

Semiempirische LCAO—MO—SCF-Rechnungen zur Konformation und konformativen Beweglichkeit von 1,3-Dioxan-4,6-dionen

Von

D. Köberl und P. Schuster*

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1972)

*Semiempirical LCAO—MO—SCF-Calculations on Stable
Conformations and Conformational Equilibria of 1,3-Dioxane-
4,6-diones*

The total energies and dipole moments of some conformations of 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (*Meldrum's acid*) were calculated with *Pople's* semiempirical LCAO—MO—SCF-procedure (CNDO). The results are compared with the experimental dipole moments of 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione and its alkyl derivatives. The unusual high differences in the experimental dipole moments of this series of compounds are explained by the assumption of different conformational equilibria. The proton affinity of *Meldrum's acid* anion fits well into a series of calculated proton affinities of other *Bronsted* acids.

Die Energien und Dipolmomente mehrerer Konformationen von 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (*Meldrumsäure*) wurden mit Hilfe der semiempirischen LCAO—MO—SCF-Methode von *Pople* berechnet. Die Ergebnisse werden mit den experimentellen Dipolmomenten einiger Derivate von 1,3-Dioxan-4,6-dion verglichen. Die Unterschiede zwischen den experimentellen Dipolmomenten dieser Verbindungen können durch Annahme unterschiedlicher Konformerengleichgewichte erklärt werden. Die berechnete Protonenaffinität des *Meldrumsäure*anions läßt sich in eine Reihe von Aciditäten verschiedenartiger Säuren in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten einordnen.

1. Konformationsgleichgewichte von *Meldrumsäure*

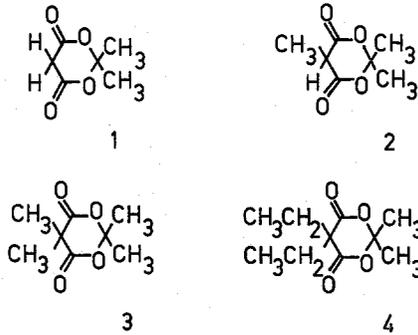
1.1. Einleitung

Auf Grund verschiedener physikalischer Messungen (IR-, NMR-, Dipolmomentsmessungen) wird für 1,3-Dioxan eine Sesselform als

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. O. Kratky in Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet.

thermodynamisch stabilste Konformation angenommen. Aktivierungsenergien für die Ringinversion wurden für eine große Zahl von substituierten Dioxanen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestimmt^{1, 2}.

Über Konformation und konformative Beweglichkeit von 1,3-Dioxan-4,6-dion ist dagegen nur wenig bekannt³. Die NMR-Spektren von 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (*Meldrumsäure*, 1), 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (Dimethyl*meldrumsäure*, 3) und 5,5-Diäthyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (Diäthyl*meldrumsäure*, 4) lassen auch bei -95°C kein Einfrieren der Ringinversion erkennen. Die Beweglichkeit des Ringes ist anscheinend durch die beiden Carbonylgruppen wesentlich vergrößert.



Durch Vektoraddition der Bindungsmomente⁴ berechnet man für eine Sesselkonformation dieser Verbindungen ein Dipolmoment von etwa 1,3 D. Die experimentellen Dipolmomente von *Meldrumsäure* und *Methylmeldrumsäure* sind jedoch wesentlich höher (Tab. 1).

Tabelle 1. Experimentelle Dipolmomente der Verbindungen 1—4

		μ (Benzol)	μ (Dioxan)
1	<i>Meldrumsäure</i>	3,08 D	3,18 D
2	<i>Methylmeldrumsäure</i>	3,16 D	—
3	<i>Dimethylmeldrumsäure</i>	1,83 D	—
4	<i>Diäthylmeldrumsäure</i>	1,67 D	—

Messungen des Dipolmoments von *Meldrumsäure* in Benzol und Dioxan ergeben etwas unterschiedliche Werte in Übereinstimmung mit der Erfahrungstatsache, daß Messungen in Dioxanlösungen stets höhere Dipolmomente liefern.

Auffallend ist, daß Verbindungen, welche am C-Atom 5 (Abb. 1) zwei Alkylgruppen tragen, wesentlich kleinere Dipolmomente besitzen

als *Meldrumsäure* und *Methylmeldrumsäure*. Die Unterschiede zwischen den Dipolmomenten der Verbindungen 1—4 können nicht durch Annahme eines hohen Dipolmoments der Enolform bei den Verbindungen 1 und 2 erklärt werden, da die Enolform nach Relaxationsmessungen von *Eigen*, *Ilgenfritz* und *Kruse*⁵ mit weniger als 0,5% am Tautomeriegleichgewicht von *Meldrumsäure* beteiligt ist. Abschätzende *CNDO*-Rechnungen ergaben für die Enolform von *Meldrumsäure* ein Dipolmoment von maximal 6,1 D. Nimmt man nun an, daß das Dipolmoment der Enolform 6,1 D beträgt, so müßte sie mit mehr als 15%

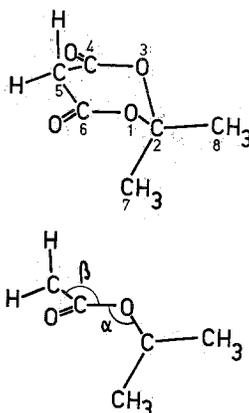


Abb. 1. Definition der Winkel α und β in *Meldrumsäure* (verwendete Bindungslängen: $R(\text{C—H}) = 1,09 \text{ \AA}$, $R(\text{C=O}) = 1,22 \text{ \AA}$, $R(\text{C-2—O-1}) = R(\text{C-2—O-3}) = 1,46 \text{ \AA}$, $R(\text{C-4—O-3}) = R(\text{C-6—O-1}) = 1,36 \text{ \AA}$, $R(\text{C-4—C-5}) = R(\text{C-6—C-5}) = 1,52 \text{ \AA}$, $R(\text{C-2—C-7}) = R(\text{C-2—C-8}) = 1,54 \text{ \AA}$)

am Tautomeriegleichgewicht beteiligt sein, damit der Meßwert 3,0 D betragen könnte, wenn die Ketoform ein Dipolmoment von 2,0 D besitzt. Da das Gruppenmoment und der induktive Effekt der Methylgruppe nicht ausreichen, um die Unterschiede zwischen den Dipolmomenten der Verbindungen 1 und 2 bzw. 3 und 4 zu erklären, ist die Annahme einer anderen Konformation als der Sesselkonformation für *Meldrumsäuren* und *Methylmeldrumsäuren* bzw. eines anderen Konformerengleichgewichts naheliegend.

Zur Untersuchung der möglichen Ringkonformationen und der Konformerengleichgewichte erschien die Berechnung mehrerer Konformationen der *Meldrumsäure* mit Hilfe eines semiempirischen, quantenmechanischen Rechenverfahrens von Interesse. Allgemein stimmen die mit der *CNDO*-Methode berechneten Dipolmomente sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Bei ähnlichen Strukturen, wie Ameisensäure oder Alkylden*meldrumsäuren*⁶, wurden recht gute Werte erhalten,

wodurch die Anwendbarkeit dieser Rechenmethode auf Verbindungen mit Carboxygruppen gesichert erscheint. Auch die mit Hilfe der *CNDO*-Methode berechneten Gleichgewichtsgeometrien stehen meist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Im allgemeinen werden für die stabilsten Konformationen die niedrigsten Energien berechnet.

1.2. Berechnung der Koordinaten

Eine Variation der Bindungslängen und aller Bindungswinkel hätte einen zu großen Rechenaufwand erfordert. Es wurden daher bei der Berechnung der Atomkoordinaten für die verschiedenen Geometrien von *Meldrumsäure* vereinfachend folgende Annahmen gemacht:

1. Als Bindungsabstände wurden die entsprechenden Abstände in *Malonsäure* und *Essigsäuremethylester* bzw. Standardbindungsabstände⁷ verwendet (Abb. 1).

2. Die Tetraederwinkel an den C-Atomen 2, 5, 7 und 8 wurden konstant gehalten. Dadurch sind die Abstände O-1—O-3 und C-4—C-6 bei allen berechneten Konformationen gleich lang.

3. Die Berechnung der Koordinaten des Carbonylsauerstoffs erfolgte so, daß die C=O-Bindung in einer Ebene mit den beiden anderen Bindungen des Carbonylkohlenstoffs und symmetrisch zu diesen liegt.

4. Bei den nicht symmetrischen Konformationen wurden die Winkel ($\widehat{345}$) und ($\widehat{165}$) zu 113° angenommen, da für Strukturen mit diesem Winkel bei den vorausgegangenen Rechnungen die niedrigsten Energien erhalten wurden.

1.3. Ergebnisse der *CNDO*-Rechnungen

a) Konformationen mit C_{1h} -Symmetrie

Bei diesen Konformationen liegen die Atome 1, 3, 4 und 6 in einer Ebene. Senkrecht zu dieser geht eine Symmetrieebene durch die Atome 2 und 5. Die Abhängigkeit der Gesamtenergie von den Winkeln α und β (Abb. 1) ist in den Abb. 3, 4 und 5 dargestellt (α ist der Neigungswinkel zwischen der Ebene 123 und der Ebene 1346, β ist der Neigungswinkel zwischen der Ebene 456 und der Ebene 1346). Die für die verschiedenen Extremwerte der Potentialkurven berechneten Energien und Dipolmomente sind in den Tab. 2 und 3 angeführt.

Es sei betont, daß die angegebenen Energiewerte relative Energien darstellen; es wurden nur einige der Größen, welche die Geometrie des Moleküls bestimmen, variiert. Eine Berechnung jener Geometrie, welche dem tatsächlichen Energieminimum entspricht, würde einen größeren

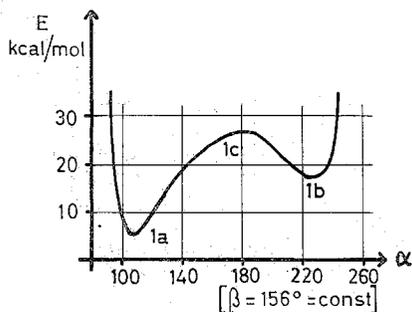
Tabelle 2. Berechnete Dipolmomente und Energien mehrerer Konformationen relativ zu **1d**

Konformation	$E - E_{1d}$ (kcal/Mol)	μ (Debye)
1a	5,3	1,10
1b	17,3	3,60
1d	0,0	1,08
1k	14,4	1,56
1l	14,4	3,06
1m	8,5	2,92

Tabelle 3. Berechnete Energien von Konformationen, über die die Ringinversion verlaufen kann (relativ zur Energie von **1d**)

Konformation	$E - E_{1d}$ (kcal/Mol)
1c*	26,1
1e*	23,7
1f*	28,4
1g { $\sphericalangle(34,56) = 0^\circ$ }	21,3
1h { $\sphericalangle(34,56) = 20^\circ$ }	23,6
1i { $\sphericalangle(34,56) = 40^\circ$ }	25,3

* „Bent-chair“-Konformationen.

Abb. 2. Berechneter Energieverlauf für die Isomerisierung Sesselform \rightleftharpoons Wannenform.

Rechenaufwand erfordern, als mit den zur Verfügung stehenden Rechenanlagen in absehbarer Zeit durchgeführt werden könnte.

Abb. 2 zeigt den Potentialverlauf für das Durchklappen der Acylalgruppe bei konstantem Winkel $\beta = 156^\circ$. (Der OCC -Winkel an den beiden sp^2 -hybridisierten C-Atomen C-4 und C-6 beträgt dann 120° .)

Die beiden Energieminima entsprechen einer Sessel- (**1 a**) und einer Bootkonformation (**1 b**). Das Maximum der Energiekurve bei $\alpha = 180^\circ$ entspricht dem Übergangszustand, der bei einer solchen Isomerisierung durchlaufen werden muß.

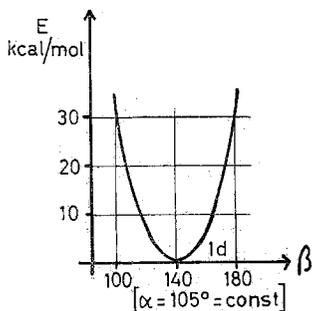


Abb. 3. Berechneter Energieverlauf bei Änderung des Winkels β ($\alpha = 105^\circ = \text{const.}$)

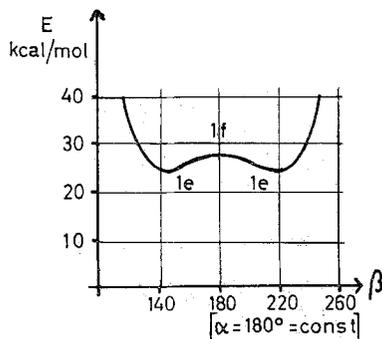


Abb. 4. Berechneter Energieverlauf bei Änderung des Winkels β ($\alpha = 180^\circ = \text{const.}$)

Wird bei konstantem Winkel $\alpha = 105^\circ$ (Konformation **1 a** in Abb. 2) der Winkel β variiert, ergibt sich der in Abb. 3 dargestellte Energieverlauf mit nur einem Minimum bei $\beta = 140^\circ$ (**1 d**). Die Winkel ($\widehat{345}$) und ($\widehat{165}$) betragen hier 113° . Die Abhängigkeit der Energie vom Winkel β bei konstantem Winkel $\alpha = 180^\circ$ ist in Abb. 4 dargestellt. Die Konformation **1 e** ist die Konformation mit der geringsten Energie, über die eine Ringinversion bei Annahme symmetrischer Zwischenstufen verlaufen kann, wenn man Standardbindungsängen voraussetzt.

b) Konformationen ohne Symmetrieelement

Wie bei Cyclohexan wird auch bei 1,3-Dioxan für den Übergangszustand der Ringinversion eine Konformation angenommen, in der nur vier benachbarte Atome in einer Ebene liegen^{8, 9} (Cyclohexen-ähnliche Konformationen). Für Dioxan sind drei solche Konformationen möglich, je nachdem, welcher der drei dihedralen Winkel $\sphericalangle(12, 34)$, $\sphericalangle(23, 45)$ oder $\sphericalangle(34, 56)$ gleich Null ist. [Mit z. B. $\sphericalangle(12, 34)$ ist der Diederwinkel

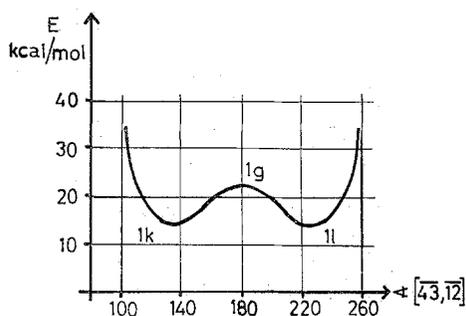


Abb. 5. Berechneter Energieverlauf für die Isomerisierung „Twist-boat“ \rightleftharpoons „Half-chair“

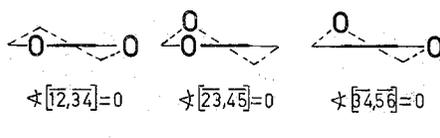


Abb. 6. Cyclohexen-ähnliche Konformationen von 1,3-Dioxan

zwischen den beiden Ebenen bezeichnet, die von den Atomen 1, 2, 3 und 2, 3, 4 gebildet werden. Dieser Winkel ist nicht identisch mit dem oben definierten Winkel α ; α ist in dieser Schreibweise mit $\sphericalangle(21, 34)$ zu bezeichnen.]

Wie bereits erwähnt, besitzen *Meldrumsäure* und *Methylmeldrumsäure* Dipolmomente von über 3,0 D, während die Dipolmomente von *Dimethyl-* und *Diäthylmeldrumsäure* kleiner als 2,0 D sind. Dieser Unterschied spricht dafür, daß sich diese beiden Gruppen von *Meldrumsäure*derivaten in erster Linie im $\sphericalangle(34, 56)$ unterscheiden. Es wurden daher Konformationen mit verschiedenem $\sphericalangle(34, 56)$ berechnet. In Tab. 3 sind die erhaltenen Aktivierungsenergien der Ringinversion für die $\sphericalangle(34, 56) = 0^\circ, 20^\circ$ und 40° (1 g, 1 h und 1 i) im Vergleich mit den

Energien der „Bent-chair“-Konformationen **1 c**, **1 e** und **1 f** angegeben. Als Nullpunkt der Energieskala dient wieder die Energie von **1 d**.

Das Durchklappen der Acylalgruppe [Änderung des \angle (43, 12) bei konstantem \angle (34, 56) = 0°] führt zu dem in Abb. 5 gezeigten Energieverlauf. Die beiden Minima, die einer „half-chair“- und einer „twist-boat“-Konformation (Abb. 7 und 8) entsprechen, sind nahezu energie-

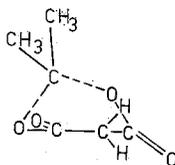


Abb. 7. „Half-chair“-Konformation

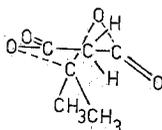


Abb. 8. „Twist-boat“-Konformation

gleich. Für eine der Konformation **1 k** ähnliche Geometrie, die sich von **1 k** nur in den Winkeln ($\widehat{345}$) und ($\widehat{165}$) unterscheidet, wurde eine noch etwas niedrigere Energie berechnet (**1 m**).

1.4. Diskussion

Die experimentellen Dipolmomente von *Meldrumsäure* (**1**), *Methylmeldrumsäure* (**2**) und analog gebauten Verbindungen können nicht erklärt werden, wenn man annimmt, daß diese Verbindungen, wie die meisten anderen Dioxanderivate, in symmetrischen Sesselkonformationen vorliegen. Das mit Hilfe der *CNDO/2*-Methode berechnete Dipolmoment (**1 a**: 1,10 D) stimmt gut mit dem Wert überein, welcher aus den Bindungsmomenten eines Inkrementsystems berechnet wurde (1,3 D). Es gibt daher, wie auch zu erwarten war, keine zusätzlichen „Delokalisationseffekte“ in *Meldrumsäure* und verwandten Strukturen.

Die Berechnung von Konformerengleichgewichten mit Hilfe quantenmechanischer Rechenverfahren ist eine sehr schwierige Aufgabe, da die Energiedifferenzen im allgemeinen sehr klein sind und nur mit sehr großem Aufwand genau berechnet werden können. Bei semiempirischen Rechenmethoden müssen daher kleine Energiedifferenzen mit großer

Vorsicht interpretiert werden. Die *CNDO*-Methode ergab bei der Anwendung auf Konformerengleichgewichte recht unterschiedliche Resultate. Zumeist werden die Geometrien der stabilsten Konformationen korrekt erhalten. Die Höhe der Energiebarrieren und die Gestalt der Potentialfunktionen weist jedoch oft beträchtliche Abweichungen von den Ergebnissen der ab-initio-Berechnungen in der *Hartree—Fock*-Grenze auf. Bei ähnlichen polaren Strukturen wurden Energiedifferenzen mit der *CNDO*-Methode zu groß berechnet. Unabhängig von der unterschiedlichen Verlässlichkeit der Energiedifferenzen können wir jedoch erwarten, daß die Ladungsverteilungen und Dipolmomente gut mit exakten Berechnungen übereinstimmen. Außerdem ist zu bedenken, daß unsere Rechnungen nur einen ganz kleinen Ausschnitt der Energiehyperflächen erfassen.

Die Ringinversion kann über zwei Typen von Strukturen verlaufen; über solche, bei denen vier Ringatome in einer Ebene liegen (1 g) und andere, bei denen fünf Atome in einer Ebene liegen („bent-chairs“, 1 c). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Hendrickson*¹¹ weisen die Strukturen des ersten Typs (1 g) auch bei den *Meldrumsäuren* geringere Energien auf als die „bent-chair“-Konformationen (1 c, 1 e, 1 f).

Unsere Rechnungen zeigen, daß mehrere Strukturen ohne Symmetrieebene, welche den „twist-boat“- und „half-chair“-Konformationen des Cyclohexans sehr ähnlich sind, hohe Dipolmomente und niedrige Energien aufweisen. Es drängt sich daher die Annahme auf, daß diese unsymmetrischen Strukturen bei *Meldrumsäure* und ihrem 5-Methyl-derivat beträchtlichen Anteil am Konformerengleichgewicht bei Zimmertemperatur haben und die Ursache für die hohen Dipolmomente ($\mu \sim 3D$) darstellen.

5,5-Dialkyl*meldrumsäuren* weisen wesentlich geringere Dipolmomente auf (3: = 1,83 D, 4: = 1,67 D). Wegen der „unvermeidlichen“ sterischen Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen und einer der beiden Alkylgruppen (vgl. Abb. 9) werden bei diesen Verbindungen die unsymmetrischen Konformationen energetisch benachteiligt und tragen deshalb zum Konformerengleichgewicht des Grundzustandes praktisch nichts bei. Die Bevorzugung von unsymmetrischen Konformationen durch *Meldrumsäure* und *Methylmeldrumsäure* läßt erwarten, daß diese beiden Verbindungen eine größere konformative Beweglichkeit besitzen als die Dialkylderivate, Dimethyl- und Diäthyl*meldrumsäure*, weil sich die unsymmetrischen Konformationen weniger vom Übergangszustand der Ringinversion unterscheiden als die Sesselkonformation, welche die bevorzugte Konformation der Verbindungen 3 und 4 darstellt. Ob bei den Verbindungen 1 und 2 Pseudorotation auftritt, kann mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht entschieden werden.

Ähnliche Verhältnisse wie bei *Meldrumsäure* und 5-Methyl*meldrum-*

säure treten auch bei Cyclohexan-1,4-dion auf. Im festen Zustand liegt Cyclohexan-1,4-dion in einer unsymmetrischen Bootkonformation („twist-boat“) vor. Das IR- und das Ramanspektrum sowie das Dipolmoment (1,3—1,6 D), sprechen dafür, daß die „twist-boat“-Konformation auch in Lösung erheblichen Anteil am Konformerengleichgewicht hat^{12, 13}. Verschiedene Rechnungen geben für den energetisch günstigsten Weg der Ringinversion dieser Verbindung eine Pseudorotation an¹².

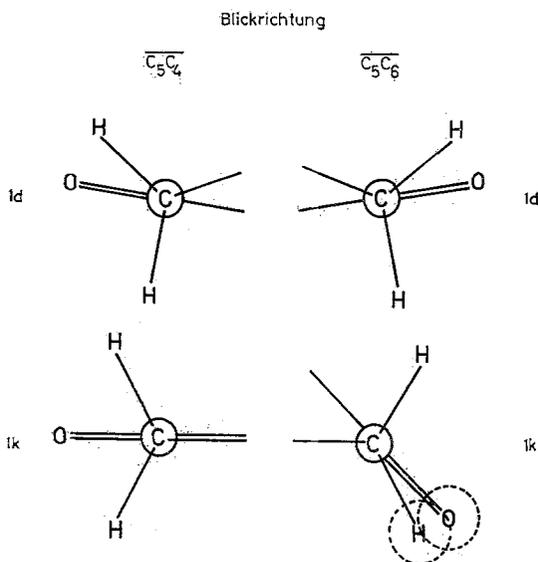


Abb. 9. *Newman*-Projektionen der Konformationen **1d** und **1k** (bzw. **1l**)

Trotz der verschiedenen Stellungen der beiden Carbonylgruppen erscheint eine gemeinsame Erklärung der höheren konformativen Beweglichkeit in beiden Verbindungsklassen durch das Vorhandensein von zwei Carbonylgruppen im Ring naheliegend.

2. Berechnung des *Meldrumsäure*anions

Die Acidität der *Meldrumsäure* ist von der gleichen Größenordnung wie die Aciditäten von höheren Carbonsäuren. Es erschien daher von Interesse, auch das *Meldrumsäure*anion näher zu untersuchen.

Die gewählten Standardbindungsängen sind in Abb. 10 angegeben. Außer den Atomen der Isopropylidengruppe wurden alle Atome als in einer Ebene liegend angenommen (Ebene ϵ). Die Winkel an den Atomen C-4, C-5 und C-6 wurden zu $118,7^\circ$ gewählt. Damit erhält man an C-2

wieder einen Tetraederwinkel. Die energetisch günstigste Stellung der Isopropylidengruppe berechnet sich für $\theta = 120^\circ$ (Abb. 10).

Die Energie eines freien Protons ist gleich Null ($E_H = 0$), und die Energiedifferenz zwischen Anion und Säure entspricht daher der Energie der Säure—Basen-Reaktion:

$$HA = A^\ominus + H^\oplus; \quad \Delta E = E_{A^\ominus} - E_{HA}$$

Ein direkter Vergleich dieser Energiedifferenzen ist nur mit den in der Gasphase ermittelten Protonenaffinitäten möglich. Die Reihenfolge der Aciditäten von verschiedenen substituierten aliphatischen Alkoholen im

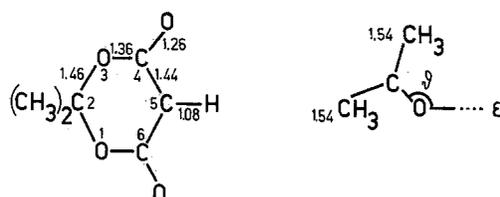


Abb. 10. Verwendete Atomabstände im *Meldrumsäure*anion und Definition des Winkels θ

Gaszustand, die sich wegen der unterschiedlichen Solvation von der in wäßrigen Lösungen erhaltenen „Aciditätsskala“ unterscheidet, wird durch *CNDO*-Rechnungen gut wiedergegeben¹⁴.

Die Protonenaffinität von *Meldrumsäure* und Derivaten kann wegen der Thermolabilität dieser Verbindungen nicht auf direktem Weg gemessen werden. Wenn der relative Beitrag der Solvatationsgrößen nicht allzu groß ist, können wir jedoch auch eine gewisse Parallelität zwischen den berechneten Energiedifferenzen und den in wäßriger Lösung bestimmten Aciditäten erwarten. In Tab. 4 sind die experimen-

Tabelle 4. Berechnete Protonenaffinitäten^{14, 15} und experimentelle *pK*-Werte^{16, 17}

Reaktion			E (a.e.u.) *	<i>pK</i>
CH ₄	\rightleftharpoons CH ₃ ⁻	+ H ⁺	1,0382	40
NH ₃	\rightleftharpoons NH ₂ ⁻	+ H ⁺	0,9968	34
H ₂ O	\rightleftharpoons OH ⁻	+ H ⁺	0,9085	16
CH ₃ OH	\rightleftharpoons CH ₃ O ⁻	+ H ⁺	0,8994	16
(CH ₃) ₃ COH	\rightleftharpoons (CH ₃) ₃ CO ⁻	+ H ⁺	0,8847	19
HCOOH	\rightleftharpoons HCOO ⁻	+ H ⁺	0,8376	4
<i>Meldrumsre</i>	\rightleftharpoons Anion ⁻	+ H ⁺	0,8204	4
H ₃ O ⁺	\rightleftharpoons H ₂ O	+ H ⁺	0,3923	— 1,7

* 1 a.e.u. = 627,46 kcal/Mol.

tellen pK -Werte und berechneten Energiedifferenzen für mehrere *Bronsted*-Säuren einschließlich der *Meldrumsäure* angeführt, dabei ist zu berücksichtigen, daß für H_3O^{\oplus} die Voraussetzung der ähnlichen Solvata-tion auf Grund des Charakters der Kationsäure nicht mehr gegeben ist. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten berechnet sich folgende Reihenfolge der Säurestärken:



Die *CNDO*-Rechnungen wurden mit dem Programm *CNDO/2* von G. A. Segal an der elektronischen Rechenanlage des Interfakultären Rechenzentrums der Universität Wien durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky (Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien) danken wir für zahlreiche Diskussionen und die Durchsicht des Manuskripts, Herrn Prof. Dr. F. Kohler (Lehrkanzel für Chemische Physik am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) für die Möglichkeit, das Dipolmeter DM 01 benützen zu können, Herrn Prof. Dr. L. Schmetterer (Interfakultäres Rechenzentrum der Universität Wien) für die großzügige Zuteilung von Rechenzeit und Herrn Dr. R. Schano (Lehrkanzel für Chemische Physik am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) für wertvolle meßtechnische Hinweise.

Einer der Autoren (D. K.) dankt dem Verein Österreichischer Chemiker für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus dem Jubiläumsfond der Österreichischen Nationalbank (Projekt Nr. 152).

Experimenteller Teil

Die Verbindungen 1—3 wurden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren^{8, 19} dargestellt und durch Umkristallisation aus Benzol gereinigt.

Diäthyl*meldrumsäure* (4) wurde analog zu Dimethyl*meldrumsäure*⁹ dargestellt:

Eine Lösung von 14,4 g *Meldrumsäure* in 50 ml Acetonitril wurde tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung von 31,2 g Äthyljodid, 50 ml Acetonitril und 26 g Hg_2O zugegeben. Die Temperatur der Lösung wurde während des Zutropfens unter 10 °C gehalten. Die Mischung wurde 3 Stdn. gerührt, das Lösungsmittel abrotiert und das zurückbleibende Öl destilliert. Ausb. 55%; Sdp.₁₇ 115—120 °C; Schmp. 33—38 °C.



Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte nach der *Hedestrand—Guggenheim/Halverstadt—Kumler*-Methode¹⁹. Die Dielektrizitätskonstanten von Lösungen verschiedener Konzentration wurden auf einem WTW-Gerät DM 01 unter Verwendung der Meßzelle DFL 1 gemessen. Die Brechungsindices $[\alpha]_D$ wurden mit einem *Abbe*-Eintauchrefraktometer der Fa. Zeiss bestimmt. Beide Geräte wurden durch einen Anschluß an einen Durchlaufthermostaten auf $20,00 \pm 0,01$ °C gehalten.

Literatur

- ¹ *E. L. Eliel*, Sr. und *M. C. Knoeber*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 344 (1968).
- ² *E. Coene* und *M. Anteunis*, Bull. Soc. Chim. Belges **79**, 25 (1970).
- ³ *I. Schuster* und *P. Schuster*, Tetrahedron **25**, 199 (1969).
- ⁴ *Landolt-Börnstein*, Tabellen I/3, 507 (Berlin 1951).
- ⁵ *M. Eigen*, *G. Ilgenfritz* und *W. Kruse*, Chem. Ber. **98**, 1623 (1965).
- ⁶ *D. Köberl*, *P. Schuster* und *O. E. Polansky*, in Vorbereitung.
- ⁷ *J. A. Pople* und *M. Gordon*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4253 (1967); *L. E. Sutton*, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions (Ed. *A. D. Mitchell*), The Chem. Society (London), Special Publication Nr. II (1958), Suppl. 1956—1959, Special Publication No. 18 (1965).
- ⁸ *J. E. Anderson* und *J. C. Brand*, Trans. Faraday Soc. **62**, 39 (1966).
- ⁹ *K. Pihlaja* und *M. Seilo*, Acta Chem. Scand. **22**, 3053 (1968); *B. Eistert* und *F. Geiss*, Tetrahedron **7**, 1 (1959).
- ¹⁰ *P. Schuster*, Theor. Chim. Acta [Berlin] **19**, 212 (1970); Internat. J. Quant. Chem. **3**, 851 (1969).
- ¹¹ *J. B. Hendrickson*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4537 (1961).
- ¹² *A. Aihara* und *C. Kitazawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 99 (1971).
- ¹³ *N. L. Allinger*, *H. M. Blatter*, *L. A. Freiberg* und *F. M. Karnowski*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2999 (1966).
- ¹⁴ *T. B. Lewis*, Tetrahedron **25**, 4117 (1969).
- ¹⁵ *P. Schuster*, Theor. Chim. Acta **19**, 212 (1970).
- ¹⁶ *J. March*, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, Internat. Student Edition, Kōgakusha Company, Ltd., Tokyo 1968, S. 220.
- ¹⁷ *J. Swoboda*, *J. Derkosch* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).
- ¹⁸ *D. Davidson* und *S. A. J. Bernhard*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3426 (1948).
- ¹⁹ *G. Hedestrand*, Z. Physik. Chemie (B) **2**, 428 (1929); *E. A. Guggenheim*, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949); *F. Halverstadt* und *W. D. Kumler*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2988 (1942).