

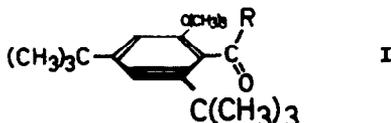
ZUR ROTATIONSBEHINDERUNG BEI SUBSTITUIERTEN
BENZOPHENONEN UND BENZILEN

Dieter Lauer und Heinz A. Staab

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

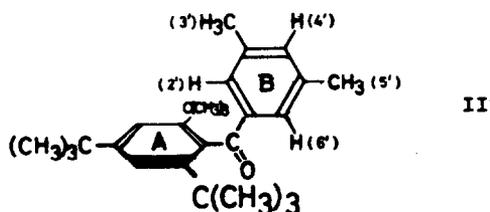
(Received in Germany 29 September 1967)

¹H-NMR-Untersuchungen über die Rotation um die C-N-Bindung von Carbonsäureamiden ¹⁾ führten zur präparativen Trennung stabiler Rotationsisomerenpaare bei 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzamiden ²⁾. Um die Beiträge sterischer und elektronischer Effekte zur überraschend hohen Rotationsbehinderung dieser Verbindungen getrennt in ihrer Größenordnung abschätzen zu können, wurden Verbindungen mit ähnlichen sterischen Verhältnissen, jedoch fehlender Amid-Mesomerie untersucht. In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für 2.4.6-Tri-tert.butyl-phenyl-ketone (I).



Verbindungen des Typs I ließen sich durch Friedel-Crafts-Reaktion mit 1.3.5-Tri-tert.butyl-benzol nicht erhalten ³⁾. Sie entstehen jedoch in sehr guter Ausbeute bei der Reaktion von 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoyl-chlorid ²⁾ mit R-MgX [z.B. I (R = C₂H₅): Schmp. 119-121°; I (R = CH₂-C₆H₅: Schmp. 138-140°) ⁴⁾. Auf dem gleichen Wege konnte auch das sterisch stark behinderte 3'.5'-Dimethyl-2.4.6-tri-tert.butyl-benzophenon (II, Schmp. 94-95°) durch Umsetzung von 3.5-Dimethyl-phenyl-magnesiumchlorid mit 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoyl-chlorid dar-

gestellt werden. In II muß die Bindungsebene der Carbonyl-Gruppe wegen der beiden benachbarten tert. Butyl-Reste etwa senkrecht zur Ringebene A angeordnet sein; eine Rotation um die Bindung zum Ring A erscheint unmöglich. Dagegen sind für die Rotation um die Bindung zum Ring B sehr ähnliche sterische Verhältnisse anzunehmen wie bei den 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzamiden ²⁾. Diesen ist II auch insofern verwandt, als es sich hier ebenfalls um die Behinderung der Rotation um eine Bindung zwischen Carbonyl-Gruppe und einem trigonal-ebenen Nachbaratom handelt.



Das ¹H-NMR-Spektrum von II (Abb.1) weist bei 32° im Absorptionsbereich aromatischer Protonen vier Signale bei $\tau = 2.18$, $\tau = 2.59$, $\tau = 2.94$ und $\tau = 3.43$ im Intensitätsverhältnis 1:2:1:1 auf. Das scharfe Singlett der Intensität 2 wird den beiden aromatischen Protonen des Ringes A zugeordnet, die drei übrigen Signale den drei Protonen des Ringes B, von denen also H(2') und H(6') wegen der gehemmten Rotation ungleichwertig sind. Da das Signal bei $\tau = 2.94$ im Gegensatz zu den beiden anderen Absorptionen bei höherer Temperatur unverändert bleibt, wird es H(4') zugeschrieben. Das Signal bei niedrigster Feldstärke wird dem H(6'), das bei höchster Feldstärke dem H(2') zugeordnet, was in Übereinstimmung mit den nach C.E.Johnson und F.A.Bovey ⁵⁾ berechneten Verschiebungen unter dem Einfluß der Anisotropie des Ringes A ist. Ebenso wie H(2') und H(6') sind auch die Methyl-Gruppen in 3'- und 5'-Stellung bei Raumtemperatur ungleichwertig; die Berücksichtigung der unterschiedlichen Abschirmung durch den Ring A führt zur Zuordnung des Signals bei $\tau = 7.60$ zu CH₃(5') und des Signals bei $\tau = 7.80$ zu CH₃(3').

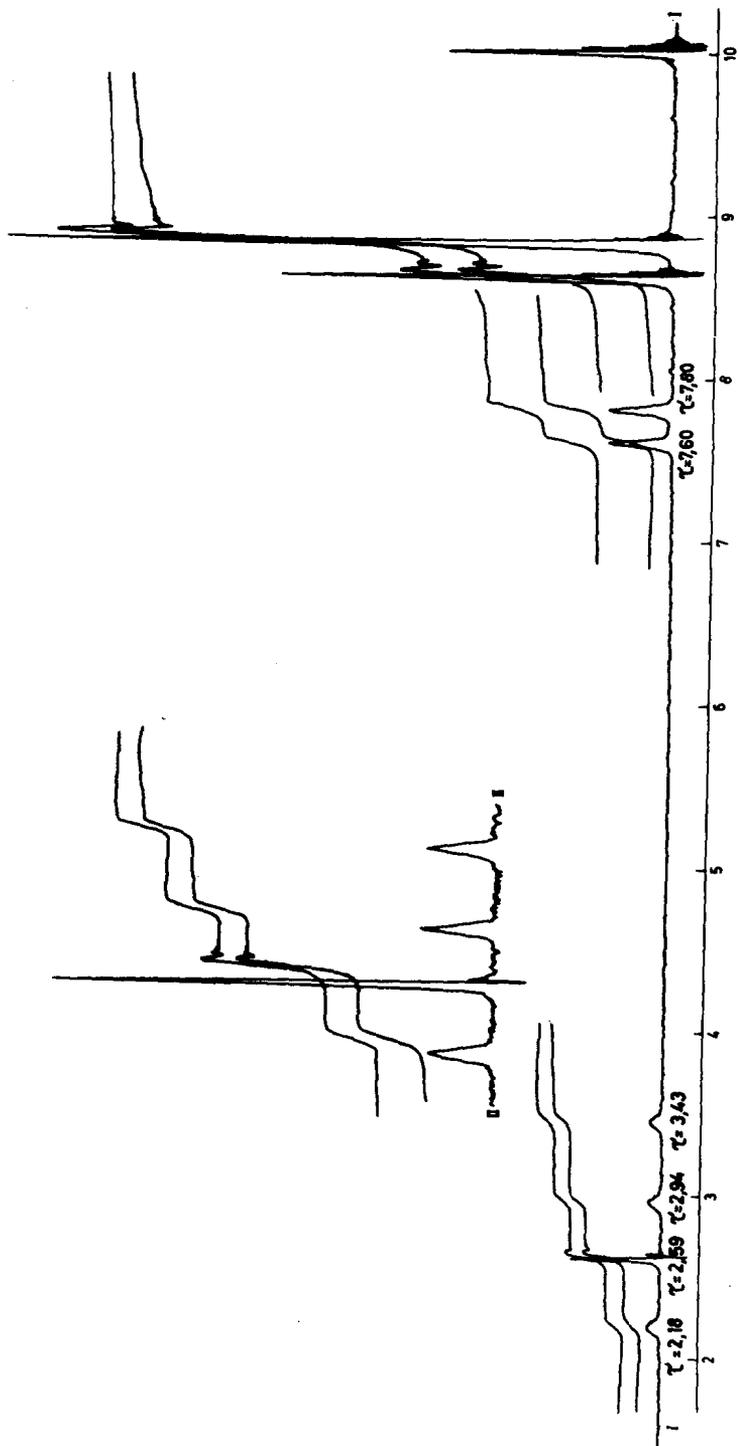


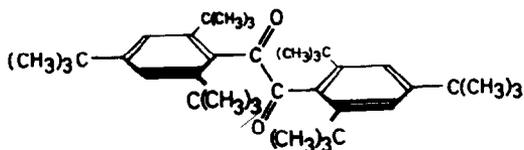
Abb. 1

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II in CCl_4 (35°)

Bei höherer Temperatur koaleszieren die Signale von H(2') und H(6') sowie die beiden Methyl-Absorptionen. Für eine 0.6-molare Lösung von II in 1-Chlor-naphthalin/Benzotrichlorid (1:1) wurde die Koaleszenztemperatur T_C der Methyl-Signale zu $63 \pm 3^\circ\text{C}$ bestimmt. Daraus ergibt sich mit $\Delta\nu = 19.8 \pm 1$ Hz für die Rotation die Freie Enthalpie der Aktivierung $\Delta G_{63}^\ddagger = 17.2 \pm 0.2$ kcal/Mol. Für eine 1.3-molare Lösung in Hexachlorbutadien erhielt man entsprechend $T_C = 67 \pm 3^\circ\text{C}$ und - mit $\Delta\nu = 12.8 \pm 1$ Hz - $\Delta G_{67}^\ddagger = 17.7 \pm 0.2$ kcal/Mol. Für die Signale H(2') und H(6') ließ sich die Koaleszenztemperatur nur mit erheblich kleinerer Genauigkeit ermitteln; die erhaltenen Werte sind hier $T_C = 91 \pm 8^\circ\text{C}$, $\Delta\nu = 74.5 \pm 1$ Hz und $\Delta G_{91}^\ddagger = 17.7 \pm 2$ kcal/Mol.

Bei dem N-Methyl-N-benzyl-2.4.6-tri-tert.butyl-benzamid, für das beide Rotationsisomeren als bei Raumtemperatur völlig stabile Verbindungen präparativ isoliert wurden, war abgeschätzt worden ²⁾, daß von der Rotationsbarriere von 30.3 bzw. 32.0 ± 0.1 kcal/Mol rund 45 % (d.h. etwa 14 kcal/Mol) auf die sterische Behinderung der Rotation durch die ortho-tert. Butyl-Gruppen entfallen. Die hier für II ermittelten Werte sind mit dieser Abschätzung in recht guter Übereinstimmung; denn nimmt man für II eine ähnliche sterische Rotationsbehinderung an, so bleibt eine Differenz von etwa 3.5 kcal/Mol. Einen Beitrag in dieser Größenordnung sollte die durch die Konjugation der Carbonyl-Gruppe mit dem Ring B erhöhte C-C-Bindungsordnung zur Rotationsbehinderung leisten.

Bei der Darstellung von II aus 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoylchlorid und 3.5-Dimethyl-phenyl-magnesiumbromid wurde eine zweite Verbindung in gelben Kristallen vom Schmp. $205-207^\circ$ erhalten, der auf Grund der Analyse, des Molekulargewichtes ⁶⁾ und ihrer spektroskopischen Eigenschaften die Struktur eines 2.2'.4.4'.6.6'-Hexa-tert.butyl-benzils (III) zugeordnet wird ⁷⁾. Auch für III findet man eine Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Bei 32° treten für die vier Ring-Protonen zwei verbreiterte Signale gleicher Intensität ($\tau = 2.58$ und 2.84) auf; ebenso sind die vier ortho-tert. Butyl-Gruppen paarweise ungleichwertig ($\tau = 8.54$ und 9.14). Bei 112° findet man an Stelle jedes dieser Signalpaare nur noch eine einzige scharfe Absorption ($\tau = 2.77$ bzw.



III

$\tau = 8.91$ in C_4Cl_6 . Die Koaleszenz der ortho-tert. Butyl-Signale findet bei 62° statt, woraus ein ΔG_C^\ddagger von etwa 16.7 kcal/Mol folgt. Die bisherigen Ergebnisse werden vorläufig durch die Annahme gedeutet, daß die Ebenen der beiden aromatischen Ringe in III nicht parallel zueinander angeordnet sind, sondern einen Winkel einschließen, der durch die Ebene der transoid zueinander angeordneten Carbonyl-Gruppen halbiert wird. Weitere Untersuchungen zur Struktur von III sind im Gange.

-
- 1) A.Manschreck, H.A.Staab und D.Wurmb-Gerlich, Tetrahedron Letters 1963, 2003; A.Manschreck, *ibid.* 1965, 1341; A.Manschreck, A.Mattheus und G.Rissmann, J.molec.Spectroscopy 23, 15 (1967).
 - 2) H.A.Staab und D.Lauer, Tetrahedron Letters 1966, 4593; Chem.Ber. (im Druck).
 - 3) E.E.Betts und L.R.C.Barclay, Canad.J.Chem. 33, 1768 (1955).
 - 4) Für alle in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurden zutreffende Werte für die Elementaranalysen und Molekulargewichte erhalten.
 - 5) C.E.Johnson und F.A.Bovey, J.chem.Physics 29, 1012 (1958).
 - 6) Im Massenspektrum von III tritt der Molekelpeak nicht auf; der weitaus intensivste Peak des Spektrums, auf den 73.0 % des Gesamtionenstroms entfallen, ist der des 2.4.6-Tri-tert.butyl-benzoyl-Kations bei $m/e = 273$. Das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht ergab 540.7 (ber. 546.8).
 - 7) Über die konkurrierende Benzil-Bildung bei der Reaktion sterisch gehinderter

Benzoyl-chloride mit Grignard-Reagentien haben schon R.C.Fuson und J.Corse
[J.Amer.chem.Soc. 60, 2063 (1938)] berichtet.