

Korrelierte Rotation und Rest-Diastereotopie bei *o*-substituierten Triphenylamin-Derivaten

Dieter Hellwinkel*, Michael Melan, William Egan und Claus R. Degel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7, und
Lund Institute of Technology, Physical Chemistry 2,
S-22007 Lund 7, Schweden

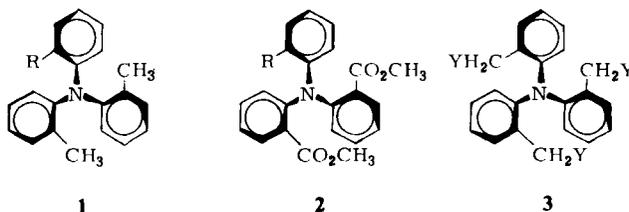
Eingegangen am 17. Dezember 1974

Die dynamische Stereochemie der mit zwei Hydroxyisopropyl-Gruppen und einem variablen Rest R *o*-substituierten Triphenylamine **4a–e** läßt sich auf der Basis von Zwei-Ring-Flip-Prozessen interpretieren. Als Grundzustände derartiger Verbindungen werden Propeller-Pyramiden vorgeschlagen, bei denen alle Substituenten gegen die Pyramidenspitze gerichtet sind. Die bei stereochemischen Globalbetrachtungen vernachlässigbare potentielle Pyramidalität des Stickstoffs erlangt bei Detaildiskussionen Bedeutung.

Correlated Rotation and Residual Diastereotopicity in *o*-Substituted Triphenylamine Derivatives

The dynamic stereochemistry of the triphenylamines **4a–e**, which are *o*-substituted with two hydroxyisopropyl groups and one variable group R, can be interpreted in terms of two-ring-flip processes. As ground states for these compounds, propeller pyramids, in which all substituents are directed toward the apex of the pyramid, are proposed. The potential pyramidality of the nitrogen, which can be neglected in global stereochemical considerations, gains significance in detailed discussions.

Auf Grund vorangegangener Untersuchungen¹⁾ konnten wir an Hand einer größeren Anzahl *o*-substituierter Triarylamine vom Typ **1–3** mittels der dynamischen Kernresonanzspektrometrie folgende Aussagen machen:



1. Verbindungen dieser Art geben bei tiefen Temperaturen nur einen einzigen Typ von Grundzustandskonformationen zu erkennen, für den wir eine Propeller-Pyramide

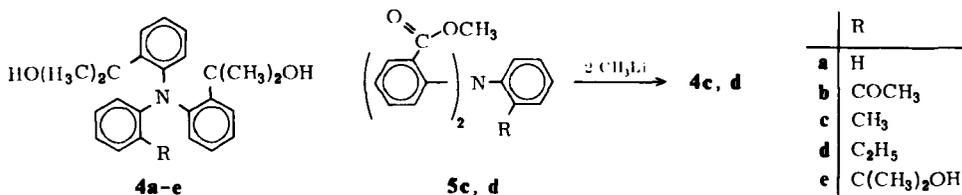
¹⁾ D. Hellwinkel, M. Melan und C. R. Degel, *Tetrahedron* **29**, 1895 (1973).

mit gegen die Pyramidenspitze gerichteten Substituenten (siehe Formeln 1–3) vorgeschlagen²⁾.

2. Die im Temperaturbereich zwischen etwa -20 und $+90^\circ\text{C}$ beobachtbaren dynamischen Vorgänge lassen sich auf der Basis sogenannter Flip-Mechanismen³⁾ verstehen, bei denen jeweils bis zu drei Ringe eine zur Pyramidenbasis (Referenzebene) senkrechte Lage im Übergangszustand einnehmen.

3. Die niederenergetischen Prozesse ($\Delta G_c^\ddagger \approx 12 - 13$ kcal/mol) werden hierbei mit Zwei-Ring-Flips, die höherenergetischen ($\Delta G_c^\ddagger \approx 18 - 19$ kcal/mol) mit Ein-Ring- bzw. – weniger wahrscheinlich – mit Drei-Ring-Flips assoziiert.

Während bei den genannten Untersuchungen nur relativ kleine *o*-Substituenten beteiligt waren, die die inneren Beweglichkeiten der Moleküle 1–3 nicht entscheidend beeinträchtigen konnten, berichten wir nun über Triarylamine 4, deren sehr große *o*-Substituenten im Extremfalle sämtliche Umklappvorgänge in diesen Systemen zum Erliegen bringen.



Ergebnisse

Die Synthesen der Verbindungen 4a, b, e sind bereits in anderem Zusammenhang beschrieben worden⁴⁾, die von 4c und d ergeben sich aus dem Formelschema.

Die in der Tabelle zusammengefaßten Kernresonanzdaten spiegeln sehr einfache Signalverhältnisse wider; es treten bei tiefen Temperaturen stets zwei bis vier *gleichintensive* scharfe Resonanzen für die Methylgruppen der Hydroxyisopropyl-Substituenten auf. In Abhängigkeit von der Größe des Substituenten R beobachtet man nun bei verschiedenen hohen Temperaturen Signalkoaleszenzen, die Ausdruck rasch verlaufender innerer Positionenaustauschprozesse sind. Von besonderem Interesse ist Verbindung 4e mit drei Hydroxyisopropylphenyl-Gruppen, da hier von Raumtemperatur an aufwärts zwei un-

²⁾ Derartige Strukturen sind bekannt für Tri-*o*-tolylphosphin: E. J. Halpern und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5224 (1967); R. A. Shaw, M. Woods, R. S. Cameron und B. Dahlen, Chem. Ind. (London) **1971**, 151; Triphenylphosphin: J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1964**, 3799; Tri-*p*-tolylarsin: J. Trotter, Can. J. Chem. **41**, 14 (1963); Tris(2,5-dimethylphenyl)arsin: J. Trotter, Acta Crystallogr. **16**, 1187 (1963). Auch für Triphenylamin und dessen Substitutionsprodukte werden Propellerkonformationen angenommen: M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre und J. D. Saxby, J. Chem. Soc. **1963**, 1739; Y. Sasaki, K. Kimura und M. Kubo, J. Chem. Phys. **31**, 477 (1959); N. J. Leonard und L. E. Sutton, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1564 (1948); P. Bothorel, C. R. Acad. Sci. **251**, 1628 (1960); C. W. N. Cumper und A. P. Thurston, J. Chem. Soc. **B** **1971**, 422.

³⁾ R. J. Kurland, I. I. Schuster und A. K. Colter, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2279 (1965); I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland, ebenda **90**, 4679 (1968); R. Breslow, L. Kaplan und D. LaFollette, ebenda **90**, 4056 (1968); J. W. Rakshys jr., S. V. McKinley und H. H. Freedman, ebenda **92**, 3518 (1970); **93**, 6522 (1971); F. Strohbusch, Tetrahedron **28**, 1915 (1972).

⁴⁾ D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **107**, 616 (1974).

verändert scharfe und sehr gut getrennte Methylsignale vorliegen, die auch bei $+180^{\circ}\text{C}$ noch keinerlei Anzeichen einer baldigen Koaleszenz erkennen lassen. Im Gegensatz dazu findet man für **4a**, wo ein unsubstituierter Phenyl-Ring vorhanden ist, selbst bei -60°C nur zwei Methylsignale, die bei $+59^{\circ}\text{C}$ zu einer Linie koaleszieren.

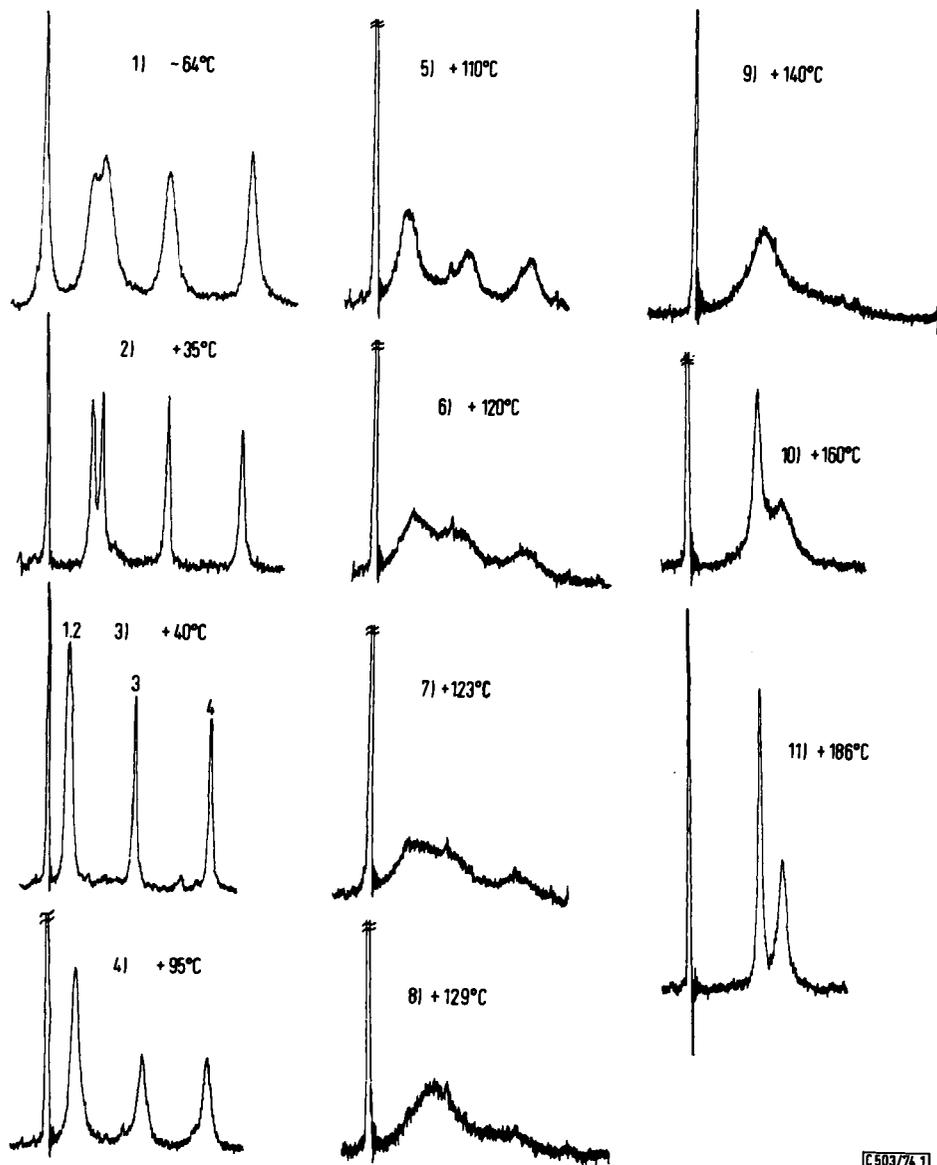


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **4b**.
 1) und 2) in CDCl_3 , ab 3) in *o*-Dichlorbenzol

Tab. Protonenresonanzdaten (60 MHz) der Triarylamine **4a–d**

Verbindung	Signalzahl bei		$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (°C) ($\pm 2^\circ$)	ΔG_c^\ddagger ^{a)} kcal/mol	Solvens
	Tief-Temp.	Hoch-Temp.				
4a	2(+44) ^{b)}	1(+120)	4.2	+59	18.0	Brombenzol
b	4(+40) ^{c)}	2(+200)	27;56 ^{d)}	+123	20.2	<i>o</i> -Dichlorbenzol
c	3(+38) ^{e)}	2(+163) ^{f)}	34;45 ^{g)}	+128	20.1	<i>o</i> -Dichlorbenzol
d	3(+40)	1(+159) ^{h)}	37;45 ^{g)}	+132	20.3	<i>o</i> -Dichlorbenzol
e	2(+70) ⁱ⁾	2(+180)	38	> +180	> 23	Chinolin

a) Nach Koaleszenztemperatur-Methode⁵⁾.

b) In Methylenchlorid bzw. Pyridin auch bei -50 bzw. -60°C keine weitere Aufspaltung.

c) Die beiden Methylsignale bei tiefem Feld liegen sehr eng beieinander: $\Delta\nu \geq 0.5$ Hz. In CDCl_3 sind sie jedoch um 4 Hz getrennt. Bei -64°C keine weitere Aufspaltung.

d) Nur eine Koaleszenz (für $\Delta\nu = 27$ Hz) ist hier einwandfrei zu ermitteln.

e) Auch bei -60°C in CDCl_3 keine weitere Aufspaltung.

f) $\Delta\nu \approx 1$ Hz.

g) Nur eine Koaleszenz ist einwandfrei zu beobachten. Als $\Delta\nu$ zur Abschätzung von ΔG_c^\ddagger wird der Mittelwert aus den beiden Meßdaten genommen.

h) Breites Signal, bei höherer Temperatur Zersetzung.

i) Keine weitere Aufspaltung bei $+35^\circ\text{C}$ in CDCl_3 .

Bei den übrigen Verbindungen **4b–d** treten vier bzw. (bei Vorliegen zufälliger Isochronien) drei Methylresonanzen in Erscheinung, die bei Temperaturen um $+125^\circ\text{C}$ zu zwei Signalen koaleszieren. Diese beiden Signale liegen für **4c** und **d** so eng beieinander, daß über ihr Verhalten bei noch höheren Temperaturen keine relevante Aussage möglich ist. Für **4b** jedoch findet man nach der Koaleszenz bei $+123^\circ\text{C}$ wieder zwei sich zunehmend verschärfende deutlich getrennte Signale, die auch bei $+186^\circ\text{C}$ noch keine Hinweise auf eine sich ankündigende weitere Koaleszenz geben (Abb. 1). Eine unter Annahme gleichzeitiger Äquilibrierung der Signale $1 \rightleftharpoons 3$ und $2 \rightleftharpoons 4$ durchgeführte Spektrensimulation^{5b)} ergab sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren und lieferte die folgenden Aktivierungsparameter⁶⁾:

$$\Delta H^\ddagger = 17.4 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -7.5 \pm 1.0 \text{ e. u.}$$

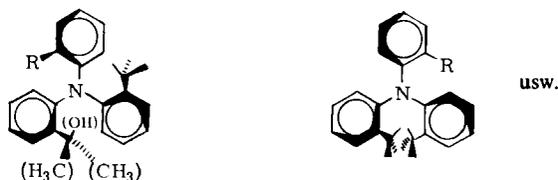
Für ΔG_{123}^\ddagger errechnet sich damit ein Wert von 20.4 kcal/mol, der ausgezeichnet mit dem nach der Koaleszenz-Temperatur-Methode⁵⁾ ermittelten (Tab.) übereinstimmt.

Diskussion

Zur Interpretation der bei höheren Temperaturen beobachtbaren intramolekularen Positionenäquilibrierungen können die am Beispiel der Verbindungen **1–3** ausführlich besprochenen Flip-Mechanismen herangezogen werden¹⁾. Hierzu empfiehlt es sich, die folgenden abgekürzten Formeln zu verwenden, in denen die Pyramidalität des Stickstoffs nicht explizit berücksichtigt ist.

⁵⁾ Z. B.: ^{5a)} H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 248, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; zur kritischen Wertung dieses Verfahrens siehe: ^{5b)} G. Binsch, Top. Stereochem. **3**, 97 (1968). – ^{5c)} M. Raban und E. Carlson, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 685 (1971). – ^{5d)} D. Kost, E. H. Carlson und M. Raban, Chem. Commun. **1971**, 656.

⁶⁾ Die Fehler sind Standardabweichungen mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.998.



In der vorangegangenen Arbeit zu dieser Thematik¹⁾ haben wir die dynamischen Vorgänge innerhalb der Verbindungen 1–3 mittels zahlreicher Intermediärstufen illustriert, die es uns erlaubten, die möglichen Umorientierungswege minutiös aufzuzeichnen. Hier wollen wir nun diese Reaktionswege in größeren Etappen durchmessen und nur die Zwischenstufen mit Propeller-Topologie angeben, uns also auf die Endpunkte der jeweils vollzogenen Zwei-Ring-Flips beschränken. Weiterhin brauchen wir auch zumindest im Bereich der Zwischenstufen eine etwaige Pyramidalität des Stickstoffs nicht zu berücksichtigen, da dessen Inversionsbarriere⁷⁾ weit unterhalb der Energieschwellen aller Flip-Beweglichkeiten liegt. Wir können also so tun, als ob der Stickstoff hier ein trigonal-ebenes Bindungsgerüst besäße. Dann vereinfacht sich für die Verbindungen 4b–d das ursprünglich sehr komplexe Umlagerungsschema¹⁾ auf ein System mit nur noch acht unterscheidbaren Konformationen (4 Enantiomerenpaare), die am zweckmäßigsten in Form eines Würfelgraphen wiedergegeben werden⁸⁾. Die Enantiomerenpaare befinden sich hier jeweils an den Enden der vier Raumdiagonalen.

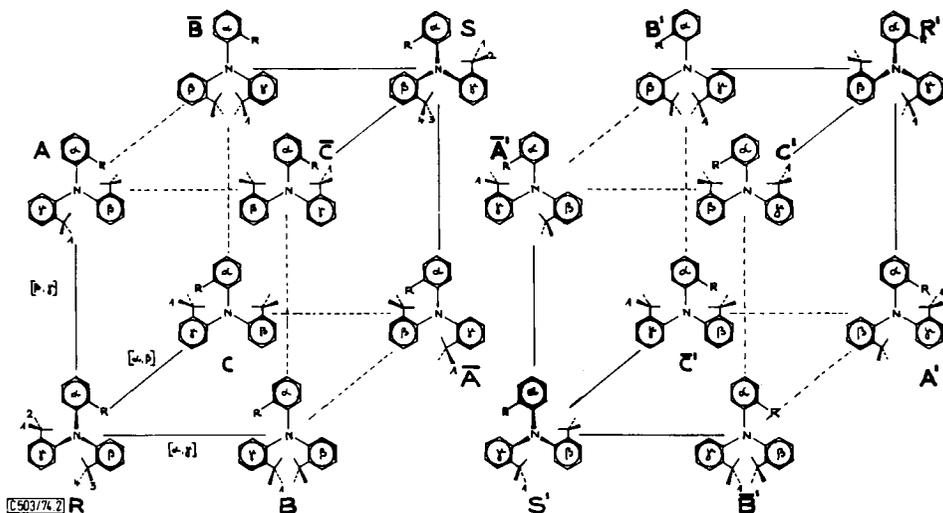


Abb. 2. Graph für die Zwei-Ring-Flips der Triarylamine 4b–d. Der zweite (Phantom-)Graph erhält nur bei Markierung der identischen Arylreste mit β und γ Bedeutung. Die punktierten Kanten beinhalten eine 180°-Rotation des Moleküls um die α -Phenyl–N-Achse. Die flippenden Phenylringe sind jeweils in eckigen Klammern angegeben. Die Bezeichnung der Methylgruppen ist auf die Konformation R bezogen

⁷⁾ A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 400 (1970); J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1971); J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **6**, 19 (1971).

⁸⁾ Die hier verwendeten Bezeichnungen A, B und C sind nicht identisch mit den Bezeichnungen in l. c.¹⁾. Die Spezies A–C entsprechen aber den dortigen Typen A, C, E und F.

Damit ist gezeigt, daß unsere ausführliche Betrachtungsweise für die Verbindungen $1-3^{11)}$ im Prinzip der von *Gust* und *Mislow*^{9, 10, 11)} äquivalent ist, nach der Triarylamine als Ar_3Z -Systeme und nicht als Ar_3ZX -Systeme behandelt werden.

Wenn wir trotz der Tatsache, daß jetzt insgesamt nur acht physikalisch unterscheidbare Konformationen vorliegen, zwei offensichtlich identische Graphen angeben, so geschieht das, um den Möglichkeiten und Restriktionen der inneren Dynamik insbesondere von **4b** eindeutig Rechnung tragen zu können. Die beiden Graphen enthalten nämlich dann wenigstens gedanklich unterscheidbare Spezies, wenn die beiden identischen *o*-Hydroxyisopropylphenyl-Gruppen markiert sind, hier mit β und γ , womit sich die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren verdoppelt^{9, 11)}. Im unmarkierten Fall sind die Spezies **R,R'**; **B,B'**; **A,A'** usw. natürlich identisch. Einer der Graphen ist daher quasi als „Phantom“-Graph anzusehen.

An Hand je eines der beiden Graphen kann man sofort folgende grundlegende Aussage machen: Wären bei tiefen Temperaturen alle durch die Kanten des Würfels symbolisierten Zwei-Ring-Flips eingefroren und lägen alle möglichen Konformationen in erfäßbarer ($\approx 5\%$) Konzentration vor, müßte man für die Methylgruppen der Hydroxyisopropyl-Substituenten maximal $4 \times 4 = 16$ und für die Acetyl-Gruppe 4 Signale finden, da 4 verschiedene Paare von Enantiomeren vorliegen. Doch auch bei den tiefsten gemessenen Temperaturen ($-64^\circ C$) konnten nur 4 Methylsignale und eine Acetylresonanz beobachtet werden. Dies läßt sich auf zweierlei Weise interpretieren: Entweder existiert hier überhaupt nur *ein* Enantiomerenpaar, **R,S** zum Beispiel, oder aber es finden abgestufte Zwei-Ring-Flip-Prozesse zwischen jeweils maximal nur vier Konformationen statt.

Wenn man beispielsweise annimmt, daß Zwei-Ring-Flips, bei denen je ein Hydroxyisopropylphenyl- und der Acetylphenyl-Rest den Flip-Vorgang (Senkrechtstellen zu der durch die drei mit dem Stickstoff verknüpften Kohlenstoffe gebildeten Referenzebene) ausführen, energetisch wesentlich günstiger sind als Zwei-Ring-Flips, bei denen die beiden Hydroxyisopropylphenyl-Reste flippen, dann kann man den experimentellen Beobachtungen mit einem rasch äquilibrierenden Gemisch der Konformationen $R \rightleftharpoons B \rightleftharpoons A$ sowie $S \rightleftharpoons C \rightleftharpoons A$ gerecht werden. Postuliert man andererseits, daß die doppelten Hydroxyisopropylphenyl-Flips gegenüber den Hydroxyisopropylphenyl-Acetylphenyl-Flips stark bevorzugen sind, dann kann man den Einklang mit den Experimenten durch die zusätzliche Einschränkung herstellen, daß jetzt nurmehr zwei Paare rasch äquilibrierender Konformationen vorliegen, $R \rightleftharpoons A$, $S \rightleftharpoons A$ oder $C \rightleftharpoons B$, $B \rightleftharpoons C$. In beiden Fällen könnten insgesamt nur vier Methylsignale und eine Acetylresonanz auftreten. Eine derartige Abstufung der möglichen Flip-Prozesse erscheint aber sehr artifizuell, so daß wir mehr dazu neigen, nur ein einziges Enantiomerenpaar für die beobachteten Signalmultiplizitäten verantwortlich zu machen. Dies wird im übrigen später noch ausführlicher begründet.

Erst wenn alle durch die Würfelkanten repräsentierten Zwei-Ring-Flips bezüglich des NMR-Zeitmaßes rasch ablaufen, ist eine Koaleszenz zu zwei Linien möglich mit $\Delta G_c^\ddagger = 20.2$ kcal/mol. Hierbei werden nur die Methylgruppen innerhalb der Hydroxyisopropyl-

⁹⁾ *D. Gust* und *K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1535 (1973).

¹⁰⁾ *P. Finocchiaro*, *D. Gust* und *K. Mislow*, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3205 (1974).

¹¹⁾ *K. Mislow*, *D. Gust*, *P. Finocchiaro* und *R. J. Boettcher*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **47**, 1 (1974).

Gruppen äquilibriert (vgl. die Bezifferung in Abb. 2). Ein Austausch zwischen den mit β und γ markierten Hydroxyisopropyl-Resten erfolgt nicht, da – wovon man sich leicht an Hand des Graphen (Abb. 2) überzeugen kann – die relative Propeller-Anordnung der Arylreste zueinander (in **R** und **S** zum Beispiel) die gleiche bleibt: α über β , β über γ und γ über α . Das heißt mit anderen Worten: Selbst wenn bei erhöhten Temperaturen alle möglichen Konformationen von **4b** miteinander rasch über Zwei-Ring-Flips äquilibrieren, müssen noch zwei diastereotopie Methylgruppen für die Hydroxyisopropyl-Reste existieren¹⁾. Mislow et al. haben das gleiche Phänomen bei *o*-substituierten Triphenylmethan-Derivaten beobachtet und als *Rest-Diastereotopie* (residual diastereotopicity) definiert¹⁰⁾. An sich können ja bei den voll angeregten Zwei-Ring-Flip-Vorgängen alle Arylreste rasch um ihre Bindung zum Stickstoff rotieren; ihre individuellen Torsionswinkel unterliegen keiner Beschränkung. Man könnte also intuitiv erwarten, daß damit alle Diastereotopien aufgehoben würden. Das dem nicht so ist, hängt mit der Beziehung der individuellen Rotationen zueinander zusammen: Während eines Flip-Prozesses ist der Torsionswinkel eines gegebenen Arylringes zu jedem Zeitpunkt eine Funktion der Torsionswinkel der beiden anderen Arylringe. Mislow et al. haben diesen Tatbestand erstmals an Hand der bereits oben erwähnten Triphenylmethan-Derivate diskutiert und in den Begriff „*Korrelierte Rotation*“ (correlated rotation) gefaßt^{10, 12)}.

Die unter den Bedingungen der Zwei-Ring-Flip-Mechanismen verbleibende Rest-Diastereotopie könnte nur verschwinden, wenn zusätzlich zu den Zwei-Ring-Flips andere Äquilibrierungsprozesse einsetzten. Mit Hilfe des nun essentiell werdenden Phantom-Graphen der Abb. 2 sieht man leicht, daß solche zusätzlichen Austauschvorgänge in Drei-Ring-Flips (z. B. $\mathbf{R} \rightleftharpoons \mathbf{S}'$, $\mathbf{A} \rightleftharpoons \bar{\mathbf{A}}'$, $\bar{\mathbf{B}} \rightleftharpoons \mathbf{C}'$ und vergleichbare Übergänge) oder Ein-Ring-Flips (z. B. $\mathbf{A} \rightleftharpoons \bar{\mathbf{B}}'$, $\mathbf{C} \rightleftharpoons \bar{\mathbf{C}}'$ und vergleichbare Übergänge) bestehen könnten. Nur bei deren Mitwirken würden die Methylgruppen der Hydroxyisopropyl-Reste alle für sie möglichen Lagen durchlaufen und ihre Kernresonanz-Signale damit voll äquilibriert werden. Wir haben bereits für sterisch weniger anspruchsvolle Triarylamine gezeigt, daß Drei-Ring-Flips und/oder Ein-Ring-Flips Energieschwellen besitzen, die um etwa 6 kcal/mol höher liegen als die entsprechender Zwei-Ring-Flips¹⁾. Da im vorliegenden Beispiel **4b** aber bereits die Zwei-Ring-Flips eine Energiebarriere von $\Delta G_c^\ddagger = 20.2$ kcal/mol überwinden müssen, ist einzusehen, daß hier die potentiellen Ein-Ring- und/oder Drei-Ring-Flips mit $\Delta G_c^\ddagger > 26$ kcal/mol außerhalb des Meßbereiches der dynamischen NMR-Methode liegen.

Die gleichen Betrachtungen wie für **4b** gelten natürlich für **4c** und **e**. Tatsächlich beobachtet man auch bei diesen Verbindungen eine Koaleszenz der bei tiefen Temperaturen vorliegenden drei Signale der Hydroxyisopropyl-Methyle bei +128 bzw. +132 °C, entsprechend ΔG_c^\ddagger -Werten von 20.1 und 20.3 kcal/mol. Die resultierenden je zwei Signale liegen hier aber sehr nahe beieinander; lediglich für **4c** kann eindeutig festgestellt werden, daß es sich wirklich um zwei Signale und nicht um ein verbreitertes Singulett handelt. Aus den vorstehenden Betrachtungen geht jedoch klar hervor, daß auch hier die zur völligen Äquilibrierung notwendigen Ein-Ring- bzw. Drei-Ring-Flips Energiebarrieren von > 26 kcal/mol erwarten lassen, also ohnehin außerhalb der NMR-Meßmöglichkeiten lägen.

¹²⁾ P. Finocchiaro, D. Gust und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3198 (1974).

Etwas übersichtlicher gestalten sich die Verhältnisse bei dem Triarylamin **4a**, das einen unsubstituierten Phenylring mit lokaler C_2 -Achse enthält. Aus dem entsprechenden Graphen für die Zwei-Ring-Flips (Abb. 3) sowie aus der systematischen topologischen Betrachtung^{9, 10}) folgt sogleich, daß jetzt nur noch sechs unterscheidbare Konformationen möglich sind, da die Spezies **R** und $\bar{\mathbf{A}}$ sowie **S** und **A** hier identisch sind.

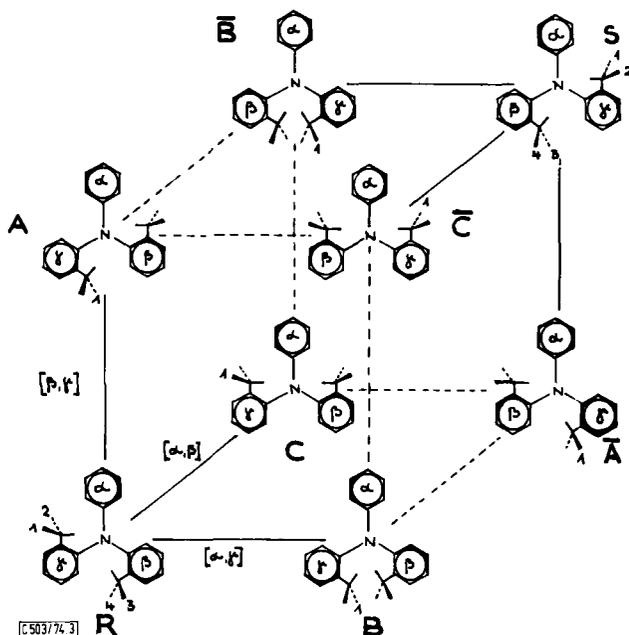


Abb. 3. Graph für die Zwei-Ring-Flips von **4a** (Zeichenerklärungen siehe Abb. 2)

Dennoch empfiehlt es sich zur Interpretation der dynamischen Vorgänge den bei den komplexeren Systemen verwerteten 8-Spezies-Graphen (Abb. 2) in Abb. 3 beizubehalten, der bei der Markierung der beiden identischen Ringe mit β und γ ohnehin notwendig wird. Lägen hier bei tiefen Temperaturen alle sechs möglichen Konformationen (3 Enantiomerenpaare) in meßbarer Konzentration ($\approx 5\%$) vor, müßten bei Abwesenheit zufälliger Isochronien $4 + 2 \times 2 = 8$ Methylresonanzen beobachtbar sein. (Die Konformationen **B**, $\bar{\mathbf{B}}$ sowie **C**, $\bar{\mathbf{C}}$ haben C_2 -Symmetrie und tragen somit jeweils nur zwei Methylresonanzen bei.) Es werden jedoch auch bei -60°C nur zwei Linien registriert! Dies ist wie bei **4b** wieder mit dem alleinigen Auftreten eines Enantiomerenpaares – **B**, $\bar{\mathbf{B}}$ oder **C**, $\bar{\mathbf{C}}$ – oder mit auf bestimmte Konformationen beschränkten Folgen von Zwei-Ring-Flips vereinbar.

Solche limitierten Zwei-Ring-Flips könnten hier einerseits die Konformationen **R** \rightleftharpoons **A** bzw. **S** \rightleftharpoons $\bar{\mathbf{A}}$, andererseits die Konformationen **B** \rightleftharpoons $\bar{\mathbf{C}}$ bzw. $\bar{\mathbf{B}}$ \rightleftharpoons **C** einschließen, zu deren wechselseitiger Umwandlung jeweils nur ein Zwei-Ring-Flip notwendig ist, bei dem die beiden substituierten Phenylgruppen flippen. Wie aus der Numerierung der Methylgruppen ersichtlich ist, würde im ersten Falle eine Koaleszenz von vier zu zwei Signalen erfolgen, im zweiten Falle die ohnehin bereits für die einzelnen Spezies **B**, $\bar{\mathbf{B}}$, **C** und $\bar{\mathbf{C}}$ zutreffende

Zwei-Signal-Struktur der NMR-Spektren erhalten bleiben. Auch die Annahme von auf die Konformationen $R \rightleftharpoons C \rightleftharpoons \bar{A}$ bzw. $S \rightleftharpoons \bar{C} \rightleftharpoons A$ limitierten Zwei-Ring-Flips, bei denen jeweils eine Hydroxyisopropylphenyl-Gruppe und die unsubstituierte Phenylgruppe flippen, könnte die Koaleszenz von vier zu zwei Methylresonanzen erklären. Betrachtet man die für die verschiedenen Zwei-Ring-Flips maßgeblichen Übergangszustände (Abb. 4), so lassen sich Argumente für eine mögliche Bevorzugung der Prozesse finden, bei denen nur die beiden substituierten Phenylgruppen flippen.

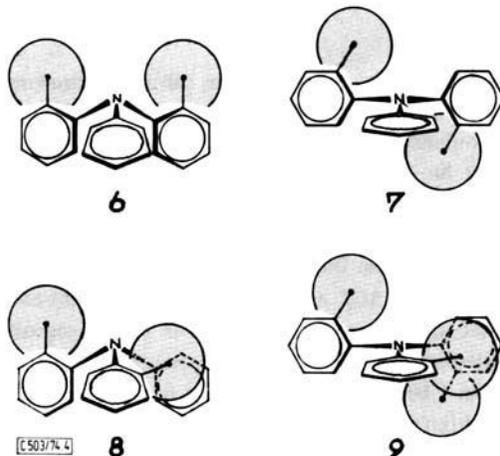
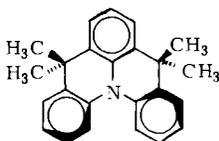
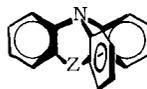


Abb. 4. Idealisierte Übergangszustände der Zwei-Ring-Flips für 4a

Für den zwischen R und A bzw. S und \bar{A} liegenden Übergangszustand **6** (C_2 -Symmetrie) lassen sich die sterischen Wechselwirkungen der sehr großen Hydroxyisopropyl-Substituenten der flippenden Phenylgruppen dadurch minimieren, daß die potentielle Pyramidalität des Stickstoffs mit ins Spiel gebracht wird, die ja bei den Globalbetrachtungen der Umlagerungsprozesse außer acht gelassen werden kann. Die B und \bar{C} bzw. C und \bar{B} verbindenden, zueinander enantiomeren C_2 -Übergangszustände des Typs **7** haben die Hydroxyisopropyl-Substituenten auf entgegengesetzten Seiten des Moleküls und sollten deshalb ebenfalls vergleichsweise minimale sterische Belastung erfahren. In beiden Fällen kann der unsubstituierte Phenylrest praktisch unbehindert durch die Referenzebene rotieren. Übergangszustände des Typs **8** hingegen, in denen eine der Hydroxyisopropylphenyl-Gruppen durch die Pyramidenbasis (Referenzebene) rotiert, erscheinen sterisch erheblich ungünstiger, da hier der Wirkungsradius des großen Substituenten mit dem eines flippenden Phenylringes kollidiert. Zwischen den verbleibenden Alternativen zur Erklärung des Auftretens von nur zwei Methylsignalen für **4a** bei tiefen Temperaturen kann gegenwärtig nicht eindeutig entschieden werden.

An dieser Stelle ist eine kurze Diskussion der „Pyramidalität“ des Stickstoffs in Triarylaminen vonnöten. Der dreibindige Stickstoff bildet im allgemeinen eine pyramidale Valenzanordnung aus, die in Abhängigkeit von den Substituenten mehr oder weniger leicht zu invertieren vermag⁷⁾.

Über das Bindungsgerüst des Stickstoffs in Triarylaminen ist hingegen nur wenig bekannt. Es gibt allerdings Hinweise, daß unverbrückte Triarylamine ein planares Zentralatom aufweisen¹³⁾. Andererseits sind verbrückte Triphenylamin-Derivate großer Stabilität sowohl mit planarem⁴¹⁾ – z. B. **10** – als auch mit pyramidalem Stickstoff – z. B. **11** – bekannt¹⁴⁾.

**10****11** Z = CH, P

Daraus kann zumindest der Schluß gezogen werden, daß der Stickstoff innerhalb weiter Grenzen nach Belieben – das heißt inwieweit es der Gesamtenergie des Moleküls dient – eine pyramidale oder ebene Bindungsanordnung auszubilden imstande ist.

Die Koaleszenz der für **4a** beobachteten zwei Methylresonanzen bei +59°C kann erst dann erfolgen, wenn alle möglichen Zwei-Ring-Flips voll angeregt sind, was sofort aus Abb. 3 folgt. Daß die dazu notwendige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{59^\circ\text{C}}^\ddagger = 18.1$ kcal/mol nicht sehr von den für die partiellen Äquilibrierungen der Verbindungen **4b–d** gefundenen Werten ($\Delta G_c^\ddagger = 20.1–20.4$ kcal/mol) abweicht, ist ein weiteres Indiz für die Annahme, daß Übergangszustände des Typs **8** gegenüber **6** und **7** benachteiligt sind. Die Koaleszenz der beiden Methylresonanzen von **4a** ist nämlich erst unter Einbeziehung aller drei Übergangszustands-Typen **6**, **7** und **8** verständlich, während die Tatsache des Nichtauftretens von vier Methylresonanzen auch bei tiefen Temperaturen allein auf der Basis der relativ günstigen Übergangsstrukturen **6** und/oder **7** erklärt werden kann (sofern keine zufälligen Signalkoinzidenzen vorliegen). Bei den Verbindungen **4b–d** bedürfen jedoch schon die partiellen Äquilibrierungen von vier zu zwei Methylsignalen grundsätzlich der mit **8** direkt vergleichbaren gestauchten Übergangszustände vom Typ **9**, da ja in diesen Fällen keine unsubstituierte Phenylgruppe vorhanden ist. Für das Triarylamine **4a**, das eine Arylgruppe mit lokaler C_2 -Achse enthält, führt also das Phänomen der korrelierten Rotation nicht zum Auftreten von Rest-Diastereotopie, da die rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen allen möglichen Konformeren auch alle unterscheidbaren Methyl-Positionen äquilibriert.

Im Falle des mit drei identischen *o*-Hydroxyisopropylphenyl-Gruppen versehenen Amins **4e** schließlich haben die sterischen Belastungen ein Ausmaß angenommen, das jede Flip-Mobilität verhindert. Der Graph der möglichen Konformationen (zwei Enantiomerenpaare) und denkbaren Zwei-Ring-Flips läßt sich in Form eines linearen Vier-Spezies-Systems wiedergeben (Abb. 5). Dies folgt zwangsläufig aus dem Graphen der Abb. 2, da die dortigen Spezies **A**, **B** und **C** bzw. **Ā**, **B̄** und **C̄** nun ununterscheidbar sind. Die genetische Beziehung von Abb. 5 zu Abb. 2 bleibt aber dadurch noch gewahrt, daß die äußeren Zwei-Ring-Flips ($R \rightleftharpoons ABC$ bzw. $S \rightleftharpoons \bar{A}\bar{B}\bar{C}$) dreifach, die inneren ($ABC \rightleftharpoons \bar{A}\bar{B}\bar{C}$) sechsfach entartet sind, wovon man sich wieder durch Markierung der drei identischen Aryl-Einheiten mit α , β und γ überzeugen kann.

¹³⁾ G. R. Freeman, H. A. Levy und G. M. Brown, Acta Crystallogr. **25A**, Suppl. 145 (1969).

¹⁴⁾ G. Wittig und G. Steinhoff, Liebigs Ann. Chem. **676**, 21 (1964); D. Hellwinkel und W. Schenk, Angew. Chem. **81**, 1049 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 987 (1969).

Lägen beide möglichen Konformations-Typen **RS** und **ABC**, \overline{ABC} in registrierbaren Konzentrationen vor, müßten maximal $2 + 6 = 8$ Methylnesonanzen beobachtbar sein. Daß von Raumtemperatur bis zu $+180^\circ\text{C}$ nur zwei weitgetrennte ($\Delta\nu = 38$ Hz) scharfe Methylsignale unverändert erhalten bleiben, ist allein mit dem Auftreten eines einzigen stereostabilen Konformationstyps vereinbar, für den wegen der gefundenen Signalmultiplizität nur das Enantiomerenpaar **RS** in Frage kommt. Da die Mindestenergieschwelle für jedweden Umlagerungsvorgang $\mathbf{R} \rightleftharpoons \mathbf{S}$ durch einen geschätzten ΔG_c^\ddagger -Wert von ca. 23 kcal/mol festgelegt werden kann, sollte **4e** in stabile optische Antipoden aufspaltbar sein.

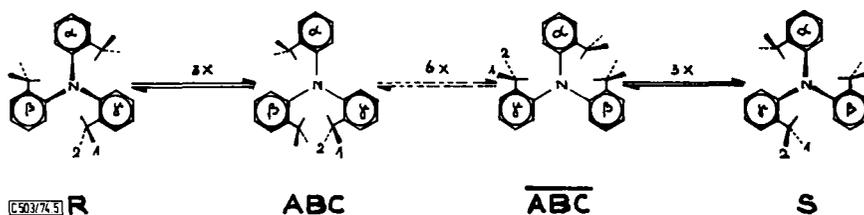


Abb. 5. Graph für die Zwei-Ring-Flips von **4e** (Zeichenerklärung siehe Abb. 2)

Nachdem somit die dynamischen Möglichkeiten und Fähigkeiten der Triarylamine **4a–e** weitestgehend geklärt sind, ist noch eine abschließende Diskussion der Grundzustands-Konformationen notwendig. Es klang im Verlauf der Arbeit mehrfach an, daß bezüglich der Pyramidalität des Stickstoffs im Rahmen der summarischen Umlagerungsbetrachtungen beliebige Flexibilität vorausgesetzt werden darf. Dennoch haben sich auch zwingende Gründe ergeben anzunehmen, daß bei gewissen Detailbetrachtungen die potentielle Pyramidalität des Zentralatoms durchaus entscheidende Bedeutung erlangen kann. In den mit **R** und **S** gekennzeichneten Konformationen der Abbildungen 2 und 5 bewirkt eine pyramidale Abwinkelung ein Auseinanderrücken der drei großen gegen die Pyramidenspitze gerichteten *o*-Substituenten. Dadurch könnten die genannten Strukturen relativ zu allen anderen Konformationen energetisch derart begünstigt werden, daß bei tiefen Temperaturen sie allein vorlägen. Erst bei Zufuhr thermischer Energie sollten dann die übrigen Konformationen, bei denen die umfangreichen *o*-Substituenten sich nicht mehr so günstig einzupassen vermögen, mehr oder weniger rasch durchlaufen werden. (Vgl. dazu auch die Diskussion betreffs der Übergangszustände 6–9.)

Unter Ausnahme von **4a**, dessen geringerer Substitutionsgrad größere sterische Freizügigkeit und damit konformative Mehrdeutigkeit mit sich bringt, ist demnach die Vorstellung naheliegend, daß für Triarylamine vom Typ **4** (und auch 1–3) die Strukturen **R** und **S** weit überwiegend die Grundzustände repräsentieren, während alle anderen Konformationen lediglich relativ kurzlebige Zwischenstufen darstellen. Nachdem wir sowohl in der vorliegenden als auch in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ niemals Anzeichen für das Auftreten mehrerer Konformationen bei tiefen Temperaturen finden konnten, erscheint uns diese Aussage auch hinreichend experimentell untermauert.

Sobald jedoch in derartigen Triaryl-Derivaten beide *o*-Positionen der Phenylreste mit Substituenten vergleichbaren sterischen Bedarfs versehen sind, sollten sich die sterischen

Verhältnisse grundlegend ändern¹⁵⁾. Weil dann in *jedem Falle* die Substituenten auf beiden Seiten der Referenzebene zu finden sind, entfallen die wichtigsten Argumente für das Auftreten energetisch besonders begünstigter Konformationen. Wenn aber alle Konformationen vergleichbaren Energieinhalt aufweisen, sollten bei tiefen Temperaturen prinzipiell mehrere Spezies beobachtbar sein. Es verwundert daher nicht, daß für zahlreiche doppelt-*o*-substituierte Derivate des Triphenylmethans^{10, 11, 16, 17)}, -silans^{11, 17, 18)} und -bors^{11, 19)} bei tiefen Temperaturen gegebenenfalls stets eine Vielzahl von Konformationen nachgewiesen werden konnte.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, und der *Teroson-Werke*, Heidelberg, gefördert. Frau G. Rissmann gebührt wieder unser Dank für die sorgfältige Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Gerät CEC-21 110 der Firma DuPont/Friedberg des Deutschen Krebsforschungszentrums. — NMR-Spektren: Varian A 60. Die den Spektrensimulationen zugrunde liegenden NMR-Spektren erhielt man mit dem Gerät Jeol MH 100 des Lund Institute of Technology, Chemical Center. Konzentration der NMR-Proben 15–40 mg/0.5 ml, innerer Standard Tetramethylsilan (TMS), bei Messungen über +30°C Octamethylcyclotetrasiloxan (OMS).

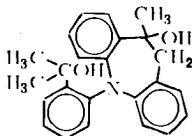
N,N-Bis-[2-(1-hydroxy-1-methyläthyl)phenyl]-*o*-toluidin (**4c**): Zu einer Suspension von 7.5 g (20 mmol) *N,N*-Bis-(2-methoxycarbonylphenyl)-*o*-toluidin (**5c**)¹¹⁾ in 30 ml Äther tropfte man unter Rühren 100 mmol äther. Methylolithium, so daß die Mischung mäßig siedete. Nach 24 h Kochen setzte man nochmals 25 mmol Methylolithium zu und kochte weitere 24 h. Nach Hydrolyse, Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Abrotieren der organischen Phase erhielt man ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Cyclohexan kristallisierte. Aufarbeitung der überstehenden Mutterlauge siehe unten. Dreimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan: 1.5 g (21%) gelbliche Substanz vom Schmp. 198–199°C.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): CH₃ δ = 1.50 (Buckel) und 1.76 ppm; OH 2.8 (Buckel); CH₂ (AB-System) H_A 2.49, H_B 4.05. Beim Stehenlassen des NMR-Röhrchens treten irreversible Änderungen des Spektrums ein.

C₂₄H₂₃NO₂ (359.5) Ber. C 80.19 H 7.01 N 3.90

Gef. C 80.29 H 7.16 N 3.96 Mol.-Masse (massenspekt.) 359

Die Struktur dieser Verbindung ist nicht eindeutig geklärt. Analysendaten und NMR-Spektrum sind mit dem folgenden Vorschlag vereinbar:



¹⁵⁾ Siehe l. c.¹⁾, Schlußbemerkungen.

¹⁶⁾ H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, *Tetrahedron* **25**, 287 (1969); A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1227; M. J. Sabacky, S. M. Johnson, J. C. Martin und I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7542 (1969).

¹⁷⁾ Bei Verbindungen vom Triphenylmethan- und -silan-Typ kommt noch hinzu, daß hier der an der Pyramidenspitze befindliche Wasserstoff zusätzliche sterische Wechselwirkungen mit sich bringt.

¹⁸⁾ R. J. Boettcher, D. Gust und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7157 (1973).

¹⁹⁾ J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7019 (1973).

Aus der *ersten* Cyclohexan-Mutterlauge erhielt man nach Eindampfen einen braunen Rückstand. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol lieferte 750 mg (10%) des gewünschten Triarylamins **4c**. Farblose Kristalle, Schmp. 168.5–169.5°C (zuweilen Sintern ab 150°C).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): CH₃ (Isopropyl) δ = 0.85 und 1.12 ppm (je 3H) sowie 1.67 (6H); CH₃ (Tolyl) 2.07; OH 4.08. Bei –60°C: CH₃ (Isopropyl) 0.74 und 1.17 (je 3H) sowie 1.69 (6H); CH₃ (Tolyl) 2.03; OH 2.40. In Benzol (TMS): CH₃ (Isopropyl) 1.00 und 1.07 (je 3H) sowie 1.69 (6H); CH₃ (Tolyl) 2.23. In *o*-Dichlorbenzol (OMS): CH₃ (Isopropyl) 0.73 und 0.91 (je 3H) sowie 1.49 (6H); CH₃ (Tolyl) 1.93. Letzteres Signal bleibt während der bei höheren Temperaturen auftretenden Koaleszenzen der Isopropyl-Methyl-Gruppen unverändert scharf. Bei +163°C: Zwei sehr nahe beieinander liegende (Δν ≈ 1 Hz) Signale der Isopropyl-Methyl-Gruppe bei δ = 1.20 ppm.

C₂₅H₂₉NO₂ (375.5) Ber. C 79.97 H 7.78 N 3.73
Gef. C 79.85, 79.74 H 7.79, 7.95 N 3.84, 3.53

(2-Äthylphenyl)bis[2-(1-hydroxy-1-methyläthyl)phenyl]amin (**4d**): Zu 50 mmol äther. Methyl-lithium werden bei Raumtemp. 3.1 g (8 mmol) (2-Äthylphenyl)bis(2-methoxycarbonylphenyl)amin (**5d**) in 100 ml Tetrahydrofuran getropft, wobei sich die Lösung allmählich gelb-orange färbt. Nach 24 h wird die inzwischen dunkelrote Lösung mit wäbr. NH₄Cl-Lösung zersetzt, ausgeäthert, die organische Phase getrocknet und abgedampft. Das verbleibende dunkelrote Öl wird mit Äthanol aufgeköcht, worauf man stark einengt. Nach einigen Tagen fällt **4d** in gelben, öligen Kristallen an. Mehrmals aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 174°C, Ausb. ca. 10%, bei größeren Ansätzen weniger.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): CH₃ (Isopropyl) δ = 0.85 und 1.08 ppm (je 3H) sowie 1.67 (6H); C₂H₅ 0.82 (t), 2.63 (m) (*J* = 7.5 Hz), OH 4.38 (Buckel). In *o*-Dichlorbenzol (OMS): CH₃ (Isopropyl) 0.76 und 0.88 (je 3H) sowie 1.50 (6H); C₂H₅ 0.62 (t) und 2.53 (m). Bei +160°C zeigen die Isopropyl-Methyl-Gruppen nur ein breites Signal bei δ = 1.20 ppm.

C₂₆H₃₁NO₂ (389.5) Ber. C 80.17 H 8.02 N 3.60
Gef. C 79.91 H 8.04 N 3.59 Mol.-Masse (massenspekt.) 389

¹H-NMR-Daten für *N,N*-Bis[2-(1-hydroxy-1-methyläthyl)phenyl]anilin (**4a**) (CDCl₃/TMS): CH₃ δ = 1.38 und 1.50 ppm; OH 4.25. In Pyridin (TMS): CH₃ 1.61 und 1.67; OH 5.40 (sehr breit). In Methylenechlorid (–50°C/TMS): CH₃ 1.37 und 1.50. In Pyridin/CS₂ (2:3) (–60°C/TMS): CH₃ 1.51 und 1.60. In Brombenzol (OMS): CH₃ 1.38 und 1.47. Bei +120°C: CH₃ 1.42 (sehr scharf).

¹H-NMR-Daten für (2-Acetylphenyl)bis[2-(1-hydroxy-1-methyläthyl)phenyl]amin (**4b**) (CDCl₃/TMS): CH₃ (Isopropyl) δ = 0.73, 1.22, 1.67 und 1.72 ppm; Acetyl 2.01; OH breites Signal bei 5.5. In Brombenzol (OMS): CH₃ 0.62, 1.13, 1.54 und 1.60; Acetyl 1.62. In *o*-Dichlorbenzol (OMS): CH₃ 0.62, 1.11 und 1.56. Das letzte Signal besteht aus zwei sehr eng liegenden Linien (Δν 0.5 Hz). Acetyl 1.70. Bei +200°C: CH₃ 1.16 und 1.28; Acetyl 1.77. In CDCl₃ (–64°C/TMS): CH₃ 0.72, 1.28, 1.69 und 1.77; Acetyl 2.09; OH 6.15.

¹H-NMR-Daten für Tris[2-(1-hydroxy-1-methyläthyl)phenyl]amin (**4e**) (CDCl₃/TMS): CH₃ δ = 0.83 und 1.67 ppm; OH flacher Buckel zwischen 4.6 und 5.6. In Chinolin (+180°C/OMS): CH₃ 0.91 und 1.52, etwas verbreitert.