

Rotamere 2-Phenyl-1,3-dioxane

Gezielte Konformationsänderungen
an cyclischen Systemen, 7. Mitt.¹

Von

Hildegard Keller, Elisabeth Langer und Harald Lehner

Organisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1975)

Rotamers of 2-Phenyl-1,3-dioxanes

By means of dipole moment measurements, NMR-spectroscopical methods and force field calculations of o-, m- and p-substituted 2-phenyl-1,3-dioxanes a systematic study concerning the rotameric behaviour of the phenyl group was performed.

In o-substituted 2-phenyl-1,3-dioxanes the preferred conformation of the phenyl ligand was found to be displaced about 60 degs. from the *cisoid*-bisectional conformer. Introduction of an additional substituent in the second o-position gives rise to a change in the rotameric state, the preferred conformation now being bisectional. In contrast, the barriers resisting rotation about the C_{ar}—C-2-bond in 2-phenyl-1,3-dioxane and its m- and p-substituted derivatives turn out to be much lower. Thus at room temperature an ensemble of approximately bisectional rotamers exists.

The conformations and rotational barriers determined are discussed in terms of non bonded and dipole—dipole interactions.

Einleitung

Die experimentellen Befunde für eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die C_{AR}—C-Einfachbindung in alkyl-substituierten Phenylmethanen und damit für das Auftreten nicht äquinergetischer Rotamerer waren Anlaß zu umfangreichen Studien über die Natur derartigen Energieschranken². Die in der Folge angestellten Untersuchungen haben den Schluß zugelassen, daß die Größe der Rotationsbarriere hauptsächlich in den unterschiedlichen Non-bonded interactions der

Rotameren zu suchen und daher „sterischen“ Ursprungs ist²⁻⁴. Das Energieprofil der Rotation läßt sich in diesen Fällen durch semiempirische Gleichungen vom *Hill*-Typ⁵ beschreiben. Andere, ebenfalls rotationsabhängige Energieparameter, wie Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie und die Torsionsspannungsenergie, konnten somit vernachlässigt werden. Auf Grund derartiger Überlegungen ließen sich die bevorzugten Konformationszustände einer Vielzahl phenylsubstituierter ali- und heterocyclischer Sechsringsysteme vom Typ I (siehe Abb. 1) ableiten^{3, 6, 7}.



Abb. 1. Drehung um die C_{Ar}—C-2-Bindung in den Systemen I und II. Die für die Wechselwirkungen relevanten Positionen sind durch fette Punkte dargestellt

Diesen Systemen sind die von der Rotation um die C_{Ar}—C-Einfachbindung abhängigen Wechselwirkungen der benachbarten CH₂-Gruppen des gesättigten Sechsrings mit den o-ständigen Atomen am Aromaten gemeinsam; das bedingt im allgemeinen ein Überwiegen der Population eines einzelnen Rotameren^{2, 3, 6-8}. Die Abschätzung der Rotationsbarriere bzw. die Ermittlung der höchstpopulierten Konformer in Systemen, die keine der Aryl—C-Einfachbindung benachbarten Methylengruppen enthalten, kann keineswegs analog durchgeführt werden. Im System II sind sie durch Sauerstoffatome ersetzt; diese unterscheiden sich — abgesehen von ihrer polaren Natur — durch ihre Raumerfüllung wesentlich von den Methylengruppen z. B. im Phenylcyclohexan. Außerdem ist bei Anwesenheit von Substituenten in o-Stellung (und in beschränktem Maß auch in m-Stellung) des Phenyliganden mit einem weiteren konformationsbestimmenden Effekt zu rechnen: Durch Drehung um die C_{Ar}—C-Einfachbindung wird gleichzeitig die relative Lage der (vier) C—O-Dipole zum Dipol des Arylsubstituenten verändert, woraus unterschiedliche Dipol—Dipol-Wechselwirkungen resultieren. Diese überlagern sich den ebenfalls rotationsabhängigen Non-bonded interactions.

Zur Abschätzung der zu erwartenden Einflüsse im 2-Phenyl-1,3-dioxan (1) bzw. in dessen o-, m- und p-substituierten Derivaten (2—12), die Gegenstand der vorliegenden Mitteilung sind, erschien uns die Anwendung eines Force-field-Rechenverfahrens angemessen. Diese Methode gestattet auch eine ungefähre Ermittlung der zu erwartenden Rotationsbarrieren bzw. deren Zähligkeit. Die so gewonnenen Informationen sollten sodann die Ausführung gezielter Experimente und die Wahl optimaler Methoden ermöglichen.

Methodik und Ergebnisse

Die Ergebnisse der Force-field-Berechnungen finden sich in den Abbildungen 4 bis 8. Das verwendete Computerprogramm FRANZ⁹ stellt eine Modifikation des von *Boyd*¹⁰ entwickelten Verfahrens dar. Die Wechselwirkungsenergiekonstanten für die Non-bonded interactions (bis 10 Å berücksichtigt) wurden³ entnommen. Zur Ermittlung des Verlaufs der Spannungsenergien in Abhängigkeit von der Drehung um die C_{Ar}—C-2-Bindung ($\tau = 0^\circ$ für **A**, **C**, **F** und **J**) wurden die Beiträge der Non-bonded interactions und/oder Dipol—Dipol-Wechselwirkungen von 36 Konformeren in Schritten von 10° ermittelt. Allen so berechneten Rotameren liegt — abgesehen vom Torsionszustand — die Geometrie (Röntgenstrukturanalyse¹¹) des 2-p-Chlorphenyl-1,3-dioxans (**2**) zugrunde. Die Erstellung der externen Koordinaten aus den internen wurde mit Hilfe der Computerprogramme ATCOOR¹² und COORD¹³ durchgeführt.

Die Bestimmung der Dipolmomente der Dioxane **2—6** und **8—10** erfolgte nach der Methode von *Hedestrand* und *Guggenheim*^{14, 15} durch Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (WTW-Gerät DM 01, Zelle DFL 1) bzw. der Brechungsindices (Abbé-Präzisionsrefraktometer, Zeiss) in Cyclohexan (UVASOL, Merck). Mindestens fünf Lösungen verschiedener Konzentrationen wurden pro Substanz herangezogen. Alle Messungen erfolgten bei $20,000 \pm 0,005^\circ \text{C}$. Die Genauigkeit der ermittelten Momente beträgt $\pm 0,05 \text{ D}$. Die Berechnung der Dipolmomente (Vektoradditionsmethode)¹⁵ wurde unter Verwendung folgender Partialmomente vorgenommen: C_{Ar}—Cl: 1,60 D; C_{Ar}—Br: 1,57 D; C_{Ar}—NO₂: 4,10 D. Das Dioxanmoment (2,15 D)¹⁶ steht senkrecht auf die O-1—C-2—O-3-Ebene; es schließt mit der Aryl—C-2-Bindung (Rotationsachse) einen Winkel von $36,6^\circ$ ein. Mit Hilfe der Partialmomente und dieses Winkels können die experimentell ermittelten

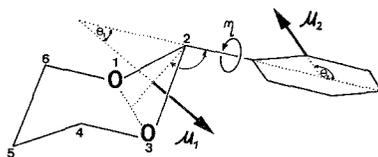


Abb. 2. Darstellung der um die Rotationsachse (C_{Ar}—C-2-Bindung) gegeneinander beweglichen Partialmomente μ_1 und μ_2 in o-substituierten 2-Phenyl-1,3-dioxanen. Entsprechendes gilt für die m-Derivate

Momente der p-substituierten Dioxane **2** (3,56 D), **3** (3,54 D) und **4** (6,00 D) völlig in Einklang mit den berechneten gebracht werden. Die Ergebnisse an diesen Testverbindungen zeigen, daß zusätzliche Effekte, wie sie durch polare Strukturen oder induktive Einflüsse der C-4—C-5- und C-5—C-6-Dioxanbindungen zustandekommen, klein sind und daher vernachlässigt werden können.

In den Dioxanen **5—10** ändern die beiden Partialmomente bei Drehung um die C_{Ar}—C-2-Bindung (Rotationsachse) ihre relative Lage und geben somit zu einem konformationsabhängigen Gesamtmoment Anlaß (siehe Abb. 2).

Zwei verschiedene, durch eine Rotationsachse verbundene Momente μ_1 und μ_2 ergeben für das resultierende Gesamtmoment μ in Abhängigkeit vom Azimut (η)¹⁵ (siehe Abb. 3):

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 (\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \eta + \cos \theta_1 \cos \theta_2) \quad (1)$$

($\tau = \eta - \pi$)

bei freier Rotation hingegen¹⁷

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \quad (2)$$

während das Dipolmoment verschieden populierter Konformerer nach

$$\mu^2 = \sum_n x_n \mu_n^2 \quad (3)$$

zu berechnen ist.

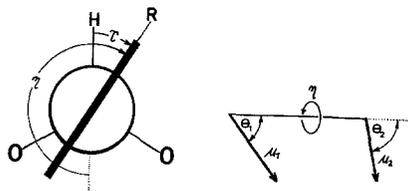


Abb. 3. Definition des Torsionswinkels (τ), des Azimuts ($\eta = \tau + \pi$) und der Winkel θ_1 und θ_2 , welchen die Partialmomente μ_1 und μ_2 mit der Rotationsachse einschließen

Die berechneten bzw. beobachteten Dipolmomente finden sich in den Tab. 1 und 2.

Der Einfluß von Chlor auf die chemische Verschiebung von Protonen im NMR läßt sich weitgehend mit Hilfe des elektrischen Feldeffektes beschreiben, wobei

$$\Delta \delta = 4,2 \cdot \mu \cdot e_z \cdot 10^{-12} \text{ (ppm)} \quad (4)$$

gilt¹⁸. e_z ist die rotationsabhängige Komponente des elektrischen Feldes des C—X-Dipols in der C—2—H-Richtung. Für die Ergebnisse bezüglich **8** und **12** siehe Tab. 3.

Die Ermittlung der Torsionswinkel ($\varnothing_{4,5} = \varnothing_{5,6}$) erfolgte aus den vicinalen Proton-Spinnkopplungskonstanten im ¹H-NMR (*R*-Wert-Methode)^{19, 20}. Mit Hilfe ungefährender Eingangsparameter und des Rechenprogramms LAOCOON III²¹ wurden die NMR-Absorptionslinien des AA'BB'CD-Spinsystems der OCH₂CH₂CH₂O-Fragmente für **6**, **8**, **11** und **12** simuliert und den aktuellen Spektren angepaßt. Für den *R*-Wert gilt im vorliegenden Fall (vgl. ²²)

$$R_{4,5} = R_{5,6} = \frac{J_{4a,5a} + J_{4e,5e}}{J_{4a,5e} + J_{4e,5a}} \quad (5)$$

R hängt mit dem Torsionswinkel ($\varnothing_{4,5} = \varnothing_{5,6}$) durch die Beziehung

$$\cos^2 \varnothing_{4,5} = \frac{3}{2 + 4 R_{4,5}} \quad (6)$$

Tabelle 1. Berechnete Dipolmomente μ (D) der *m*-substituierten 2-Phenyl-1,3-dioxane* **5** und **6** für die den Konformationen **C**, **D** und **E** entsprechenden Torsionswinkel τ , sowie Konformationsgleichgewichte (**C**:**E** = 1:1, freie Rotation). Die experimentell gefundenen Momente $\mu_{\text{gef.}}$ (D) befinden sich in der letzten Spalte

	C		D		E		C:E	freie	gefunden
	μ	τ	μ	τ	μ	τ	1:1	Rotation	
5	2,52	0°	3,15	90°	3,67	180°	3,15	3,15	3,15
6	6,13	0°	5,34	90°	4,41	180°	5,34	5,34	5,45

* $|V| < 0,1$ kcal.

Tabelle 2. Berechnete Dipolmomente μ (D) und Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergien V^* (kcal/Mol) der *o*-substituierten 2-Phenyl-1,3-dioxane **8—10** in den Konformationen **F**, **G** und **H** entsprechend den Torsionswinkeln τ . Die experimentell gefundenen Momente $\mu_{\text{gef.}}$ (D) und die daraus ermittelten Torsionswinkel $\tau_{\text{gef.}}$ befinden sich in den beiden letzten Spalten

	F			G**			H			gefunden	
	μ	V	τ	μ	V	τ	μ	V	τ	$\mu_{\text{gef.}}$	$\tau_{\text{gef.}}$
8	1,00	—0,1	0°	2,05	1,3	90°	2,77	1,2	180°	1,68	63°
9	0,95	—0,1	0°	2,09	1,3	90°	2,81	1,2	180°	1,66	62°
10	2,29	—0,5	0°	3,79	3,9	90°	4,84	3,7	180°	3,14	60°

* Innere Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1$ gesetzt.

** Dipolmoment identisch mit dem für freie Rotation berechneten.

Tabelle 3. Berechnete und experimentell gefundene chemische Zusatzverschiebung $\Delta\delta$ (ppm) des Protons an C-2 durch Chlor in **8** und **12** entsprechend den Torsionswinkeln τ

	τ					gefunden
	0°	60°	90°	120°	180°	
8	0,50	0,22	0,13	0,10	0,07	0,25 ppm
12	0,57	0,32	0,26	0,32	0,57	0,70 ppm

zusammen. Die ermittelten Kopplungskonstanten, *R*-Werte und Torsionswinkel sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die durchgeführten Untersuchungen könnten auch den Einsatz von Tieftemperatur-NMR zur Ermittlung der Rotationsbarrieren angebracht erscheinen lassen. Diese Methode ist jedoch bei den *o*-substituierten Derivaten **7—10** nicht aussagekräftig, da der Spektrentyp bei „langsamem“

und „schnellem“ Austausch gleich ist ($ABCD$ -Spinsystem) und nur die relativen chemischen Verschiebungen dreier Protonen geändert werden. Diese sind aber selbst von der Temperatur abhängig und ihre Differenzen a priori gering. Für **11** könnten zwei Methylsignale sowie eine Änderung des Spektrentyps der aromatischen Protonen ($A_2 \rightarrow AB$ -Spinsystem) erwartet werden; für **12** ergäbe sich ein Übergang $A_2B \rightarrow ABC$. Die von uns an **11** durchgeführten Tieftemperatur-NMR-Messungen (60 MHz) zeigen bis -70°C keine Signalverbreiterungen. Dieses Ergebnis ist freilich nicht schlüssig, da nicht bekannt ist, ob die Differenzen der chemischen Verschiebungen — etwa der beiden Methylgruppen in der bisectionalen Konformation **J** — genügend groß sind (die rechnerische Abschätzung wird auf Grund einer Überlagerung mehrerer Effekte erschwert).

Tabelle 4. *Kopplungskonstanten (J), R -Werte und Torsionswinkel ($\varnothing_{4,5} = \varnothing_{5,6}$) der 2-Phenyl-1,3-dioxane **1**, **6**, **8**, **11** und **12** (zur Bezifferung vgl. ²²)*

		1 ²²	6	8	11	12
$J_{\text{gem.}}$	$4a, 4e$	—11,3	—11,4	—11,2	—11,4	—11,2
	$5a, 5e$	—13,2	—13,3	—13,3	—13,2	—13,3
$J_{\text{vic.}}$	<i>trans</i>	$4a, 5a$	12,2	12,1	12,3	12,3
		$4e, 5e$	1,2	1,3	1,2	1,2
	<i>cis</i>	$4a, 5e$	2,5	2,5	2,5	2,5
		$4e, 5a$	4,8	4,9	5,0	4,9
		$R_{4,5}$	1,84	1,81	1,80	1,82
		$\varnothing_{4,5}^\circ$	55,5	55,3	55,2	55,4

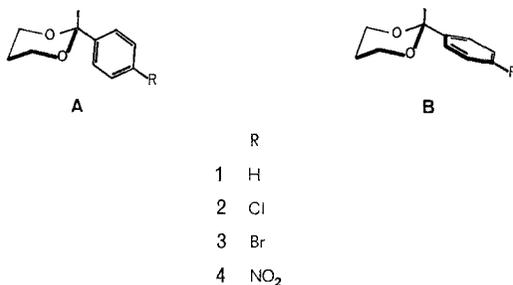
Diskussion

1. Rotamerer Verhalten des 2-Phenyl-1,3-dioxans sowie seiner *p*-substituierten Derivate

Aus Symmetriegründen ist für **1** eine $2n$ -fache Barriere ($n = 1, 2, \dots$) zu erwarten. Die ausschließliche Berücksichtigung der Non-bonded interactions ergibt (Force-field-Rechnung) eine Zweifach-Barriere mit Energieminima bei $\tau = 0^\circ$ und 180° (bisectionale Konformation **A**) und Maxima bei $\tau = 90^\circ$ und 270° (gonale Konformation **B**). Der Energieunterschied zwischen den Rotameren ($\approx 0,7$ kcal) — und damit die Rotationsbarriere — erweist sich als wesentlich kleiner als die im Phenylcyclohexan (3,9 kcal)⁶. Die drastische Absenkung kann dem wesentlich geringeren Raumbedarf der Sauerstoffatome in **1** gegenüber den Methylengruppen im Cyclohexan zugeschrieben werden. Diese Ergebnisse stehen auch mit der Beobachtung im Einklang, daß das Epimerengleichgewicht in 5-alkylsubstituierten 1,3-Dioxanen — bedingt durch das Fehlen der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen — mehr auf Seiten des axialen Epimeren liegt als im Phenylcyclohexan²³.

Die Röntgenstrukturanalyse des 2-p-Chlorphenyl-1,3-dioxans¹¹ (**2**) zeigt eine nahezu gonale Konformation des Phenylrestes. Dies ist kein Widerspruch zu unseren Ergebnissen, da die Konformation im Kristallverband auch durch *intermolekulare* Kräfte bestimmt wird, die bei geringen Energieunterschieden und polaren Molekülen entscheidend sein können. Diese *intermolekularen* Wechselwirkungen fehlen naturgemäß im Gaszustand und in verdünnten Lösungen unpolarer Solventien.

Schema 1



Da das Zweitmoment in den p-substituierten 2-Phenyl-1,3-dioxanen **2**–**4** in Richtung der Rotationsachse liegt, und der Substituent vom Dioxanring weit entfernt ist, lassen sich die für **1** erhaltenen Ergebnisse auch auf diese Verbindungen übertragen.

Anmerkung während der Korrektur: Die bisektionale Konformation des Phenylrestes in p-substituierten Phenyl-1,3-dioxanen ist inzwischen mit Hilfe elektrooptischer Methoden bestätigt worden: vgl. *E. N. Klimovickij, L. K. Juldascheva, A. N. Verestschagin, G. N. Segeeva* und *S. A. Debelaja*, Izv. Akad. Nauk (SSSR) 1070 (1975).

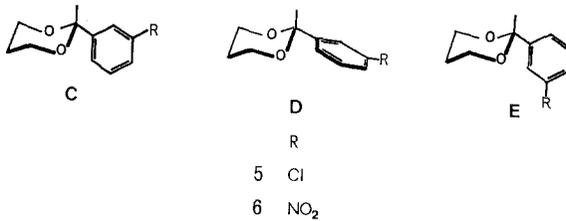
2. Rotamerer Verhalten *m*-, und *o*-substituierter 2-Phenyl-1,3-dioxane

In den *m*-, und *o*-substituierten Derivaten **5**–**10** ist das Dipolmoment vom Grad der Verdrillung um die C_{AR}–C-Einfachbindung abhängig (siehe Abb. 2). Man hat hier neben den Non-bonded interactions der Rotameren zusätzlich Dipol–Dipol-Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

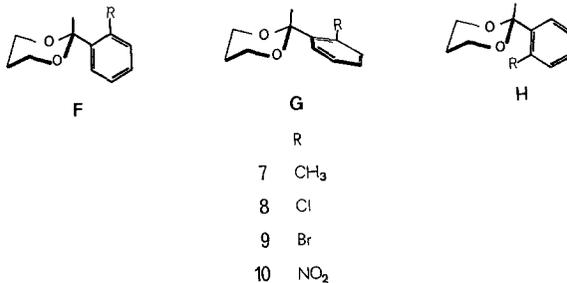
Für diese Derivate läßt sich ableiten, daß die Dipolmomente bei Annahme 1) der gonalen Konformationen **D** und **G**, 2) der freien Rotation, sowie 3) beim Vorliegen eines äquipopulierten Konformationsgleichgewichts einer geraden ($2n$) Anzahl Rotamerer, die sich paarweise durch Drehung um 180° ineinander überführen lassen, nicht unterschieden werden können.

Die für die *m*-Derivate **5** und **6** experimentell ermittelten Dipolmomente stimmen mit den auf Grund der obigen Annahmen berechneten Werten überein. Die bevorzugte Population *eines* von der gonalen Lage stark abweichenden Konformeren [z. B. entweder der *cis*oiden (**C**) oder der *trans*oiden (**E**) bisectionalen Konformation] läßt sich damit jedenfalls ausschließen.

Schema 2



Schema 3



Der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Rest *X* in der *o*-Stellung von **1** sollte für die innere Rotation der exocyclischen Phenylgruppe der Dioxane **7**—**10** eine wesentlich ausgeprägtere Barriere ergeben: Wegen der größeren Wechselwirkungssphären dieser Reste ist eine starke Erhöhung der Non-bonded interactions gewisser Rotationszustände zu erwarten. Bei polaren Resten (*X* = Cl, Br, NO₂), wie sie in **8**—**10** vorliegen, kann wegen der Nachbarschaft zu den (vier) C—O-Dipolen mit zusätzlichen Anziehungen bzw. Abstoßungen gerechnet werden.

Abb. 4 und 5 zeigen den auf Grund des Force-field-Verfahrens ermittelten Potentialverlauf für **7** und **8**. Die berechneten Rotationsbarrieren dürfen nur als eine grobe Abschätzung gewertet werden und liegen sicherlich zu hoch, da einer Spannungsrelaxation des Dioxanringes nicht Rechnung getragen wurde. Dies fällt vor allem bei den

energiereichen Konformeren ins Gewicht, da ja durch Veränderung der Bindungs- und Torsionswinkel die Gesamtspannungsenergie herabgesetzt werden kann.

Für CH_3 (**7**) erhält man ein Minimum bei etwa $\tau = 60^\circ$ (siehe Abb. 4). Bezüglich **8** ($X = \text{Cl}$) ergäben sich dagegen aus dem Potentialverlauf zwei äqui-energetische Rotamere bei $\tau = 60^\circ$ und 180°

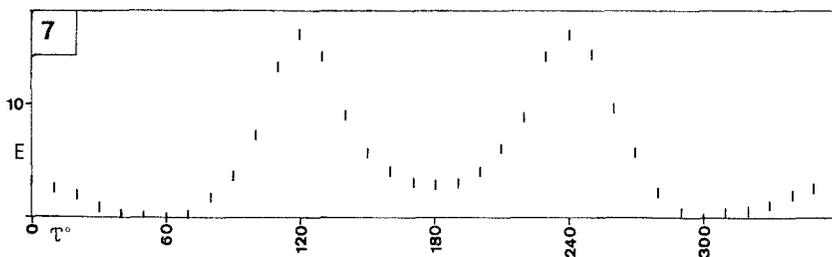


Abb. 4. Non-bonded interactions (E) in Abhängigkeit vom Rotationszustand (τ) für **7** (Modellrechnung)

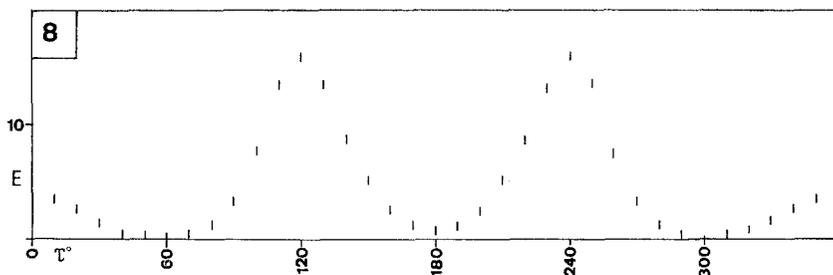


Abb. 5. Non-bonded interactions (E) in Abhängigkeit vom Rotationszustand (τ) für **8** (Modellrechnung)

und eine Population von 1:1 (siehe Abb. 5). Aus den gemessenen Dipolmomenten der Verbindungen **8**–**10** erhält man mit (1) für die bevorzugte Konformation $\tau = 60^\circ$ (siehe Tab. 2). Dies schließt das oben erwähnte Gleichgewicht bei **8** aus; dafür wäre nach (3) ein Moment von 2,3 D zu erwarten.

Die Dipol–Dipol-Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit von der Drehung um die $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—C-2}$ -Einfachbindung bei **10** zeigt Abb. 6. Allgemein erhält man für die stark polaren, elektronenanziehenden Gruppen Cl, Br und NO_2 bei $\tau = 120^\circ$ und 240° Maxima der Dipol–Dipol-Abstoßung, bei 180° ein Nebenminimum, während sich für die Konformation **F** ($\tau = 0^\circ$) geringfügige Dipol–Dipol-Anziehungen ergeben.

Die Ermittlung des tatsächlichen Beitrags der Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergien zur Gesamtspannung ist schwierig, da die inneren Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Rotameren nicht nur unbekannt, sondern wahrscheinlich auch verschieden sind²⁴. Die Abhängigkeit des Dipolmoments von **7** vom Rotationszustand ist zu gering, um innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen schlüssig zu sein.

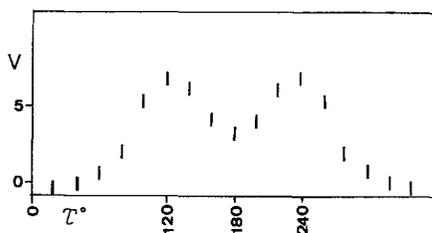
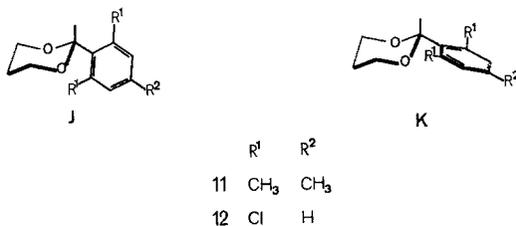


Abb. 6. Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie (V) für **10** in Abhängigkeit vom Torsionswinkel τ . Die innere Dielektrizitätskonstante wurde willkürlich 1 gesetzt

Schema 4



Die aus Dipolmomenten und Force-field-Berechnungen gewonnenen Ergebnisse lassen sich mit Hilfe des gut untersuchten Einflusses von Chlor auf die chemische Verschiebung von Protonen im NMR¹⁸ weiter bestätigen. Die nach (4) berechneten chemischen Zusatzverschiebungen ($\Delta \delta$) des Protons an C-2 finden sich in Tab. 3. Die experimentell gefundene Differenz (0,25 ppm) für das Proton an C-2 beim Übergang von **1** zu **8** ist nur mit einer schiefen *cisoiden* Konformation ($\Delta \delta = 0,22$ ppm, $\tau = 60^\circ$) vereinbar.

Bei Einführung eines zweiten *o*-Substituenten (**11** und **12**) ist ein Ausweichen in die bisektionale Konformation **J** ($\tau = 0^\circ$ und 180°) zu erwarten. Der Potentialverlauf ist aus Abb. 7 und 8 ersichtlich. Für **11** erhält man eine Zweifach-Barriere, für **12** jedoch eine Vierfach-Barriere. Weiters ist interessant, daß sich beim Übergang von den

mono- zu den di-o-substituierten Verbindungen (7 → 11, 8 → 12) die Rotationsbarrieren *verringern*.

Da die energiearmen Rotameren einen stärkeren Energiezuwachs erfahren als die Rotameren höherer Energie, kann dieser Befund als relevant gelten. Zur Bestimmung des rotameren Verhaltens des Benzolringes in den Dioxanen 11 und 12 sind Dipolmomentmessungen nicht zielführend, da alle Konformationen das gleiche Moment besitzen.

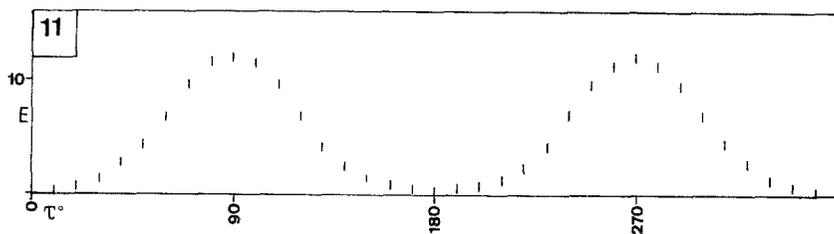


Abb. 7. Non-bonded interactions (E) in Abhängigkeit vom Rotationszustand (τ) für 11 (Modellrechnung)

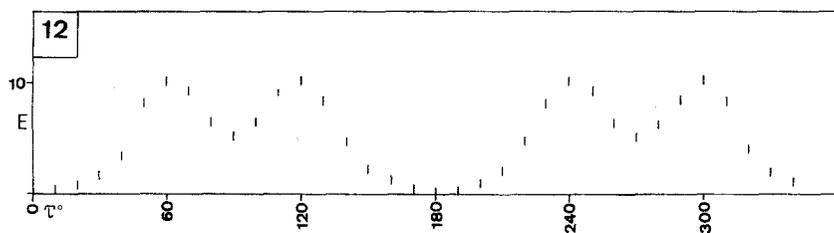


Abb. 8. Non-bonded interactions (E) in Abhängigkeit vom Rotationszustand (τ) für 12 (Modellrechnung)

Wie bei 8 kann auch bei 12 die berechnete chemische Zusatzverschiebung ($\Delta \delta$) der Chloratome auf das Proton an C-2 zur Bestimmung des rotameren Zustandes herangezogen werden. Durch Vergleich mit dem experimentellen Wert ($\Delta \delta = 0,70$ ppm) erhält man in Übereinstimmung mit der Force-field-Rechnung für 12 die bisectionale Konformation J ($\tau = 0^\circ$; $\Delta \delta: 0,57$ ppm, siehe Tab. 3).

Die Bestimmung der Torsionswinkel $\varnothing_{4,5}$ und $\varnothing_{5,6}$ nach der *R*-Wert-Methode liefert für das unsubstituierte 1 und alle substituierten Dioxane 2–12 nahezu die gleichen Ergebnisse (in Tab. 4 stellvertretend an 1, 6, 8, 11 und 12 gezeigt). Die Geometrie des Dioxanringes wird also durch Substitution am Benzolring *nicht* geändert

Tabelle 5. *Eigenschaften der dargestellten Dioxane 3—12*

2-Aryl-	erhalten aus	Schmp., °C (Sdp.-mm °C)	aus (n_D^{20})	Summenformel	Analysen		
					Ber. %	Gef.	
3	p-Bromphenyl-	64	PÄ	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂	Br	Br	32,80
4	p-Nitrophenyl-	112	PÄ, Benzol (1,5360)	C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N	N	N	5,40
5	m-Chlorphenyl-	(0,8130)	PÄ, Benzol (1,5360)	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂	Cl	Cl	17,70
6	m-Nitrophenyl-	53	PÄ, Benzol	C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N	N	N	5,30
7	o-Toluyll-	28—31	PÄ	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	C	H	74,13 7,92
8	o-Chlorphenyl-	42	PÄ	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂	Cl	Cl	17,50
9	o-Bromphenyl-	45—47	PÄ	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂	Br	Br	32,70
10	o-Nitrophenyl-	(0,5150)	(1,5417)	C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N	N	N	5,50
11	Mesityl-	69—70	PÄ	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C	H	75,69 8,79
12	o,o'-Dichlorphenyl-	68—71	PÄ	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₂	Cl	Cl	34,73 34,70

Tabelle 6. NMR-Spektren (60 MHz, CS₂) der 1,3-Dioxane 3—12

	2-Aryl-	aromat. H	H an C-2 (s, 1 H)	H _e an C-4 und C-6 H _a an C-4 und C-6, H _a an C-5, H _e an C-5 (AA'BB'CD, 6 H)	CH ₃ -Gruppen
3	p-Bromphenyl-	7,25 (AA'BB', 4 H)	5,40	4,15; 3,75; 2,00; 1,30	
4	p-Nitrophenyl-	8,10 und 7,05 (AA'BB', 4 H)	5,49	4,20; 3,90; 2,17; 1,40	
5	m-Chlorphenyl-	7,50—7,00 (ABCD, 4 H)	5,38	4,20; 3,90; 2,19; 1,40	
6	m-Nitrophenyl-	8,35—7,30 (ABCD, 4 H)	5,50	4,25; 3,95; 2,16; 1,41	
7	o-Toluyll-	7,60—6,80 (ABCD, 4 H)	5,40	4,10; 3,85; 2,30; 1,30	2,30 (s, 3 H)
8	o-Chlorphenyl-	7,80—7,00 (ABCD, 4 H)	5,65	4,15; 3,85; 2,12; 1,31	
9	o-Bromphenyl-	7,70—6,90 (ABCD, 4 H)	5,59	4,16; 3,90; 2,16; 1,34	
10	o-Nitrophenyl-	8,00—7,30 (ABCD, 4 H)	6,00	4,12; 3,90; 2,12; 1,35	
11	Mesityl-	6,67 (s,s', 2 H)	5,65	4,10; 3,80; 2,20; 1,30	2,40 (s, 6 H) 2,20 (s, 3 H)
12	o,o'-Dichlorphenyl-	7,20 (A ₂ B, 3 H)	6,10	4,20; 3,90; 2,20; 1,30	

und ist weitgehend mit der von **1** identisch. Bei einer etwaigen Spannungsrelaxation wäre die Veränderung von $\varnothing_{1,2}$ und $\varnothing_{2,3}$ zumindest teilweise auf $\varnothing_{4,5}$ und $\varnothing_{5,6}$ übertragen worden (vgl. ²²).

Dank

Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* schulden wir für die Ermöglichung dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse großen Dank. Herrn Prof. Dr. *F. Kohler* danken wir für die Bereitstellung des Dipolmeters, Herrn Prof. Dr. *R. H. Boyd* für die Überlassung seines Force-field-Programms MOLECULAR BUILDER II. Die Aufnahme der NMR- bzw. Massenspektren sowie die Elementaranalysen wurden freundlicherweise von Frau *H. Martinek*, Dr. *W. Silhan* bzw. Herrn *H. Bieler* (alle Organ. Chem. Institut, Universität Wien) durchgeführt. Teilweise wurde diese Arbeit vom „Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ unterstützt (Projekt Nr. 1635). Wir danken dem „Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien“ für die Benutzung der Rechenanlage (CDC Cyber 73) sowie den Herrn *K. Pechter* und *R. Wytek* für ihre fachkundige Programmberatung.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian XL-100 (zur Bestimmung der *B*-Werte der Verbindungen **6**, **8**, **11** und **12**, siehe Tab. 4) bzw. A-60 A (Angaben in Tab. 6) aufgenommen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte (Schmp.) erfolgte mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop. Alle Reaktionen wurden unter N₂ ausgeführt.

Zur Synthese der 1,3-Dioxane löste man jeweils 8 mMol der entsprechenden Carbonylverbindung in 60 ml Benzol, gab 10 mMol 1,3-Propandiol sowie 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure zu und kochte 6 Stdn. unter Rückfluß (Wasserabscheider). Sodann wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt, 2 ml konz. wäßr. NH₃ und Äther zugesetzt, mehrmals mit H₂O gewaschen, der Ätherextrakt über K₂CO₃ getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei festen Produkten wurde noch umkristallisiert. Die dafür verwendete Petrolätherfraktion (*PÄ*) hatte einen Siedebereich von 35–40°. Die Ausbeuten an gereinigten Produkten lagen zwischen 80 und 95%. Für **1** und **2** vgl. ²⁵; Kenndaten für **3–12** siehe Tab. 5 und 6.

Literatur

- ¹ 6. Mitt.: *H. Lehner*, Mh. Chem. **107**, 565 (1976).
- ² *W. J. Orville-Thomas* (Hrsg.), Internal Rotation in Molecules. London: Wiley. 1974.
- ³ *F. J. Koer*, *D. H. Faber* und *C. Altona*, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **93**, 307 (1974).
- ⁴ *H. Kessler*, Angew. Chem. **82**, 237 (1970).
- ⁵ *T. L. Hill*, J. Chem. Phys. **14**, 465 (1946).
- ⁶ *N. L. Allinger* und *M. T. Tribble*, Tetrahedron Letters **1971**, 3259.

- ⁷ E. Bernaert, M. Anteunis und T. Tavernier, Bull. Soc. Chim. Belg. **83**, 357 (1974).
- ⁸ A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron Letters **1969**, 1227.
- ⁹ H. Keller, Dissertation, Univ. Wien, in Vorbereitung.
- ¹⁰ R. H. Boyd, J. Chem. Phys. **49**, 2574 (1968).
- ¹¹ A. J. De Kok und C. Romers, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **89**, 313 (1970).
- ¹² J. E. Nordlander, QCPE-Programm Nr. 250.
- ¹³ M. J. S. Dewar, QCPE-Programm Nr. 136.
- ¹⁴ C. P. Smyth, Dielectric Behaviour and Structure (L. P. Hammett, Hrsg.). New York: McGraw-Hill. 1955.
- ¹⁵ J. W. Smith, Electric Dipole Moments. London: Butterworth. 1955.
- ¹⁶ R. Walker und D. W. Davidson, Canad. J. Chem. **37**, 492 (1959).
- ¹⁷ H. Eyring, Phys. Rev. **39**, 746 (1932).
- ¹⁸ R. F. Zürcher, in: Progress in NMR-Spectroscopy, Vol. II (J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Hrsg.), S. 205. Pergamon Press. 1967.
- ¹⁹ J. B. Lambert, Acc. Chem. Res. **4**, 87 (1971); J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1836 (1967).
- ²⁰ H. R. Buys, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **88**, 1003 (1969).
- ²¹ A. A. Bothner-By und S. M. Castellano in: Computer Programs for Chemistry (D. F. Detar, Hrsg.), Bd. 1. Benjamin. 1968.
- ²² E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **107**, 1 (1976).
- ²³ E. L. Eliel, Acc. Chem. Res. **3**, 1 (1970).
- ²⁴ R. J. Abraham und E. Bretschneider: Medium effects on rotational and conformational equilibria, in: Internal Rotation in Molecules (W. J. Orville-Thomas, Hrsg.), S. 481. London: Wiley. 1974.
- ²⁵ H. T. Kalff und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **85**, 467 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich