

Kristall- und Molekülstruktur von 4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyl

Crystal- and Molecular Structure
of 4-Iodo-2',4',6'-trimethylbiphenyl

GÜNTER HÄFELINGER und JOACHIM STRÄHLE

Institut für Organische Chemie
und Institut für Anorganische Chemie
der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 1155-1156 [1976]; eingegangen am 3. Mai 1976)

X-ray, Structure Determination,
4-Iodo-2',4',6'-trimethylbiphenyl, Angle of Twist

The space group of 4-iodo-2',4',6'-trimethylbiphenyl was determined by means of an automatic single crystal diffractometer as $P2_1/c$ with 4 molecules in the unit cell and the molecular structure was refined to a R -value of 3.3%. The angle of twist between the two best planes of the phenylrings is $84 \pm 1^\circ$.

Biphenylderivate zeigen eine starke Variation des Verdrillungswinkels Φ zwischen den beiden Phenylringebenen, sowohl in Abhängigkeit vom jeweiligen Aggregatzustand als auch von Art, Größe und Stellung von verschiedenen Ringsubstituenten. Bei Substitution in den sterisch unwirksamen m - und p -Stellungen zur Ringverknüpfung liegt Φ im Kristallzustand bei 0° (Biphenyl¹) (1) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl² (2)) oder meist zwischen 30° und 41° (s. Verbindungen 3, 4 und 5 der Tab. I).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. HÄFELINGER, Institut für Organische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen.

Die koplanare Anordnung der Phenylringe bei 1 und 2 scheint einen Ausnahmefall darzustellen, der möglicherweise durch eine vorteilhafte Packung im Kristall bewirkt wird, zumal die Elektronenbeugungsuntersuchung von 1 im Gaszustand $\Phi = 42 \pm 2^\circ$ ergab³.

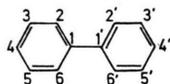
Vergleichende Bestimmungen von Φ im Kristall- und im Gaszustand (bisher außer bei 1 bei Decafluorbiphenyl: $\Phi_{\text{Krist.}} = 62^\circ$, $\Phi_{\text{Gas}} = 70 \pm 2^\circ$ und bei 2,2'-Dichlorbiphenyl⁶ $\Phi_{\text{Krist.}} = 68 \pm 1^\circ$, $\Phi_{\text{Gas}} = 73,5 \pm 0,2^\circ$ durchgeführt) zeigen, daß Φ beim freien gasförmigen Molekül jeweils größer als im entsprechenden Kristall ist.

Substituenten in den o -Stellungen führen dagegen nicht nur im Gas-⁷ sondern auch im Kristallzustand zu vergrößerter Verdrillung (s. z.B. 6 und 7 in Tab. I).

Unseres Wissens wurde bisher noch keine Strukturbestimmung bei einem 2,6-dimethylsubstituierten Biphenylderivat durchgeführt. Da für die Auswertung der Mesitylmethylgruppensignalaufspaltung im ¹H-NMR-Spektrum mesitylsubstituierter Aromatenringsysteme^{13,14} die Kenntnis des Verdrillungswinkels zwischen Mesitylsubstituentenebene und Aromatenring benötigt wird, haben wir an einem Einkristall des bislang nicht bekannten 4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyls¹⁵ (8) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. 8 kristallisiert aus Methanol in monoklinen farblosen Kristallnadeln, von denen einige direkt für die Strukturbestimmung geeignet waren. Raumgruppe: $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. ($a = 1064$, $b = 793,3$, $c = 1905$ pm, $\beta = 119,7^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 1397 \cdot 10^6$ pm³; $\rho_x = 1,53$ g · cm⁻³).

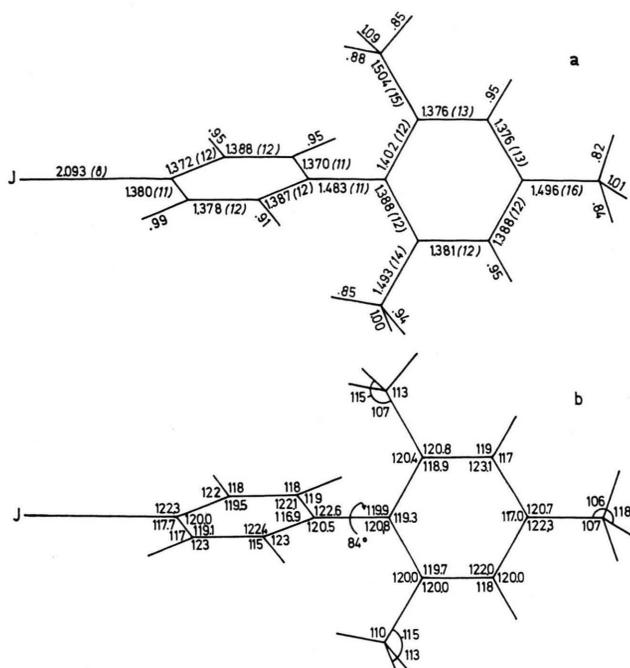
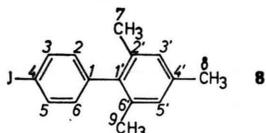
Die Verfeinerung¹⁶ des Strukturmodells einschließlich der H-Atome, die einer Differenzfouriersynthese entnommen werden konnten, führte bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren für das J- und die C-Atome auf $R = 0,033$ (1200 Reflexe, Mo K_α -Strahlung, Einkristalldiffraktometer CAD-4) und zu den in Abb. 1 dargestellten intra-

Tab. I. Vergleich charakteristischer ausgewählter Röntgenstrukturbestimmungen bei Biphenylderivaten.



Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Nr.	Substituent, -biphenyl	Φ [$^\circ$]	$d_{C_1-C_1'}$ [10^2 pm]	d_{C-J} [10^2 pm]	$d_{(C_{ar}-CH_3)}$ [10^2 pm]	R [%]	Lit.
1	unsubstituiert	0	1,494(3)	—	—	3,8	1a
3	3-Jod-4'-carboxyl-	30	1,471(14)	2,091(11)	—	6,0	8
4	4,4'-Dimethyl-	36, 40	1,473(10)	—	1,520(10)	8,3	9
5	3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-	41	1,504(13)	—	1,528(18)	11,0	10
6	2-Jod-4'-carboxyl-	51,3	1,519(23)	2,112(17)	—	9,0	11
7	2,2'-Dimethyl-4,4'-diamino-	86	1,55(50)	—	1,52(50)	28	12
8	4-Jod-2',4',6'-trimethyl-	84 ± 1	1,483(11)	2,093(8)	1,498(16)	3,3	diese Arbeit

Abb. 1a. Bindungsabstände [$10^2 \cdot \text{pm}$] in

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen (σ_{XY}) beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte; $\sigma_{XH} = 7 \text{ pm}$.

Abb. 1b. Bindungswinkel.
Standardabweichung: $\sigma_{XXX} = 0,9^\circ$, $\sigma_{XXH} = 4,6^\circ$.

molekularen Strukturparametern, die nicht für die Temperaturbewegung korrigiert sind.

Einige besondere Bindungsabstände sind in Tab. I den entsprechenden Werten anderer Biphenyl-derivate gegenübergestellt und zeigen keine signifikanten Abweichungen.

Beide Phenylringe sind planar (maximale Abweichung von der statistisch besten Ebene im Ring I: C_2 mit $-0,4 \text{ pm}$ und im Ring II: C_1 , mit $-0,9 \text{ pm}$) bei mittleren CC-Bindungslängen von $137,9 \text{ pm}$ im Ring I und $138,5 \text{ pm}$ im Ring II. Das J-Atom liegt ähnlich wie bei **3** um $1,7 \text{ pm}$ oberhalb der Ebene von Ring I. Die Methyl-C-Atome 7, 8 und 9 weichen um $+1,8$, $-9,6$ bzw. $-8,4 \text{ pm}$ von der besten Ebene durch den Ring II ab. Der Verdrehungswinkel zwischen den besten Ebenen durch die Phenylringe I und II beträgt $84 \pm 1^\circ$. Außerdem weist das Molekül wie bei **5** eine leichte Krümmung von $4,7^\circ$ in der durch die Atome C_4 , C_1 , C_1' , und C_4' , verlaufende Längsachse auf.

Ein innerhalb der Fehlergrenze gleich großer Verdrehungswinkel von etwa 86° wurde bisher nur in der relativ ungenau bestimmten Struktur ($R = 28\%$) der 2,2'-dimethylsubstituierten Verbindung **7** beobachtet.

Bei der Angabe von Φ in Tab. I muß im Fall der 2,2'- und 3,3'-disubstituierten Biphenyl-derivate **5** und **7** zur eindeutigen Beschreibung der Konformation ergänzend angegeben werden, daß die Verdrehung ausgehend von einer *s-trans*-Anordnung der Substituenten gemessen wurde. Somit sind bei **7** die Methylgruppen in 2- und 2'-Stellung optimal voneinander entfernt, während die Größe von Φ übereinstimmend sowohl in **7** als auch in der hier untersuchten Verbindung **8** durch die sterische Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen in *o*-Stellung des einen Ringes und den *o*-H-Atomen des anderen Ringes festgelegt ist.

- ¹ a G. B. ROBERTSON, *Nature* **191**, 593 [1961];
b J. TROTTER, *Acta Crystallogr.* **14**, 1135 [1961];
c A. HARGREAVES und S. H. RIVI, *Acta Crystallogr.* **15**, 365 [1962].
- ² a S. C. WALLWORK und H. M. POWELL *Nature* **167**, 1072 [1951];
b N. A. AKHMED, M. S. FARAG und A. AMIN, *Zh. Struct. Khim.* **12**, 728 [1971].
- ³ A. ALMENNINGEN und O. BASTIANSEN, *Kgl. Danske Norske Videnskab Selskab Skrifter* **4**, 1 [1958].
- ⁴ N. N. NERONOVA, *Zh. Struct. Khim.* **9**, 147 [1968].
- ⁵ A. ALMENNINGEN, A. O. HARTMANN und H. M. SEIP, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1013 [1968].
- ⁶ C. RÖMMING, H. M. SEIP und I.-M. AANESEN ØYMO, *Acta Chem. Scand. A* **26**, 507 [1974].
- ⁷ O. BASTIANSEN und L. SMEDVIK, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1593 [1954].
- ⁸ H. H. SUTHERLAND und M. J. MOTTRAM, *Acta Cryst.* **B 28**, 2212 [1972].
- ⁹ G. CASALONE, C. MARIANI, A. MUGNOLI und M. SIMONETTA, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 1741 [1969].

- ¹⁰ S. A. CHAUDHURY, A. HARGREAVES und R. A. L. SULLIVAN, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 1222 [1968].
- ¹¹ H. H. SUTHERLAND, *Acta Crystallogr.* **B 26**, 1217 [1970].
- ¹² F. FOWWEATHER, *Acta Crystallogr.* **5**, 820 [1952].
- ¹³ M. KUHR und H. MUSSO, *Angew. Chem.* **81**, 150 [1969]; B. BOCK, K. FLATAU, H. JUNGE, M. KUHR und H. MUSSO, *Angew. Chem.* **83**, 239 [1971].
- ¹⁴ G. HÄFELINGER, R. G. WEISSENHORN, F. HACK und G. WESTERMAYER, *Angew. Chem.* **84**, 769 [1972]; *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 725 [1972].
- ¹⁵ Dargestellt von Frau G. WESTERMAYER aus diazotiertem *p*-Jodanilin, Mesitylen und 15-proz. NaOH-Lösung (Gomberg-Bachmann-Reaktion) in 9% Ausbeute, Schmp. 86°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2'.6'- CH_3 : 1,97 ppm; 4'- CH_3 : 2,29 ppm.
- ¹⁶ Letzte Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELX von G. B. SHELDRICK (Univ. Chem. Laboratory Cambridge) mit dem Computer TR 440 am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.