

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.

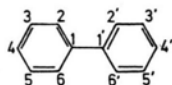
Vergleichende Bestimmungen von Φ im Kristall- und im Gaszustand (bisher außer bei 1 bei Decafluorbiphenyl: $\Phi_{\text{Krist.}} = 62^\circ$, $\Phi_{\text{Gas}} = 70 \pm 2^\circ$ und bei 2,2'-Dichlorbiphenyl⁶ $\Phi_{\text{Krist.}} = 68 \pm 1^\circ$, $\Phi_{\text{Gas}} = 73,5 \pm 0,2^\circ$ durchgeführt) 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]	$d_{(C_{\text{ar}}-CH_3)}$ [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

