

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XII^{1a,b)}

Konformationsanalyse von 1,2-Dialkyl-1,2-diarylethanen

Hans-Dieter Beckhaus^a, Kevin J. McCullough^{*)a}, Hans Fritz^a,
Christoph Rüchardt^{*)a}, Brigitte Kitschke^b, Hans Jörg Lindner^b,
Dennis A. Dougherty^c und Kurt Mislow^{*)c}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg^a,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.,

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^b,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt, und

Department of Chemistry, Princeton University^c,
Princeton, New Jersey 08544, USA

Eingegangen am 7. September 1979

Die quantitative Konformationsanalyse von 1,2-Dialkyl-1,2-diarylethanen **1** durch Rechnungen mit EFF- und EHMO-Methoden zeigt, daß alle *meso*-Diastereomeren von **1** und die DL-Formen **1a-c** und **e** die *anti*-Konformation einnehmen; die DL-Formen **1d, f** und **g** dagegen bevorzugen wegen der starken geminalen Repulsion ihrer voluminösen *tert*-Butyl- und Si(CH₃)₃-Reste das Rotamere vom *gauche*-1-Typ. – Diese Ergebnisse werden durch Röntgenstrukturanalysen von *meso*- und DL-**1d** sowie NMR-Daten und Dipolmomentmessungen^{6b)} bestätigt. Einheitlich gedeutet werden die Unterschiede des konformativen Verhaltens dieser 1,2-Dialkyl-1,2-diarylethane im Vergleich zu symm. Tetraalkyl-²⁾ und Tetraarylethanen³⁾ (**1**) durch das Ausmaß der Repulsion zwischen den geminalen Substituenten R. Arylreste erzeugen wegen ihrer Form einen deutlich geringeren geminalen Druck als Alkylreste.

Thermolabile Hydrocarbons, XII^{1a,b)}

Conformational Analysis of 1,2-Dialkyl-1,2-diarylethanes

Quantitative conformational analysis by means of EFF and EHMO calculations shows that the *meso*-diastereomers of 1,2-dialkyl-1,2-diarylethanes **1** and the DL-diastereomers **1a-c, e** adopt the *anti*-conformation. In contrast, the DL-diastereomers **1d, f, g** prefer the *gauche*-1-conformation because of the geminal repulsion of the large C(CH₃)₃ and Si(CH₃)₃ groups. – These computational results are confirmed by the X-ray structural analysis of *meso*- and DL-**1d** and by NMR and dipole moment^{6b)} measurements. – The differences in conformational behavior between these 1,2-dialkyl-1,2-diarylethanes and the sym. tetraalkyl-²⁾ and tetraarylethanes³⁾ (**1**) is uniformly explained by the magnitude of repulsion between geminal substituents R. Because of their shape, aryl groups produce less geminal hindrance than alkyl groups.

Geometrie und Energieinhalt der Konformationen 1,1,2,2-tetrasubstituierter Ethane **1** standen im Mittelpunkt einer Reihe neuerer Untersuchungen^{2,3)}.

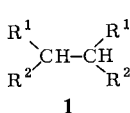
*) Visiting Scholar of the University of Strathclyde, Glasgow, Great Britain.

Danach bevorzugen *Tetraalkylethane* **1** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}$) an ihrer zentralen Bindung eindeutig eine Konformation mit *gauche* (synclinal) angeordneten Ethan-H-Atomen²⁾ bzw. eine daraus durch Verdrillung entstandene ecliptische oder nicht alternierende Struktur^{2c)}. Die Enthalpiedifferenz zu den stabilsten Rotameren mit *anti*-ständigen H-Atomen (*anti*-periplanar) ist bei kleinen Alkylgruppen gering [**1**, $R^1, R^2 = \text{CH}_3$: $\Delta H_f(\text{anti}) - \Delta H_f(\text{gauche}) = 0.4 \text{ kcal/mol}^{2b)}$. Sie wächst jedoch stark mit der Gruppengröße an [**1**, $R^1 = \text{Cyclohexyl}$, $R^2 = \text{t-Bu}$: $\Delta H_f(\text{anti}) - \Delta H_f(\text{gauche}) = 10.0$ (*meso*) bzw. 26.3 (DL) kcal/mol^{2d)}].

Im Gegensatz zu den Alkanen besitzen die (nichtverbrückten) *Tetraarylethane* **1** ($R^1, R^2 = \text{Aryl}$) eine Vorzugskonformation mit *anti*-ständigen Methin-H-Atomen³⁾. Die scheibenartige Form der Arylringe, die eine stapelartige Anordnung erlaubt (stacking Effekt)^{3b)}, wurde dafür verantwortlich gemacht.

Um die Kenntnisse der sterischen Wirkung von Alkyl- und Aryl-Resten am Ethanskelett zu vermehren, hielten wir das Studium der Konformeren von *1,2-Dialkyl-1,2-diarethane* für lohnend. Der Ursache der relativen Stabilität der *meso*- und DL-Diastereomeren von **1** ($R^1 \neq R^2$) sollte dabei ebenfalls nachgegangen werden (vgl. Lit. ^{2b,4)}).

Als Studienobjekt wählten wir die Diphenylethane **1a–d** ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5, R^2 = \text{Alkyl}$ mit zunehmender α -Verzweigung) und die Ethane **1e** und **f** mit *o,o'*-disubstituierten Phenylresten (zu **1f** vgl. Lit. ⁵⁾). Die Daten von **1g** werden zum Vergleich verwendet.

	a	b	c	d	e	f	g
R^1	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	2,6-Xylyl	2,6-Xylyl	C_6H_5
R^2	CH_3	C_2H_5	<i>i</i> - C_3H_7	<i>t</i> - C_4H_9	CH_3	<i>t</i> - C_4H_9	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Experimentelle Grundlage dieser Studie bilden die Röntgenstrukturanalysen von *meso*- und *racem*.-**1d** sowie die NMR-Spektren der *meso*- und DL-Form von **1a–d**⁴⁾, **1e** und **1f**^{6a)} in Lösung.

Weil für **1g** keine entsprechenden Daten vorliegen, wird hier das Resultat einer Dipolmoment-Studie^{6b)} am *p,p'*-Dichlorderivat von **1g** ($R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$) verwandt.

Die Ergänzung dieser experimentellen Methoden durch Kraftfeld- (EFF)⁷⁾ und EHMO-Berechnungen⁸⁾ ermöglicht es, neben der Vorzugskonformation energiereichere Konformere zu behandeln.

1. Molekularmechanische Berechnungen

Kraftfelder für Alkylbenzole

Nur wenige Kraftfelder gestatten die Berechnung der Bildungsenthalpie und der Strukturdaten von Alkylbenzolen mit gleicher Verlässlichkeit wie von Alkanen⁷⁾. Als brauchbar zur molekularmechanischen Berechnung des Verbindungstyps **1** (vgl. Lit. ^{3a)}) erwies sich das Kraftfeld von *Allinger*⁹⁾, ergänzt durch Parameter für die Phenyl-C-Atome¹⁰⁾. Die Verlässlichkeit von EFF-Rechnungen wird durch die Wahl der Potentiale bestimmt. Von diesen ist die Behandlung der intramolekularen Van-der-Waals-Kräfte am meisten umstritten⁷⁾. Schon früher wurden für die nichtbindenden Kräfte der Aryl-C-Atome zwei alternative Datensätze (SET B und SET C s. Lit. ¹⁰⁾, Tab. 1) vorgeschlagen. Nach SET B verläuft dieses Potential einerseits weniger steil als nach SET C, andererseits bewirkt es über größere Abstände eine leichte Repulsion und nur eine geringere Van-der-Waals-Attraktion. In Testrechnungen lieferten beide SETs Strukturdaten mit

gleicher Verlässlichkeit¹⁰). Auch die experimentell bestimmten Bildungsenthalpien von ca. 20 Alkylbenzolen (mit allerdings geringer Van-der-Waals-Spannung) ließen sich mit jeder der beiden Kraftfeld-Modifikationen reproduzieren¹¹). In dieser Arbeit wurden die Berechnungen für die Ethane **1** durchweg mit beiden Kraftfeld-Modifikationen durchgeführt. In einigen Rechnungen wurde das Torsionspotential für Aryl-C-Atome [$\Delta\Theta_{C_{Ar}-C_{Ar}-C_{Ar}-C_{Ar}}$] modifiziert, um die Ringe zu versteifen und den Konjugationsverlust durch Deformation zu verringern (s. Tab. 2, Fußn. ^d). Ergänzt wurden die Rechenergebnisse durch die EHMO-Energien der aus den EFF-Berechnungen erhaltenen Strukturdaten^{8b}).

Die Rotameren der Diarylethane **1**

Durch Rotation um die Ethan-Bindung ergeben sich aus der *meso*-Form der 1,2-Dialkyl-1,2-diarylethane (**1**) zwei und aus der *DL*-Form drei alternierende (FB)₃-Konformationen⁵) (s. Abb. 1a). Zusätzlich lassen sich bei **1b** und **1c** drei (FB)₃-Konformationen unterscheiden, die sich durch Drehung um die Bindungen zwischen den zentralen Ethan-C-Atomen und den daran geknüpften C-Atomen der Ethyl- oder Isopropyl-Substituenten ineinander überführen lassen (Abb. 1b). Bei **1b** wird offensichtlich das Rotamere **A** mit der Methylgruppe *anti*-ständig zur Molekülhälfte energetisch deutlich vor den Rotameren **B** und **C** bevorzugt. Weil Testrechnungen dies klar bestätigten, wurden zur Vereinfachung bei weiteren Rechnungen an **1b** nur Rotamere mit der Konformation **A** berücksichtigt. Weil bei **1c** die günstigste Anordnung der Isopropylgruppe nicht von vornherein erkennbar ist, sollten alle drei Konformationen (**A**, **B** und **C**, Abb. 1b) berücksichtigt werden. Durch Kombination mit den Konformationen der

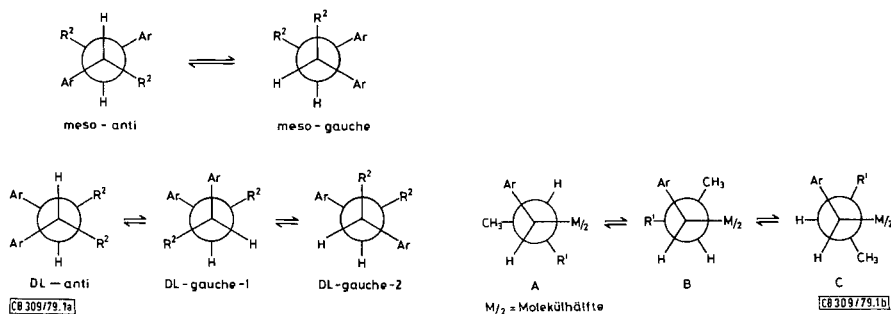


Abb. 1a. Alternierende Konformationen der Ethan-Bindung in **1** (Newman-Projektion entlang der Ethan-Bindung)

Abb. 1b. Alternierende Konformationen der CH-R-Bindung in **1b** und **1c** (Newman-Projektion entlang dieser Bindung). **1b**: R' = H; **1c**: R' = CH₃

zentralen Bindung ergeben sich für *meso-1c* **18** und für *DL-1c* **27** Rotamere und Enantiomerenpaare. Entsprechend dem üblichen Verfahren¹²) wurden solche Strukturen ausgesondert, die an äquivalenten Positionen Isopropylgruppen unterschiedlicher Konformation aufweisen. Danach verbleiben von *meso-1c* drei „*anti*“-Rotamere (**C**₁) und neun enantiomere Rotameren-Paare mit *gauche*-ständigen Ethan-H-Atomen (**C**₂). Bei *DL-1c* sind je drei enantiomere Paare (**C**₂) von Rotameren der *anti*-, *gauche-1*- und *gauche-2*-Reihe in Betracht zu ziehen.

Tab. 1 faßt die errechneten Enthalpie-Daten dieser Konformeren von **1c** zusammen. Sowohl die *meso*- als auch die *racem*-Form bevorzugen bei *anti*-ständigen Ethan-H-Atomen die Konformation **B** für die Isopropylgruppe (Methin-H-Atome *gauche*-ständig).

Tab. 1. Enthalpien der Rotameren von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylhexan (**1c**) nach EFF-Rechnung^{a)} (kcal/mol)

Konfiguration	Ethan-Bindung	Konformation ^{b)}		„Sterische Energie“ ^{a)}		$\Delta H_{rel.}$ ^{c)}	
		Isopropyl-Rest <i>syn</i> -Ph	<i>syn</i> -H ^{d)}	SET B	SET C	SET B	SET C
<i>meso</i>	<i>anti</i>	B		20.56	8.76	0.0	0.0
		C		26.22	14.00	5.66	5.24
		A		27.07	13.02	6.51	4.26
<i>meso</i>	<i>gauche</i>	A	A	22.72	11.53	2.16	2.77
		C	B	23.04	^{e)}	2.48	—
		B	A	24.15	12.69	3.59	3.93
		B	C	25.82	15.07	5.26	6.31
		B	B	26.40	14.65	5.84	5.89
		C	A	27.62	16.50	7.06	7.74
		A	C	29.34	18.78	8.78	10.02
		A	B	29.52	16.19	8.96	7.43
		C	C	31.85	21.06	11.29	12.30
DL	<i>anti</i>	B		20.01	8.66	0.0	0.0
		A		24.15	12.55	4.14	3.89
		C		26.61	16.46	6.60	7.80
DL	<i>gauche-1</i>	A		20.51	8.79	0.14	0.13
		B		24.95	13.31	4.94	4.65
		C		27.13	16.18	7.12	7.52
DL	<i>gauche-2</i>	A		26.58	14.88	6.57	6.22
		B		33.72	23.47	13.71	14.81
		C		37.46	26.17	17.45	17.51

^{a)} Errechnet mit dem *Allinger-Kraftfeld*⁹⁾, das mit Phenyl-Parametern SET B bzw. SET C ergänzt wurde (s. Tab. 1, Lit.¹⁰⁾. — ^{b)} S. Abb. 1. — ^{c)} Relative Enthalpie bezüglich der Vorzugskonformation jedes Diastereomeren. — ^{d)} *syn*-Ph betrifft den zum Phenylring synclinal stehenden Isopropylrest, *syn*-H betrifft den zum H-Atom synclinal stehenden Isopropylrest in Formel *meso-gauche* von Abb. 1a. — ^{e)} Alle Versuche, ein Minimum für dieses Rotamere mit dem Kraftfeld SET C zu finden, schlugen fehl. Es wurde stets das *meso-anti-B*-Rotamere erhalten.

Dagegen wird bei *gauche*-ständigen H-Atomen an der zentralen Bindung die Konformation **A** des Isopropylrestes (Methin-H *anti*-ständig) energetisch günstiger. Rotamere mit anderer Anordnung der Isopropylgruppen besitzen jeweils eine deutlich höhere Energie. Es ist ersichtlich, daß deshalb Rotationen um die zentrale Bindung bevorzugt kombiniert mit Rotationen der Isopropylgruppen erfolgen sollten. Die Rechenergebnisse lassen damit klar einen „gear“-Effekt¹³⁾ der vier miteinander verknüpften tertiären Zentren erkennen.

In Tab. 2 sind die errechneten relativen Enthalpien der Ethane **1a–g** mit unterschiedlicher Konformation der zentralen Ethan-Bindung aufgelistet. Die gute Übereinstimmung der energetischen Reihenfolge der Rotameren, wie sie einerseits aus den EFF-Rechnungen mit den drei modifizierten Kraftfeldern und andererseits durch EHMO-Rechnungen erhalten wurden, läßt die Rechenergebnisse als schlüssig erscheinen.

Tab. 2. Enthalpien der Rotameren der Ethane **1a-g** (kcal/mol)^{a)}

	R ¹	R ²	Konfiguration	Konformation	SET B	Sterische Energie ^{b)} SET C	Arylringe versteift ^{d)}	EHMO ^{e)}
1a	C ₆ H ₅	CH ₃	meso	<i>anti</i>	15.82 (0.99)	6.53 (0.54)	—	0.0
			meso	<i>gauche</i>	16.60 (1.77)	7.37 (1.38)	—	1.63
			DL	<i>anti</i>	14.83 (0.0)	5.99 (0.0)	—	0.55
			DL	<i>gauche-1</i>	16.46 (1.63)	6.77 (0.78)	—	1.57
1b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	DL	<i>gauche-2</i>	17.43 (2.60)	7.87 (1.88)	—	2.48
			meso	<i>anti</i>	18.29 (0.81)	7.55 (0.47)	—	0.0
			meso	<i>gauche</i>	19.34 (1.86)	8.87 (1.69)	—	1.90
			DL	<i>anti</i>	17.48 (0.0)	7.08 (0.0)	—	1.15
1c	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇ ^{e)}	DL	<i>gauche-1</i>	18.71 (1.23)	7.80 (0.72)	—	1.91
			DL	<i>gauche-2</i>	20.52 (3.04)	9.98 (2.90)	—	2.32
			meso	<i>anti</i> (B)	20.56 (0.55)	8.76 (0.10)	—	0.0
			meso	<i>gauche</i> (A,A)	22.72 (2.71)	11.53 (2.87)	—	4.05
1d	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	meso	<i>gauche</i> (B,A)	24.15 (4.14)	12.69 (4.03)	—	5.52
			DL	<i>anti</i> (B)	20.01 (0.0)	8.66 (0.0)	—	0.82
			DL	<i>gauche-1</i> (A)	20.51 (0.50)	8.79 (0.13)	—	2.18
			DL	<i>gauche-2</i> (A)	26.58 (6.57)	14.88 (6.22)	—	8.48
1e	2,6-Xylyl	CH ₃	meso	<i>anti</i>	28.49 (2.84)	13.15 (0.0)	—	1.40
			meso	<i>gauche</i>	30.51 (4.86)	21.71 (8.56)	—	8.37
			DL	<i>anti</i>	30.83 (5.18)	17.59 (4.44)	—	3.96
			DL	<i>gauche-1</i>	25.65 (0.0)	13.17 (0.02)	—	0.0
1f	2,6-Xylyl	t-C ₄ H ₉ ^{f)}	DL	<i>gauche-2</i>	36.78 (11.13)	25.39 (12.24)	—	14.53
			meso	<i>anti</i>	32.03 (0.33)	19.17 (1.83)	20.28 (1.19)	0.00
			meso	<i>gauche</i>	39.34 (7.64)	25.80 (8.46)	22.87 (2.59)	3.78
			DL	<i>anti</i>	31.70 (0.0)	17.34 (0.00)	19.09 (0.0)	2.88
1g	2,6-Xylyl	t-C ₄ H ₉ ^{f)}	DL	<i>gauche-1</i>	36.75 (5.05)	22.24 (4.90)	23.59 (4.50)	4.48
			DL	<i>gauche-2</i>	38.73 (7.03)	26.23 (8.89)	25.28 (6.19)	4.84
			meso	<i>anti</i>	52.85 (1.64)	34.92 (1.31)	34.95 (0.00)	0.00
			meso	<i>gauche</i>	61.17 (9.96)	44.09 (10.48)	44.11 (9.16)	10.59
1h	2,6-Xylyl	t-C ₄ H ₉ ^{f)}	DL	<i>anti</i> ^{g)}	51.21 (0.0)	33.61 (0.00)	35.06 (0.11)	0.66
			DL	<i>gauche-1</i> ^{h)}	53.17 (1.96)	34.95 (1.34)	34.96 (0.01)	2.64
1i	2,6-Xylyl	t-C ₄ H ₉ ^{f)}	DL	<i>gauche-2</i>	62.20 (10.99)	44.75 (11.14)	45.75 (10.80)	16.49

Tab. 2 (Fortsetzung)

1g	R¹	R²	Konfiguration	Konformation	SET B	Sterische Energie^{a,b)} SET C	Arylringe versteift ^{d)}	EHMO^{c)}
	C₆H₅	Si(CH₃)₃¹⁾	<i>meso</i>	<i>anti</i>	—	-9.74 (0.00)	—	—
			<i>meso</i>	<i>gauche</i>	—	-4.33 ^{b)} (5.41)	—	—
			DL	<i>anti</i>	—	-5.28 (4.46)	—	—
			DL	<i>gauche-1</i>	—	-6.84 (2.90)	—	—
			DL	<i>gauche-2</i>	—	-3.23 (6.51)	—	—

a) Vorzugskonformation fett.

b) Relative Energie der Konformer in Klammern; s. Tab. 1, Fußn. a).

c) Relative Energie der EFF-Struktur (SET C) mit EHMO-Rechnung^{b)}; für **1e** und **1f** wurde die nach^{d)} erhaltene Struktur verwendet.

d) Im Potential $E_{\Delta\theta} = 1/2k_{\Delta\theta}(1 - \cos 2\Delta\theta)$ für die Torsionswinkel $\Delta\theta$ C_{Ar}-C_{Ar}-C_{Ar} wurde für $k_{\Delta\theta}$ 25.92 (anstatt 11.52) verwendet. In Princeton wurde in anderem Zusammenhang gefunden, daß in stark verzweigten Strukturen relativ starke Verdichtungen der Arylringe [Φ (C_{Ar}-C_{Ar}-C_{Ar}) > ca. 3°] auftreten, deren Torsionsfunktion durch dieses Potential allgemein besser wiedergegeben wird (s. Text). Bei **1a** - **d** erübrigt sich dieses Verfahren.

e) Zur Konformation der Isopropylgruppe (in Klammern) s. Abb. 1b und Tab. 1.

f) Vgl. frühere Rechenergebnisse in Lit. 5).

g) Nichtalternierende eclipsische Struktur: (FB)₂E, vgl. 9).

h) Nichtalternierende Struktur: F₂BFB₂, vgl. 9).

i) Parameter für Silicium nach Lit. 9c).

Tab. 3. Bindungslängen l, Bindungswinkel θ und Torsionswinkel $\Delta\theta$ von **1** in der Vorzugskonformation^{a)}

Ethan (Konformation)	l [pm]		θ [grad]		$\Delta\theta$ [grad]		C_R,C_R	H₁H
	C_e-C_e	C_e-C_R	C_e-C_e-C_R	C_e-C_e-C_{Ar}	C_RH	(X-C_e-C_e-Y)		
meso-1a	155.1	154.4	113.2	114.7	66.3	180.0	180.0	180.0
(<i>anti</i>)	(154.4)	(154.1)	(113.1)	(113.6)	(66.1)	(180.0)	(180.0)	(180.0)
DL-1a	154.7	154.4	113.3	113.7	58.9	46.5	53.5	171.3
(<i>anti</i>)	(154.4)	(154.1)	(113.4)	(113.3)	(58.0)	(46.6)	(55.3)	(171.3)
meso-1b	155.4	154.6	114.0	114.6	67.2	180.0	180.0	180.0
(<i>anti</i>)	(154.8)	(154.2)	(113.8)	(113.8)	(66.5)	(180.0)	(180.0)	(180.0)
DL-1b	155.2	154.7	114.7	113.7	55.2	41.7	56.6	167.0
(<i>anti</i>)	(154.9)	(154.3)	(114.8)	(113.3)	(54.1)	(42.3)	(58.8)	(167.0)

Die bevorzugte Konformation der Dialkyldiarylethane **1** hängt danach von der Größe des Alkylrestes ab. **1a** – **c** und **e** mit Methyl, Ethyl und Isopropylgruppen bevorzugen sowohl in der *meso*- als auch in der *racem.*-Form die *anti*-Konformation der zentralen Bindung (s. Abb. 1a). Sie gleichen darin den Tetraarylethanen³⁾. Dagegen verhalten sich die Di-*tert*-butylethane **1d** und **1f** sowie das Bis(trimethylsilyl)ethan **1g** anders als die Tetraaryl- und auch anders als die Tetraalkylethane. Hier besitzt nur das *meso*-Diastereomere eine *anti*-Vorzugskonformation. Bei der DL-Form dieser Ethane mit großem Rest R² (**1d**, **f** und **g**) hängt die energetische Reihenfolge der Rotameren vom Arylrest (R¹) ab. DL-**1d** und DL-**1g** (R¹ = C₆H₅) bevorzugen klar das *gauche*-1-Rotamere mit den beiden großen *tert*-Butyl- bzw. SiMe₃-Resten in *anti*-Position (vgl. Abb. 1a). Für DL-Dixylylethan **1f** errechnet sich dagegen sowohl mit den zwei Kraftfeldern ohne versteifte Arylringe (SET B und C) als auch mit der EHMO-Methode ein *anti*-Rotamerer als Konformation niedrigster Energie. Dieses besitzt eine Struktur (FB)₂E mit fast ecliptischen Xylylresten. Das nächste energetisch nur wenig höher liegende Rotamere ($\Delta\Delta H = 1.3$ bis 2.0 kcal/mol) besitzt eine nichtalternierende Struktur⁵⁾ vom F₂BFB₂-Typ. Das Kraftfeld mit den „versteiften“ Arylringen (s. Tab. 2, Fußn. ^{d)}) liefert für beide Rotameren von DL-**1f** etwa die gleiche Energie.

Häufig wurde durch die kombinierte EFF-EHMO-Methode die richtige energetische Reihenfolge von Konformeren vorausgesagt^{8b)}, und zwar auch dann, wenn die EFF-Methode ein abweichendes Ergebnis lieferte. Deshalb dürfte wohl für DL-**1f** das *anti*-Rotamere als Vorzugskonformation gelten.

Große Stabilitätsunterschiede der Diastereomeren, wie sie bei den Tetraalkylethanen gefunden wurden^{2c,d)}, ergeben sich bei den gemischt substituierten Ethanen **1a** – **g** nicht. Die experimentell⁴⁾ nachgewiesene Differenz der freien Bildungsenthalpie ΔG° (*meso*-**1d** – DL-**1d** = 2.5 kcal/mol) stimmt gut mit den EFF-Rechnungen (SET B) überein [$\Delta\Delta H = 2.84$ kcal/mol] und zeigt sich auch in den EHMO-Ergebnissen [$\Delta\Delta H = 1.40$ kcal/mol] (s. Tab. 2).

Die Strukturdaten der Diarylethane (Tab. 3) zeigen den Einfluß der Gruppengröße. Bei Vergrößerung der Alkylreste R wird die zentrale Bindung leicht gedehnt. Besonders lang sind die Ethanbindung (C_e – C_e: 157 – 160 pm) und die Bindung zur *tert*-Butylgruppe (C_e – C_R: 157 – 159 pm) in den 1,2-Di-*tert*-butylethanen. Der zunehmende sterische Druck durch Vergrößerung der Alkylreste wird auch in dieser Verbindungsreihe vornehmlich durch Winkeldeformation kompensiert. Dabei weitet sich sowohl der Bindungswinkel des Alkylrestes (C_e – C_e – R: 116 – 125° C) als auch des Arylrestes (C_e – C_e – Ar: 111 – 120° C) an der zentralen Bindung auf. Bezeichnenderweise entspricht aber der konformationsbestimmende Winkel (s. Diskussion) zwischen den beiden Substituenten (C_R – C_e – C_{Ar}) in allen *anti*-Konformationen der Diphenylethane dem Normalwert (109 – 112° C).

Um das hier erstmalig am Beispiel der 1,2-Di-*tert*-butylethane aufgezeigte Phänomen der unterschiedlichen Vorzugskonformation von Diastereomeren auch experimentell zu belegen, wurden Röntgenstrukturanalysen von *meso*- und DL-**1d** ausgeführt.

2. Röntgenstrukturanalysen von 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (**1d**)

Die Bestimmung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und ergab nach der Verfeinerung¹⁴⁾ R-Faktoren von 0.076 (*meso*-**1d**) bzw. 0.0796 (DL-**1d**).

Kristallstruktur von *meso-1d*

Die Elementarzelle enthält zwei geometrisch voneinander unabhängige Moleküle mit C_7 -Symmetrie. Diese Moleküle A und B (s. Abb. 2a) unterscheiden sich leicht in ihren Strukturparametern (s. Abb. 3). Im Bereich des Moleküls B tritt eine Fehlordnung auf. Zu etwa 10% werden Atomlagen besetzt, die ein Molekül B' bilden. Wegen der kleinen Streubeiträge dieser Atomlagen sind die Parameter für das Molekül B' nur ungenau zu ermitteln. Die Fehler sind an den Atomlagen der Phenylringe abzuschätzen (s. Abb. 2b). In allen drei Formen, A, B und B' befinden sich die Methin-H-Atome in *anti*-Position (s. Abb. 3a). Die Bindungslängen und die Bindungswinkel der Moleküle A und B sind in Abb. 3b und 3c wiedergegeben.

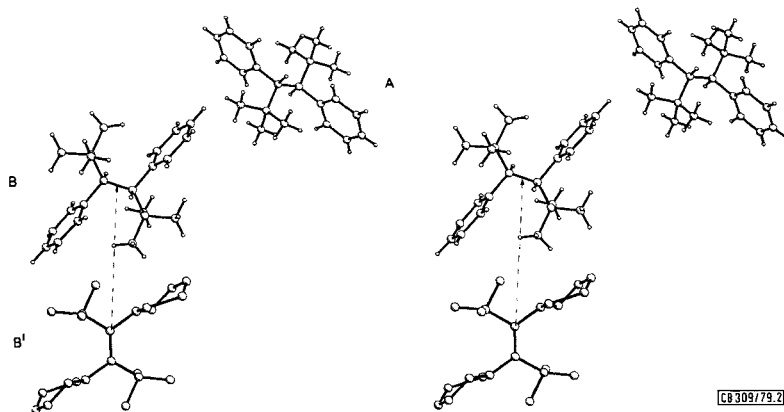


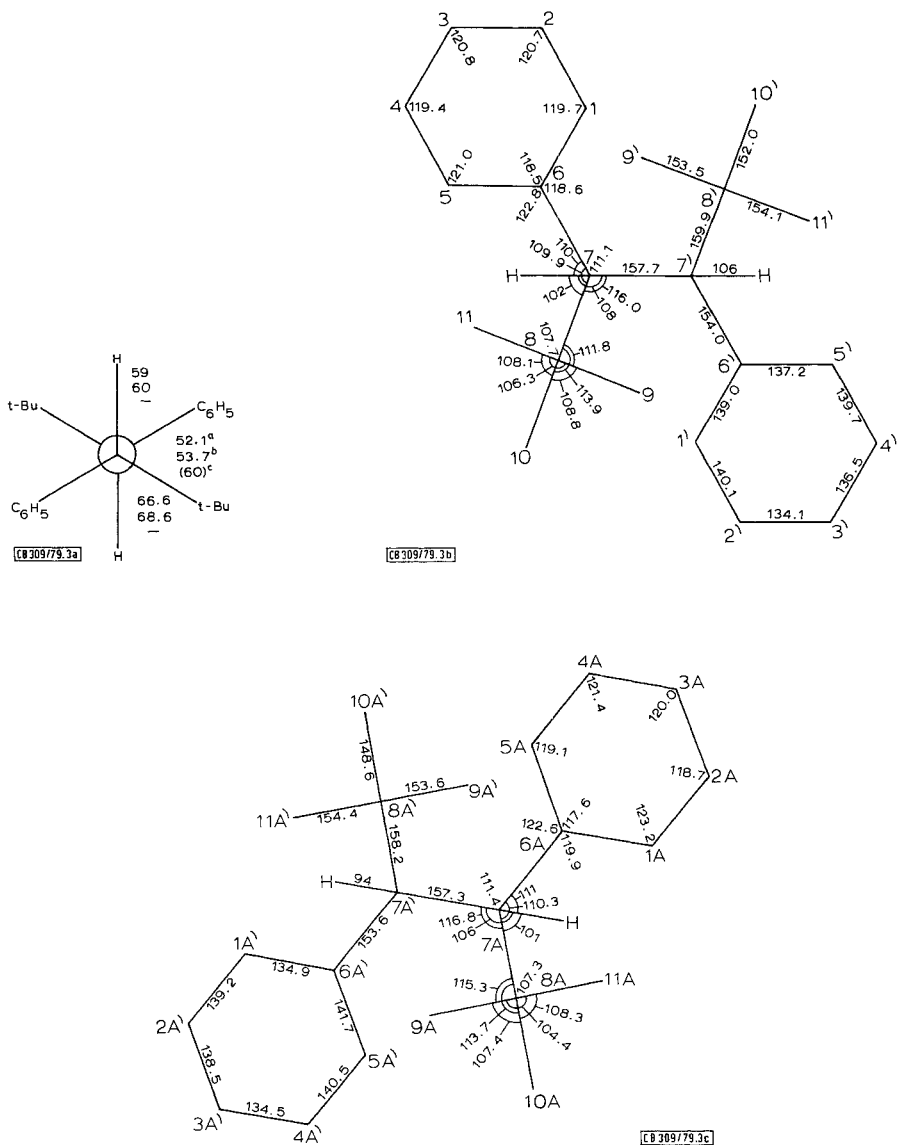
Abb. 2. Röntgenstruktur von *meso-1d* in stereographischer Projektion; dargestellt sind die Moleküle A, B und B' in der Projektion entlang der *c*-Achse. B' ist wegen der übersichtlicheren Darstellung gegen B verschoben

Kristallstruktur von DL-1d

Im Kristall weist DL-1d nur geringe Abweichungen von der C_2 -Symmetrie auf (s. Abb. 4a). Die Methin-H-Atome und die Phenylringe befinden sich in *gauche*-Anordnung (s. Abb. 4b). Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. 4c dargestellt.

3. Die Vorzugskonformation der Ethane 1a – f in Lösung

Aussagen über die Vorzugskonformation sind aus den vicinalen Kopplungskonstanten zwischen den äquivalenten (beim DL-Isomeren) bzw. enantiotopen (beim *meso*-Isomeren) Protonen des Ethan-Teiles möglich. Die Kopplungskonstanten können entweder aus den ^{13}C -Satelliten dieser Signale oder in geeigneten Fällen durch Spektrenanalyse ermittelt werden. Für *meso-1d* und *meso-1f* ergeben sich Werte von 11 Hz⁴⁾ bzw. 12 Hz^{6a)}. Im Einklang mit den Berechnungen liegen diese Verbindungen daher praktisch ausschließlich als *anti*-Konformere vor. Die kleine Kopplungskonstante (≥ 2 Hz) für DL-1d⁴⁾ zeigt eindeutig, daß dieses Diastereomere übereinstimmend mit der Rechnung in der *gauche*-Konformation vorliegt. Bei DL-1f ($R^1 = 2,6\text{-Xylyl}$) wurde mit



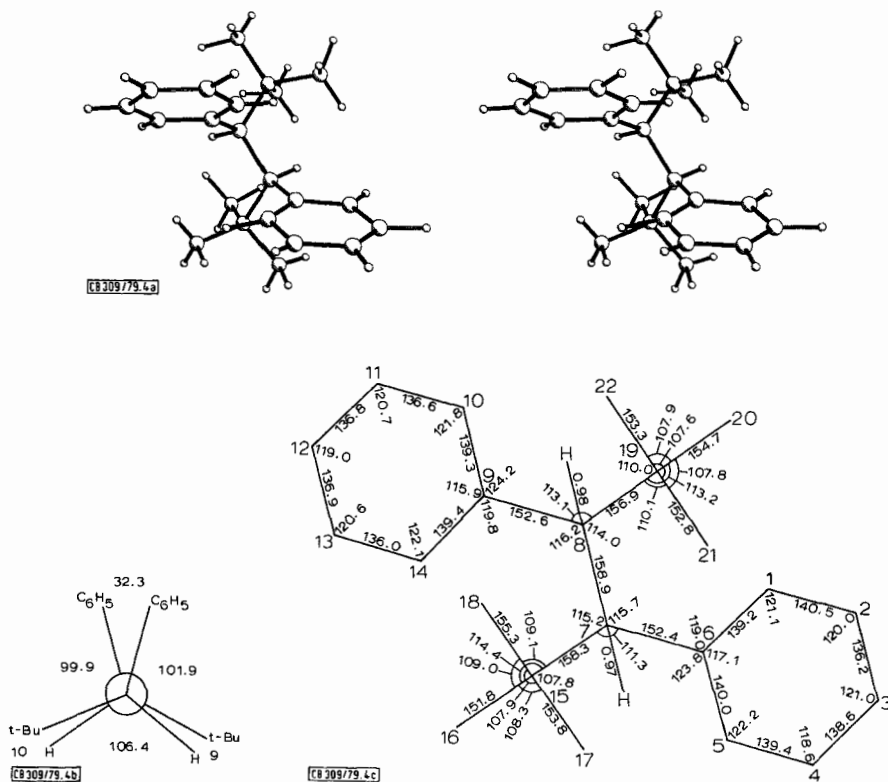


Abb. 4a. Kristallstruktur von DL-1d in stereographischer Projektion

Abb. 4b. Torsionswinkel an der zentralen Bindung von DL-1d im Kristall; Standardabweichungen: $\sigma_{\text{CCCC}} = 0.8^\circ$, $\sigma_{\text{CCCH}} = 4^\circ$

Abb. 4c. Bindungslängen und Bindungswinkel von DL-1d im Kristall mit den Standardabweichungen $\sigma_{\text{CC}} = 0.6 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{CH}} = 5 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{CCC}} = 0.4^\circ$; die Numerierung der Atome bezieht sich auf die Numerierung in der Parameterliste in Tab. 6

$^3J(\alpha, \alpha') = 5 \text{ Hz}^{6a)}$ eine etwas größere Kopplung gefunden. Diese ist gut mit dem Rotameren „DL-anti“ ($\Delta\theta \text{ H}-\text{C}_e-\text{C}_e-\text{H} = 147^\circ$) vereinbar. Andererseits ist die Kopplung auch ein Hinweis auf eine F_2BFB_2 -Struktur oder auf eine Mischung der letzteren mit dem anti-Rotameren (s. Tab. 2 und 3).

Auch meso-1c liegt praktisch vollständig als anti-Konformer vor, wie sich aus den Kopplungskonstanten $^3J(\alpha, \alpha') = 12.5 \text{ Hz}$ ableiten läßt (zur Bezeichnung der Signale vgl. Tab. 4). Aus der Analyse des $\alpha\text{-H}$ (α') als AA'-Teil eines AA', XX'-Spektrums ergibt sich $^3J(\alpha, \beta) = ^3J(\alpha', \beta') = 3.5 \text{ Hz}$, typisch für bevorzugte gauche-Anordnung der koppelnden Protonen. Dies zeigt, daß die aus den Rechnungen ermittelte anti-B-Konformation auch in Lösung als Vorzugskonformation vorliegt. Das diastereomere DL-1c verhält sich dagegen anders als die bisher diskutierten Fälle: mit $^3J(\alpha, \alpha') = 8.5 \text{ Hz}$ und $^3J(\alpha, \beta) = ^3J(\alpha', \beta') = 6.5 \text{ Hz}$ zeigt es Kopplungen, die für das Vorliegen von mehreren Konformeren sprechen, die sich in einem nach der NMR-Zeitskala raschen Austausch befinden. Die gemessenen Kopplungskonstanten sind in ausgezeichnete

tem Einklang mit dem Vorliegen eines Gemisches von *anti-B*- und *gauche-1-A*-Rotameren, den nach EFF-Rechnungen stabilsten Konformeren (Tab. 1). Aus der Größe der Kopplungen läßt sich noch abschätzen, daß die *anti-B*-Konformation übereinstimmend mit der Rechnung leicht bevorzugt ist. Ein „Ausfrieren“ der einzelnen Konformeren konnte auch bei 220 K nicht beobachtet werden.

Für *meso-1a* und *DL-1a* werden Kopplungskonstanten $^3J(\alpha, \alpha')$ von 10 Hz bzw. 7.5 Hz beobachtet^{6c)}, was wiederum für eine Bevorzugung des *anti*-Rotameren bei *meso-1a* und einen raschen Austausch von *anti*- und *gauche*-Konformation bei *DL-1a* spricht, in voller Übereinstimmung mit der Rechnung. Das ringsubstituierte Homologe 2,3-Di(2,6-xylyl)butan (**1e**) bevorzugt noch eindeutiger in beiden Konfigurationen die *anti*-Konformation, wie bereits die berechneten Energiedifferenzen von 3–7 (*anti-1e*) und 2–5 kcal/mol (*DL-1e*) nahelegten. Die gemessenen Kopplungskonstanten $^3J(\alpha, \alpha')$ betragen 12 Hz^{6a)} (*meso-1e*) und 9.5 Hz^{6a)} (*DL-1e*). Die Methylgruppen am Phenylring scheinen also bei **1e** die *anti*-Konformation zu stabilisieren.

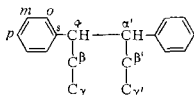
Auch die chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erlauben Hinweise auf die konformativen Verhältnisse in diesen Verbindungen. Die entsprechenden Daten, die teilweise bereits veröffentlicht sind^{4,15)}, finden sich in Tab. 4 zusammengestellt. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale der aromatischen C-Atome wurde aus unentkoppelten Spektren getroffen. Alle Verknüpfungen der ^1H - und ^{13}C -Signale wurden durch selektive Protonen-Entkopplungsexperimente sichergestellt.

Tab. 4. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Diphenylethane **1a–d**^{a)}

Verb.	Kern	α	β	γ	s	o	m	p
<i>meso-1a</i>	^{13}C	47.31	21.02	—	146.54	127.66	128.31	126.10
	^1H	2.77	1.04	—	—	7.2–7.4	7.2–7.4	7.2–7.4
<i>DL-1a</i>	^{13}C	46.51	17.95	—	145.85	127.86	127.86	125.73
	^1H	2.92	1.27	—	—	7.22–6.94	7.22–6.94	7.22–6.94
<i>meso-1b</i>	^{13}C	54.31	27.45	12.18	144.61	128.50	128.25	126.03
	^1H	2.58	1.40	0.36	—	7.15	7.15	7.15
<i>meso-1c</i>	^{13}C	52.82	27.45	22.38, 15.70	140.43	130.09	127.66	126.07
	^1H	3.10	1.67	0.59, 0.66	—	7.23	7.33	7.23
<i>DL-1c</i>	^{13}C	53.5	28.01	22.48, 18.61	140.61	130.57	126.89	125.55
	^1H	3.10	2.09	0.97, 0.76	—	6.83	7.05	7.05
<i>meso-1d</i>	^{13}C	57.54	35.70	30.91	145.26	132.08, 129.06	127.56, 126.91	125.97
	^1H	3.05	—	0.53	—	7.50, 7.3–7.15	7.3–7.15	7.3–7.15
<i>DL-1d</i>	^{13}C	56.09	34.42	29.86	142.52	133.72, 132.32	127.06, 125.68	125.67
	^1H	3.05	—	0.89	—	7.2, 6.39	7.2, 6.92	7.14

a) ^1H : δ -Werte (± 0.02) bei 100 und 360 MHz, interner Standard TMS, Lösungen von 10 mg/ml CDCl_3 . ^{13}C : δ -Werte (± 0.03) bei 25.16 MHz, interner Standard TMS, Lösungen von 100 mg/ml CDCl_3 .

Bezeichnung der Signale:



Die Alkyl-Protonen-Signale der *meso*-Formen sind gegenüber denen der *DL*-Formen zu höherem Feld verschoben. In der Vorzugskonformation der *meso*-Diastereomeren ist der Torsionswinkel $\Delta\theta(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_e-\text{C}_e-\text{C}_{\text{R}})$ sehr viel kleiner ($\Delta\theta = 42-55^\circ$) als in der racemischen Form ($\Delta\theta = 97-170^\circ$). Dadurch tauchen die Protonen der Alkyl-

gruppe R des *meso*-Diastereomeren stärker in den abschirmenden Bereich der aromatischen Ringe und zeigen eine charakteristische¹⁶⁾ Hochfeldverschiebung, die als Kriterium zur Konfigurationszuordnung nützlich war^{4,15)}.

In den DL-Formen liegen dagegen die Aromaten-Signale bei höherem Feld als bei der *meso*-Form. Hier wird die Abschirmung durch Wechselwirkung der *gauche*-ständigen Aryl-Ringe in der DL-*anti*- sowie besonders in der DL-*gauche*-1-Konformation bewirkt. Stark kommt dies beim Vergleich des Diastereomeren-Paares *meso*-**1d** und DL-**1d** zum Ausdruck. In diesen Verbindungen ist die Drehbarkeit um die Bindung zwischen Phenyl-Ring und α -C-Atom so stark gehindert, daß für *ortho*- und *meta*-ständige H- und C-Atome jeweils zwei Signale beobachtet werden. Dies ist einer der wenigen Fälle, in denen ein Phenylring in Alkylbenzolen eine so hohe Rotationsbarriere um die sp^2 - sp^3 -C-C-Bindung besitzt¹⁷⁾. Bei *meso*-**1d** befindet sich ein *ortho*-H bei tiefem Feld ($\delta = 7.5$), dagegen in der DL-Verbindung bei sehr hohem Feld ($\delta = 6.39$). Dies ist dadurch zu erklären, daß in der DL-*gauche*-1-Konformation die Phenylringe so angeordnet sind, daß sie jeweils mit einer „Seite“ in den abschirmenden Bereich des anderen Ringes eintauchen.

Bei den ^{13}C -Signalen ist die starke Tieffeldverschiebung der *ortho*-C-Atome bemerkenswert, die besonders bei **1c** und **1d** zutage tritt. Ursache dürfte der „sterische delta“-Effekt¹⁸⁾ sein, wie er auch bei anderen Systemen zur Erklärung von Tieffeldverschiebungen herangezogen wurde.

Durch das Studium der Dipolmomente des *p,p'*-Dichlorderivats von **1g** wurden für beide Diastereomere Vorzugskonformationen ermittelt, in denen die Trimethylsilyl-Reste *anti*-ständig sind^{6b)}. Dies entspricht den *meso-anti*- und DL-*gauche*-1-Rotameren, also den für **1g** errechneten Vorzugskonformationen.

4. Diskussion

Der Einfluß der Konstitution und Konfiguration auf die Energie der Rotameren von **1** (Abb. 1a) macht die konformationsbestimmenden Faktoren der Substituenten noch klarer erkennbar.

In Abb. 5 werden deshalb die berechneten Spannungsenthalpien^{11,19)} aller Rotameren (vgl. Tab. 2) von **1a** – **f** graphisch dargestellt. Deutlich erkennbar wird dabei die Zunahme der Spannungsenthalpie und die generelle Zunahme der Enthalpiedifferenzen zwischen den Rotameren mit steigender Größe der Alkyl- und der Arylgruppen. Zusätzlich tritt eine Inversion der energetischen Folge der Rotameren bei **1d** ein. Sie rührt daher, daß die Energie der Rotameren mit zunehmendem Substitutionsgrad der Alkylgruppe in unterschiedlichem Ausmaß anwächst. Die bei $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ und C_2H_5 (**1a**, **b**) instabilere DL-*gauche*-1-Konformation wird durch die Einführung weiterer β -Methylgruppen weniger stark destabilisiert als *anti*- und *gauche*-2-Rotamere. Sie wird so bei DL-**1c** ($\text{R}^2 = i\text{-C}_3\text{H}_7$) fast energiegleich mit der DL-*anti*-Konformation und schließlich bei dem Di-*tert*-butylethan **1d** deutlich stabiler als diese. Die geringere Empfindlichkeit der DL-*gauche*-1-Konformation gegenüber zunehmendem sterischem Druck bei der Einführung der *tert*-Butylgruppen wird durch die leichte Ausweichmöglichkeit der *tert*-Butylgruppen in diesem Rotameren verursacht: sie entgehen der geminalen und vicinalen Repulsion durch Aufweitung des $\text{C}_e - \text{C}_c - \text{C}_R$ -Bindungswinkels und finden dabei in der Nähe der relativ kleinen H-Atome Platz. Dies ist an dem kleinen Torsionswinkel

zwischen diesen beiden Substituenten (R,H) abzulesen (vgl. Tab. 3). Das *gauche*-1-Rotamere von DL-1f wird so stark verdrillt, daß sich die *tert*-Butylgruppen in der Newman-Projektion zwischen die beiden H-Atome drehen, wodurch eine nichtalternernde Konformation (F₂BFB₂) entsteht.

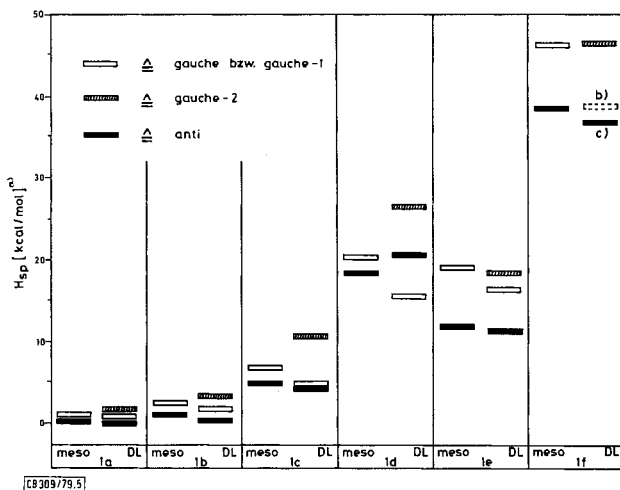


Abb. 5. Spannungsenthalpie H_{sp} ^{a)} der Rotameren von 1a – f, nach EFF-Rechnungen mit SET B. a) Die Spannungsenthalpie ergibt sich als Differenz der Bildungsenthalpie ΔH_f^0 (gas) und einem spannungsfreien Referenzwert¹⁹⁾, errechnet aus Gruppeninkrementen^{11,19)}, die in Lit.⁴⁾ angegeben sind. b) Nichtalternernde Konformation F₂BFB₂, s. Tab. 2, Fußn. b). c) Ecliptische Konformation (FB)₂E, s. Tab. 2, Fußn. b).

Entscheidend für das Ausmaß der geminalen Repulsion ist die Form der Reste R. Ein Substituent mit trigonalem C-Atom (wie ein Aryl-Ring) verursacht durch seine ebene Geometrie einen geringeren sterischen Druck auf einen geminalen Substituenten, wenn dieser sich über der Ebene des planaren C-Atoms befindet (vgl. Lit.²⁰⁾). Daher ist die geminale Repulsion zwischen den Alkyl- und Aryl-Substituenten in 1 relativ gering, wie die normalen Bindungswinkel $\theta(C_{Ar} - C_e - C_R)$ zeigen (Tab. 3). Aryl-Ring und Molekülhälfte stoßen sich stärker ab, weil sich das Ethan-C-Atom nicht über der Ebene des Arylringes befindet; die Bindungswinkel $\theta(C_e - C_e - C_{Ar})$ werden bis auf 120° aufgeweitet. Die besonders starke geminale Repulsion zwischen Alkylrest und Molekülhälfte, also zwischen zwei tetrasubstituierten C-Atomen, führt zu den größten Bindungswinkeln: $\theta(C_e - C_e - C_R)$ bis 125°.

Das unterschiedliche Ansprechen von Aryl- und Alkylresten auf die geminale Repulsion erklärt das konformative Verhalten von 1: Bei 1,1,2,2-tetraaryl-substituierten Ethanen 1 mit geringem geminalen Druck ist die *anti*-Konformation, in entsprechenden tetraalkyl-substituierten Verbindungen 1 mit hoher geminaler Repulsion die *gauche*-Konformation energetisch am günstigsten. In der hier untersuchten Reihe gemischt substituierter Ethane konkurrieren beide Tendenzen miteinander. In der *meso*-Reihe dominiert der Aryl-Einfluß über den der *trans*-ständigen Alkylreste. In der DL-Reihe setzt sich ein tertiärer Alkylrest (t-C₄H₉ oder Si(CH₃)₃) gegenüber dem „kleinen“

Phenylrest durch; bei DL-1d und DL-1g ist *gauche*-1 die Vorzugskonformation. Der größere aromatische 2,6-Xylylrest andererseits konkurriert erfolgreich mit der *tert*-Butylgruppe: DL-1f besitzt in der *anti*-Form und als nichtalternierendes Konformerer vom „*gauche*-1-Typ“ etwa die gleiche Energie.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der National Science Foundation (CHE 77-07665) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Bereitstellung von Rechenzeit. Linda D. Iroff gilt unser Dank für hilfreiche Diskussionen, Frau Johanna Geiselmann für die Ausführung vieler Rechnungen.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen 1a – d wurde bereits beschrieben⁴⁾. Für 1e und 1f s. Lit. 6a).

Röntgenstrukturanalyse

meso-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (*meso*-1d)

Kristalldaten: *meso*-1d⁴⁾ (C₂₂H₃₀, M = 294.5) bildet farblose tricline Nadeln vom Schmp. 179–180°C (Petrolether). D₀ = 1.10 ± 0.01 g · cm⁻³ in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit den Gitterkon-

Tab. 5. Parameter von *meso*-1d; Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Oben: Koordinaten von *meso*-1d. Unten: Temperaturfaktoren von *meso*-1d in der Form $T = \exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + b^*U_{22}k^2 + c^*U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$. Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome: Molekül A: U_H = 0.056 Å². Molekül B: U_H = 0.070 Å²

ATCM	X/A	Y/B	Z/C	ATCM	X/A	Y/B	Z/C
C 1	0.2840(2)	0.6852(5)	0.6464(9)	H 4	0.295(2)	0.546(5)	0.012(8)
C 2	0.2844(2)	0.7554(5)	0.5903(13)	H 5	0.385(2)	0.436(5)	0.134(8)
C 3	0.2957(2)	0.7028(6)	0.3527(14)	H 7	0.485(2)	0.574(5)	0.738(7)
C 4	0.3165(2)	0.5812(6)	0.1803(10)	H 91	0.520(2)	0.204(5)	0.632(7)
C 5	0.3723(2)	0.5109(5)	0.2626(10)	H 92	0.443(2)	0.102(5)	0.634(7)
C 6	0.4065(2)	0.5623(4)	0.4741(9)	H 93	0.487(2)	0.307(5)	0.834(8)
C 7	0.4659(2)	0.4821(4)	0.5514(8)	H101	0.462(2)	0.138(5)	0.183(7)
C 8	0.4285(2)	0.2762(4)	0.4585(8)	H102	0.384(2)	0.167(5)	0.130(8)
C 9	0.4725(2)	0.2173(5)	0.6650(10)	H103	0.356(2)	0.033(5)	0.242(7)
C10	0.4175(2)	0.1433(5)	0.2462(10)	H111	0.215(2)	0.285(5)	0.441(7)
C11	0.5318(2)	0.2620(6)	0.5483(10)	H112	0.356(2)	0.344(5)	0.715(8)
C 1A	0.1354(3)	-0.2385(6)	0.8864(11)	H113	0.232(2)	0.143(5)	0.540(7)
C 2A	0.1890(2)	-0.0693(5)	0.9921(11)	H 1A	0.133(2)	-0.281(5)	0.972(9)
C 3A	0.2010(2)	0.0278(5)	0.9604(11)	H 2A	0.204(2)	-0.019(5)	1.181(8)
C 4A	0.1628(2)	-0.0412(5)	0.6336(12)	H 3A	0.239(2)	0.149(4)	0.538(6)
C 5A	0.1087(2)	-0.2106(5)	0.5260(10)	H 4A	0.168(2)	0.009(5)	0.547(9)
C 6A	0.0560(2)	-0.2128(5)	0.4576(10)	H 5A	0.095(2)	-0.251(5)	0.354(7)
C 7A	0.0398(2)	-0.5016(5)	0.5517(9)	H 7A	0.036(2)	-0.544(5)	0.668(8)
C 8A	0.0713(2)	-0.6457(4)	0.3829(11)	H 9A1	-0.015(2)	-0.896(5)	0.232(7)
C 9A	0.0362(2)	-0.8423(5)	0.3381(11)	H 9A2	0.038(2)	-0.831(5)	0.499(8)
C10A	0.0671(3)	-0.6413(6)	0.1502(14)	H 5A3	0.067(2)	0.510(5)	0.260(7)
C11A	0.1524(2)	-0.6036(6)	0.5086(11)	H10A1	0.092(2)	-0.528(5)	0.169(7)
C 1A	0.0016	-0.5895	0.4874	H10A2	0.019(2)	-0.654(5)	0.046(7)
C 5A	0.0685	-0.2441	0.6823	H10A3	0.082(2)	-0.725(5)	0.040(8)
C 7A	0.0970	-0.2000	0.9000	H11A1	0.181(2)	-0.474(5)	0.520(7)
H 1	0.408(2)	0.734(5)	0.812(7)	H11A2	0.175(2)	-0.701(5)	0.385(7)
H 2	0.316(2)	0.831(5)	0.707(7)	H11A3	0.161(2)	-0.576(5)	0.681(8)
H 3	0.260(2)	0.744(4)	0.258(7)				

ATCM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C 1	0.0431(2)	0.0354(2)	0.0671(4)	0.024(3)	0.021(2)	0.010(2)
C 2	0.053(3)	0.045(2)	0.086(6)	0.031(3)	0.031(3)	0.020(2)
C 3	0.042(2)	0.057(3)	0.120(7)	0.059(4)	0.020(3)	0.019(2)
C 4	0.044(2)	0.061(3)	0.074(5)	0.047(3)	0.030(3)	0.019(2)
C 5	0.043(2)	0.047(2)	0.053(5)	0.025(5)	0.009(3)	0.012(2)
C 6	0.034(2)	0.034(2)	0.048(4)	0.026(2)	0.012(2)	0.006(2)
C 7	0.038(2)	0.035(2)	0.038(4)	0.021(2)	0.011(2)	0.009(1)
C 8	0.037(2)	0.037(2)	0.044(4)	0.027(2)	0.011(2)	0.006(1)
C 9	0.055(2)	0.047(2)	0.084(5)	0.041(3)	0.015(3)	0.009(2)
C10	0.053(2)	0.037(2)	0.072(5)	0.020(3)	0.016(3)	0.004(2)
C11	0.044(2)	0.054(2)	0.083(5)	0.041(3)	0.025(3)	0.008(2)
C 1A	0.053(3)	0.040(2)	0.039(6)	0.024(3)	0.013(3)	0.004(2)
C 2A	0.058(2)	0.046(2)	0.056(5)	0.013(2)	0.004(3)	0.008(2)
C 3A	0.045(2)	0.036(2)	0.076(6)	0.027(3)	0.009(3)	0.000(2)
C 4A	0.049(2)	0.044(2)	0.081(7)	0.044(3)	0.014(3)	0.012(2)
C 5A	0.045(2)	0.057(2)	0.046(5)	0.028(3)	0.016(2)	0.007(2)
C 6A	0.037(2)	0.035(2)	0.027(5)	0.024(3)	0.012(2)	0.003(2)
C 7A	0.025(2)	0.022(2)	0.064(5)	0.028(2)	0.012(2)	0.006(2)
C 8A	0.043(2)	0.035(2)	0.042(5)	0.029(2)	0.009(2)	0.011(1)
C 9A	0.053(2)	0.036(2)	0.050(5)	0.030(3)	0.017(3)	0.007(2)
C10A	0.080(3)	0.052(3)	0.067(7)	0.028(3)	0.029(3)	0.024(2)
C11A	0.043(2)	0.048(2)	0.102(5)	0.031(3)	0.012(3)	0.006(2)

stanten: $a = 1915.8$ (5) pm, $b = 836.2$ (5) pm, $c = 636.1$ (5) pm, $\alpha = 112.12$ (5)°, $\beta = 99.17$ (5)°, $\gamma = 102.12$ (5)°; $V_{EZ} = 890.42 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $D_x = 1.098$ g · cm⁻³, $\mu = 3.9$ cm⁻¹.

Intensitätsmessung: Mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154.18$ pm) wurden auf einem Stoe-Zweikreis-Diffraktometer 1662 Reflexe mit $|F| \geq 2\sigma_F$ vermessen. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die gefundenen Strukturparameter sind in Tab. 5 aufgelistet.

DL-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (DL-1d)

Kristalldaten: DL-1d⁽⁴⁾ (C₂₂H₃₀, M = 294.5) kristallisiert aus Ethanol in farblosen Prismen vom Schmp. 56–57°C mit $D_0 = 1.04 \pm 0.01$ g · cm⁻³ in der Raumgruppe P2₁/a mit den Gitterkonstanten: $a = 2156$ (1) pm, $b = 855.0$ (5) pm, $c = 1040.6$ (5) pm, $\beta = 102.36$ (5)°; $V_{EZ} = 1873 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_x = 1.044$ g · cm⁻³, $\mu = 3.7$ cm⁻¹.

Die Intensitäten von 1781 Reflexen mit $|F_{hkl}| \geq 2\sigma_F$ wurden wie bei *meso*-1d gemessen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die gefundenen Strukturparameter sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Parameter von DL-1d; Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Oben: Koordinaten von DL-1d. Unten: Temperaturfaktoren von DL-1d in der Form $T = \exp[-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$. Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome $U_H = 0.073 \text{ \AA}^2$

ATCN	X/A	Y/B	Z/C	ATCN	X/A	Y/B	Z/C
C 1	0.2675(2)	0.6778(4)	0.5765(9)	H 5	0.371(2)	0.382(5)	0.366(4)
C 2	0.4021(2)	0.156(7)	0.675(7)	H 7	0.309(2)	0.371(4)	0.371(4)
C 3	0.4268(2)	0.201(8)	0.675(4)	H 8	0.215(2)	-0.043(6)	0.163(4)
C 4	0.4151(2)	0.3159(6)	0.5525(4)	H10	0.466(2)	0.084(5)	0.354(4)
C 5	0.3800(2)	0.2573(6)	0.4435(4)	H11	0.547(2)	0.224(5)	0.317(4)
C 6	0.3557(1)	0.1465(2)	0.4526(3)	H12	0.525(2)	0.386(5)	0.105(4)
C 7	0.2143(1)	0.2607(5)	0.3372(3)	H13	0.448(2)	0.275(5)	-0.026(4)
C 8	0.3491(1)	0.2144(4)	0.2210(3)	H14	0.350(2)	0.200(5)	0.018(4)
C 9	0.3594(1)	0.1261(4)	0.1960(3)	H161	0.267(2)	0.256(6)	0.163(5)
C10	0.4590(1)	0.1423(5)	0.2790(3)	H162	0.273(2)	0.279(6)	0.295(4)
C11	0.5097(2)	0.2363(5)	0.2474(4)	H163	0.203(2)	0.223(5)	0.195(4)
C12	0.4527(2)	0.2218(6)	0.1337(5)	H171	0.217(2)	0.091(7)	0.460(5)
C13	0.4344(2)	0.2095(6)	0.0507(4)	H172	0.176(2)	0.203(5)	0.396(4)
C14	0.3899(2)	0.2154(5)	0.0813(3)	H173	0.250(2)	0.258(6)	0.487(4)
C15	0.4271(2)	0.1420(6)	0.2627(3)	H181	0.201(2)	-0.092(6)	0.235(4)
C16	0.2485(2)	0.2005(7)	0.2280(5)	H182	0.219(2)	0.016(5)	0.105(4)
C17	0.2192(2)	0.1634(6)	0.4358(5)	H183	0.164(2)	0.091(5)	0.173(4)
C18	0.2022(2)	0.0315(7)	0.1964(5)	H201	0.351(2)	-0.188(5)	0.434(4)
C19	0.3682(2)	-0.1620(5)	0.2219(3)	H202	0.456(2)	-0.147(5)	0.377(4)
C20	0.4144(2)	-0.2131(7)	0.2635(4)	H203	0.423(2)	-0.342(6)	0.335(4)
C21	0.3059(2)	-0.1667(7)	0.1964(6)	H211	0.284(2)	-0.260(5)	0.243(5)
C22	0.4041(2)	-0.1925(6)	0.1120(5)	H212	0.321(2)	-0.162(5)	0.150(4)
H 1	0.350(2)	-0.022(6)	0.582(4)	H213	0.286(2)	-0.235(6)	0.104(5)
H 2	0.471(2)	0.078(6)	0.782(4)	H221	0.380(2)	-0.139(5)	0.029(5)
H 3	0.453(2)	0.376(5)	0.743(4)	H222	0.466(2)	-0.203(6)	0.102(6)
H 4	0.420(2)	0.456(6)	0.535(5)	H223	0.448(2)	-0.125(6)	0.127(4)

ATCN	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C 1	0.075(2)	0.071(4)	0.045(2)	-0.001(2)	0.015(2)	0.001(2)
C 2	0.050(3)	0.075(5)	0.041(2)	-0.003(2)	0.004(2)	0.013(3)
C 3	0.070(2)	0.065(5)	0.060(2)	-0.025(3)	0.001(2)	0.006(3)
C 4	0.060(2)	0.055(5)	0.070(2)	-0.021(3)	0.010(2)	-0.009(2)
C 5	0.056(2)	0.037(4)	0.055(2)	-0.003(2)	0.009(2)	-0.003(2)
C 6	0.046(2)	0.021(4)	0.045(2)	0.003(2)	0.013(3)	0.003(2)
C 7	0.049(2)	0.025(3)	0.047(2)	-0.001(2)	0.012(1)	-0.002(2)
C 8	0.049(2)	0.040(3)	0.040(2)	0.000(2)	0.007(1)	-0.002(2)
C 9	0.049(2)	0.031(3)	0.035(2)	0.003(2)	0.010(1)	-0.002(2)
C10	0.052(2)	0.048(3)	0.053(2)	0.004(2)	0.009(2)	-0.003(2)
C11	0.052(2)	0.057(3)	0.080(3)	-0.004(3)	0.014(2)	-0.015(2)
C12	0.067(2)	0.068(4)	0.066(3)	0.002(2)	0.045(3)	0.030(3)
C13	0.108(2)	0.064(4)	0.062(2)	0.021(2)	0.029(2)	0.027(3)
C14	0.068(2)	0.043(3)	0.050(2)	0.005(2)	0.014(2)	-0.004(2)
C15	0.047(2)	0.047(4)	0.053(2)	0.002(2)	0.008(2)	-0.005(2)
C16	0.056(2)	0.062(5)	0.075(3)	0.011(3)	0.003(2)	0.005(5)
C17	0.063(2)	0.089(5)	0.085(3)	0.010(3)	0.038(2)	0.013(3)
C18	0.049(2)	0.071(5)	0.100(3)	-0.010(3)	0.001(2)	-0.011(3)
C19	0.065(2)	0.015(3)	0.054(2)	-0.003(2)	0.017(2)	0.000(2)
C20	0.063(3)	0.046(4)	0.075(2)	0.015(2)	0.021(3)	0.014(3)
C21	0.053(2)	0.034(5)	0.052(3)	-0.017(3)	0.030(3)	-0.027(3)
C22	0.053(2)	0.055(5)	0.071(2)	-0.014(3)	0.036(2)	0.005(3)

NMR-Messungen

Die ¹H-NMR-Messungen wurden bei 360 MHz mit dem HX 360 Spektrometer der Fa. Bruker, die ¹³C-NMR-Messungen zum Teil bei 90.5 MHz mit dem gleichen Gerät und der Rest bei 25.2 MHz mit dem XL 100/15-Spektrometer der Fa. Varian durchgeführt. Bei allen Untersuchungen wurde die Fourier-Transform-Technik angewendet.

EFF- und EHMO-Berechnungen

Die in Tab. 1 und 2 genannten Konformeren wurden mit leicht verlängerter Ethanbindung $C_e - C_e = 160$ pm und ansonsten normalen Strukturdaten (vgl. Abb. 1) als Startstrukturen verwendet und mit STRAIN 65^{2c)} mit der „pattern-search“-Methode so lange bezüglich ihrer Energie minimiert, bis diese zwischen zwei Iterationsschritten um weniger als 0.0001 kcal/mol abnahm^{2c)}. Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung des Rechenergebnisses bei symmetrischen (C_2 bzw. C_i) Rotameren war die Übereinstimmung von symmetrieäquivalenten Strukturdaten, insbesondere weil bewußt mit leicht unsymmetrischen Strukturen begonnen wurde.

Zur Berechnung der EHMO-Energien^{8b,c)} wurden die Strukturen der EFF-Berechnungen mit dem Kraftfeld „SET C“ verwendet (für 1e und 1f s. Fußn. c,d) von Tab. 2).

Literatur

- 1) 1a) X. Mittel.: C. Rüchardt und S. Weiner, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1311. – 1b) XI. Mittel.: S. G. Baxter, H. Fritz, G. Hellmann, B. Kitschke, H. J. Lindner, K. Mislow, C. Rüchardt und S. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4493 (1979).
- 2) 2a) L. S. Bartell und T. L. Boates, *J. Mol. Struct.* **32**, 379 (1976). – 2b) W. Ritter, W. Hull und H.-J. Cantow, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3093. – 2c) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **111**, 72 (1978). – 2d) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner und H. Fritz, *Chem. Ber.* **111**, 3764 (1978).
- 3) 3a) P. Finocchiaro, D. Gust, W. D. Hounshell, J. P. Hummel, P. Maravigna und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4945 (1976). – 3b) D. A. Dougherty, F. M. Llori, K. Mislow und J. F. Blount, *Tetrahedron* **34**, 1301 (1978). – 3c) D. A. Dougherty, K. Mislow, J. F. Blount, J. B. Wooten und J. Jacobus, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6149 (1977).
- 4) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112**, 1808 (1979).
- 5) W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3149 (1978).
- 6) 6a) A. J. M. Reuvers, A. Sinnema, F. van Rantwijk, J. D. Remijnse und H. van Bekkum, *Tetrahedron* **25**, 4455 (1969). – 6b) H. H. Huang, *Aust. J. Chem.* **29**, 2415 (1976). – 6c) P. Bonn und G. Weill, *J. Chim. Phys.* **64**, 235 (1967).
- 7) N. L. Allinger, *Adv. Phys. Chem.* **13**, 1 (1976).
- 8) 8a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963). – 8b) D. A. Dougherty und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1401 (1979). – 8c) E. B. Moore, W. C. Cook und A. R. M. Rom, No. 64, Quantum Chemistry Programm Exchange, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- 9) 9a) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971). – 9b) N. L. Allinger und J. T. Sprague, ebenda **94**, 5734 (1972). – 9c) M. T. Tribble und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **28**, 2147 (1972).
- 10) J. D. Andose und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2168 (1974).
- 11) 11a) H.-D. Beckhaus, unpublizierte Ergebnisse. – 11b) Bei einzelnen hochsubstituierten Diphenylethanen stimmte die experimentell ermittelte Bildungsenthalpie mit den unter Benutzung von SET B (s. Lit.¹⁰⁾, Tab. 1) errechneten besser überein (vgl. Lit.⁴⁾).
- 12) S. G. Baxter, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, J. F. Blount und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7795 (1978).
- 13) A. Lidén, C. Roussel, T. Liljefors, M. Chanon, R. E. Carter, J. Metzger und J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2853 (1976).
- 14) 14a) G. Sheldrick, SHELX 76, ein röntgenographisches Rechenprogramm, unveröffentlicht. – 14b) S. D. Motherwell, PLUTO, ein Zeichenprogramm für Molekülstrukturen, Privatmitteilung 1976.
- 15) P. J. L. Gouverneur und J. Mulangala, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **86**, 699 (1977).
- 16) H. Minabe, M. Yoshida, M. Fujimoto und K. Suzuki, *J. Org. Chem.* **41**, 1935 (1976).
- 17) Vgl. J. M. A. Baas, J. M. van der Toorn und B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 133 (1974); J. E. Anderson, C. W. Doecke und D. I. Rawson, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3531; J. S. Lomas und J.-E. Dubois, *J. Org. Chem.* **41**, 3033 (1976); s. a. M. Oki, *Angew. Chem.* **88**, 67 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 87 (1976); A. R. Miller und D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1860 (1976).
- 18) J. G. Batchelor, *J. Magn. Reson.* **18**, 212 (1975).
- 19) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970); vgl. Lit.⁴⁾, Tab. 7.
- 20) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **111**, 3780 (1978).

[309/79]