

Die Rotationsisomerie des Biisopropyls ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1,1,1,4,4,4-Hexadeuterio-2,3-bis(trideuteriomethyl)butan

Friedrich Heinrich und Wolfgang Lüttke*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
 Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 25. Juni 1976

Zur Untersuchung des Konformerengleichgewichtes im flüssigen Biisopropyl wurde die Temperaturabhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante zwischen den Methinprotonen an 2,3-Di[D₃]-methyl-[1,1,1,4,4,4-D₆]butan (**3a**) als Modellverbindung gemessen. Der Temperaturverlauf von $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ zeigt eine geringe Stabilisierung der *gauche*- gegenüber der *anti*-Form, die unter Verwendung verschiedener aus Karplus-Gleichungen ermittelter Endparameter zu ca. 85 cal/mol bestimmt wurde. Die Umkehrung der relativen Stabilität der Konformeren beim Übergang von der Gasphase zur Flüssigkeit wird durch intermolekulare Dipol-Wechselwirkungen in der Flüssigkeit erklärt. Die annähernde Energiegleichheit der beiden Rotameren wird mit dem Verhalten von Bicyclopropyl, n-Butan und 2-Methylbutan verglichen.

The Rotational Isomerism of Biisopropyl

¹H N. M. R. Spectroscopic Investigation of 1,1,1,4,4,4-Hexadeuterio-2,3-bis(trideuteriomethyl)butane

The conformational equilibrium in liquid biisopropyl was investigated by measuring the temperature-dependence of the vicinal coupling constant between the methine protons in 2,3-di[D₃]-methyl-[1,1,1,4,4,4-D₆]butane (**3a**) as a model compound. The change of $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ as a function of temperature shows a small stabilization of the *gauche*-conformer compared to the *anti*-conformer, which was found to be ca. 85 cal/mol by using ¹H n. m. r. parameters for the pure conformers and various Karplus equations. The change of the relative stabilities of the rotamers by going from the gaseous to the liquid phase is explained on the basis of intermolecular dipolar interactions in the liquid state. The small difference in energy between the two conformers is discussed in comparison to bicyclopropyl, n-butane, and 2-methylbutane.

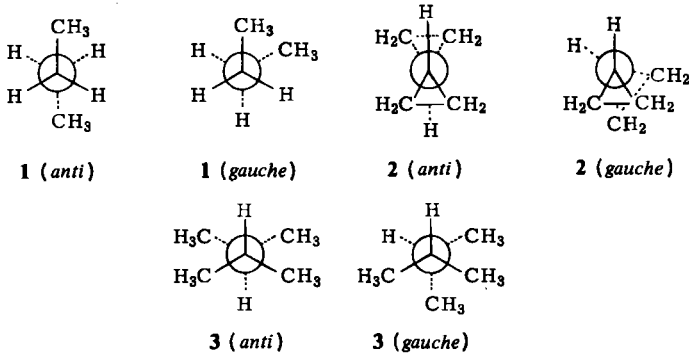
Die experimentelle Bestimmung der Torsionspotentialkurve für die gehinderte Rotation um Einfachbindungen erlaubt Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse sowie die intramolekularen Wechselwirkungen in Molekülen. Obwohl solche Daten für eine große Zahl von Molekülen verschiedenen Typs vorliegen¹⁾, ist es erst in wenigen Fällen gelungen, diese anhand eines einheitlichen theoretischen Konzepts zu deuten, d. h. die Ursachen für die gehinderte Rotation und die Bevorzugung bestimmter Konformationen zu ergründen.

Dies trifft vor allem auf die einfachen Vertreter der um die C–C-Einfachbindung symmetrisch substituierten Kohlenwasserstoffe wie n-Butan (**1**) und Bicyclopropyl (**2**) zu. In **1** ist die *anti*-Form gegenüber der *gauche*-Form um ca. 0.7 kcal/mol bevorzugt²⁾, für

¹⁾ J. P. Lowe, Progr. Phys. Org. Chem. 6, 1 (1968).

²⁾ P. B. Woller und E. W. Garbisch jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 5310 (1972); L. S. Bartell und D. A. Kohl, J. Chem. Phys. 39, 3097 (1963).

2 wurde ein *anti-gauche*-Gleichgewicht mit Bevorzugung der *gauche*-Form um 0.16 kcal/mol gefunden³⁾.



Nimmt man nach der herkömmlichen Betrachtung des Konformerengleichgewichtes des n-Butans⁴⁾ an, daß die Wechselwirkung zwischen den Methyl-Gruppen die überwiegende sterische Hinderung der inneren Rotation verursacht und **1** aus diesem Grund die *anti*-Form bevorzugt, so stellt sich Bicyclopropyl (**2**) gewissermaßen als „anomaler“ Fall dar, da hier die *gauche*-Form trotz der in ihr nach (Dreiding-) Molekülmodellen größeren Nähe der Methylengruppen stabiler ist. Die Möglichkeit, daß die Bevorzugung der *gauche*-Form in **2** nicht durch sterische Wechselwirkung, sondern durch eine nach dem „bent-bond“-Modell für Dreiringe⁵⁾ möglich erscheinende quasi-Konjugationsstabilisierung gegenüber der *anti*-Form verursacht wird, war von uns diskutiert worden^{3a)}. Dabei stellt das „ringgeöffnete“ Analogon zu **2**, das 2,3-Dimethylbutan (**3**) (Biisopropyl), wegen der Ähnlichkeit der sterischen Anordnung der Methyl- bzw. Methylgruppen eine geeignete Vergleichsverbindung dar. Die bisherigen Konformationsanalysen von **3** führten zu voneinander stark abweichenden Ergebnissen⁶⁾. Daher erschien eine erneute Untersuchung mit einer unabhängigen Methode, nämlich der NMR-Spektroskopie, wünschenswert; darüber wird hier berichtet.

¹H-NMR-Untersuchungen

Zur Konformationsanalyse von **3** wurde die Abhängigkeit der vicinalen H-H-Kopplungskonstante zwischen den Protonen an der zentralen Bindung herangezogen⁷⁾. Nach der Karplus-Gleichung⁸⁾

³⁾ ^{3a)} A. de Meijere, W. Lüttke und F. Heinrich, Liebigs Ann. Chem. 1974, 306. — ^{3b)} H. Braun und W. Lüttke, J. Mol. Struct. 28, 391 (1975).

⁴⁾ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, Conformational Analysis, S. 13, Wiley-Interscience, New York 1965.

⁵⁾ Th. Förster, Z. Physik. Chem. (Leipzig) B 43, 58 (1939); C. A. Coulson und W. E. Moffitt, Philos. Mag. 40, 1 (1949); C. A. Coulson und T. H. Goodwin, J. Chem. Soc. 1962, 2851; 1963, 3161; M. Randić und Z. Maksic, Theor. Chim. Acta 3, 59 (1965).

⁶⁾ ^{6a)} G. J. Szasz und N. Sheppard, J. Chem. Phys. 17, 93 (1949). — ^{6b)} J. K. Brown und N. Sheppard, ebenda 19, 976 (1951). — ^{6c)} D. W. Scott, J. P. McCullough, K. D. Williams und G. Waddington, J. Am. Chem. Soc. 73, 1707 (1951). — ^{6d)} K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 8, 711 (1940). — ^{6e)} N. W. Luft, ebenda 22, 1814 (1954). — ^{6f)} J. H. Chen und A. A. Petrauskas, ebenda 30, 304 (1959).

⁷⁾ Vgl. z. B. L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 245, Pergamon Press, Oxford 1969.

⁸⁾ M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959); J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963); vgl. Lit.⁷⁾ dort Kapitel 4-2.

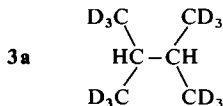
$$J = J^0 \cdot \cos^2 \Theta - C \quad (1)$$

besitzt die *gauche*-Form eine kleinere Kopplungskonstante als die *anti*-Form. Da in Analogie zu anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen für Biisopropyl vorausgesetzt werden kann, daß die Torsionsbarriere kleiner als 5 kcal/mol ist und die gegenseitige Umwandlung der Konformeren daher mit bezug auf die NMR-Zeitskala schnell erfolgt, ist ein gemittelter Wert $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ zu erwarten.

$$\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle = x_{\text{anti}} \cdot {}^3J_{\text{HH}}^{\text{anti}} + (1 - x_{\text{anti}}) \cdot {}^3J_{\text{HH}}^{\text{gauche}} \quad (2)$$

Der Verlauf von $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ mit der Temperatur gibt dann Aufschluß über die relative Stabilität der Rotameren in **3**.

Um die Ermittlung des konformationsabhängigen Parameters $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ zu vereinfachen⁹⁾, synthetisierten wir ein in den Methylgruppen deuteriertes Biisopropyl **3a**. $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ mußte dann wegen der magnetischen Äquivalenz der Methinprotonen aus dem ¹³C-H-Satellitenpektrum bei gleichzeitiger Ausschaltung der H,D-Kopplung durch Deuterium-Entkopplung entnommen werden.



Tab. 1 zeigt, daß $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ einen geringen, doch signifikanten Gang mit der Temperatur aufweist, wobei $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ als Kontrollwert für eine etwaige nichtkonformationsgebundene Temperaturabhängigkeit dienen kann.

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplungskonstante $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ im Dodeca-deuterio-biisopropyl **3a**^{a)}

| Temp. (°C) | ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{b)}$ (Hz) | $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}^{\text{b)}$ (Hz) |
|---------------|--|---|
| + 50 | 5.55 | 124.25 |
| + 25 | 5.51 | 124.26 |
| 0 | 5.49 | 124.20 |
| - 25 | 5.47 | 124.22 |
| - 40 | 5.46 | 124.21 |
| - 50 | 5.44 | 124.21 |

^{a)} **3a** mit 5% Benzol als Standard bei 100 MHz gemessen.

^{b)} Jeweils ± 0.02 Hz.

Der Temperaturverlauf von $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ zeigt, daß mit abnehmender Temperatur das Konformere mit der kleineren Kopplungskonstante, d. h. die *gauche*-Form, zunimmt und daher das stabilere Konformere darstellt.

Eine quantitative Bestimmung des Enthalpieunterschiedes ΔH zwischen der *anti*- und *gauche*-Form aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit ist mit Hilfe der Gleichung-

⁹⁾ Kürzlich gelang G. Schrupp¹⁰⁾ die NMR-spektroskopische Totalanalyse des Biisopropyls. Das von ihm bei Raumtemperatur bestimmte ${}^3J_{\text{HH}}$ zwischen den Methinprotonen (${}^3J_{\text{HH}} = 5.48$ Hz) stimmt sehr gut mit dem hier gefundenen Wert überein.

¹⁰⁾ G. Schrupp, Habilitationsschrift, Univ. Göttingen 1974, S. 35.

gen (2) und (3) möglich, wenn man Annahmen über die temperaturunabhängigen „Endwerte“ ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{anti}}$ und ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{g}}$ macht.

$$\frac{\Delta \ln K}{\Delta(1/T)} = \frac{\Delta H}{R} \quad (3)$$

Daher wurden aus verschiedenen *Karplus*-Gleichungen ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{anti}}/{}^3J_{\text{HH}}^{\text{g}}$ -Paare ermittelt und zur Auswertung benutzt¹¹⁾.

Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden¹⁴⁾, daß für verschiedene Ethanderivate zwar die Konstante J^0 in Gleichung (1) unterschiedlich zu wählen ist, daß aber (1) in dieser Form allgemeine Gültigkeit besitzt. ${}^3J_{\text{HH}}$ -Werte für ein *s-trans*-fixiertes H-C-C-H-Gerüst im Cyclohexan liegen im Bereich von 10.0–12.8 Hz¹⁵⁾. Ein mittlerer Wert von 11.4 Hz für ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{anti}}$ liefert nach (1)¹¹⁾ einen ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{g}}$ -Wert von 2.6 Hz¹⁶⁾.

Außer mit diesem Parametersatz wurde ebenfalls mit den Endwerten 13.0 und 4.0 Hz ausgewertet, die sich nach *Bothner-By*¹⁵⁾ aus einer empirischen *Karplus*-Gleichung für substituierte Ethan-Derivate ergeben. Schließlich wurde noch die ursprüngliche Gleichung nach *Karplus*⁸⁾ angewandt, die für ein von zusätzlichen Einflüssen wie z. B. der Elektronegativität der Substituenten unbeeinflusstes H-C-C-H-Fragment geeignet sein sollte. Sie ergibt ${}^3J^{\text{anti}} = 9.22$ sowie ${}^3J^{\text{g}} = 1.85$ Hz.

Tab. 2. Biisopropyl-Konformerengleichgewicht; aus dem Temperaturverlauf der vicinalen Kopplungskonstanten $\langle {}^3J_{\text{HH}} \rangle$ berechnete Werte für die Gleichgewichtskonstanten K und die Enthalpiedifferenz ΔH

| Temp. (°C) | $K^{\text{a)}$ | | K | |
|-------------------------|--|--|--|---|
| | ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{g}} = 2.6$ Hz ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{anti}} = 11.4$ Hz | | ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{g}} = 4.0$ Hz ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{anti}} = 13.0$ Hz | ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{g}} = 1.85$ Hz ${}^3J_{\text{HH}}^{\text{anti}} = 9.22$ Hz |
| +50 | 0.422 | | 0.208 | 1.008 |
| +25 | 0.414 | | 0.202 | 0.987 |
| 0 | 0.410 | | 0.198 | 0.976 |
| -25 | 0.406 | | 0.195 | 0.965 |
| -40 | 0.404 | | 0.194 | 0.960 |
| -50 | 0.400 | | 0.191 | 0.951 |
| ΔH (cal/mol) | $69 \pm 8^{\text{b)}$ | | 113 ± 12 | 75 ± 8 |

^{a)} $K = x^{\text{anti}}/x^{\text{g}}$.

^{b)} Die angegebenen Fehler sind aus der Fehlerquadrat-Minimisierung erhaltene RMS-Fehler.

Der Logarithmus der in Tab. 2 aufgeführten K -Werte wurde gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert wurde, erhält man die angegebenen ΔH -Werte.

¹¹⁾ Bei der Berechnung von ${}^3J^{\text{g}}$ aus der *Karplus*-Gleichung⁸⁾ wurde ein Torsionswinkel von $\Theta = 60^\circ$ zugrundegelegt. Experimentelle¹²⁾ und mit Hilfe der Kraftfeldmethode berechnete Werte¹³⁾ liegen zwischen 60 und 65° . Mit $\Theta = 65^\circ$ werden ΔH -Werte erhalten, die ca. 5% kleiner sind als die in Tab. 2 angegebenen.

¹²⁾ Vgl. E. J. Jacob, H. B. Thompson und L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **47**, 3736 (1967).

¹³⁾ H. Braun und W. Lüttke, *J. Mol. Struct.* **31**, 97 (1976).

¹⁴⁾ Vgl. Lit. ⁷⁾, dort S. 281.

¹⁵⁾ A. A. Bothner-By in J. S. Waugh, *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 1, S. 195; Academic Press, New York 1965.

¹⁶⁾ Diese Parameter stimmen sehr gut mit den am *n*-Butan gemessenen (${}^3J^{\text{g}} = 2.69$ und ${}^3J^{\text{anti}} = 11.31$ Hz)¹⁷⁾ überein.

¹⁷⁾ D. W. Aksnes und P. Albrigtsen, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3029 (1972).

Systematische Fehler wie Ungenauigkeiten in der Temperaturmessung oder die Unsicherheit im Torsionswinkel der *gauche*-Form¹¹⁾ sind von vernachlässigbar kleinem Einfluß. Die ermittelten ΔH -Werte zeigen zudem, daß auch Abweichungen in $^3J^{\theta}$ und $^3J^{\text{anti}}$ – bedingt durch die Annahmen über die Endparameter – zu keinem wesentlich verschiedenen Ergebnis führen, wie auch schon in anderen Fällen¹⁸⁾ festgestellt wurde.

Der Mittelwert der ΔH -Werte beträgt 85 ± 40 cal/mol. Als maximaler Fehler wurde ein Wert angenommen, der die Fehlergrenzen der einzelnen ΔH -Werte einschließt.

Diskussion der Ergebnisse

Die NMR-Messungen der torsionswinkelabhängigen vicinalen H-H-Kopplungskonstanten am teildeutierten Biisopropyl **3a** lassen den Schluß zu, daß Biisopropyl in flüssiger Phase in einem Konformerengleichgewicht vorliegt, in dem die *gauche*-Form geringfügig gegenüber der *anti*-Form stabilisiert ist¹⁹⁾. Dieser Befund widerspricht früheren Ergebnissen, die einen sehr großen Energieunterschied (1–2 kcal/mol) zwischen den Rotameren erbrachten^{6a, d, e, f)} und unterstützt die Annahme einer nur geringen energetischen Bevorzugung eines der Konformeren^{6b, c)}. Letzteres resultiert auch aus neueren Messungen des Biisopropyls in der Gasphase mit Hilfe der Elektronenbeugung²¹⁾ ($\Delta G = 170$ cal/mol) und der Ramanspektroskopie²²⁾ ($\Delta H = 54 \pm 30$ cal/mol), wobei jedoch die *anti*-Form als das stabilere Konformere gefunden wird. Diese Änderung der relativen Stabilität der Konformeren beim Übergang von der Gas- zur Flüssigphase läßt den Schluß zu, daß in der Flüssigkeit intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, die die *gauche*-Form bevorzugen, da diese ein geringfügig größeres Dipolmoment besitzt. Die intermolekulare Dipol-Stabilisierung ergibt sich aus dem Vergleich des hier ermittelten Enthalpiewertes mit dem in der Gasphase gefundenen, wo zwischenmolekulare Kräfte zu vernachlässigen sind, zu etwa 100–150 cal/mol²³⁾.

Tab. 3. Änderung des Enthalpieunterschiedes zwischen *anti*- und *gauche*-Form bei zunehmender Methylsubstitution am Butan-System

| | ΔH (cal/mol) | |
|-------------------|----------------------|--|
| | gasf. ^{a)} | flüssig |
| n-Butan | +966 | +770 ^{b)} +840 ^{c)} |
| 2-Methylbutan | +809 | |
| 2,3-Dimethylbutan | +54 | –85 ^{d)} |

^{a)} Raman-Messung, vgl. Lit. ²²⁾.

^{b)} Raman-Messung, G. J. Szasz, N. Sheppard und D. H. Rank, J. Chem. Phys. **16**, 704 (1948).

^{c)} NMR-Messung, vgl. Lit. ¹⁵⁾.

^{d)} Diese Arbeit.

¹⁸⁾ Vgl. z. B. Lit. ^{3a)}, S. 318.

¹⁹⁾ Nach Mislow et al.²⁰⁾ kann der sterische Isotopeneffekt eines D-Atoms als vernachlässigbar klein angenommen werden.

²⁰⁾ K. Mislow, R. Graeve, A. J. Gordon und G. H. Wahl jr., J. Am. Chem. Soc. **86**, 1733 (1964).

²¹⁾ T. L. Boates, Thesis, Iowa State Univ. 1966.

²²⁾ A. L. Verma, W. F. Murphy und H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. **60**, 1540 (1974).

²³⁾ Ein entsprechender Unterschied in der energetischen Bevorzugung der Konformeren in der Gasphase und in der Flüssigkeit ergab sich beim Bicyclopropyl EB²⁴⁾: $\Delta G = 160$ cal/mol (*anti*-Form stabiler); NMR- und IR-Messungen der Flüssigkeit³⁾: $\Delta H = 160$ cal/mol (*gauche*-Form stabiler). Eine ΔH -Bestimmung in der Gasphase wurde bisher noch nicht vorgenommen.

²⁴⁾ K. Hagen, G. Hagen und M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **26**, 3649 (1972).

Biisopropyl unterscheidet sich wie Bicyclopropyl von n-Butan und 2-Methylbutan²²⁾ dadurch, daß in ihm das *gauche*-Konformere von vergleichbarer Stabilität wie das *anti*-Konformere ist. Dieser charakteristische Sprung im Konformationsverhalten (siehe Tab. 3) bei zunehmender Methylsubstitution widerspricht der Annahme⁴⁾, daß die vicinalen (*gauche*-) Methyl-Methyl-Wechselwirkungen von herausragender Bedeutung sind und sich zudem additiv verhalten.

Vielmehr kann davon ausgegangen werden, daß bei sukzessiver Methylsubstitution die Geometrie der Moleküle durch Aufweitung der C—C—C-Bindungswinkel geändert wird, wodurch die vicinal-ständigen Me-Gruppen voneinander entfernt werden. So läßt sich nach Allinger²⁵⁾ annehmen, daß die „*gauche*“-H-H-Wechselwirkungen überwiegen und für die Stabilität der Konformer stärker ausschlaggebend sind als die Me-Me-Hindernisse²⁶⁾. Während demnach die geringere Stabilität des *gauche*-Konformeren im n-Butan dadurch verursacht wird, daß hier drei „*gauche*“-H-H-Wechselwirkungen gegenüber nur zwei beim *anti*-Konformeren vorhanden sind und diese auch nicht durch eine Drehung um die mittlere C—C-Achse vermindert werden können, kann man im Biisopropyl und Bicyclopropyl die H-H-Wechselwirkung in der *gauche*-Form durch solch eine Torsion herabsetzen, ohne daß die Energie durch Annäherung der Methylgruppen erhöht würde²⁶⁾.

Zwar werden durch die Berücksichtigung von $E(„gauche“-H-H-) > E(„gauche“-Me-Me)$ und der Verminderung der „*gauche*“-H-H-Wechselwirkungen durch eine geringe Torsion um die Drehachse die Angleichung der Energien für die *gauche*- und *anti*-Form im Biisopropyl erklärt, doch sind exakte Berechnungen nötig, um die verbleibenden geringen Energieunterschiede zu erklären. Versuche in dieser Richtung wurden kürzlich mit Hilfe der Kraftfeld-Methode vorgenommen. Während Braun und Lüttke¹³⁾ für Biisopropyl eine energetische Bevorzugung der *anti*-Form um 50 cal/mol finden, ergibt sich aus Rechnungen von Allinger²⁵⁾, daß hier die *gauche*-Form geringfügig stabiler ist. Unterschiede in der Parametrisierung beider Rechnungen führen dabei naturgemäß zu einer unterschiedlichen Bewertung der resultierenden „*gauche*-Wechselwirkungen“ und damit zu dem berechneten kleinen Unterschied in der Enthalpiedifferenz.

Darstellung des [D₁₂]Biisopropyls 3a

Käufliches [D₆]Aceton²⁷⁾ (4) wurde mit Lithiumalanat zum [D₆]Isopropylalkohol 5 reduziert. Zur Überführung von 5 in [D₆]Isopropyljodid 6 sowie anschließend in die Grignard-Verbindung 7 wurden Literaturvorschriften für die unmarkierten Substanzen angewandt²⁸⁾. Die Grignard-Kupplung von 7 mit Kupfer(II)-chlorid ergab 3a neben Propan und Propen, für deren Entstehung man nach Kochi²⁹⁾ eine Disproportionierung der aus 7 und CuCl intermediär gebildeten C₃H₇Cu-Verbindung annehmen kann.

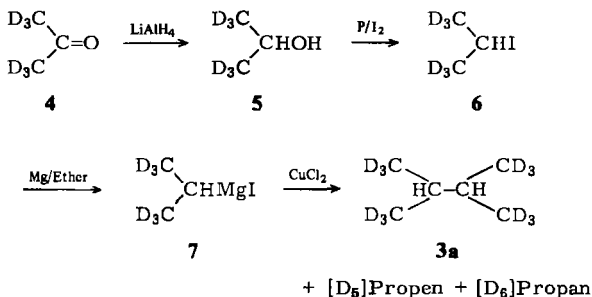
²⁵⁾ D. H. Wertz und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974).

²⁶⁾ Die Me—Me-Wechselwirkungen werden i. a. überschätzt, weil die größeren C—C-Bindungslängen zwischen den Me-Gruppen und der betrachteten Drehachse im Vergleich zur kürzeren C—H-Bindungslänge nicht berücksichtigt werden. Ebenso führen Änderungen in der Molekülgeometrie durch Aufweitung der C—C—C-Bindungswinkel zu einer stärkeren vicinalen („*gauche*-“) H—H-Wechselwirkung²⁵⁾.

²⁷⁾ Fa. Merck, Darmstadt; Deuteriumgehalt > 99%.

²⁸⁾ Organikum, S. 178 und 489, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

²⁹⁾ M. Tamura und J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1485 (1971).



Experimenteller Teil

¹H-NMR-Messungen

Die ¹H-NMR-Spektren wurden am Gerät HA-100 der Fa. Varian gemessen. Zur Deuterium-Entkopplung verwendete man die Hochfrequenzdekade Typ ND 100M der Fa. Schomandl. Die Spektren wurden bei 50 Hz Spektrenweite gemessen und mit Hilfe des Frequenzzählers geeicht. Die Kopplungskonstanten wurden durch Mittelung von mindestens 6 Messungen bei jeder Temperatur erhalten.

[1,1,1,3,3,3-D₆]Propan-2-ol (5): 22 g (0.344 mol) [D₆]Aceton²⁷⁾ in 100 ml trockenem Ether wurden innerhalb von 45 min zu 6.5 g (0.171 mol) Lithiumalanat in 200 ml Ether getropft. Unter Rühren ließ man noch 3 h unter Rückfluß kochen und hydrolysierte anschließend unter Kühlung mit Eis/Kochsalz tropfenweise mit 18 ml Eiswasser. Der Kolbeninhalt wurde quantitativ in einen Perforator übergeführt; dabei spülte man mit weiteren 100 ml Ether. Nach mehrtägigem Extrahieren wurde die Etherlösung über eine 60-cm-Kolonnen mit Braunschweiger Wendeln bis auf ca. 100 ml eingengt. Über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen mit geringerem Betriebsvolumen wurden dann bei einem Rücklaufverhältnis von ca. 40:1 weitere 50 ml Ether abdestilliert. Nach Trocknen des Rückstandes durch 14stündiges Kochen über CaO destillierte man schließlich über eine Spaltrohr-Kolonnen bei einem Rücklaufverhältnis von ca. 40:1 (Sdp. 81.5°C/760 Torr, geringer Vorlauf bei 79–81°C). Ausb. 18.8 g (83%). Protonenresonanz (60 MHz, CCl₄/TMS): δ = 4.32 (s, 1H), (OH); 3.88 ppm (s, 1H, Halbwertsbreite 4.6 Hz, H-D-Kopplung nicht aufgelöst).

2-Iod-[1,1,1,3,3,3-D₆]propan (6): Auf einen 100-ml-Einhalskolben mit Rührmagnet wurde ein 50-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich und darauf ein Intensivkühler mit Trockenrohr gesetzt. Im Kolben wurden 18 g (0.273 mol) **5** und 2.82 g (0.091 mol) roter Phosphor vorgelegt, in den Tropftrichter gab man 35 g (0.136 mol) doppelt sublimiertes Iod. Der Kolben wurde nun in dem Maße erwärmt, daß ein Rückfluß des Isopropylalkohols bestehen blieb. Nach vollständiger Extraktion des Iods wurde noch eine kurze Zeit erwärmt. Danach destillierte man das Produkt im Wasserstrahlvak. in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben; zuletzt wurde im Ölpumpenvak. „umkondensiert“. Insgesamt erhielt man so 47.4 g Rohprodukt, das nach Trocknen über Magnesiumsulfat über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen redestilliert wurde. Nach einem geringen Vorlauf destillierte reines **6** beim Sdp. 86.5–87°C/746 Torr. Ausb. 42.7 g (89%); Protonenresonanz (60 MHz, CCl₄/TMS): δ = 4.22 (Methin-H); 1.83 ppm (kompl.) (Restprotonen der Methylgruppen); aus den Intensitäten der Signale (Integrale 140:11) läßt sich der Deuterium-Gehalt der Methylgruppen zu 98.6% bestimmen.

2,3-Di-[D₃]methyl-[1,1,1,4,4,4-D₆]butan (3a): Ein 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Intensivkühler (–30°C) wurde unter Erwärmen in der Bunsenbrennerflamme mit Reinststickstoff gespült. Nach Abkühlen gab man 6.1 g (0.25 mol) Magnesium in den Kolben und überschichtete mit 30 ml trockenem Ether (über Natrium). Durch Zugabe einiger ml einer

Lösung von 42.2 g (0.24 mol) **6** in 70 ml Ether wurde die Reaktion gestartet. Die Hauptmenge wurde nun innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend ließ man noch 2 h unter Rückfluß rühren und kühlte im Eis/Kochsalz-Bad ab, wobei ein schwacher Stickstoffstrom durch den Kolben geleitet wurde. Mit Hilfe eines Feststoffdosiertrichters wurden 40.4 g (0.3 mol) wasserfreies Kupfer(II)-chlorid innerhalb von 1.5 h zugegeben. Das dabei gebildete Gas ($[D_5]$ Propen und $[D_6]$ Propan(?)), das durch den auf -40°C gekühlten Intensivkühler strömte, wurde über eine Schlauchverbindung in eine Lösung von Brom in Dichlormethan eingeleitet. Mit Hilfe von zwei Blasenzählern konnte beobachtet werden, daß nur etwa die Hälfte des gebildeten Gases ($[D_5]$ Propen) mit der Bromlösung reagierte.

Unter weiterem Rühren ließ man auf Raumtemp. erwärmen und darauf weitere 3 h unter Rückfluß kochen. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz wurde nun mit 100 ml Eiswasser hydrolysiert. Nach Umfüllen in einen 500-ml-Kolben wurde eine Wasserdampfdestillation durchgeführt, wobei zur Vermeidung von Verlusten an leichtflüchtigem **3a** auf der Vorlage (-20°C) ein auf -40°C gekühlter Intensivkühler angebracht wurde. Das Destillat, das durch das Iod gefärbt war, wurde mit Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt. Die abgetrennte wäßrige Phase extrahierte man mit 100 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Über eine 50-cm-Füllkörper-Kolonnen wurde der Ether bis auf einen Rückstand von ca. 10 ml abdestilliert. Die präparative gaschromatographische Trennung des Rückstandes (Ether und **3a**) wurde auf einer 6-m-Säule (15% 1,2-Bis(2-cyanoethoxy)ethan auf Chromosorb W DMCS, 80–100 mesh, 25°C) durchgeführt; rel. Retentionszeiten: 1.0 (**3a**), 2.1 (Ether).

Das Bromierungsprodukt von $[D_5]$ Propen wurde vom Dichlormethan zur spektroskopischen Charakterisierung gaschromatographisch getrennt. Nach Aussage des Gaschromatogramms war nur eine Komponente, 1,2-Dibrom-[1,1,3,3,3- D_5]propan, vorhanden (2m 10% SE 30 auf Chromosorb W DMCS, 60–80 mesh, 70°C). Protonenresonanz von $\text{CD}_3\text{CHBrCD}_2\text{Br}$ (100 MHz, CCl_4/TMS): $\delta = 4.16$ (s, Halbwertsbreite ca. 5.7 Hz), 1.80 ppm (Restprotonenabsorption der Methylgruppe; die Restprotonenabsorption der Brommethyl-Gruppe ist kaum vom Rauschpegel abgehoben. Das Intensitätsverhältnis der beiden integrierbaren Signale bei $\delta = 4.16$ und 1.80 ppm von 160:5 läßt auf einen Deuterierungsgrad der Methylgruppe von ca. 98.6% schließen.

$(\text{CD}_3)_2\text{CHCH}(\text{CD}_3)_2$ (**3a**) (100 MHz, reine Flüssigkeit mit Benzol als innerem Standard): $\delta = 1.43$ (breites s); 0.93 ppm (Restprotonenabsorption der Methylgruppen). Der Deuteriumgehalt der Methylgruppen beträgt nach Ausweis des NMR-Spektrums mindestens 95%. Ausb. **3a**: 16.5%.

[291/76]