (35%) 1a, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 102–104°. Wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol: Schmp. 106–107°. ($C_{21}H_{21}N$ (287.4) Ber. C, 87.76; H, 7.36; N, 4.88; Gef. C, 87.65; H, 7.38; N, 5.11%).

¹H-NMR: (CS_2) CH_3 1.8 ppm. (Pyridin/ CS_2 2:3) +35°, 1.87; –70°, 1.76 ppm (CH_2Cl_2) +39°, 1.89; –60°, 1.82 ppm.

N,N-Di-*o*-tolylantranilsäure-methylester (1b). 15.8 g (80 mMol) Di-*o*-tolylamin, 21 g (80 mMol) *o*-Jodbenzoesäure-methylester, 9.6 g (70 mMol) Kaliumcarbonat und 1 g Kupfer wurden in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rückflußkühler mittels Ölbad (Heizplatte mit Regler) unter Rühren mit einem KPG-Rührer langsam auf 170–180° hochgeheizt. Nach 6 Stdn. ersetzte man, um das Reaktionswasser zu entfernen, den Rückflußkühler durch eine kleine Destillationsbrücke und rührte weitere 25 Stdn. bei 170–180°. Nach Abkühlen auf etwa 100° Innentemperatur gab man langsam ca. 100 ml Chloroform zu, saugte nach völligem Erkalten von anorganischen Salzen durch eine Fritte ab und wusch bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Chloroform. Nach Filtrieren und Abziehen des Chloroforms erhielt man einen schwarzen, öligen Rückstand. Man nahm mit Äther auf und leitete etwa 2 Stdn. lang trockenen Chlorwasserstoff ein, ließ noch 2 Stdn. stehen, saugte dann Di-*o*-tolylaminhydrochlorid ab und wusch mit Äther nach, bis das Filtrat farblos ablief. Der schwarze ölige Rückstand des Äthers wurde wie oben chromatographiert (Säulenlänge 60 cm, ϕ 4 cm, neutrales Aluminiumoxid). Mit Petroläther 40–60°/Benzol-2:1-Gemisch eluierte man 1b als fast farbloses, kristallines Produkt. Aus Petroläther 40–60°: grobe, grünlich schimmernde Kristalle, Schmp. 93–94°. Ausbeute: 14 g (53%). Nochmals aus möglichst wenig Petroläther 40–60°: Schmp. 94–95°. ($C_{22}H_{21}NO_2$ (331.4) Ber. C, 79.73; H, 6.39; N, 4.23. Gef. C, 79.62; H, 6.21; N, 4.32%).

IR: CO 1730/cm.

¹H-NMR: (Pyridin/ CS_2 2:3) CH_3 1.85 und 2.05 ppm. $COOCH_3$ 3.25 ppm. (Brombenzol) +40°, CH_3 1.75, 1.97; +100°, CH_3 1.87 ppm.

N,N-Di-*o*-tolylantranilsäure (1c) durch Oxidation von 1a. 14.35 g (50 mMol) Tri-*o*-tolylamin (1a) wurden in 200 ml Pyridin (destilliert über Kaliumpermanganat) und 100 ml Wasser warm gelöst (siedendes Wasserbad).

Darauf wurden im Verlauf von 2 Stdn. 19.75 g (125 mMol) Kaliumpermanganat in 7–10 Portionen eingetragen. Nach jeder Zugabe wartete man, bis die Rotfärbung der Lösung verschwunden war. Nach Abkühlen wurde mit 200 ml Wasser verdünnt, durch eine dichte Fritte abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge nachgewaschen. Der braune Rückstand (Braunstein + 1a) wurde mit Aceton ausgekocht, aus dem man nach Filtrieren und Eindunsten 1a isolierte. Aus 60 ml Äthanol: 7.85 g (55%) 1a, Schmp. 104–106°. Die oben erhaltene alkalische wäßr. Lösung wurde in überschüß. verdünnte Salzsäure gegossen, der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Zweimal aus je 30 ml Methanol: 3.4 g (21%) 1c in kleinen, farblosen Kriställchen, Schmp. 208–209.5° (206–209°²⁸). ($C_{21}H_{19}NO_2$ (317.4) Ber. C, 79.47; H, 6.03; N, 4.41. Gef. C, 79.29; H, 5.91; N, 4.15%).

IR: CO 1695/cm.

¹H-NMR: ($CDCl_3$) CH_3 1.87 und 2.08 ppm. OH 11.35 ppm. (CF_3COOH) ein verbreitertes Signal für die Methylprotonen bei 2.45 ppm. (Chinolin) +36°, 2.0 und 2.2 ppm; +110°, 2.02 ppm.

1c durch Verseifung von 1b: 3.3 g (10 mMol) 1b wurden mit 17 g Kaliumhydroxid, 90 ml EtOH und 90 ml H_2O unter Rückfluß erhitzt. Nach 8 Stdn. zog man aus der klaren Lösung das Lösungsmittel ab, nahm mit Wasser auf, filtrierte durch ein Faltenfilter und goß die grünliche Lösung in überschüß. verdünnte Salzsäure. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Aus 25 ml MeOH: 2.55 g (80%) 1c, Schmp. 207–209° (Mischprobe, Dünnschichtvergleich).

α -Hydroxytri-*o*-tolylamin (1d). Zu einer ätherischen (ca. 10 ml) Suspension von 190 mg (5 mMol) Lithiumalanat tropfte man unter Rühren 3.3 g (10 mMol) *N,N,N*-Di-*o*-tolylantranilsäure-methylester (1b) in 40 ml Et_2O , so daß die Mischung nur schwach siedete. Anschließend kochte man noch 3 Stdn. unter Rückfluß, tropfte vorsichtig einige ml Wasser zu und löste den Aluminiumhydroxid-Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Die wäßr. Phase wurde nochmals ausgeäthert, worauf man die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat trocknete. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man eine graue Schmiere, die bei Zugabe einiger ml Methanol kristallisierte: 3.0 g rohes 1d, Schmp. 76–87°. Zweimal aus Methanol: farblose Kristalle, Schmp. 84–94° (laut DC, Laufmittel Chloroform, einheitlich). Zwei Tage im Hochvak. über $P_{2}O_{10}$ bei 50° lieferten 2.1 g (69%) methanolfreies α -Hydroxytri-*o*-tolylamin (1d), Schmp. 94–94.5°. ($C_{21}H_{21}NO$ (303.4) Ber. C, 83.13; H, 6.98; N, 4.62. Gef. C, 83.43; H, 6.90; N, 4.71%).

¹H-NMR: (CCl_4) CH_3 1.86 ppm; OH 1.6 ppm (verbreitert); CH_2 4.11 ppm (verbreitert); ($CHCl_3/D_2O$) CH_3 1.92, CH_2 4.30 ppm. (Benzol) CH_3 1.91, CH_2 4.29 ppm. Fünffache Spreizung des Registrierbereiches: 2 Signale für CH_3 , $\Delta\tau \approx 0.8$ Hz. ($CDCl_3/CCl_4$ 7:3) +40°, CH_2 4.32; –51°, AB-System 4.02, 4.47 ppm.

α -Chlortri-*o*-tolylamin (1f). In eine Lösung von 3.05 g (10 mMol) α -Hydroxytri-*o*-tolylamin (1d) in 30 ml abs. Äther leitete man unter Rühren und Feuchtigkeitsschluß 2 Stdn. lang trockenen Chlorwasserstoff ein, wobei ein gelblicher Niederschlag entstand. Nach 2 Stdn. Rühren bei Zimmertemp. dampfte man das Lösungsmittel ab:

gelblicher Rückstand. Aus Petroläther 60–70°: 2.85 g (88%) farbloses, feinkristallines α -Chlortri-*o*-tolylamin (1f), Schmp. 119–119.5° ($C_{21}H_{20}ClN$ (321.8): Ber. C, 78.37; H, 6.26; N, 4.35; Cl, 10.90. Gef. C, 78.41; H, 6.57; N, 4.01; Cl, 11.02%).

1H -NMR: (CCl_4) CH_3 1.94 ppm (breit), im oberen Drittel in 2 Signale aufgespalten, $\Delta\nu = 2.0$ Hz; CH_2 4.15 ppm. ($CHCl_3$) CH_3 1.94 und 1.98 ppm ($\Delta\nu = 2.4$ Hz); CH_2 4.27 ppm. (Diphenyläther) +39°; CH_3 1.74 und 1.81 ppm, CH_2 4.02 ppm. +147°; CH_3 1.81, CH_2 4.12 ppm. ($CCl_4/CDCl_3$ 3:7) –47°, CH_3 1.91 und 1.97 ppm; CH_2 AB-System 4.01 und 4.39 ppm; $J = 12$ Hz; +40°, CH_3 1.93 und 1.98 ppm; CH_2 4.24 ppm.

α -Äthoxy-tri-*o*-tolylamin (1g). Zu einer aus 0.5 g Natrium und 20 ml dest. Äthanol dargestellten Natrium-äthanolat-Lösung gibt man 250 mg (0.78 mMol) α -Chlortri-*o*-tolylamin (1f), in 10 ml Äthanol suspendiert, sowie eine Spatelspitze wasserfreies Kaliumjodid. Man hält 12 Stdn. unter Rückfluß, zieht das Solvens ab, versetzt mit Wasser und äthert aus. Nach Abziehen des Äthers und Umkristallisieren aus Methanol/Petroläther 60–70°: 150 mg (58%) 1g, gelbe Kristalle, Schmp. 94–95°. ($C_{23}H_{25}NO$ (331.5): Ber. C, 83.34; H, 7.60; N, 4.23. Gef. C, 83.64; H, 7.49; N, 4.33%).

1H -NMR: (Diphenyläther) C_2H_5 0.85 (t) und 3.05 (q) ppm, $J = 7$ Hz; CH_2 4.02 ppm; CH_3 1.75 ppm, bei fünf-facher Spreizung 2 Signale $\Delta\nu = 1$ Hz; ($CCl_4/CDCl_3$ 3:7) –30°, CH_2 AB-System, noch nicht ganz aufgelöst, durch Vergleich mit 3e lassen sich aber folgende Werte schätzen: H_A 3.68, H_B 4.35 ppm, $J = 13$ Hz; CH_3 1.89 und 1.91 ppm. +36°, CH_2 4.07, CH_3 1.89 und 1.91 ppm; C_2H_5 1.13 (t) und 3.32 (q) ppm, $J = 7$ Hz.

N,N-Di-*o*-tolyl-2-aminoacetophenon (1e). 6.6 g (20 mMol) *N,N*-Di-*o*-tolylanthränsäure-methylester (1b) in 50 ml Äther tropfte man zu 34.5 ml (50 mMol) ätherischer Methylithium-Lösung unter Rühren so rasch zu, daß die Mischung nur mäßig siedete. Man rührte 20 Stdn. unter Rückfluß, hydrolysierte, ätherte aus, trocknete und verjagte den Äther. Dabei erhielt man eine gelbe Schmiere, die beim Anreiben mit Petroläther 60–70° kristallisierte. Viermal aus Petroläther 60–70°: 2.3 g (36.5%) gelbes 1e, Schmp. 129–130°. ($C_{22}H_{21}NO$ (315.4): Ber. C, 83.78; H, 6.71; N, 4.44. Gef. C, 83.90; H, 6.60; N, 4.41%).

IR: CO 1700/cm.

1H -NMR: ($CDCl_3$) CH_3 (Tolyl) 1.86 und 2.12 ppm; $COCH_3$ 2.00 ppm. (ϕ -Br) CH_3 (Tolyl) 1.72 und 1.95 ppm; $COCH_3$ 1.65 ppm. Bei +130°: CH_3 1.84 ppm.

N,N-Bis-(2-methoxycarbonyl-phenyl)-*o*-toluidin (2a). 42.8 g (0.15 Mol) Iminodi-*o*-benzoesäuremethylester¹ setzte man gemäß der üblichen Arbeitsvorschrift für Stickstoff-Arylierungen nach Ullmann mit 32.7 g (0.15 Mol) *o*-Jod-toluol, 13.7 g (0.1 Mol) Kaliumcarbonat und 1.5 g Kupfer um. Das braune Reaktionsprodukt wurde zunächst aus 200 ml EtOH umkristallisiert: 39.3 g gelbe Kristalle, ein Gemisch aus Ausgangsverbindung und 2a, das säulenchromatographisch (Al_2O_3 , neutral, Säulenlänge 90 cm, ϕ 5.5 cm) getrennt wurde. Man eluierte mit ~500 ml Chloroform: gelbliches Produkt vom Schmp. ~90–95°. Aus EtOH: 13.25 g (31%) Ausgangsverbindung vom Schmp. 98–100°. 400 ml $CHCl_3$ /Essigester 4:1 eluierten ein Mischprodukt, das verworfen wurde. Man eluierte weiter, bis das Eluat sich dunkel zu verfärben begann. Nach Abdampfen des Solvens und Umkristallisieren aus

Methylcyclohexan, dann aus Äthanol: 15.95 g (28%) fast farbloses 2a, Schmp. 126–127°. ($C_{23}H_{21}NO_4$ (375.4): Ber. C, 73.58; H, 5.64; N, 3.73. Gef. C, 73.40; H, 5.68; N, 3.96%).

IR: CO 1725/cm.

1H -NMR: ($CDCl_3$) CH_3 (Tolyl) 2.06 ppm, CH_3 (Ester) 3.35 und 3.39 ppm. (Brombenzol) CH_3 (Tolyl) 1.92 ppm, CH_3 (Ester) 3.03 und 3.09 ppm ($\Delta\nu = 3$ Hz). Bei +120° CH_3 (Tolyl) 1.93 ppm, CH_3 (Ester) 3.16 ppm.

Bis-(*o*-methoxycarbonylphenyl)-*o*-äthylphenyl-amin (2b); *o*-Methoxycarbonylphenyl-*o*-äthylphenyl-amin. 75.6 g (0.5 Mol) Anthranilsäuremethylester, 116.5 g (0.5 Mol) *o*-Jod-äthylbenzol, 69 g (0.5 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat und 4 g Kupferpulver wurden ohne Lösungsmittel bei 180° unter Ullmann-Bedingungen 12 Stdn. umgesetzt. Nach Extrahieren des Reaktionsgemisches mit heißem $CHCl_3$ wurde abrotiert und das zurückbleibende braune Öl an Al_2O_3 (neutral) chromatographiert. Petroläther 60–70° eluierte nicht umgesetztes Jodäthylbenzol neben wenig Produkt. Die Hauptmenge des Amins erhielt man mit CCl_4 /Benzol, 1:1. Das DC-reine Produkt (färbt mit Natriumchromat/Schwefelsäure tiefblau an) ist ein gelbes Öl mit Siedep._{0.2} = 135–140° (hochviskose gelbe Flüssigkeit). Aufkochen mit wenig Äthanol und einwöchiges Stehenlassen lieferten 60 g (47%) schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 33°. ($C_{18}H_{17}NO_2$ (255.3) Ber. C, 75.27; H, 6.71; N, 5.49., Gef. C, 75.40; H, 6.89; N, 5.89 (Flüssigkeit), Gef. C, 75.48; H, 6.61; N, 5.67 (Kristalle)%).

IR: NH = 3310/cm, CO = 1690/cm.

1H -NMR: ($CDCl_3$) C_2H_5 1.22 (t), 2.68 (q) ppm; $COOCH_3$ 3.88 ppm, NH 9.30 (breit).

49 g (0.19 Mol) *o*-Methoxycarbonylphenyl-*o*-äthylphenyl-amin, 105 g (0.4 Mol) *o*-Jodbenzoesäure-methylester, 26 g Kaliumcarbonat und 4 g Kupfer wurden 20 Stdn. bei 180° unter Ullmann-Bedingungen umgesetzt. Nach Extraktion mit $CHCl_3$ und Abrotieren des Solvens wurde das dunkelrote Öl chromatographiert. Mit Petroläther 60–70° und CCl_4 eluierte man den Überschuß an Jodbenzoesäureester; sodann mit CCl_4 /Benzol und Benzol die Hauptmenge an sec. Amin. Mit $CHCl_3$ und $CHCl_3$ /Essigester, 4:1 ergaben sich Mischfraktionen, die dreimal aus EtOH umkristallisiert wurden: 15–18 g (21–24%), Schmp. 119°; blaßblaue Fluoreszenz im UV-Licht! ($C_{24}H_{23}NO_4$ (389.5): Ber. C, 74.02; H, 5.95; N, 3.60. Gef. C, 73.89; H, 5.97; N, 3.51%).

IR: CO 1730/cm (KBr).

1H -NMR: ($CDCl_3$) C_2H_5 1.07 (t), 2.58 (q) ppm; $COOCH_3$ 3.36 und 3.38 ppm. (Brombenzol) +40°, C_2H_5 0.83 (t), 2.48 (q) ppm, $J = 7.5$ Hz; $COOCH_3$ 3.02 und 3.08 ppm, +120°, $COOCH_3$ 3.13 ppm.

2,2',2''-Nitrilo-tri-benzylalkohol (3a). Zu einer Suspension von 1.3 g (34 mMol) Lithiumalanat in 15 ml Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren 8.4 g (20 mMol) 2,2',2''-Nitrilo-tri-benzoesäure-trimethylester (2d) in 80 ml THF, so daß die Mischung schwach siedete. Nach 3 Stdn. Rückflußkochen zersetzte man mit einigen ml Wasser und löste den Aluminiumhydroxid-Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auf. Nach Trennung der Phasen schüttelte man die wäßr. Phase noch dreimal mit Chloro-

form aus, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab: 6-7 g (100%) rohes, hellgraues **3a**, Schmp. 162–170°. Zweimal aus je 60 ml Aceton/Äthanol, 1:1:5-35 g (80%) **3a** vom Schmp. 176–178°. Nochmals aus dem gleichen Solvensgemisch: Schmp. 177-5–178-5°. ($C_{21}H_{21}NO_3$ (335-4) Ber. C, 75-20; H, 6-31; N, 4-18. Gef. C, 74-98; H, 6-38; N, 4-24%).

1H -NMR: ($CDCl_3$) CH_2 4-15 ppm, OH 4-65 ppm (breit).

α,α',α'' -Tribromtri-*o*-tolylamin (**3c**). In eine Suspension von 1 g (3 mMol) des Alkohols **3a** in 50 ml absol. Äther leitete man unter Rühren und Feuchtigkeitsschluß Bromwasserstoff ein. Nach 1 Stde. war eine klare Lösung entstanden, aus der nach einer weiteren halben Stunde ein heller Niederschlag auszufallen begann. Daraufhin beendete man das Einleiten von Bromwasserstoff, rührte noch 3 Stdn., ließ den Äther an der Luft verdampfen, nahm den rötlichen Rückstand mit etwas Methylenchlorid auf, trocknete und neutralisierte die Lösung durch Schüttern mit etwas Kalium-carbonat.

Nach Abziehen des Lösungsmittels: 1-55 g (98%) gelbliches, kristallines **3c**, Schmp. 136–139°. Aus 20 ml Ligroin 90–100°: 1-3 g (83%) fast farbloses **3c**, Schmp. 141–142°. ($C_{21}H_{18}Br_3N$ (525-1): Ber. C, 48-12; H, 3-46; N, 2-68; Br, 45-74. Gef. C, 48-40; H, 3-73; N, 2-59; Br, 45-52%).

1H -NMR: (CCl_4) CH_2 4-27 ppm.

α,α',α'' -Trichlortri-*o*-tolylamin (**3b**). 3-35 g (10 mMol) **3a** wurden in 50 ml absol. Äther wie oben, aber mit Chlorwasserstoff behandelt: heller, etwas schmieriger Rückstand, der zweimal aus je 25 ml Petroläther 60–70° umkristallisiert wurde: 3-2 g (82%) **3b**, kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 107-5–108-5°. ($C_{21}H_{18}Cl_3N$ (390-7): Ber. C, 64-55; H, 4-64; N, 3-58; Cl, 27-22. Gef. C, 64-49; H, 4-93; N, 3-35; Cl, 27-03%).

1H -NMR: ($CCl_4/CDCl_3$ 3:7) +40°, CH_2 4-37 ppm; –60°, AB-System, 4-28 und 4-53 ppm, $J = 12$ Hz.

2,2',2''-Nitrilo-tribenzyläthyläther (**3e**). 1-7 g (5-1 mMol) Alkohol **3a** in 60 ml EtOH und 6 ml konz. Salzsäure wurden 20 Stdn. bei ca. 50° gerührt. Danach goß man auf überschüß. wäßr. Kalium-carbonat-Lösung, schüttelte diese Mischung mehrmals mit Chloroform aus, trocknete über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab: das hellgelbe Öl wurde mit 10 ml MeOH aufgenommen und über Nacht bei –30° gehalten: 850 mg (40%) farbloses **3e**, Schmp. 58–60°. Zweimaliges Umkristallisieren aus möglichst wenig Methanol: Schmp. 62-5–63-5°. ($C_{27}H_{33}NO_3$ (419-6): Ber. C, 77-29; H, 7-93; N, 3-34. Gef. C, 77-52; H, 7-80; N, 3-64%).

1H -NMR: ($CDCl_3$) C_2H_5 1-13 ($t, J = 7$ Hz), 3-31 ($q, J = 7$ Hz) ppm. CH_2 4-01 ppm (breit). ($CCl_4/CDCl_3$ 3:7) +40°, C_2H_5 1-15 ($t, J = 7$ Hz) ppm, 3-37 ppm ($q, J = 7$ Hz); CH_2 4-12 ppm; –50°, C_2H_5 1-20 (t) ppm, 3-35 (q) ppm; CH_2 , AB-System 3-73 und 4-40 ppm, $J = 13-5$ Hz.

2,2',2''-Nitrilo-tribenzyl-acetat (**3d**). 2 g (6 mMol) **3a** in 70 ml Eisessig und 7 ml 85-proz. Phosphorsäure wurden 8 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die dunkelgelbe Lösung goß man auf 250 ml Wasser, schüttelte mit Chloroform aus, trocknete über Kaliumcarbonat und zog das Lösungsmittel ab: dunkelgelbes Öl, das beim Anreiben zu 2-6 g (93%) rohem **3d** vom Schmp. 75–81° kristallisierte. Man nahm mit heißem Petroläther 60–70° auf, filtrierte von geringen Mengen einer braunen Schmiere ab und erhielt beim Abkühlen wieder ein Öl, das beim Anreiben zu 2-0 g (72%) **3d** vom Schmp. 80–82° kristal-

lisierte. Aus wenig MeOH: farblose Kristalle vom Schmp. 82-5–83-5°. ($C_{27}H_{27}NO_8$ (461-5): Ber. C, 70-27; H, 5-90; N, 3-03. Gef. C, 70-14; H, 5-87; N, 2-86%).

IR: CO 1740/cm.

1H -NMR: ($CCl_4/CDCl_3$ = 3:7) +40°, CH_3 1-94 ppm; CH_2 4-84 ppm. –50°, CH_3 1-96 ppm; CH_2 AB-System 4-73 und 4-89 ppm, $J = 13$ Hz.

Danksagung—Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, unterstützt. Den Teroson-Werken AG, Heidelberg, danken wir (M. Melan) für die Gewährung eines Stipendiums. Frau G. Rissmann sei für die sorgfältige Ausführung der Koaleszenztemperaturbestimmungen herzlich gedankt.

LITERATUR

- ¹D. Hellwinkel und M. Melan, *Chem. Ber.* **104**, 1001 (1971)
- ²M. Melan, Dissertation, Universität Heidelberg (1970)
- ³T. H. Siddall und W. E. Steward, *Progr. NMR Spectros.* **5**, 33 (Edit. J. W. Emsley und J. Feeney, L. H. Sutcliffe), Pergamon Press (1969)
- ⁴A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9**, 400 (1970); J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970); J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **6**, 19 (1971), Edit. N. L. Allinger und E. L. Eliel, Interscience.
- ⁵H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9**, 219 (1970)
- ⁶E. J. Halpern und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5224 (1967)
- ⁷R. A. Shaw, M. Woods, T. S. Cameron und B. Dahlen, *Chem. Ind. (London)*, 151 (1971)
- ⁸M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre und J. D. Saxby, *J. Chem. Soc.*, 1739 (1963)
- ⁹J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 3799 (1964)
- ¹⁰J. Trotter, *Can. J. Chem.* **41**, 14 (1963)
- ¹¹J. Trotter, *Acta Cryst.* **16**, 1187 (1963)
- ¹²Y. Suski, K. Kamura und M. Kubo, *J. Chem. Phys.* **31**, 477 (1959)
- ¹³N. J. Leonard und L. E. Sutton, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1564 (1948)
- ¹⁴P. Botherel, *Compt. Rend.*, **251**, 1628 (1960)
- ¹⁵C. W. N. Cumper und A. P. Thurston, *J. Chem. Soc. A*, 422 (1971)
- ¹⁶D. Gust und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* im Druck
- ¹⁷R. Breslow, L. Kaplan und D. La Folette, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4056 (1968)
- ¹⁸(a) R. J. Kurland, I. I. Schuster und A. K. Colter, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2279 (1965); I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4679 (1968); (b) W. Rakshys, Jr., S. V. McKinley und H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3518 (1970); *Ibid.* **93**, 6522 (1971). (c) F. Strobusch, *Tetrahedron* **28**, 1915 (1972).
- ¹⁹Zur Konjugation in (Triphenylamin)en vgl.: H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **22**, 1430 (1954); W. R. Cullen und R. M. Hochstrasser, *J. Mol. Spectros.* **5**, 118 (1960); M. J. S. Dewar und P. Rona, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2259 (1969);

- W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 898 (1972); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9**, 836 (1972).
- ²⁰M. J. Sabacky, S. M. Johnson, J. C. Martin und C. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7542 (1969); H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, *Tetrahedron* **25**, 287 (1969)
- ²¹A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 1227 (1969)
- ²²D. I. Nichols, *J. Chem. Soc. A*, 1471 (1969)
- ²³T. H. Siddall und W. E. Steward, *Tetrahedron Letters* 5011 (1968); *Chem. Commun.* **1968**, 1116; *J. Org. Chem.* **34**, 233 (1968)
- ²⁴F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 2382 (1903)
- ²⁵L. E. Orgel in R. M. Acheson, *Acridines*, Vol. IX, in der Serie *The Chemistry of heterocyclic Compounds*, S. 148, Interscience Publishers, New York (1956)
- ²⁶F. D. Hager, *Org. Syntheses, Coll. Vol. I*, S. 529 (1932)
- ²⁷C. L. Frye, G. A. Vincent und G. L. Hauschildt, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2727 (1966)
- ²⁸R. Weiß, *Monatsh. Chem.* **50**, 109 (1928)