

Albrecht Mannschreck und Ludger Ernst

Protonenresonanz-Untersuchungen zur inneren Rotation, VIII<sup>1)</sup>

## Konformationsanalyse $\alpha,\alpha,o,o'$ -tetrasubstituierter Toluole mittels magnetischer Kernresonanz und halbempirischer Energieberechnung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 11. September 1970)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie halbempirische Berechnungen von Spannungsenergien zeigen, daß das Toluol-Derivat **3** im Grundzustand die Konformation **a** ( $R = CH_3$ ) einnimmt, in der das  $\alpha$ -Methinproton eine der *o*-Methylgruppen verdeckt. Dementsprechend wurden bei den dargestellten Toluolen **15**, **16**, **17**, **18** und **19** mit zwei ungleichen *o*- oder *m*-Substituenten jeweils zwei Rotamere, z. B. **15E** und **15Z**, nachgewiesen, deren gemessene Gleichgewichtsverhältnisse (Tab. 2) mit den Ergebnissen der Rechnungen an **15** und **16** gut übereinstimmen. — Die freien Enthalpien der Aktivierung  $\Delta G_c^\ddagger$  für die Rotation um die  $C_\alpha$ -Aryl-Bindung liegen im Bereich  $<7.5$ –15 kcal/Mol (Tabb. 1 und 2). Derartige Schwellen ließen sich durch Berechnungen an **3**, **15** und **16** mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben, sofern die  $C_\alpha$ -Aryl-Bindungslänge und die Valenzwinkel als *flexibel* angenommen, d. h. für jede Rotationslage optimiert wurden. Konformationen des Typus **d**, in denen die  $C_\alpha$ -H-Valenz zum Benzolring senkrecht steht, ergaben sich dabei als Übergangszustände der  $C_\alpha$ -Aryl-Rotation; die Potentialkurven für diesen Vorgang sind in den Abbild. 3 und 4 dargestellt. Rechnungen, die eine *starre* Molekülgeometrie voraussetzen, liefern dagegen fälschlich die Konformation **c** als Übergangszustand und erbringen Schwellen, die weit höher sind als die gemessenen.

### Proton Magnetic Resonance Studies of Internal Rotation, VIII<sup>1)</sup>

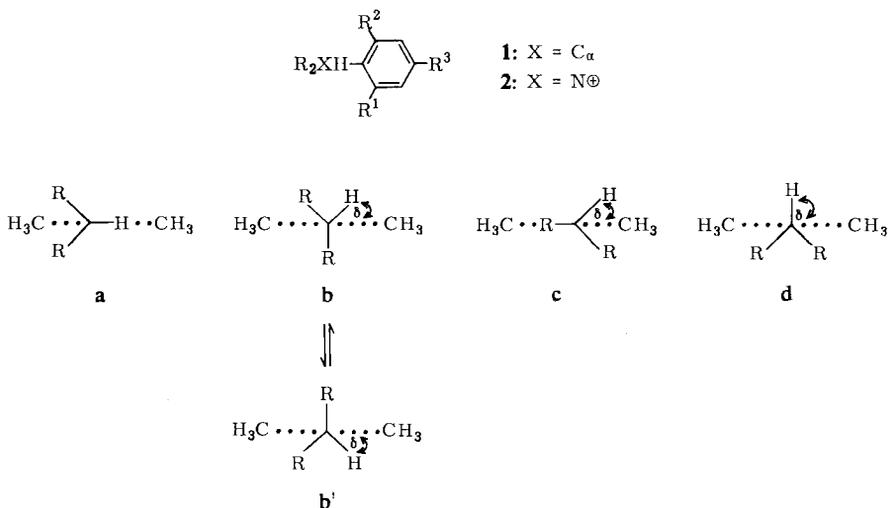
#### Conformational Analysis of $\alpha,\alpha,o,o'$ -tetrasubstituted Toluenes by Means of Nuclear Magnetic Resonance and Semi-empirical Energy Calculations

<sup>1</sup>H n.m.r. spectra and semi-empirical calculations of strain energies have shown that the ground state of the toluene derivative **3** is represented by conformation **a** ( $R = CH_3$ ), the  $\alpha$ -methine proton of which eclipses one of the *o*-methyl groups. Accordingly, the existence of two rotamers, e.g. **15E** and **15Z**, was demonstrated in the case of the toluenes **15**, **16**, **17**, **18**, and **19** synthesized with two unequal *o*- or *m*-substituents. The measured equilibrium ratios of rotamers (Table 2) are in good agreement with the results of the calculations for **15** and **16**. — The free enthalpies of activation  $\Delta G_c^\ddagger$  for rotation about the  $C_\alpha$ -aryl bond vary from  $<7.5$  to 15 kcal/mole (Tables 1 and 2). Barriers of this kind were reproduced with sufficient accuracy by calculations for **3**, **15**, and **16** if the  $C_\alpha$ -aryl bond length and the bond angles were assumed to be *flexible*, i.e., if they were optimized for each rotational arrangement. The transition state turned out to be a conformation of type **d**, the  $C_\alpha$ -H bond of which

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: A. Mannschreck, L. Ernst und E. Keck, Angew. Chem. **82**, 840 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 806 (1970).

is arranged perpendicular to the benzene ring; potential energy curves for  $C_\alpha$ -aryl rotation are given in Fig. 3 and 4. Calculations presupposing a *rigid* molecular geometry erroneously result in conformation *c* as the transition state and yield barriers which are much higher than the measured ones.

Die bei der Rotation um  $sp^3-sp^3$ - oder  $sp^2-sp^2$ -Bindungen günstigen Konformationen wurden in experimenteller und theoretischer Hinsicht weit ausführlicher untersucht als die Verhältnisse an  $sp^2-sp^3$ -Valenzen<sup>2)</sup>. Derartige Konformationen weisen bei Verbindungen des Typus **1** und **2** eine besonders hohe Lebensdauer auf und sind deshalb NMR-spektroskopisch erfassbar, was sich erstmals für 9-Mesityl-fluoren<sup>3)</sup>, das man als substituiertes Toluol **1** auffassen kann, und für *N,N*-Dibenzyl-anilinium-Ionen<sup>4)</sup> **2** zeigen ließ. An einfacheren Toluolen, die in den *ortho*-Stellungen symmetrisch substituiert sind (**1**,  $R^1 = R^2 = CH_3$ ), sollte nun der unbekannte relative Energieinhalt der ausgezeichneten Konformationen **a**, **b**, **c** und **d** ermittelt, d.h. die vollständige Potentialkurve für die  $sp^2-sp^3$ -Rotation aufgestellt werden, wobei besonders die Struktur des Grund- und des Übergangszustandes interessierte. Im Anschluß daran sollten sich die analogen Fragen auch für unsymmetrisch substituierte Derivate (**1**,  $R^1 \neq R^2$ ) beantworten lassen.



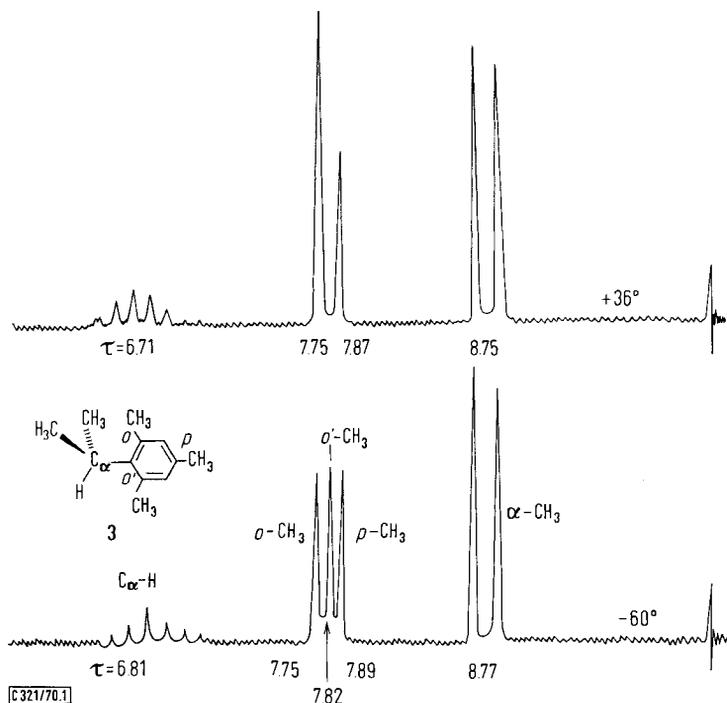
### Protonenresonanz-Ergebnisse für Toluole mit zwei gleichen *o*-Substituenten

**3** zeigt bei  $-60^\circ$  für die beiden *o*-Methylgruppen *zwei* Signale (Abbild. 1), die durch ihre Koaleszenz bei  $T_c = -35^\circ$  (Aceton- $d_6$ ) unter Ausbildung *eines* Singulett leicht von der *p*-Methyl-Absorption zu unterscheiden sind. Das  $\alpha$ -Methyl-Dublett ( $J = 7$  Hz) ist dagegen bei  $-60^\circ$  weder in  $CS_2$  noch in Aceton- $d_6$  als Lösungsmittel weiter aufgespalten oder verbreitert. Diese Befunde lassen sich nicht mit der Konformation **d** ( $R = CH_3$ ) für den Grundzustand vereinbaren, da in dieser die *o*-CH $_3$ -

<sup>2)</sup> J. P. Lowe in A. Streitwieser und R. W. Taft (Hrsg.), Progress in Physical Organic Chemistry, Bd. 6, S. 1, Interscience Publishers, New York 1968.

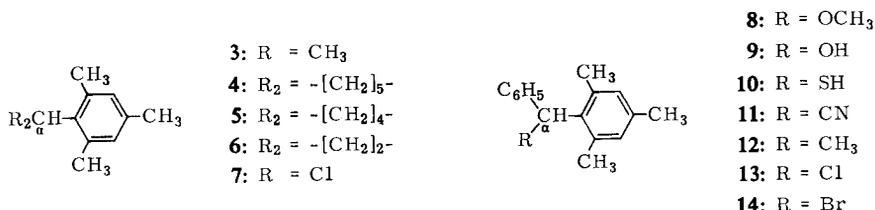
<sup>3)</sup> E. A. Chandross und C. F. Sheley jr., J. Amer. chem. Soc. **90**, 4345 (1968).

<sup>4)</sup> A. Mannschreck und H. Münsch, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3227.



Abbild. 1. NMR-Signale der aliphatischen Protonen von **3** in  $\text{CS}_2$

Gruppen enantiotop sind. Konformation **c** scheidet ebenfalls aus, da sie diastereotop  $\alpha\text{-CH}_3$ -Reste erfordert. In Frage kommen dagegen **a** und **b**<sup>5)</sup>, letztere jedoch nur, wenn zusätzlich eine bei  $-60^\circ$  im Sinne der NMR-Zeitskala rasche Teilrotation **b**  $\rightleftharpoons$  **b'** angenommen wird, welche die  $\alpha$ -Methylgruppen im Mittel in dieselbe molekulare Umgebung bringt.



Die beobachtete Koaleszenz ist auf eine Rotation um die  $\text{C}_\alpha$ -Aryl-Bindung in **3** zurückzuführen, welche bei höherer Temperatur (Abbild. 1) die Registrierung beider *o*-Methylgruppen in **a** bzw. in **b**  $\rightleftharpoons$  **b'** in Form eines einzigen Signals bewirkt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_c$  dieses Vorgangs bei der Aufspaltungstemperatur  $T_c = -35 \pm 3^\circ$  kann leicht ermittelt werden, wobei wegen der kleinen chemischen Verschiebungs-Differenz der beiden *o*- $\text{CH}_3$ -Reste ( $\Delta\nu = 5.2 \pm 0.3$  Hz bei  $-60^\circ$  und 60 MHz in Aceton- $\text{d}_6$ ) die Berücksichtigung<sup>6)</sup> der Eigenbreite ( $b_E = 1.8 \pm 0.2$  Hz bei  $-60^\circ$ ) notwendig ist. Man findet<sup>6)</sup>  $k_c =$

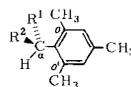
<sup>5)</sup> A. Mannschreck und L. Ernst, Tetrahedron Letters [London] 1968, 5939.

<sup>6)</sup> H. Friebolin, H. G. Schmid, S. Kabuß und W. Faißt, Org. Magn. Resonance 1, 147 (1969), S. 150.

$9.3 \pm 0.5 \text{ sec}^{-1}$  und berechnet daraus  $\Delta G_c^\ddagger = 12.8 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}^{5)}$  bei  $-35^\circ$ , wobei zunächst ein statistischer Faktor<sup>7)</sup> Eins verwendet wird, weil die Form der Potentialkurve der  $C_\alpha$ -Aryl-Rotation in **3** noch unbekannt ist.

Analoge Ergebnisse erhielten wir für die Toluole **4** bis **14** (Tab. 1), wobei  $T_c$  allerdings für **5** und **6** nicht erreicht wurde, so daß sich nur obere Grenzwerte für  $\Delta G_c^\ddagger$  angeben lassen. Bei einigen Verbindungen spaltet bei niedriger Temperatur auch das Signal für die *m*-Protonen des tetrasubstituierten Benzolringes auf. Die auf diese Weise zugänglichen  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte stimmten bei **7** ( $T_c = -12 \pm 4^\circ$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$ ), **10** ( $-59 \pm 4^\circ$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $60 \text{ MHz}$ ) und **11** ( $-74 \pm 5^\circ$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $100 \text{ MHz}$ ) innerhalb  $0.1 \text{ kcal/Mol}$  mit denen in Tab. 1 überein.

Tab. 1.  
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Daten von Toluolen  
 mit gleichen *o*-Substituenten



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Lösungs- mittel	$\tau(o\text{-CH}_3)^a)$	$\tau(o'\text{-CH}_3)^a)$	$\tau(C_\alpha\text{-H})$	<i>T</i>	$\nu_0$ [MHz]	$T_c$	$\Delta G_c^\ddagger$ [kcal/Mol]
<b>3</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Aceton-d <sub>6</sub>	7.68	7.77	6.68	$-60^\circ$	60	$-35 \pm 3^\circ$	12.8
<b>4</b>	CH <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub>	Aceton-d <sub>6</sub>	7.62	7.74	$\approx 7.1$	$-56^\circ$	60	$-1.5 \pm 4.0^\circ$	14.4
<b>5</b>	CH <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	n-Pentan	—	—	—	—	—	90	$< -120^\circ$	$< 7.5^b)$
<b>6</b>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	n-Pentan	—	—	—	—	—	90	$< -120^\circ$	$< 7.5^b)$
<b>7</b>	Cl	Cl	CS <sub>2</sub>	7.38	7.72	3.06	$-60^\circ$	60	$-1 \pm 5^\circ$	13.9
<b>8</b>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CS <sub>2</sub>	8.16	7.70	—	$-94^\circ$	100	$-83 \pm 4^\circ$	9.2
<b>9</b>	OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CS <sub>2</sub>	8.40 <sup>c)</sup>	8.04 <sup>c)</sup>	—	$-88^\circ$	100	$-79.5 \pm 4.0^\circ$	9.5
<b>10</b>	SH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CS <sub>2</sub>	8.26	7.62	4.34	$-70^\circ$	60	$-42 \pm 4^\circ$	11.4
<b>11</b>	CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CS <sub>2</sub>	8.05	7.61	4.63	$-80^\circ$	100	$-60 \pm 7^\circ$	10.4
<b>12</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CS <sub>2</sub>	8.23	7.68	5.64	$-65^\circ$	60	$-44.5 \pm 5.0^\circ$	11.2
<b>13</b>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CS <sub>2</sub>	8.23	7.66	3.63	$-60^\circ$	60	$-43.5 \pm 5.0^\circ$	11.4
<b>13</b>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Aceton-d <sub>6</sub>	8.13	7.53	3.26	$-55^\circ$	60	$-45 \pm 5^\circ$	11.3
<b>14</b>	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CS <sub>2</sub>	8.20	7.66	3.45	$-65^\circ$	60	$-19 \pm 4^\circ$	12.7

*T*: Temperatur, bei der die  $\tau$ -Werte der scharfen Signale gemessen wurden.

$\nu_0$ : Senderfrequenz des jeweiligen Spektrometers.

$T_c$ : Aufspaltungstemperatur für die *o*- und *o'*-CH<sub>3</sub>-Signale.

$\Delta G_c^\ddagger$ : Freie Enthalpie der Aktivierung bei  $T_c$  ( $\pm 0.2$  bis  $\pm 0.3 \text{ kcal/Mol}$ ).

a) Die Zuordnungen der *o*- und *o'*-CH<sub>3</sub>-Signale beruhen bei **3**, **4** und **7** auf einem Vergleich mit **15E** und **15Z** (s. unten) und bei **8** bis **14** auf der Abschätzung der Einflüsse der diamagnetischen Anisotropie des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Restes.

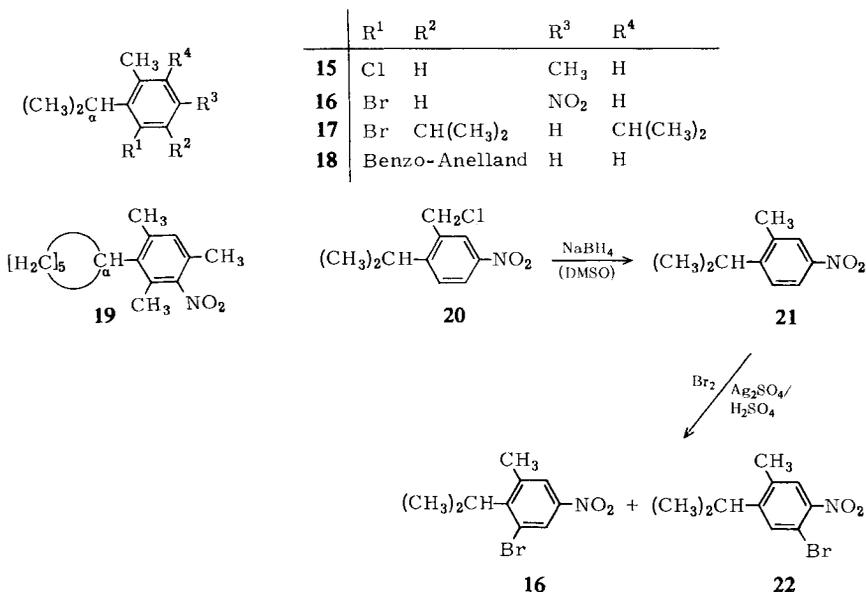
b) Berechnet unter der Annahme, daß das *o*-CH<sub>3</sub>-Signal unterhalb  $-120^\circ$  mit  $\Delta\tau = 0.1$  aufspaltet. Auch in CS<sub>2</sub> als Lösungsmittel findet man bis  $-95^\circ$  keine Aufspaltung.

c) Diese Werte weichen von denen für **8** möglicherweise auf Grund von H-Brücken-Aggregaten ab. Die Temperaturabhängigkeit des mittleren  $\tau$ -Wertes von **9** ist damit in Einklang:  $8.22$  ( $-88^\circ$ ) und  $7.89$  ( $+35^\circ$ ).

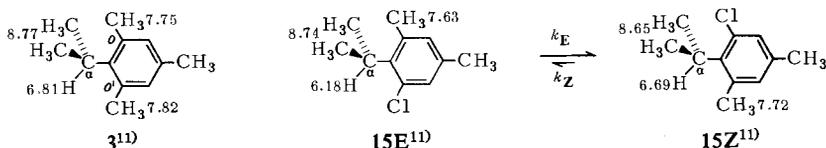
## Protonenresonanz-Ergebnisse von Toluolen mit ungleichen *o*- oder *m*-Substituenten

**15** wurde aus 5-Chlor-1.3-dimethyl-benzol und Propanol-(2)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnen und enthielt nach gaschromatographischer Reinigung noch 5% 5-Chlor-1.3-dimethyl-2-isopropyl-benzol. **16** stellten wir durch Bromieren von **21** her. Die nach gaschromatographischer Trennung in minimaler Ausbeute erhaltene Probe von **16** enthielt 25% **22** und 5% einer weiteren Beimengung, wodurch jedoch die Messung von **16** nicht gestört wurde. Alle übrigen unbekanntesten Substanzen dieser Arbeit konnten rein dargestellt werden.

<sup>7)</sup> Z. B. F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 192, Academic Press, New York 1969.



**15** zeigt in CS<sub>2</sub> bei -55° zwei Sätze von Signalen im Verhältnis 33 : 67 (Abbild. 2), die wir aus folgenden Gründen den zu erwartenden Rotameren **15E** bzw. **15Z**<sup>8)</sup> zuordnen: Das C<sub>α</sub>-H-Septett bei τ = 6.69 kommt **15Z** zu, in dem das Methinproton dieselbe Umgebung hat wie im *o,o'*-Dimethylderivat **3** mit τ = 6.81. In **15E** ist das Methinproton dagegen dem Chloratom benachbart, das offensichtlich durch den Raum eine Entschirmung bewirkt und das C<sub>α</sub>-H-Septett nach τ = 6.18 verschiebt. Analog wurden die α-Methyl-Doublets (*J* = 7 Hz) bei τ = 8.74 und 8.65 (-55°) **15E** bzw. **15Z** zugeordnet; das Fehlen weiterer Aufspaltungen oder relevanter Verbreiterungen (Abbild. 2) läßt, wie oben für **3** ausgeführt, auf die Äquivalenz der α-Methylgruppen schließen. Auf dem Umweg über die Toluole mit ungleichen *o*-Substituenten lassen sich nun auch die beiden *o*-Methyl-Signale von **3** zuordnen: Die dem Methinproton benachbarte *o*-CH<sub>3</sub>-Gruppe in **15Z** absorbiert bei höherer Feldstärke (τ = 7.72) als der *o*-Methylrest in **15E**; demnach kommt bei **3** das Signal beim höheren τ-Wert (7.82) der *o'*-CH<sub>3</sub>-Gruppe in der Nachbarschaft des Methinprotons zu.

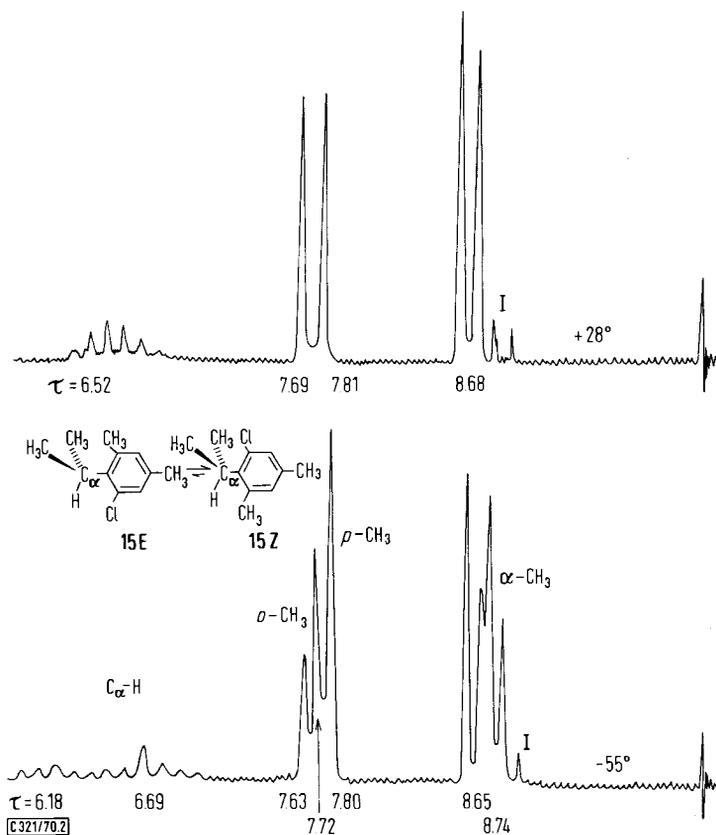


<sup>8)</sup> Die Benennung von Isomeren als **E** und **Z**<sup>9)</sup> läßt sich sinngemäß auf die Grundzustände der Toluole mit zwei gleichen α- und verschiedenen *o*- oder *m*-Substituenten übertragen<sup>10)</sup>.

<sup>9)</sup> J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, J. Amer. chem. Soc. **90**, 509 (1968).

<sup>10)</sup> L. Ernst, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

<sup>11)</sup> Die angegebenen Zahlen sind τ-Werte (CS<sub>2</sub>, -60° bzw. -55°).



Abbild. 2. NMR-Signale der aliphatischen Protonen von **15E** und **15Z** in CS<sub>2</sub>.

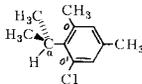
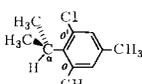
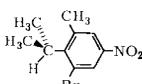
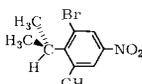
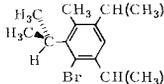
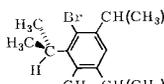
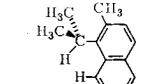
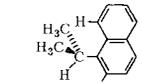
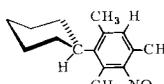
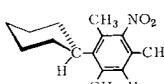
I:  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Absorption von 5% 5-Chlor-1,3-dimethyl-2-isopropylbenzol

Bei Erhöhung der Temperatur koaleszieren durch Beschleunigung der C <sub>$\alpha$</sub> -Aryl-Rotation die beiden Sätze von Signalen, z. B. die *o*-Methyl-Singulets (Abbild. 2) bei  $\tau = 7.63$  (**15E**) und 7.72 (**15Z**). Aus  $\Delta\nu = 5.0 \pm 0.3$  Hz ( $-55^\circ$ , 60 MHz, CS<sub>2</sub>),  $b_E = 2.8 \pm 0.3$  Hz ( $-55^\circ$ ) und der Gleichgewichtskonstante  $K = [\mathbf{15E}]/[\mathbf{15Z}] = 0.49 \pm 0.03$  ( $-55^\circ$ ) findet<sup>12)</sup> man  $k_{c/E} = 4.8 \pm 1.7$  sec<sup>-1</sup> und  $k_{c/Z} = 2.3 \pm 0.8$  sec<sup>-1</sup> bei  $T_c = -28 \pm 3^\circ$  und daraus die in Tab. 2 angegebenen  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte.

Für die Toluole **16E/16Z** bis **19E/19Z** erhielten wir analoge Ergebnisse (Tab. 2). Da sich die chemischen Verschiebungen der für die Auswertung verwendeten Signale der beiden Rotameren bei Eigenbreiten  $b_E$  von rund 2 Hz nur um  $\Delta\nu = 4 - 6$  Hz (60 MHz) unterschieden, konnten die Prozentgehalte *P* bzw. Gleichgewichtskonstanten *K* nicht durch elektronische Integration ermittelt werden. Deshalb wurde ein Rechenprogramm verfaßt, das eine aus zwei überlappenden Lorentz-Kurven bestehende Funktion in ihre Bestandteile zerlegt. Außer *P* bzw. *K* erhielt man dabei geringfügig korrigierte Werte für  $b_E$  und  $\Delta\nu$  bzw.  $\Delta\tau$ .

<sup>12)</sup> A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, J. molecular Spectroscopy **31**, 14 (1969).

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Daten (60 MHz) von Toluolen mit ungleichen *o*- oder *m*-Substituenten. Lösungsmittel: Pyridin- $d_5$ / $\text{CDCl}_3$  (3 : 2) für **19E/19Z**;  $\text{CS}_2$  für alle übrigen Verbindungen

	<i>P</i>	$\tau(\alpha\text{-CH}_3)$	$\tau(o\text{-CH}_3)$	$\tau(\text{C}_\alpha\text{-H})$	<i>T</i>	<i>T<sub>c</sub></i>	$\Delta G_c^\ddagger$ [kcal/Mol]
<b>15E</b> 	33%	8.74	7.63	6.18		$-55^\circ$ $-28 \pm 3^\circ$	13.5
<b>15Z</b> 	67%	8.65	7.72	6.69			13.9
<b>16E</b> 	54%	8.58	7.34	5.98		$-58^\circ$ $-9 \pm 4^\circ$	14.5
<b>16Z</b> 	46%	8.50	7.42	6.38			14.4
<b>17E</b> 	77%	8.63	7.60	5.90		$-75^\circ$ $-13 \pm 4^\circ$	14.9 <sup>a)</sup>
<b>17Z</b> 	23%	8.52	7.68				14.3 <sup>a)</sup>
<b>18E</b> 	21%	8.61	7.48	5.86		$-68^\circ$ $-45 \pm 4^\circ$	12.4
<b>18Z</b> 	79%	8.50	7.57	6.34			13.0
<b>19E</b> 	61%	-	-	$\approx 7.2$		$-40^\circ$ $-7 \pm 5^\circ$	14.9 <sup>b)</sup>
<b>19Z</b> 	39%	-	-	$\approx 7.2$			14.7 <sup>b)</sup>

*P*: Prozentgehalt ( $\pm 2\%$ ) des Rotameren **E** bzw. **Z**, ermittelt aus den relativen Intensitäten der *o*- $\text{CH}_3$ -Signale.

*T*: Temperatur, bei der die  $\tau$ - und *P*-Werte an den scharfen Signalen gemessen wurden.

*T<sub>c</sub>*: Aufspaltungstemperatur für die *o*- $\text{CH}_3$ -Signale der Rotameren **E** und **Z**.

$\Delta G_c^\ddagger$ : Freie Enthalpie der Aktivierung bei *T<sub>c</sub>* ( $\pm 0.2$  bis  $\pm 0.4$  kcal/Mol).

<sup>a)</sup> Koaleszenz-Messung in Aceton- $d_6$ , Bestimmung von  $\tau$  und *P* in  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel.

<sup>b)</sup> *P* und *T<sub>c</sub>* wurden an den Signalen des *m*-Protons bei  $\tau = 3.32$  (**19E**) und  $3.39$  (**19Z**) (Pyridin- $d_5$ / $\text{CDCl}_3$  (3 : 2),  $-40^\circ$ ) ermittelt. Die *o*- $\text{CH}_3$ -Absorptionen bei  $\tau \approx 7.69, 7.73, 7.79$  und  $7.90$  konnten nicht zugeordnet werden.

## Das Verfahren zur Berechnung der Spannungsenergie einer Konformation

Die von *Westheimer* entwickelte Methode berechnet die Spannungsenergie  $E$  einer Konformation durch Addition<sup>13)</sup> der Summe  $E_l$  der Dehnungsenergien der Bindungen, der Summe  $E_\omega$  der Biegungsenergien  $e_\omega$  der Valenzwinkel und der Summe  $E_n$  der Wechselwirkungsenergien  $e_n$  von Atomen<sup>15)</sup>, die nicht direkt aneinander gebunden sind<sup>16,17)</sup>.

Der Beitrag  $E_l$  zur Spannungsenergie wurde auf die Dehnung der  $C_\alpha$ -Aryl-Bindung beschränkt, nachdem sich herausgestellt hatte, daß nicht einmal diese, zweifellos hauptbeteiligte Valenz einen ins Gewicht fallenden Beitrag zu  $E$  erbringt (s. unten, z. B. Tab. 7). Der Ansatz für  $E_l$  folgt dem *Hookeschen* Gesetz

$$E_l = 0.5 k_l (l - l_0)^2 \quad (1)$$

$k_l$ : Dehnungs-Kraftkonstante ( $648 \text{ kcal Mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ )<sup>18)</sup>

$l$ : Länge der  $C_\alpha$ -Aryl-Bindung

$l_0$ : Bindungslänge in „ungedehntem“ Zustand ( $1.494 \text{ \AA}$ )<sup>19)</sup>

Die Berechnung von  $l$  durch Optimieren der Geometrie der jeweils zu berechnenden Konformation wird auf S. 237 erläutert.

Dasselbe gilt für  $\omega$  im analogen Ausdruck für die Biegungsenergie

$$e_\omega = 0.5 k_\omega (\omega - \omega_0)^2 \quad (2)$$

$k_\omega$ : Biegungs-Kraftkonstante (Tab. 3)

$\omega$ : Valenzwinkel in der zu berechnenden Konformation

$\omega_0$ : Valenzwinkel in „undeformiertem“ Zustand (an den *o*-C-Atomen  $120^\circ$ ; an  $C_\alpha$   $109.47^\circ$  oder, soweit bekannt<sup>20)</sup>, geringfügig korrigierte Werte).

Den Beitrag  $E_\omega$  zur Spannungsenergie erhielt man durch Summieren der  $e_\omega$ -Werte aller Winkel am  $C_\alpha$ -Atom<sup>21)</sup> sowie der Winkel<sup>22)</sup>  $\omega_1$  und  $\omega_2$  (s. Tab. 3, Formel).

<sup>13)</sup> Torsionsenergien  $e_t = 0.5 e_{t,\max} \cdot (1 \pm \cos n\delta)$  dürfen unseres Erachtens im vorliegenden Fall vernachlässigt werden, da sie wegen  $e_{t,\max} = 0.5 \text{ kcal/Mol}$  für Toluol<sup>14)</sup> gegenüber den anderen Beiträgen zu  $E$  nicht ins Gewicht fallen.

<sup>14)</sup> *J. F. Yan, G. Vanderkooi und H. A. Scheraga, J. chem. Physics* **49**, 2713 (1968).

<sup>15)</sup> Die Methylgruppe wird hier als *ein* wechselwirkendes Teilchen betrachtet; vgl. l. c.<sup>16)</sup>

<sup>16)</sup> Übersicht: *H. A. Scheraga* in *V. Gold* (Hrsg.), *Advances in Physical Organic Chemistry*, Bd. 6, S. 103, Academic Press, New York 1968.

<sup>17)</sup> Übersicht: *J. E. Williams, P. J. Stang und P. v. R. Schleyer* in *H. Eyring, C. J. Christensen und H. S. Johnston* (Hrsg.), *Annual Review of Physical Chemistry*, Bd. 19, S. 531, Annual Reviews, Inc., Palo Alto 1968.

<sup>18)</sup> *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison*, *Conformational Analysis*, S. 447, Interscience Publishers, New York 1965.

<sup>19)</sup> *N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller und I. J. Tyminski*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5773 (1968).

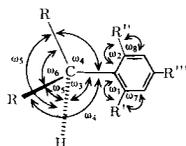
<sup>20)</sup> *N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. Van-Catledge und J. A. Hirsch*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4345 (1967).

<sup>21)</sup> Die beiden in der Formel zu Tab. 3 mit  $\omega_4$  bezeichneten Winkel sind nur exakt gleich in den Konformationen mit  $\delta = 0^\circ$  und  $90^\circ$  für den Fall gleicher *o*-Substituenten und in den Konformationen mit  $\delta = 0^\circ$  und  $180^\circ$  für den Fall verschiedener *o*-Substituenten. Die Gleichsetzung auch in den anderen Konformationen dient zur Verminderung der Variablenzahl. Die Gestalt der Potentialkurve wird durch diese Näherung nicht verfälscht, da durch eine getrennte Variation der Winkel  $\omega_4$  die Konformationen mit  $\delta = 60^\circ$  und  $120^\circ$  energetisch nur *gesenkt* werden können, die  $90^\circ$ -Konformation, zumindest in **3** und **23**, aber unbeeinflusst bleibt. Dasselbe gilt auch für die beiden Winkel  $\omega_5$ .

<sup>22)</sup> Die Kraftkonstanten für  $\omega_1$  und  $\omega_2$  nach l. c.<sup>23)</sup> beziehen den Energieaufwand für die Deformation des Nachbarwinkels  $\omega_7$  bzw.  $\omega_8$  ein.

<sup>23)</sup> *K. E. Howlett*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 1055.

Tab. 3. Kraftkonstanten zur Berechnung von Biegungsenergien nach Gleichung (2)



	$k_{\omega}$ [kcal Mol <sup>-1</sup> grad <sup>-2</sup> ]
$\omega_1, R' = \text{CH}_3; \omega_2, R'' = \text{CH}_3$	0.0495 <sup>22)</sup>
$\omega_1, R' = \text{Cl}; \omega_2, R'' = \text{Cl}$	0.0474 <sup>22)</sup>
$\omega_2, R'' = \text{Br}$	0.0425 <sup>22)</sup>
$\omega_3$	0.0285 <sup>24)</sup>
$\omega_4, R = \text{CH}_3$	0.0351 <sup>24)</sup>
$\omega_4, R = \text{Cl}$	0.0351
$\omega_5, R = \text{CH}_3$	0.0285 <sup>24)</sup>
$\omega_5, R = \text{Cl}$	0.0285
$\omega_6, R = \text{CH}_3$	0.0351 <sup>24)</sup>
$\omega_6, R = \text{Cl}$	0.0351

Die Wechselwirkungsenergie zweier Substituenten i und j im Abstand  $r_{ij}$  wurde nach dem Lennard-Jones-Potential<sup>16,17)</sup>

$$e_n = f_{ij} r_{ij}^{-12} - g_{ij} r_{ij}^{-6} \quad (3)$$

die Konstante  $g_{ij}$  (Tab. 4) nach der Slater-Kirkwood-Gleichung<sup>16)</sup>

$$g_{ij} = \frac{3 e_0 b \alpha_i \alpha_j}{2 \sqrt{m} \left( \sqrt{\alpha_i/N_i} + \sqrt{\alpha_j/N_j} \right)} \quad (4)$$

$\alpha_i, \alpha_j$ : Polarisierbarkeiten von i und j

$N_i, N_j$ : Effektive Elektronenzahlen von i und j

$e_0$ : Elementarladung

$m$ : Elektronenmasse

ermittelt. Die Konstante  $f_{ij}$  (Tab. 4) in Gleichung (3) ergibt sich aus der Tatsache, daß die Energie  $e_n$  im Abstand  $r_1 + r_j$ , der Summe der van der Waals-Radien, ihr Minimum besitzt<sup>16)</sup>:

$$f_{ij} = 0.5 g_{ij} (r_1 + r_j)^6 \quad (5)$$

Damit gehen in die Berechnung von  $e_n$  nach den Gleichungen (3), (4) und (5) als empirische Größen nur die  $\alpha$ -,  $N$ - und  $r$ -Werte (Tab. 5) der beiden wechselwirkenden Substituenten sowie deren Abstand  $r_{ij}$  ein, der nach Optimierung (s. unten) der

Tab. 4. Konstanten des Lennard-Jones-Potentials nach Gleichung (3) für die nicht-bindende Wechselwirkung zweier Teilchen i und j

i	j	$f_{ij} \cdot 10^{-4}$ [kcal Mol <sup>-1</sup> Å <sup>12</sup> ]	$g_{ij}$ [kcal Mol <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup> ]
H	CH <sub>3</sub>	13.37	274
H	Cl	11.21	327
H	Br	21.72	471
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	287.68	1635
CH <sub>3</sub>	Cl	263.96	1992
CH <sub>3</sub>	Br	481.27	2865
Cl	Cl	245.06	2490

<sup>24)</sup> R. H. Boyd, J. chem. Physics **49**, 2574 (1968).

Tab. 5. Polarisierbarkeiten  $\alpha$ , effektive Elektronenzahlen  $N$  und van der Waals-Radien  $r$  zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien nach den Gleichungen (3), (4) und (5)

	$\alpha \cdot 10^{24}$ [cm <sup>3</sup> ]	$N$	$r$ [Å]
H	0.42 <sup>25)</sup>	0.9 <sup>25)</sup>	1.20 <sup>26)</sup>
CH <sub>3</sub>	2.17 <sup>25)</sup>	8.0 <sup>25)</sup>	1.95 <sup>25)</sup>
Cl	2.28 <sup>28)</sup>	16.0 <sup>27)</sup>	1.77 <sup>26)</sup>
Br	3.34 <sup>28)</sup>	21.5 <sup>27)</sup>	1.92 <sup>26)</sup>

Geometrie der zu berechnenden Konformation mit Hilfe der l. c.<sup>29)</sup> angegebenen Gleichungen erhältlich ist. Dabei wurden die folgenden, nicht-optimierten Bindungslängen verwendet: C <sub>$\alpha$</sub> -CH<sub>3</sub> 1.54, C <sub>$\alpha$</sub> -Cl 1.77, C-H 1.09, C-C (Benzol) 1.40, *o*-C-CH<sub>3</sub> 1.51, *o*-C-Cl 1.71 und *o*-C-Br 1.84 Å.

Zur Ermittlung der Summe  $E_n$  wurden die Wechselwirkungen  $e_n$  zwischen jedem *o*-Substituenten und dem benachbarten *m*-Proton einerseits sowie den drei Resten CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> und H bzw. Cl, Cl und H an C <sub>$\alpha$</sub>  andererseits berücksichtigt. Wechselwirkungen über größere Abstände etwa zwischen den *m*-Protonen und den C <sub>$\alpha$</sub> -Substituenten, konnten vernachlässigt werden.

Die Geometrie einer zu berechnenden Konformation wurde erhalten, indem man die Bindungslänge  $l$  und die Valenzwinkel<sup>30)</sup> in Schritten von 0.005 Å bzw. 1° variierte und die  $E$ -Werte aller sich daraus ergebenden Kombinationen miteinander verglich. Die Kombination mit der niedrigsten Energie wurde als Geometrie der betreffenden Konformation angesehen.

### Ergebnisse von Berechnungen der Spannungsenergie

Die ausgezeichneten Konformationen von **3**, nämlich **a**, **b**, **c** und **d** (R = CH<sub>3</sub>), entsprechen in den Tab. 6 und 7 Interplanarwinkeln von 0°, 30°, 60° und 90°. Darüber hinaus wurden weitere Winkel zwischen 0° und 30° sowie zwischen 60° und 90°, jeweils in Schritten von 5°, verwendet, weil zunächst auch *andere* als die 4 angegebenen Konformationen als Grund- bzw. Übergangszustand der C <sub>$\alpha$</sub> -Aryl-Rotation in Frage kamen. Für diese  $\delta$ -Werte ergaben sich jedoch durchweg Spannungsenergien, die *zwischen* den Werten für die entsprechenden ausgezeichneten Konformationen (Tab. 7) lagen, weshalb die Potentialkurve der Rotation (Abbild. 3) eine sehr einfache Gestalt annimmt.

<sup>25)</sup> K. D. Gibson und H. A. Scheraga, Proc. nat. Acad. Sci. USA **58**, 420 (1967).

<sup>26)</sup> A. Bondi, J. physic. Chem. **68**, 441 (1964).

<sup>27)</sup> Vgl. R. A. Scott und H. A. Scheraga, J. chem. Physics **42**, 2209 (1965).

<sup>28)</sup> J. A. A. Ketelaar, Chemische Konstitution, S. 82, Vieweg, Braunschweig 1964.

<sup>29)</sup> J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4537 (1961).

<sup>30)</sup> Folgende Zusammenhänge zwischen den 6 Winkeln (Tab. 3, Formel) am C <sub>$\alpha$</sub> -Atom wurden verwendet:  $\omega_6 = 170.9^\circ - 0.535 \omega_4$ ;  $\omega_5 = \omega_6 - 4.0^\circ$ ;  $\omega_3 = f(\omega_4, \omega_5, \omega_6)$ , wobei die Funktion  $f$  aus l. c.<sup>29)</sup> entnommen wurde. Näheres l. c.<sup>10)</sup>. Damit hängen alle 5 übrigen Winkel direkt von  $\omega_4$  ab. Es genügte also,  $\omega_1, \omega_2, \omega_4$  und  $l$  unabhängig voneinander zu variieren.

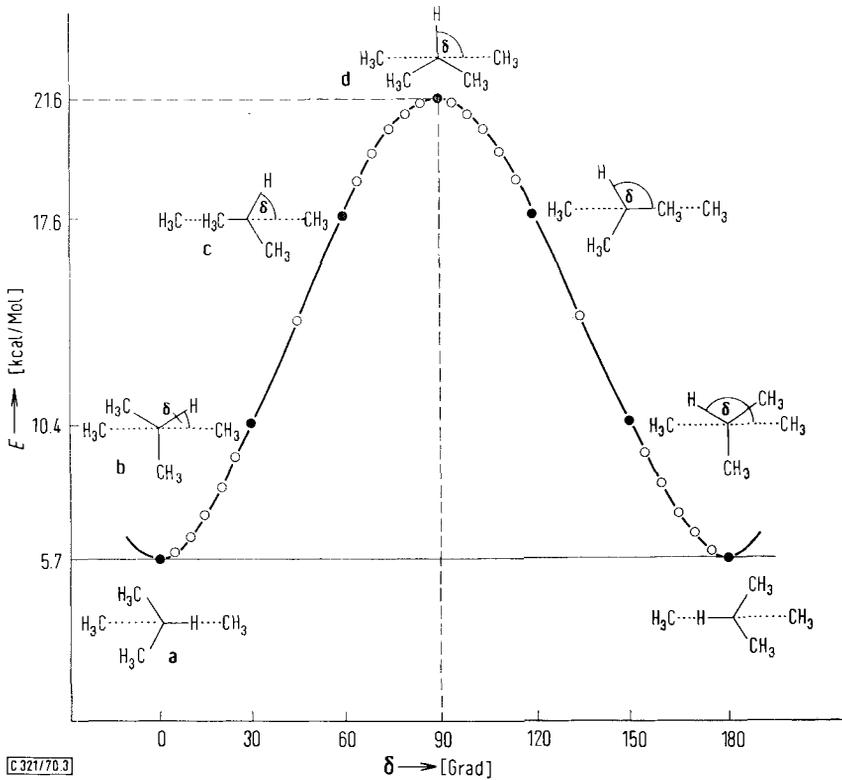
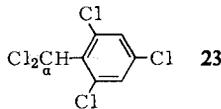


Abbildung 3. Berechnete Potentialkurve für die Rotation um die C $\alpha$ -Aryl-Bindung in 1.3.5-Tri-methyl-2-isopropyl-benzol (3). Die Spannungenergie  $E$  ist gegen den Interplanarwinkel  $\delta$  aufgetragen

Dasselbe gilt für **23**, das wir in die Rechnungen einbezogen, weil die Rotationschwelle in diesem Molekül von *Schaefer* und Mitarbeitern<sup>31)</sup> sehr genau gemessen worden war.



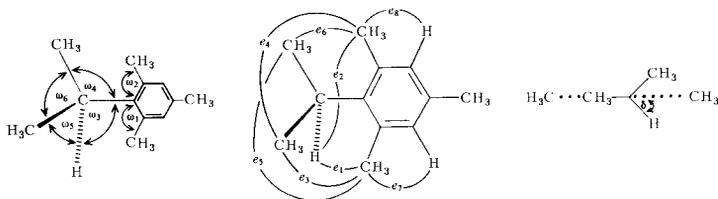
Bei **15** und **16** mußten Interplanarwinkel von 0–180° (Tab. 8) gewählt werden, wobei zusätzliche Berechnungen in der Umgebung von 0, 90 und 180° die Potentialkurven (z. B. Abbild. 4) absicherten.

Die Verwendung *anderer* Ansätze für  $E_n$  und  $E_\omega$ , nämlich von *Buckingham-Potentialen*<sup>27)</sup> anstelle von Gleichung (3) oder des Ausdrucks von *Allinger*<sup>32)</sup> statt Gleichung (2), ergab keine nennenswerten Änderungen von  $E$  gegenüber den in den Tabellen genannten Werten.

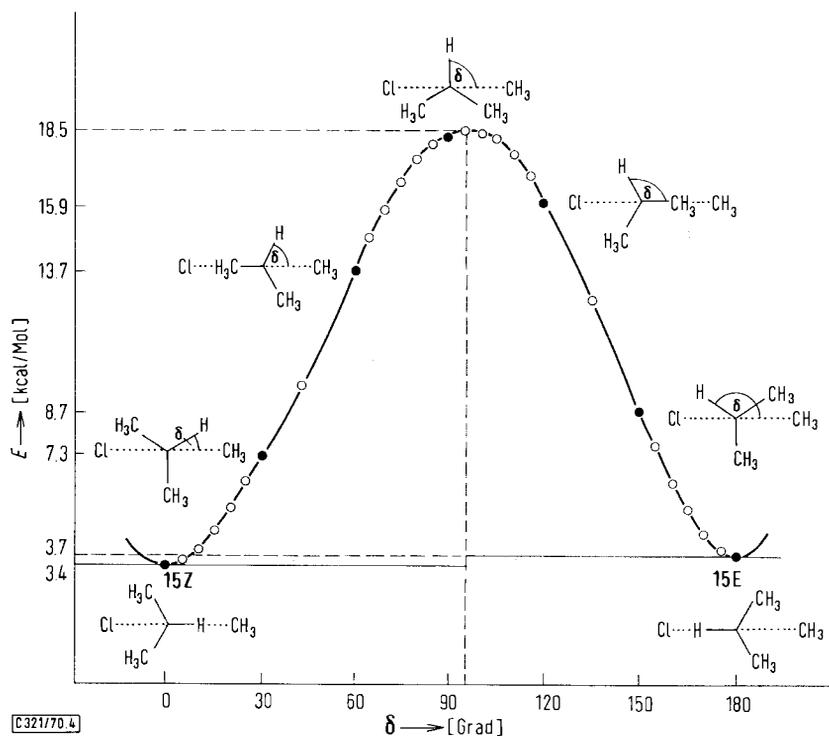
<sup>31)</sup> B. J. Fuhr, B. W. Goodwin, H. M. Hutton und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **48**, 1558 (1970).

<sup>32)</sup> N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski und F. A. Van-Catledge, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1199 (1968).

Tab. 6. Berechnete  $C_{\alpha}$ -Aryl-Bindungslänge  $l$  [ $\text{\AA}$ ], Valenzwinkel  $\omega_1$  bis  $\omega_6$  [ $^{\circ}$ ] und nicht-bindende Wechselwirkungsenergien  $e_1$  bis  $e_8$  [kcal/Mol] für verschiedene Interplanarwinkel  $\delta$  in **3**. Näheres s. Text



$\delta$	$l$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$	$\omega_6$	
$0^{\circ}$	1.520	125	125	106	114	106	110	
$30^{\circ}$	1.535	123	129	104	117	104	108	
$60^{\circ}$	1.545	124	132	102	120	103	107	
$90^{\circ}$	1.560	130	130	102	120	103	107	
$\delta$	$e_1$	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	$e_6$	$e_7$	$e_8$
$0^{\circ}$	1.8	0.0	-0.2	0.9	-0.2	0.9	0.4	0.4
$30^{\circ}$	1.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	4.4	0.3	0.9
$60^{\circ}$	-0.1	-0.1	1.6	-0.2	-0.1	6.0	0.4	1.5
$90^{\circ}$	0.1	-0.1	4.9	-0.2	-0.2	4.9	1.1	1.1



Abbild. 4. Berechnete Potentialkurve für die Rotation um die  $C_{\alpha}$ -Aryl-Bindung in 5-Chlor-1,3-dimethyl-4-isopropylbenzol (**15E** und **15Z**). Die Spannungsenergie  $E$  ist gegen den Interplanarwinkel  $\delta$  aufgetragen



## Diskussion

Wiederholt ist vermutet worden<sup>3, 5, 31, 33, 34</sup>), daß bei Toluolen **1** diejenigen Konformationen am günstigsten seien, in denen das Proton am  $sp^3$ -Zentrum einen *o*-Substituenten verdeckt. Diese Annahmen basieren im wesentlichen auf den chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten des  $C_\alpha$ -H-Protons, für welche jedoch offensichtlich keine Daten wirklich geeigneter Vergleichsverbindungen vorliegen, die beispielsweise Konformationen des Typus **b** als Grundzustand ausschließen könnten. Dazu ist auch, wie auf S. 230 erläutert, die Betrachtung der Symmetrie in den  $^1H$ -NMR-Spektren nicht in der Lage, obwohl sie **c** und **d** eindeutig nicht als Grundzustände zuläßt<sup>5</sup>). Erst der quantitative Vergleich der *E*-Werte (Tabb. 7 und 8) zeigt eindeutig, daß die Konformationen mit den Interplanarwinkeln  $30^\circ$  bzw.  $150^\circ$  nicht die günstigsten sind, was sowohl durch stärkere nicht-bindende Wechselwirkungen  $E_n$  als auch durch höhere Biegungsenergien  $E_\omega$  verursacht wird.

Die für **15E** und **16E** gemessenen %-Gehalte von 33% bzw. 54% (Tab. 2) werden durch die Rechnungen gut wiedergegeben. Die Differenzen zwischen den berechneten *E*-Werten (Tab. 8) bei  $\delta = 0^\circ$  und  $180^\circ$  betragen nämlich 0.3 bzw. 0.0 kcal/Mol, woraus man (mit  $\Delta S = 0$ ) Rotameren-Anteile von 33% **15E** bzw. 50% **16E** erhält. Gleichzeitig warnen die Daten der Tab. 8 vor Versuchen, derart kleine Energiedifferenzen qualitativ, etwa unter ausschließlicher Betrachtung von Wirkungsradien, vorauszusagen. — Die extremere Lage des Gleichgewichts bei **17** (77% **17E**, Tab. 2) relativ zu **16** (54% **16E**) kann man durch einen Stützeffekt der *m*-Isopropylgruppen erklären. Dasselbe gilt für den Vergleich von **4** mit seinem *m*-Nitro-Derivat **19**.

Die entsprechenden Rotationsschwellen werden jedoch durch die *m*-Substituenten praktisch nicht angehoben. Der Stützeffekt wirkt sich also offensichtlich auf den Grund- und den Übergangszustand aus, während bei den Biphenylen verständlicherweise nur der Übergangszustand ungünstiger wird und damit die Rotationsschwellen erhöht.

Bei den nun folgenden Vergleichen von  $\Delta G_c^*$ -Werten ist Vorsicht geboten, weil sich diese Angaben auf verschiedene Temperaturen beziehen. Die von Null praktisch nicht verschiedene Aktivierungsentropie von **23**<sup>31</sup>) legt jedoch auch für die hier betrachteten Verbindungen einen kleinen  $|\Delta S^\ddagger|$ -Wert nahe, was einer Temperaturunabhängigkeit von  $\Delta G^\ddagger$  gleichkommt.

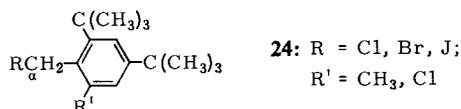
Die Cyclohexylverbindung **4** zeigt eine etwas höhere Rotationsschwelle (14.4 kcal/Mol, Tab. 1) als das entsprechende Isopropylderivat **3** (12.8 kcal/Mol); wir führen dies auf die größere Starrheit des äquatorial-substituierten Cyclohexanrings im Vergleich zur Isopropylgruppe zurück. Dagegen ist der sehr flexible Cyclopentanring sterisch offenbar nicht in der Lage, die Rotation in **5** wesentlich zu behindern. Für den Cyclopropylrest in **6** gilt auf Grund des  $CH_2-C_\alpha H-CH_2$ -Winkels von nur  $60^\circ$  Ähnliches. Die beim Ersatz von  $CH_3$  in **3** bzw. von Cl in **7** durch  $C_6H_5$  beobachteten

<sup>33</sup>) P. C. Myhre, J. W. Edmonds und J. D. Kruger, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2459 (1966); T. Schaefer, R. Schwenk, C. J. Macdonald und W. F. Reynolds, Canad. J. Chem. **46**, 2187 (1968); T. H. Siddall, III und W. E. Stewart, J. org. Chemistry **34**, 233 (1969); H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, Tetrahedron [London] **25**, 287 (1969); K. D. Bartle, P. M. G. Bavin, D. W. Jones und R. L'Amie, Tetrahedron [London] **26**, 911 (1970).

<sup>34</sup>) Vgl. R. D. Chambers, J. A. Jackson, W. K. R. Musgrave, L. H. Sutcliffe und G. J. T. Tiddy, Tetrahedron [London] **26**, 71 (1970).

Erniedrigungen der  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte für **12** und **13** (Tab. 1) müssen wohl auf eine energetische Anhebung des Grundzustandes in den  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Verbindungen zurückgeführt werden.

Überraschend ist die merkliche Erhöhung der Schwelle beim Übergang vom Isopropylderivat **3** zur Dichlormethylverbindung **7** (Tab. 1). Dies kann nicht durch die van der Waals-Radien (CH<sub>3</sub> 1.95, Cl 1.77 Å, Tab. 5) und Bindungslängen (C—CH<sub>3</sub> 1.54, C—Cl 1.77 Å) erklärt werden, weil diese für die „seitliche“ Wechselwirkung mit einer anderen Gruppe, hier der *o*-Methylgruppe, das Gegenteil bewirken sollten. Diese Erhöhung der Schwelle ist wenig ausgeprägt beim Ersatz von nur einem CH<sub>3</sub>-Rest in **12** durch ein Chloratom<sup>35)</sup> in **13** (Tab. 1); sie ist dagegen sehr groß beim Vergleich von **3** (12.8 kcal/Mol, Aceton-d<sub>6</sub>, -35°) mit **23** (15.2 kcal/Mol, Toluol-d<sub>8</sub>, -35°)<sup>36)</sup>. Sie findet sich auch in der Reihe der  $\alpha$ .2.4.6-tetrasubstituierten Toluole<sup>10, 37)</sup> **24**, beim Übergang vom *N,N*.2.6-Tetramethyl-anilinium-Ion (**2**, R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H) (15.9 kcal/Mol, +26°)<sup>5)</sup> zu den rotameren 6-Chlor-*N,N*.2-trimethyl-



anilinium-Ionen (**2**, R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Cl, R<sup>3</sup> = H) (17.3 bzw. 17.4 kcal/Mol, +49°)<sup>38)</sup> sowie bei den analogen Toluolen **3** (Tab. 1) und **15E/15Z** (Tab. 2). Diese Beobachtung können wir noch nicht befriedigend erklären.

Aus den Tab. 7 und 8 kann man entnehmen, daß die berechneten Rotationsschwellen, d.h.  $E(\max) - E(\min)$ , nicht genau mit den experimentellen Werten (Tab. 1 und 2) übereinstimmen; man findet vielmehr Abweichungen von 1–3 kcal/Mol. Berücksichtigt man jedoch die theoretischen Unsicherheiten und praktischen Vernachlässigungen derartiger Rechnungen, so kann die gefundene grobe Übereinstimmung als vorläufig befriedigend gelten. Daß die Energiedifferenzen von Rotameren *besser* wiedergegeben werden, dürfte einmal an deren kleinerem Absolutwert liegen; zum anderen werden einige der erwähnten Fehler des Verfahrens bei der Bildung der Energiedifferenz *ähnlicher* Konformation wie **E** und **Z** herausfallen, was beim Vergleich *verschiedenartiger* Spezies wie Grund- und Übergangszustand weniger wahrscheinlich ist.

Was nun den Übergangszustand der Rotation in Toluolen **1** betrifft, so wurden auf Grund von Modellbetrachtungen Konformationen des Typus **c** (Interplanarwinkel  $\delta = 60^\circ$  und  $120^\circ$ ) vorgeschlagen<sup>5, 34)</sup>, in denen der Rest am sp<sup>3</sup>-Zentrum einen *o*-Substituenten verdeckt. Dasselbe Ergebnis lieferten vorläufige Energieberechnungen<sup>39)</sup> an **23** und an weiteren halogensubstituierten Toluol-Derivaten, wobei jedoch auf die Optimierung der Molekülgeometrie (s. S. 237) in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel verzichtet wurde. Eigene Rechnungen, die ebenfalls eine *starre* Geometrie voraussetzten, ergaben die in den Tab. 7 und 8 aufgeführten  $E'_n$ -Werte, die ebenfalls bei  $\delta \approx 60^\circ$  und  $120^\circ$  Übergangszustände der Rotation anzeigen und

<sup>35)</sup> Zur Möglichkeit eines Dissoziations-Inversions-Mechanismus vgl. I. c.<sup>5, 10)</sup>.

<sup>36)</sup> Berechnet nach den Angaben I. c.<sup>31)</sup>, jedoch unter Verwendung eines statistischen Faktors<sup>7)</sup> *Eins*, der weiter unten begründet wird.

<sup>37)</sup> Die Rotationsschwellen für **24**, R' = CH<sub>3</sub>, wurden ermittelt von C. A. Cupas, J. M. Bollinger und M. Haslanger, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5502 (1968).

<sup>38)</sup> E. Keck, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970, S. 61. Vgl. I. c.<sup>1)</sup>.

<sup>39)</sup> B. Barber, M. Sc. Thesis, Univ. of Manitoba 1970, S. 66; zitiert I. c.<sup>31)</sup>.

Schwellen liefern, die erheblich höher sind als die gemessenen. — Nach Optimierung der  $C_\alpha$ -Aryl-Bindungslänge und der Valenzwinkel in Abhängigkeit von  $\delta$ , d. h. bei Annahme einer *flexiblen\**) Molekülgeometrie, berechneten wir dagegen Spannungsenergien, die, wie erwähnt, zu realistischen Rotationsschwellen führen. Als ungünstigste Konformation fanden wir dabei den Typus **d** mit einem Interplanarwinkel von  $90^\circ$  (Tab. 7)\*\*) oder nahe  $90^\circ$  (Tab. 8), weil hier die doppelt auftretende Wechselwirkung eines  $\alpha$ -Substituenten mit seinem benachbarten *o*-Substituenten überraschenderweise ungünstiger ist als die einfache Wechselwirkung zweier zueinander verdeckt angeordneter Reste in **c**. *Im Übergangszustand der Rotation steht also die  $C_\alpha$ -H-Bindung zum Benzolring senkrecht.*

Aus dem Fehlen eines Zwischenprodukts in den Potentialkurven (Abbild. 3 und 4) folgt schließlich für die Berechnung von  $\Delta G^\ddagger$ -Werten der statistische Faktor<sup>7)</sup> Eins, welcher in dieser Arbeit zunächst ohne Begründung verwendet worden ist.

Diese Untersuchung wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. S. Hünig, Würzburg, für wertvolle Hinweise, den Herren Dr. A. Krebs und Dr. E. Keck für ihre Diskussionsbeiträge. Besonderen Dank schulden wir Fräulein J. Linß und Frau G. Rissmann für ihre präparative und spektroskopische Mitarbeit. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 90 und 100 MHz wurden aufgenommen von Fräulein G. Taigel, Heidelberg, sowie den Herren Dr. U. Kölle, Lund, H. Landeck, Heidelberg, und H. Rose, Hamburg. Die gaschromatographischen Trennungen verdanken wir Herrn Prof. Dr. G. Köbrich und Frau I. Hesse. Die Rechnungen konnten wir am *Rechenzentrum der Universität Heidelberg* ausführen.

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeines:* Die NMR-Spektren wurden an den Geräten Varian A-60, HA-100 und Bruker HX-4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen ( $\tau$ -Werte). Falls nicht anders vermerkt, lag die Meßtemperatur zwischen 27 und  $37^\circ$ . Zur Methodik der Tieftemperatur-Messungen vgl. I. c.<sup>40)</sup> Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

*1.3.5-Trimethyl-2-isopropyl-benzol (3)<sup>41)</sup>:* NMR ( $\text{CS}_2$ ): 3.42 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.71 (Methin-H, sept,  $J = 7$  Hz), 7.75 (1- und 3- $\text{CH}_3$ ), 7.87 (5- $\text{CH}_3$ ), 8.75 ( $\alpha$ - $\text{CH}_3$ , d,  $J = 7$  Hz). Versuche, **3** durch direkte Alkylierung von *Mesitylen* mit *Isopropylalkohol*, *Isopropylchlorid* oder *Propen* unter  $\text{AlCl}_3$ -,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - oder  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -Katalyse darzustellen, führten zur Bildung isomerer Nebenprodukte, die von **3** nicht abgetrennt werden konnten.

*1.3.5-Trimethyl-2-cyclohexyl-benzol (4)<sup>42)</sup>:* NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 3.37 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.69 (1- und 3- $\text{CH}_3$ ), 7.84 (5- $\text{CH}_3$ ), 7.9–8.9 (Cyclohexyl-H).

\* ) *Ann. b. d. Korr.* (7. 12. 70): Auch von anderer Seite wird auf Fehler hingewiesen, die bei Annahme einer „starrten Rotation“ auftreten können: L. Radom und J. A. Pople, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4786 (1970).

\*\* ) *Ann. b. d. Korr.* (7. 12. 70): An diesem rechnerischen Befund änderte sich qualitativ nichts, als wir die der Literatur entnommenen  $k_\omega$ -Werte (Tab. 3) aller optimierten Winkel willkürlich erhöhten. Erst bei einer Erhöhung auf den jeweils 32fachen Betrag ergaben sich für die Konformationen **c** und **d** gleiche Spannungsenergien. Unsere Ergebnisse würden also durch möglicherweise unzutreffende  $k_\omega$ -Werte, mindestens in qualitativer Hinsicht, nicht verfälscht werden.

<sup>40)</sup> A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).

<sup>41)</sup> R. Adams und A. Ferretti, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2559 (1961).

<sup>42)</sup> E. S. Pokrovskaya und N. A. Shimanko, Doklady Akad. Nauk SSSR **123**, 109 (1958), C. A. **53**, 6146b (1959).

1.3.5-Trimethyl-2-cyclopentyl-benzol (5)<sup>42</sup>: NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): 3.23 (H<sub>Ar</sub>), 7.70 (1- und 3-CH<sub>3</sub>), 7.82 (5-CH<sub>3</sub>), 8.0–8.4 (Cyclopentyl-H).

1.3.5-Trimethyl-2-cyclopropyl-benzol (6)<sup>43</sup>: NMR (CCl<sub>4</sub>): 3.33 (H<sub>Ar</sub>), 7.66 (1- und 3-CH<sub>3</sub>), 7.80 (5-CH<sub>3</sub>), 8.1–9.7 (Cyclopropyl-H).

1.3.5-Trimethyl-2-dichlormethyl-benzol (7)<sup>44</sup>: Sdp.<sub>0,6</sub> 78–80°. NMR (CCl<sub>4</sub>): 2.90 (Methin-H), 3.27 (H<sub>Ar</sub>), 7.50 (1- und 3-CH<sub>3</sub>), 7.78 (5-CH<sub>3</sub>).

(±)-Methoxy-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan (8): Zur siedenden Lösung von 10.0 g (35 mMol) **14** in 28 ccm Methanol p. a. wurde eine Lösung von 2.0 g (36 mMol) Kaliumhydroxid in Methanol getropft. Nach beendeter Zugabe kochte man die Mischung 1 Stde. unter Rückfluß und beließ sie 24 Stdn. bei Raumtemp. Vom ausgeschiedenen Kaliumbromid wurde abgesaugt, das Filtrat mit Äther und Wasser versetzt, die Äther-Phase abgetrennt und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 7.3 g (88 %) eines gelben Öls,  $n_D^{20}$  1.5568, zurück, das durch Destillation gereinigt wurde: Sdp.<sub>0,1</sub> 127–130°. Das Produkt erstarrte nach einigen Tagen zu farblosen Kristallen, Schmp. 27–29°. NMR (CCl<sub>4</sub>): 2.84 (Phenyl-H), 3.25 (H<sub>Ar</sub>), 4.27 (Methin-H), 6.71 (OCH<sub>3</sub>), 7.77 (4-CH<sub>3</sub>), 7.83 (2- und 6-CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O (240.4) Ber. C 84.95 H 8.39 OCH<sub>3</sub> 12.91 Gef. C 85.02 H 8.18 OCH<sub>3</sub> 12.60

(±)-Hydroxy-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan (9)<sup>45</sup>: Schmp. 32–34.5°. NMR (CS<sub>2</sub>): 2.91 (Phenyl-H), 3.31 (H<sub>Ar</sub>), 3.89 (Methin-H), 7.80 (4-CH<sub>3</sub>), 7.89 (2- und 6-CH<sub>3</sub>), 8.10 (OH).

(±)-Mercapto-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan (10): Darstellung analog dem von Klenk, Suter und Archer<sup>46</sup> beschriebenen Verfahren. Man erhielt 53 % einer blaßblauen Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,2</sub> 130–132°, die beim Stehenlassen an der Luft kristallisierte: Schmp. 52–53° (Äther). NMR (CS<sub>2</sub>): ca. 2.8 (Phenyl-H), 3.30 (H<sub>Ar</sub>), 4.28 (Methin-H, d,  $J = 6$  Hz), 7.81 (4-CH<sub>3</sub>), 7.91 (2- und 6-CH<sub>3</sub>), 8.06 (SH, d,  $J = 6$  Hz).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>S (242.4) Ber. C 79.29 H 7.49 S 13.22 Gef. C 79.20 H 7.21 S 13.21

(±)-Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-acetonitril (11)<sup>47</sup>: NMR (CCl<sub>4</sub>): 2.90 (Phenyl-H), 3.17 (H<sub>Ar</sub>), 4.48 (Methin-H), 7.72 (4-CH<sub>3</sub>), 7.78 (2- und 6-CH<sub>3</sub>).

(±)-1-Phenyl-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthan (12)<sup>48</sup>: NMR (CS<sub>2</sub>): 2.95 (Phenyl-H), 3.35 (H<sub>Ar</sub>), 5.49 (Methin-H, quart,  $J = 7.5$  Hz), 7.83 (4-CH<sub>3</sub>), 7.98 (2- und 6-CH<sub>3</sub>), 8.44 (α-CH<sub>3</sub>, d,  $J = 7.5$  Hz).

(±)-Chlor-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan (13)<sup>49</sup>: Schmp. 33.5–34.5° (Lit.<sup>49</sup>): <50°. NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): 2.69 (Phenyl-H), 3.10 (H<sub>Ar</sub>), 3.21 (Methin-H), 7.75 (4-CH<sub>3</sub>), 7.80 (2- und 6-CH<sub>3</sub>).

(±)-Brom-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan (14): Zu 30.0 g (133 mMol) **9** in 100 ccm trockenem Benzol wurde eine Lösung von 40.0 g (148 mMol) Phosphortribromid in 50 ccm Benzol derart getropft, daß die Mischung unter Rückfluß siedete. Man kühlte nach beendeter

<sup>43</sup> R. Y. Levina, V. N. Kostin, P. A. Gembitskii, S. M. Shostakovskii und E. G. Treshchova, J. Gen. Chem. USSR **32**, 1363 (1962), C. A. **58**, 4442 g (1963).

<sup>44</sup> F. Asinger und G. Lock, Mh. Chem. **62**, 323 (1933).

<sup>45</sup> A. G. Davies, J. Kenyon, B. J. Lyons und T. A. Rohan, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3474.

<sup>46</sup> M. M. Klenk, C. M. Suter und S. Archer, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3846 (1948).

<sup>47</sup> J. G. Burr und L. S. Ciereszko, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5426 (1952).

<sup>48</sup> R. C. Fuson, M. D. Armstrong, W. E. Wallace und J. W. Kneisley, J. Amer. chem. Soc. **66**, 681 (1944).

<sup>49</sup> P. S. Bailey und J. G. Burr, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2951 (1953).

Zugabe ab und hydrolysierte überschüssiges  $\text{PBr}_3$  mit Wasser. Die Benzol-Phase wurde abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation (Sdp.<sub>0,5</sub> 136–138°) erhielt man 28.5 g (74%) **14**, das nach einem Monat kristallisierte: Schmp. 36–39°. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.73 (Phenyl-H), 3.15 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$  und Methin-H), 7.73 (4- $\text{CH}_3$ ), 7.80 (2- und 6- $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Br}$  (289.2) Ber. C 66.44 H 5.93 Br 27.63 Gef. C 66.59 H 6.02 Br 27.57

*5-Chlor-1.3-dimethyl-4-isopropyl-benzol (15)*: Zu 10 g 98proz. Schwefelsäure wurde innerhalb von 1.5 Stdn. bei 80–90° ein Gemisch von 6.40 g (107 mMol) *Propanol-(2)* und 14.05 g (100 mMol) *5-Chlor-1.3-dimethyl-benzol*<sup>50)</sup> getropft. Anschließend rührte man 1 Stde. bei 85°, goß auf Eis, extrahierte mit Äther, wusch die Ätherlösung mit Wasser und zog nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde über eine 15-cm-*Vigreux*-Kolonne destilliert. Die Fraktion mit dem Sdp.<sub>14</sub> 114–118° (0.72 g) enthielt nach dem NMR-Spektrum etwa 80% **15** und ca. 20% *5-Chlor-1.3-dimethyl-2-isopropyl-benzol*. Durch präparative Gaschromatographie (Aerograph Autoprep A-700, 6-m-SE-30-Säule, 100 ccm  $\text{H}_2/\text{Min.}$ , 150°) erhielt man 0.22 g **15**, das laut NMR noch etwa 5% des Isomeren enthielt. NMR ( $\text{CS}_2$ ): 3.13 und 3.27 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ , Kopplung nicht aufgelöst), 6.52 (Methin-H, sept,  $J = 7$  Hz), 7.69 (3- $\text{CH}_3$ ), 7.81 (1- $\text{CH}_3$ ), 8.68 ( $\alpha\text{-CH}_3$ , d,  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$  (182.7) Ber. C 72.32 H 8.28 Cl 19.40 Gef. C 72.74 H 8.31 Cl 19.20

*3-Brom-5-nitro-1-methyl-2-isopropyl-benzol (16)* und *4-Brom-5-nitro-1-methyl-2-isopropyl-benzol (22)*: 7.9 g (39 mMol) **21** und 6.7 g (22 mMol) *Silber(1)-sulfat* wurden in 35 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 4 ccm Wasser suspendiert. Unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser tropfte man 2.4 ccm (46 mMol) *Brom* innerhalb von 50 Min. zu. Nach 3stdg. Rühren bei etwa 13° goß man auf Eis, extrahierte mit  $\text{CHCl}_3$ , filtrierte vom Silberbromid ab, trocknete den Auszug über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und zog das Lösungsmittel ab. Man erhielt ca. 8 g eines braunroten Öles, das in Pentan aufgenommen wurde. Beim Kühlen mit Methanol/Trockeneis fielen Kristalle, die aus Petroläther (40–60°) umkristallisiert wurden: Schmp. 50–52°, nach dem NMR-Spektrum ( $\text{CS}_2$ ) **22**: 2.32 und 2.41 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ , keine erkennbaren Kopplungen), 6.80 (Methin-H, sept,  $J = 7$  Hz), 7.58 (1- $\text{CH}_3$ ), 8.72 ( $\alpha\text{-CH}_3$ , d,  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$  (258.1) Ber. C 46.53 H 4.69 Br 30.96 N 5.42

Gef. C 46.72 H 4.80 Br 31.13 N 5.17

Aus der Mutterlauge wurde **16** durch präparative Gaschromatographie (Aerograph Autoprep A-700, 3-m-Säule C-Wax-20-M, 110 ccm  $\text{H}_2/\text{Min.}$ , 155°) auf ca. 70% angereichert. Der Rest bestand laut NMR-Spektrum aus ca. 25% **22** und 5% einer weiteren Beimengung. NMR ( $\text{CS}_2$ , Signale von **16**): 1.88 und 2.15 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J_{\text{AB}} = 2.5$  Hz), 6.24 (Methin-H, sept,  $J = 7$  Hz), 7.47 (1- $\text{CH}_3$ ), 8.60 ( $\alpha\text{-CH}_3$ , d,  $J = 7$  Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$  (258.1) Ber. C 46.53 H 4.69 Br 30.96 N 5.42

Gef. C 46.78 H 4.93 Br 31.19 N 4.89

*3-Brom-2.4.6-triisopropyl-toluol (17)*<sup>51)</sup>: NMR ( $\text{CS}_2$ ): 3.08 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.59 und 6.90 (Methin-H, sept,  $J = 7$  Hz), 7.69 (1- $\text{CH}_3$ ), 8.64 (2- $\alpha\text{-CH}_3$ , d,  $J = 7$  Hz), 8.81 (4- und 6- $\alpha\text{-CH}_3$ , d,  $J = 7$  Hz).

*2-[2-Methyl-naphthyl-(1)]-propanol-(2)*: Die Grignard-Verbindung aus 80.0 g (0.36 Mol) *1-Brom-2-methyl-naphthalin* und 8.8 g (0.36 Mol) *Magnesium-Spänen* in Äther wurde mit 16.8 g (0.29 Mol) *Aceton* umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung verblieb ein Kristallbrei,

<sup>50)</sup> A. Klages, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 310 (1896).

<sup>51)</sup> O. S. Akkerman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **86**, 1018 (1967).

aus dem durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) 14.0 g (19%) farblos erhalten wurden: Schmp. 114–115°. NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.1–2.9 (H<sub>Ar</sub>), 7.38 (2-CH<sub>3</sub>), 7.98 (OH), 8.15 (α-CH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.67 H 8.12

**2-Methyl-1-isopropenyl-naphthalin:** 12.8 g (64 mMol) obigen *Carbinols* wurden mit 1 g geschmolzenem und gepulvertem *Kaliumhydrogensulfat* sowie einer Spatelspitze *Hydrochinon* unter 85 Torr auf 240° erhitzt. Dabei destillierten Wasser und das gewünschte Produkt über (Sdp.<sub>85</sub> 175–185°). Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Äthers blieben 8.8 g hellgelbes Öl zurück. Redestillation lieferte 6.5 g (66%) **2-Methyl-1-isopropenyl-naphthalin**, Sdp.<sub>0.2</sub> 84–85°, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.6002, farblose Flüssigkeit. NMR (CCl<sub>4</sub>): 2.0–2.9 (H<sub>Ar</sub>), ca. 4.5 und 5.1 (olefin. Protonen, m), 7.62 (2-CH<sub>3</sub>), 7.96 (α-CH<sub>3</sub>, schwach aufgespalten).

**2-Methyl-1-isopropyl-naphthalin (18):** Beim Versuch, **2-Methyl-1-isopropenyl-naphthalin** in Eisessig mit *Wasserstoff* an *Platin(IV)-oxid* bei 20° und 1 at zu hydrieren, war innerhalb von 5 Tagen keine Wasserstoff-Aufnahme festzustellen<sup>52)</sup>. Deshalb unterwarf man die Verbindung der Hydroborierung: Zu 3.3 g (18 mMol) **2-Methyl-1-isopropenyl-naphthalin** und 0.35 g (9 mMol) *Natriumborhydrid*, in 15 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther (Diglyme) gelöst, wurde unter Stickstoff innerhalb von 45 Min. die Lösung von 1.7 g (23 mMol) *Borfluorid-ätherat* in 5 ccm Diglyme getropft. Man erwärmte 1 Stde. auf 50°, gab 25 ccm Eisessig zu und kochte 2 Stdn. unter Rückfluß, goß in 300 ccm Wasser, zog dreimal mit Cyclohexan aus, wusch den Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser und trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Destillation ergab 1.4 g (43%) **18**, Sdp.<sub>0.4</sub> 88–89°, *n*<sub>D</sub><sup>24</sup> 1.5940, als farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen gelb färbte. NMR (CS<sub>2</sub>): 1.8–3.0 (H<sub>Ar</sub>), 6.22 (Methin-H, sept, *J* = 7 Hz), 7.54 (2-CH<sub>3</sub>), 8.51 (α-CH<sub>3</sub>, d, *J* = 7 Hz).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.39 H 8.57

**4-Nitro-1.3.5-trimethyl-2-cyclohexyl-benzol (19):** **19** wurde analog *Adams* und *Dix*<sup>53)</sup> aus **4** dargestellt: Ausb. 28%, schwachgelbe Kristalle, Schmp. 101–103° (Äther). NMR (CCl<sub>4</sub>): 3.17 (H<sub>Ar</sub>), 7.63, 7.78 und 7.86 (CH<sub>3</sub>), ca. 7.2 und 7.8–9.0 (Cyclohexyl-H).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (247.3) Ber. C 72.81 H 8.56 N 5.66 Gef. C 73.06 H 8.54 N 5.88

**4-Nitro-2-methyl-1-isopropyl-benzol (21):** Analog I. c.<sup>54)</sup> wurde zur Lösung von 8.65 g (229 mMol) *Natriumborhydrid* in 200 ccm Dimethylsulfoxid (über CaH<sub>2</sub> dest.) unter Rühren innerhalb von 20 Min. bei Raumtemp. die Lösung von 22.8 g (107 mMol) **4-Nitro-2-chlor-methyl-1-isopropyl-benzol (20)**<sup>55)</sup> in 500 ccm absol. Dimethylsulfoxid getropft. Anschließend rührte man 3 Stdn. bei Raumtemp., versetzte mit dem doppelten Volumen Wasser und extrahierte zweimal mit Cyclohexan. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Lösungsmittels blieben 15.8 g (82%) Öl zurück, das im Kühlschrank zu blaßgelben Kristallen erstarrte: Schmp. 33–34° (n-Pentan). NMR (CCl<sub>4</sub>): 1.9–2.2 und ca. 2.65 (H<sub>Ar</sub>, m), 6.76 (Methin-H, sept, *J* = 7 Hz), 8.75 (α-CH<sub>3</sub>, d, *J* = 7 Hz).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.81 Gef. C 66.92 H 7.44 N 7.80

**Rechenprogramme:** Für die Bestimmung des Flächenverhältnisses zweier NMR-Signale, die wegen Überlappung nicht elektronisch integriert werden konnten, wurde ein Rechen-

<sup>52)</sup> Vgl. die analogen Befunde am 1-Cyclohexenyl-naphthalin, *J. W. Cook* und *C. A. Lawrence*, *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 1431.

<sup>53)</sup> *R. Adams* und *J. S. Dix*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4579 (1958).

<sup>54)</sup> *R. O. Hutchins*, *D. Hoke*, *J. Keogh* und *D. Koharski*, *Tetrahedron Letters [London]* **1969**, 3495.

<sup>55)</sup> *W. Polackzowa* und *N. Porowska*, *Roczniki Chem.* **31**, 1207 (1957); *C. A.* **52**, 9977d (1958).

programm entwickelt, das die Auftrennung der Summe der Absorptionen in die Einzelkurven gestattet. Das Programm arbeitet nach einem iterativen Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate und paßt die Parameter zweier *Lorentz*-Kurven gleicher Halbwertsbreite an das experimentelle Spektrum an. Einzugeben sind die Koordinaten von Punkten der gemessenen Summenkurve sowie geschätzte Werte für die Intensitäten, die Halbwertsbreite und die Differenz der chemischen Verschiebungen. — Für die Energieberechnungen  $\alpha,\alpha,o,o'$ -tetra-substituierter Toluole wurde ein weiteres Rechenprogramm verfaßt, welches für eine Konformation mit gegebenem Interplanarwinkel  $\delta$  die günstigste Geometrie durch Variation der  $C_\alpha$ -Aryl-Bindungslänge und der Valenzwinkel an den  $\alpha$ -,  $o$ - und  $o'$ -Kohlenstoffatomen innerhalb festzulegender Grenzen ermittelt. Für alle Kombinationen der verschiedenen Werte der einzelnen Variablen werden die zugehörigen Spannungsenergien  $E$  berechnet. Für die energetisch günstigste Kombination werden die geometrischen Daten und eine Aufschlüsselung der Teilbeträge von  $E$  ausgedruckt. An Eingabedaten sind erforderlich: die Bindungslängen und Valenzwinkel, die während der Rechnung konstant bleiben, die  $C_\alpha$ -Aryl-Bindungslänge  $l_0$  und die variablen Winkel  $\omega_0$  in „ungespanntem“ Zustand, die zugehörigen Kraftkonstanten und die Konstanten der *Lennard-Jones*-Potentiale für die nicht-bindenden Wechselwirkungen. Beispielsweise wurden in einer ersten Rechnung für die Konformation von **3** mit  $\delta = 0^\circ$  den vier Variablen je neun Werte zugeordnet. Die Zeit für die Berechnung und den Vergleich der Spannungsenergien der resultierenden  $9^4 = 6561$  Kombinationen betrug etwa 3,5 Minuten. — Beide Programme sind in FORTRAN IV geschrieben. Die Rechnungen wurden an der Anlage IBM/360-44 des Rechenzentrums der Universität Heidelberg durchgeführt.

[321/70]