

NACHWEIS INNERMOLEKULARER BEWEGLICHKEIT DURCH NMR-SPEKTROMETRIE—III¹

MAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ GEMINALER GRUPPEN DURCH ROTATIONSHINDERUNG IN ACHIRALEN MOLEKÜLEN

H. KESSLER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 4 August 1967; accepted for publication 17 August 1967)

Zusammenfassung—In symmetrischen Chinonanilen und Acetaniliden müssen die X-Gruppen in CX_2Y -Substituenten nicht unbedingt magnetisch äquivalent sein. Magnetische Nichtäquivalenz wird in planar-symmetrischen Molekülen mit zwei CX_2Y -Substituenten gefunden, wenn der Molekülrest, *gesehen aus der Richtung einer CX_2Y -Gruppe*, chiral ist. Diese Bedingung ist in Chinonanilen und Acetaniliden nur dann erfüllt, wenn die Rotation um die Benzol-Stickstoff-Einfachbindung sterisch gehindert ist. Lösungsmittel- und Temperatureffekte werden diskutiert.

Abstract—In symmetric quinone aniles and acetanilides the X groups of CX_2Y substituents are not always magnetically equivalent. Nonequivalence is observed in a planar symmetric molecule with two CX_2Y substituents, if the remainder of the molecule is chiral *on looking from the direction of one of the CX_2Y groups*. This condition is only fulfilled in quinone aniles and acetanilides, if rotation around the benzene-nitrogen-bond is sterically hindered. Solvent and temperature effects are discussed.

I. Chiralität und magnetische Nichtäquivalenz

IN MOLEKÜLEN mit der Gruppierung CX_2Y beobachtet man häufig, dass die chemisch gleichwertigen X-Reste im NMR-Spektrum unterschiedliche Signale ergeben. Die Ursachen der magnetischen Nichtäquivalenz (MNE) geminaler Gruppen X sind durch die Arbeiten der letzten Jahre weitgehend geklärt worden.^{2,3}

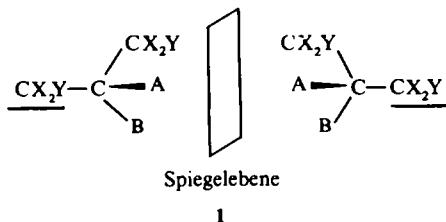
Danach kann dieser Effekt immer dann auftreten, wenn das die CX_2Y -Gruppierung enthaltende Molekül chiral⁴ ist.

Liegt zentrale Chiralität⁴ vor, so kann ein Kohlenstoffatom^{2,5} oder ein Heteroatom⁶ das chirale Zentrum bilden. Letzteres braucht der CX_2Y -Gruppe nicht unbedingt benachbart zu sein, um MNE von X zu finden.^{2b,7} Ursache der magnetischen Nichtäquivalenz kann auch axiale⁸ und planare⁹ Chiralität sein, und jüngst wurden Beispiele für MNE als Folge konformativer Chiralität¹⁰ gefunden. In all diesen Fällen ist das Gesamtmolekül chiral und zumindest theoretisch in optische Antipoden spaltbar. Häufig wird die beobachtete Nichtäquivalenz der X-Gruppen auf einen unterschiedlichen Mengenanteil der Rotameren um die R- CX_2Y -Achse im Gleichgewicht zurückgeführt. Raban³ zeigte jedoch, dass auch bei völliger Gleichberechtigung aller Rotameren (jeweils 33 $\frac{1}{3}$ % bei dreizähliger Potentialverteilung) eine beträchtliche MNE der X-Gruppen möglich ist.

Nichtäquivalenz von X in CX_2Y -Gruppen wird nicht nur in chiralen Molekülen beobachtet, sondern kann auch in *achiralen* Molekülen auftreten, die zwei CX_2Y -Gruppen enthalten. Beispiele für diesen Substanztyp sind das Acetaldehyd-diäthylacetal¹¹ und gewisse Phosphorsäureester.¹² Obwohl das gesamte Molekül eine Symmetrieebene besitzt, also achiral ist, wird der *Molekülrest von einer CX_2Y -Gruppe*

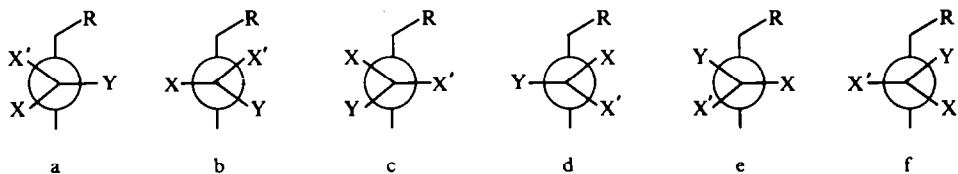
aus gesehen quasi-chiral (vgl. 1). In bezug auf eine CX_2Y -Gruppierung hat daher 1 zentrale Chiralität.

Die vorliegende Arbeit befasst sich nun mit Molekülen, die zwei CX_2Y -Gruppen



enthalten und achiral sind. Gesehen von einer dieser Gruppen sind die zu besprechenden Moleküle jedoch *planar* chiral. Es zeigt sich, dass als Voraussetzung für das Auftreten des MNE-Effektes eine sterische Rotationshinderung um eine Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung notwendig ist, die damit dem direkten Nachweis zugänglich wird.

Eine Besonderheit liegt in den zu besprechenden Molekülen insofern vor, als die CX_2Y -Gruppe nicht an ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, sondern an den aromatischen Ring (sp^2 -Hybridisierung). Dabei muss man die folgenden sechs Rotameren in Betracht ziehen:



Die Asymmetrie des Moleküls in bezug auf die CX_2Y -Gruppe ist durch den Rest R angedeutet. Die resultierende chemische Verschiebung δ von X und X' berechnet sich bei völliger Gleichverteilung aller Rotameren* aus:

$$\delta = (v_{X_a} - v_{X'_d}) + (v_{X_b} - v_{X'_c}) + (v_{X_c} - v_{X'_b}) + (v_{X_d} - v_{X'_a}) + (v_{X_e} - v_{X'_f}) + (v_{X_f} - v_{X'_e})$$

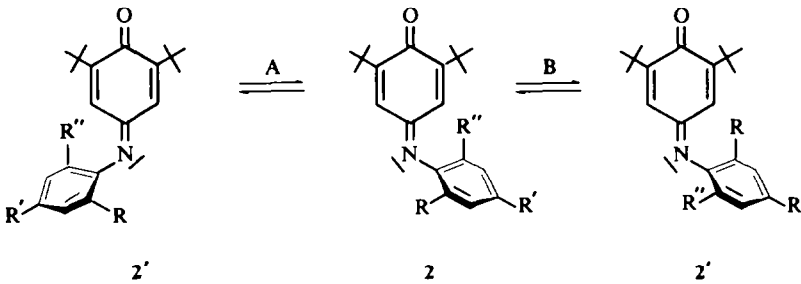
Während die einzelnen Klammerausdrücke in einem achiralen Molekül (ohne R) gleich Null werden, ist bei chiralem Molekülrest eine Verschiebung der "diastereomeren"¹³ X-Gruppen zu erwarten ($\delta \neq 0$). Das Auftreten der MNE ist also theoretisch auch im Falle einer sechszähligen Potentialverteilung verständlich, wenngleich über die Beteiligung der Rotamerenverteilung am beobachteten Effekt keine Aussagen möglich sind.

II. Magnetische Nichtäquivalenz in symmetrischen Chinonanilen

In Chinonanilen des Typs 2 sind die Ebenen von Chinonring und Phenylring

* Bei unterschiedlichem Energieinhalt der Rotameren a-f sind die einzelnen Verschiebungen noch mit dem Molenbruch des jeweiligen Rotameren zu multiplizieren.

gegeneinander verdreht.¹⁴ Um die Bindungen am Stickstoffatom sind verschiedene Bewegungsmöglichkeiten denkbar:



Prozess A ist eine syn-anti-Isomerisierung am Iminstickstoff. Der Phenylring klappt dabei von der einen Seite des Chinonringes zu der anderen um. Bei Raumtemperatur ist die Umklapphäufigkeit langsam im Sinne der NMR-Zeit-Skala.¹⁴ Das Gleichgewicht ist "eingefroren".

Bei Prozess B erfolgt Rotation um die Benzol-Stickstoff-Einfachbindung. Dieser Vorgang ist sterisch gehindert, wenn die zum Stickstoff orthoständigen Reste R und R'' genügend gross (z.B. Äthylgruppen) sind.¹⁵ Für R = R'' = H dagegen ist die räumliche Hinderung so gering, dass Prozess B bei Raumtemperatur, bezogen auf die NMR-Zeit-Skala, schnell ist.

Die aus 2 durch Prozess A und B hervorgehenden Moleküle 2' sind untereinander gleich, jedoch Spiegelbilder von 2, vorausgesetzt, R und R'' sind verschieden. Die Prozesse A und B führen in diesem Falle, ausgehend von einem Isomeren 2 oder 2', zu einer Racemisierung. Beide Spiegelbild-Isomeren werden für R = R'' jedoch identisch. Das Molekül besitzt dann eine Symmetrieebene (durch den Chinonring) und ist daher achiral.

Betrachten wir nun das Kernresonanzspektrum einer solchen Verbindung,¹⁶ in der R = R'' = CH(CH₃)₂ ist, also zwei CX₂Y-Gruppierungen vorliegen (X = CH₃; Y = H).

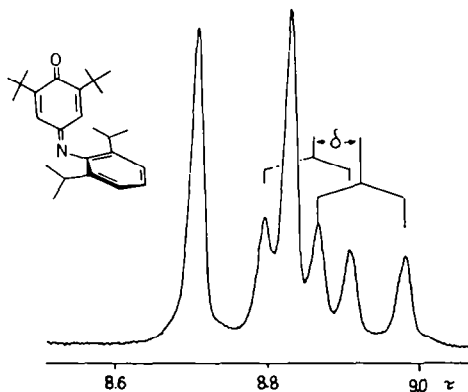
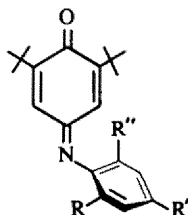


Abb. 1. NMR-Spektrum von 3 in C₆D₆ bei 37°.

Im Bereich der Absorptionen des am gesättigten Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs treten die beiden Banden für die *t*-Butylgruppen auf. Daneben erscheinen die Signale der Methylgruppen im *iso*-Propylsubstituenten verdoppelt. Das normale A_6M -Spektrum der *iso*-Propylgruppe wird durch Nichtäquivalenz der Methylgruppen zu einem Spektrum vom A_3B_3M -Typ (mit $J_{AB} \ll 1$ und $J_{AM} = J_{BM} = 6-8$ Hz). Diese Erscheinung findet ihre Erklärung, wenn wir das Molekül *von einer iso-Propylgruppe aus* betrachten. Der Molekülrest ist aus dieser Richtung gesehen chiral, vorausgesetzt, die Prozesse A und B sind "langsam". Die eine *iso*-Propylgruppe sieht den Molekülrest rechtshändig, die andere linkshändig. Dies war aber nach S. (001) die Bedingung für das Auftreten der MNE.

Auch in anderen Chinonanilen 4-6, die in *ortho*-Stellung zum Stickstoff CX_2Y -



3: $R = R'' = i-C_3H_7$; $R' = H$

4: $R = R' = R'' = i-C_3H_7$

5: $R = R'' = CH_2CH_3$; $R' = H$

6: $R = R' = R'' = CH_2CH_3$

Gruppierungen tragen, findet man MNE der X-Gruppen. Eine *para*-ständige *iso*-Propylgruppe (z.B. in der Verbindung 4) verursacht das erwartete Dublett im Spektrum, das sich den vier Methylsignalen der *ortho*-ständigen *iso*-Propylgruppen überlagert (vgl. Tab. 2). Die Banden von *ortho*-ständigen Äthylgruppen (CX_2Y -Typ mit $X = H$ und $Y = CH_3$) in den Verbindungen 5 und 6 weisen gegenüber dem normalen A_2M_3 -Spektraltyp eine erhöhte Multiplizität auf, da infolge Nichtäquivalenz der Methylenprotonen ein ABM_3 -Typ vorliegt.*

Temperaturabhängigkeit. Die NMR-Spektren der 2,6-Di-*t*-butyl-chinonanile sind temperaturabhängig. Je nach Art der Substituenten im Phenylring fallen die beiden Signale für die *t*-Butylgruppen beim Erwärmen auf 50–150° zu einem einzigen Signal zusammen. Diese Erscheinung wurde durch den bei erhöhter Temperatur häufiger erfolgenden Umklapp-Prozess A erklärt.¹⁴ Aus der Temperatur des Zusammenfallens (T_c) lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ dieses Vorganges abschätzen.¹⁴

Die Verdoppelung der *iso*-Propylabsorptionen infolge der MNE verschwindet bei Temperaturerhöhung ebenfalls. Bei 150° beobachtet man daher im Spektrum von III nur ein scharfes Dublett für die *iso*-Propylgruppen. Die mittels der Eyring-Gleichung berechneten $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Werte für das Verschwinden der MNE sind in Tab. I angegeben.

Die Temperaturabhängigkeit der *iso*-Propylsignale kann durch einen "Racemisierungsprozess" der Art A oder B (Formelbild 2; $R = R'' = i-C_3H_7$) erklärt werden.† Die berechnete freie Aktivierungsenthalpie der aus den *iso*-Propylsignalen

* Das Erscheinungsbild der Signale der CH_2 -Gruppe in 5 und 6 im Spektrum ist sehr ähnlich derjenigen in Fig. 3 zit.⁵

† Eine gewisse Temperaturabhängigkeit des δ -Wertes wird häufig beobachtet und kann auf die Änderung der relativen Gewichte der Rotameren zurückgeführt werden. Diese Effekte sind jedoch geringer als die hier gefundenen.

TABELLE 1. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER NMR-SPEKTREN ISO-PROPYLSUBSTITUIERTER CHINONANILE^a

Substanz	t-Butylsignale			iso-Propylsignale ^b		
	Δ^c (Hz)	T_c^d (°C)	$\Delta G_{T_c}^{\ddagger}$ (kcal/Mol)	Δ (Hz)	T_c^d (°C)	$\Delta G_{T_c}^{\ddagger}$ (kcal/Mol)
3	11.2	96	19.5	2.4	62	18.7
4	11.6	102	19.8	1.7	62	18.8

^a In 1,2,4-Trichlorbenzol.^b *ortho*-ständige Gruppen.^c Differenz der chemischen Verschiebungen.^d Temperatur des Zusammenfallens.

errechneten "Racemisierung" ist grössenordnungsmässig etwa derjenigen des Umklappprozesses A gleich. Man kann daher annehmen, dass das Verschwinden der MNE durch die Inversion am Stickstoff (Prozess A) bedingt wird. Die Rotation um die Benzol-Stickstoff-Einfachbindung (Prozess B) erfordert eine mindestens ebenso hohe Energie wie der Prozess A. Damit ist die untere Grenze der Aktivierungsenthalpie für B mit $\Delta G_{\delta_2}^{\ddagger} = 19$ kcal/Mol festgelegt.

TABELLE 2.
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER METHYLSIGNALE IN ISO-PROPYL-SUBSTITUIERTEN CHINONANILEN^a

Substanz	Lösungsmittel ^b	t-Butyl		iso-Propylgruppen			
		<i>syn</i>	<i>anti</i>	in <i>ortho</i>	δ^c	in <i>para</i>	
3	CCl ₄	67.2	83.3	63.9	68.7	4.8	—
	C ₆ D ₆	70.0	77.6	64.4	68.6	4.2	—
	CS ₂	64.5	79.8	61.1	64.8	3.7	—
	CDCl ₃	67.9	82.7	64.4	69.7	5.3	—
	CH ₂ Cl ₂	66.7	81.4	63.5	67.4	3.9	—
	C ₃ H ₅ N	72.1	81.3	66.9	69.3	2.4	—
	CD ₃ COCD ₃ ^d	68.3	82.3	64.8	67.3	2.5	—
	CD ₃ OD ^d	66.5	82.8	64.2	68.1	3.9	—
	C ₆ H ₅ NO ₂ ^d	71.5	81.8	66.9	67.9	1.0	—
	CD ₃ CN ^d	65.7	80.5	63.1	65.7	2.6	—
4	CCl ₄	67.7	83.2	63.8	68.3	4.5	76.9
	C ₆ D ₆	70.0	77.5	68.5	71.5	3.0	75.5
	CS ₂	64.9	79.6	60.7	63.8	3.1	74.4
	CDCl ₃	67.9	82.4	64.0	69.2	5.2	76.8
	CH ₂ Cl ₂	67.2	81.6	63.3	67.1	3.8	76.1

^a 0.2 molare Lösung bei 37°. Die chemischen Verschiebungen sind in Hz angegeben (TMS als innerer Standard, 60 MHz).^b Geordnet nach steigenden Dielektrizitätskonstanten.^c Aufspaltung infolge MNE.^d Gesättigte Lösung.

Lösungsmittelabhängigkeit. Die chemischen Verschiebungen der Signale der *t*-Butylgruppen und ebenso diejenigen der *iso*-Propylgruppen 3 und 4 sind abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Dies soll am Beispiel von 3 und 4 gezeigt werden (Tab. 2).

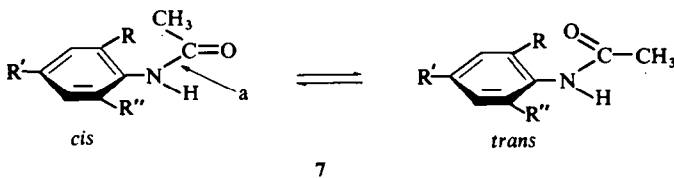
Die δ -Werte* schwanken bei den verschiedenen Lösungsmitteln zwischen I und 5 Hz. Sie scheinen in keinem eindeutigen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zu stehen, wie es bei einigen anderen Verbindungen beobachtet wurde.^{17, 6a}

Die Lage der verschiedenen Signal der Verbindung 3 sind den entsprechenden Banden in 4 im jeweils gleichen Lösungsmittel vergleichbar. Auffallend ist jedoch der grosse Unterschied der Signalverschiebungen der *ortho*-ständigen Isopropylgruppen in 3 und 4, wenn man die benzolischen Lösungen vergleicht.

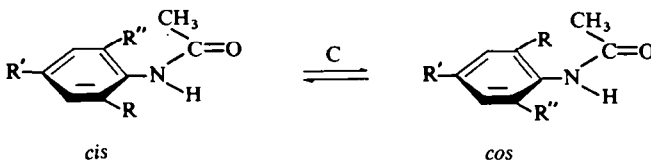
Da die Banden der *t*-Butylgruppen und der *iso*-Propylgruppen in einen engen τ -Bereich fallen und sich darum teilweise überlagern, kann man rein empirisch die Signale durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels (Benzol im Falle von 3 und 4) verschieben, bis eine Trennung erreicht wird.

III. Magnetische Nichtäquivalenz in symmetrischen Acetaniliden

ortho-Substituierte Acetanilide (7) liegen in Lösung als Gemisch der Rotationsisomeren um die Amidbindung a vor,¹ die partiellen Doppelbindungscharakter besitzt.



Amidbindungsebene und Benzolringebene sind in diesen Verbindungen gegeneinander verdreht. Bei einer Rotationshinderung um die Benzol-Stickstoff-Einfachbindung (im Prozess C) sind Spiegelbild-Isomere denkbar, falls R and R'' verschieden sind.



Ähnlich wie in den Chinonanilen sollten auch hier bei $R = R'' = i-C_3H_7$ die Methylgruppen des Substituenten magnetisch nichtäquivalent sein, falls Vorgang C langsam im Sinne der NMR-Zeit-Skala ist. Betrachten wir dazu das NMR-Spektrum von 8 ($R = R'' = i-C_3H_7$; $R' = H$) in $CDCl_3$ (vgl. Abb. 2).

* Aufspaltung infolge MNE.

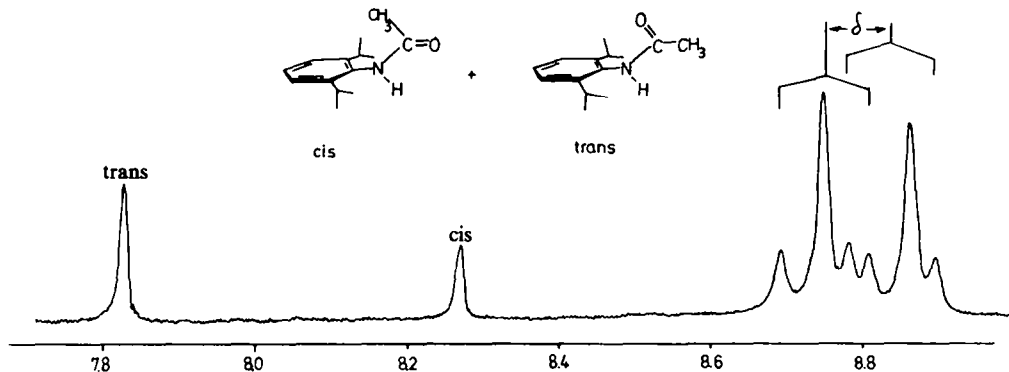
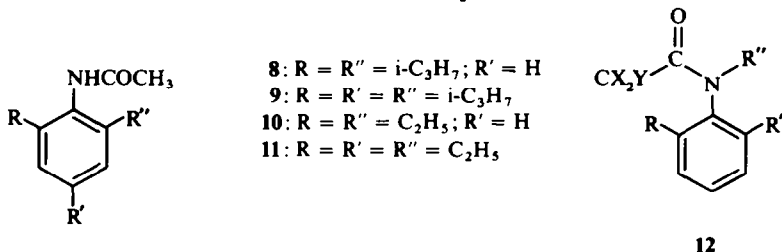


ABB. 2. NMR-Spektrum von **8** in CDCl_3 bei 37° .

Neben den Signalen für die Acetylgruppen (*cis* und *trans*) sind unter anderem ein Dublett und ein Quadruplett im unterschiedlichen Intensitätsverhältnis sichtbar, die den Methylgruppen der *iso*-Propylsubstituenten zuzuordnen sind. Die integrale Intensität des Dubletts verhält sich zu derjenigen des Quadrupletts wie die Intensitäten der Acetylsignale von *trans*- und *cis*-Verbindung. Während also bei der *trans*-Verbindung das normale Dublett beobachtet wird, findet man im *cis*-2,6-Di-*iso*propylacetanilid eine Verdoppelung der Methylsignale der Substituenten, also magnetische Nichtäquivalenz. MNE kann nur auftreten, wenn Prozess C sterisch gehindert ist. In der *cis*-Verbindung lässt sich die Rotationshinderung um die Benzol-Stickstoffbindung daher direkt nachweisen. Dagegen scheint bei Zimmertemperatur im *trans*-2,6-Di-*iso*propylacetamid keine merkliche Rotationshinderung vorzuliegen.

Die Methylgruppe hat einen wesentlich größeren Wirkungsbereich als der Carbonylsauerstoff.¹⁸ Man kann daher annehmen, dass der sterische Effekt der Methylgruppe ausreicht, den Prozess C zu verhindern, während sich der Carbonylsauerstoff ohne merkbare Hinderung an den *iso*propylgruppen vorbeidrehen kann.

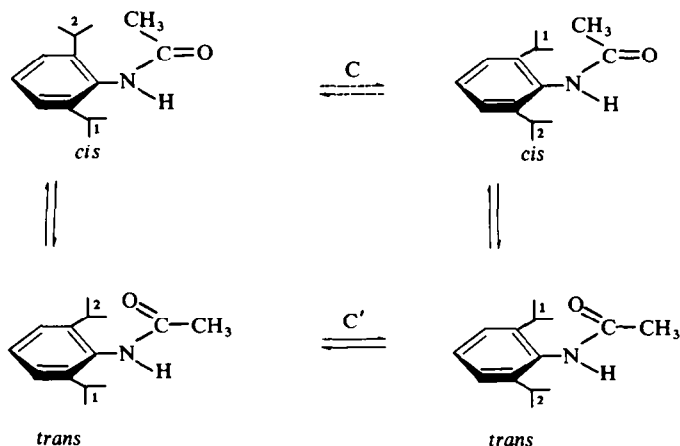
Im Falle des 2,4,6-Tri-*iso*propylacetanilids (**9**) wird der gleiche Effekt für die *ortho*-ständigen *iso*propylgruppen gefunden, jedoch ist hier das Spektrum infolge der Überlagerung mit den Signalen der *para*-ständigen *iso*propylgruppe (für *cis* und *trans* je ein Dublett) schon sehr komplex. In den Spektren der Äthylverbindungen **10** und **11** tritt ebenfalls eine sehr hohe Multiplizität auf.



Auch in *N*-Alkyl-*N*-aryl-amiden des Typs **12** wurde magnetische Nichtäquivalenz für die *X*-Substituenten in der Amidgruppierung gefunden.¹⁹ Voraussetzung dafür ist, dass *R* und *R'* verschieden sind. Diese Beispiele unterscheiden sich insofern von den

oben besprochenen, als es sich hier um echte chirale Moleküle handelt, wenn die Rotation um die Benzol-Stickstoff-Bindung gehindert ist. In **12** wird durch den Substituenten R' am Stickstoff die *cis*-Stellung der Acylgruppe -CO-CX₂Y erzwungen¹ und daher der Prozess C gehindert. In achiralen Molekülen des Typs **12** (R = R') sind die Gruppen X magnetisch äquivalent.

Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren der Acetanilide wurde in Bromoform untersucht. Bei hoher Temperatur (140°) tritt infolge der "schnellen" Gleichgewichtseinstellung von *cis*- und *trans*-Verbindung ein Signal für die Acetylgruppe auf.¹ Die ortho-ständigen iso-Propylgruppen erscheinen als ein Dublett. Aus der Temperatur des Zusammenfallens erhält man die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ (s. oben). Aus der Aufspaltung des Acetylsignals in 7 ergibt sich der Wert $\Delta G_{105}^\ddagger = 19.3$ kcal/Mol.¹ Die Methylgruppen der ortho-ständigen iso-Propylgruppen (Aufspaltung 5.0 Hz) fallen bei 75° zu dem normalen Dublett zusammen, woraus sich ΔG_{75}^\ddagger der "Racemisierung" zu 18.9 kcal/Mol berechnet. Die freie Aktivierungsenthalpie für das Verschwinden der Nichtäquivalenz ist also sehr ähnlich derjenigen der *cis-trans*-Isomerisierung. Da in der *trans*-Form die Rotation um die Benzol-Stickstoff-Einfachbindung bei Raumtemperatur nicht nachweisbar gehindert ist (s.u.), kann man annehmen, dass der Prozess C bei der *cis*-Verbindung über die Isomerisierung zur *trans*-Form verläuft:



Beim Abkühlen auf -60° spalten auch die Isopropylsignale der *trans*-Form auf. Daraus lässt sich eine freie Aktivierungsenthalpie des Prozesses C' zu 11.8 kcal/Mol abschätzen.

Lösungsmittelabhängigkeit. Die chemischen Verschiebungen der Acetylsignale in Acetaniliden hängen von der Konzentration ab.¹ Von weit stärkerem Einfluss ist aber die Natur des Lösungsmittels. Diese Effekte sind in Tab. 3 im Falle des 2,6-Di-isopropyl-acetanilids zusammengestellt.

Aus Tab. 3 ist zu erkennen, dass neben der Verschiebung auch das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Verbindung stark beeinflusst wird. Die *cis*-Anordnung der Methylgruppe wird mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels immer

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER METHYLGRUPPEN IM 2.6-DI-ISOPROPYL-ACETANILID (8)^a

Lösungsmittel	DK	Acetylgruppe		Isopropylgruppen ^c			Verhältnis cis/trans	
		cis	trans	cis	δ cis ^d	trans		
C ₆ D ₆	2:28	94.6	101.5	64.5	65.4	1:1	70.9	26:74
CS ₂	2:64	91.3	105.6	66.7	72.7	6:0	61.4	28:72
CHBr ₃	4:39	101.9	127.0	68.4	73.4	5:0	68.4	41:59
CDCl ₃	5:05	103.6	130.2	69.4	74.6	5:2	71.3	35:65
CH ₂ Cl ₂	9:08	100.6	127.0	66.6	74.3	7:7	69.8	20:80
C ₃ H ₅ N	12:5	108.7	139.4	72.2	b	b	74.4	10:90
CD ₃ COCD ₃	21:4	96.1	124.7	b	74.3	b	69.1	5:95
CD ₃ OD	31:2	100.0	128.8	b	75.0	b	70.6	5:95
C ₆ H ₅ NO ₂	36:1	104.2	138.5	67.8	b	b	74.6	10:90
CD ₃ CN	38:8	96.1	124.5	b	73.7	b	69.1	5:95
(CD ₃) ₂ SO	48:9	92.0	122.7	b	b	b	67.2	4:96

^a 0.3 molare Lösung. Die chemischen Verschiebungen sind in Hz angegeben. TMS diente als innerer Standard. Die Messfrequenz betrug 60 MHz. Das Verhältnis von cis/trans-Verbindung wurde aus dem Intensitätsverhältnis der Acetylsignale bestimmt.

^b Die Signale werden durch diejenigen der trans-Verbindung teilweise oder ganz verdeckt und konnten daher nicht ausgewertet werden.

^c Jeweils Dubletts mit $J_{\text{CHCH}_3} = 6.8 \pm 0.2$ Hz.

^d Aufspaltung der Methylgruppen infolge MNE, in Hz.

ungünstiger. Dieser Befund überrascht zunächst, da die cis-Verbindung durch ihre exo-ständige Carbonylgruppe in polaren Lösungsmitteln eigentlich begünstigt werden sollte.

Die Deutung dieses Effektes ist jedoch bei Berücksichtigung der Assoziation in Lösung möglich. Bei den für die NMR-Messung erforderlichen relativ hohen Konzentrationen liegen besonders in unpolaren Lösungsmitteln die Amidmoleküle in erheblichem Anteil polymer vor.^{19a} Durch die H-Brücken-Bindung wird die Carbonylgruppe "vergrössert", was zu einer Begünstigung der cis-Form führen würde. Eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht in der Annahme, dass die cis-Form für eine Polymerisation günstiger ist (cyclisches Dimeres).²²

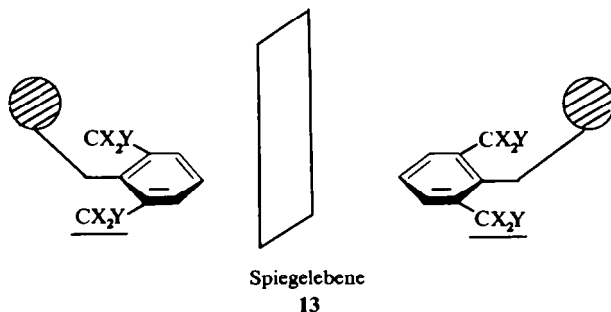
Besonders stark beeinflusst wird auch die Aufspaltung der Methylsignale in den Isopropylgruppen infolge MNE (δ). Über die Gründe dieser Lösungsmittelbeeinflussung ist bisher nur wenig bekannt; deshalb soll die Interpretation späteren Untersuchungen an einer grösseren Reihe von Beispielen vorbehalten bleiben.

IV. Zusammenfassung

In symmetrischen Chinonanilen und Acetaniliden findet man immer dann magnetische Nichtäquivalenz von X-Gruppen, wenn man eine sterische Hinderung der Rotation um die Benzol-Stickstoff-Einfachbindung annehmen kann. Die Moleküle besitzen planare Symmetrie und enthalten zwei CX₂Y-Gruppierungen. In bezug auf eine dieser Gruppen ist der Molekülrest jedoch chiral (s. Formel 13).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Spektren kann gezeigt werden, dass die freie Enthalpie der Aktivierung ΔG^\ddagger für die Rotation um die Benzol-Stickstoff-Einfachbindung mindestens die gleiche Grössenordnung haben muss, wie diejenige für die

bekannten Isomerisierungsprozesse (*syn-anti*-Isomerisierung bei den Chinonanilen bzw. *cis-trans*-Isomerisierung in den Acetaniliden).



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Chinonanile 3-6 wurden nach der Methode von Rieker durch Kondensation von 2,6-Di-*t*-butylbenzo-chinon-(1,4) mit den entsprechend substituierten Anilinen bereitet. Dabei werden die Komponenten im molaren Verhältnis unter Zusatz eines Tropfens Eisessig 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschliessend wird direkt 4 mal aus Methanol umkristallisiert. Die Dünnschichtchromatographie an Kieselgel HF₂₅₄-Merck (Fließmittel: Petroläther 50-70°/Benzol im Verhältnis 3:7) zeigte jeweils nur einen Fleck. Die Verbindungen zeigten die richtigen Elementaranalysen und Molekulargewichte (massenspektrometrisch bestimmt). Die unkorrigierten Schmelzpunkte sind:

2',6'-Di-isopropyl-2,6-di-*t*-butyl-chinonanil-(1,4) (3) 150-153°; 2',4',6'-Tri-isopropyl-2,6-di-*t*-butyl-chinonanil-(1,4) (4) 104-106°; 2',6'-Di-äthyl-2,6-di-*t*-butyl-chinonanil-(1,4) (5) 71-74°; 2',4',6'-Tri-äthyl-2,6-di-*t*-butyl-chinonanil-(1,4) (6) 80-82°.

Die Darstellung und Charakterisierung der Acetanilide sind in Lit.-Zit.¹ genauer beschrieben. Die unkorrigierten Schmelzpunkte sind:

2,6-Di-isopropyl-acetanilid (8) 188°; 2,4,6-Tri-isopropyl-acetanilid (9) 176-177° (Lit.²⁰ 177.3-178.1°); 2,6-Di-äthyl-acetanilid (10) 138-140°; 2,4,6-Tri-äthyl-acetanilid (11) 144-145° (Lit.²¹ 149.5°). Die NMR-Messungen wurden mit einem Varian-A-60- und einem Varian-HR-60-Gerät aufgenommen (Messfrequenz 60 MHz). Die auf Tetramethylsilan als innerem Standard bezogenen chemischen Verschiebungen sind auf ±1 Hz genau. Die Konzentration betrug, soweit nicht anders vermerkt, jeweils 0.3 Mol/l. Die Normaltemperatur war (37 ± 2)°C.

Die Messungen bei erhöhter Temperatur wurden mit dem käuflichen V 6040-Zusatzgerät der Fa. Varian durchgeführt. Das Messröhrchen wird dabei durch einen Stickstoffstrom der entsprechenden Temperatur geheizt. Die Temperatureinstellung ist auf etwa ±2° genau. Sie wurde mit dem Glycol-Thermometer überprüft. Der Fehler des Δ*G*^o-wertes wird vor allem durch die Temperaturunsicherheit bestimmt. Er beträgt ca. ±0.5 kcal/Mol.

Herrn Doz. Dr. A. Rieker danke ich sehr herzlich für die Überlassung der Substanzen und die ausführlichen Diskussionen. Mein Dank gilt nicht zuletzt auch Herrn Professor Dr. E. Müller für seine grosszügige Unterstützung.

LITERATUR

- ¹ II. Mitt.: H. Kessler und A. Rieker, *Liebigs Ann.* im Druck; I. Mitt.: H. Kessler und A. Rieker, *Z. Naturforsch.* **22b**, 456 (1967).
- ² ^a J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1**, 3 (1958).
- ^b G. M. Whitesides, D. Holz und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2628 (1964).
- ³ M. Raban, *Tetrahedron Letters* 3105 (1966).
- ⁴ R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- ⁵ E. I. Synder, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1155 (1966).

- ⁶ ^a K. W. Ratts, *Tetrahedron Letters* 4707 (1966);
^b R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **30**, 600 (1965) und dort zitierte Literatur.
- ⁷ J. C. Randall, J. J. McLeskey, P. Smith und M. E. Hobbs, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3229 (1964).
- ⁸ ^a W. L. Meyer und R. B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2170 (1963);
^b M. L. Martin, R. Mantione und G. J. Martin, *Tetrahedron Letters* 3873 (1966).
- ⁹ ^a T. H. Siddall, III, *Tetrahedron Letters* 2027 (1966);
^b R. K. Hill und T. Chan, *Tetrahedron* **21**, 2015 (1965).
- ¹⁰ ^a F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn und Y. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3576 (1964);
^b F. Conti, C. H. Eugster und W. v. Phillipsborn, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2267 (1966);
^c F. A. L. Anet und B. Gregorovich, *Tetrahedron Letters* 5961 (1966).
- ¹¹ ^a F. Kaplan und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4666 (1961);
^b J. A. Elvidge und R. G. Foster, *J. Chem. Soc.* 981 (1964).
^c L. S. Rattet, L. Mandell und J. H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2253 (1967).
- ¹² R. V. Moen und W. H. Mueller, *J. Org. Chem.* **31**, 1971 (1966).
- ¹³ K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon und G. H. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1710 (1964).
- ¹⁴ ^a A. Rieker und H. Kessler, *Z. Naturforsch.* **21b**, 939 (1966);
^b A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron* **23**, 3723 (1967).
- ¹⁵ A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 153 (1967).
- ¹⁶ Die NMR-Spektren des substituierten Chinonanilsystems wurden bereits früher ausführlich diskutiert.¹⁴
- ¹⁷ G. M. Whitesides, J. J. Grocki, D. Holz, H. Steinberg und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1058 (1965).
- ¹⁸ L. A. LaPlanche und M. T. Rogers, *Ibid.* **86**, 337 (1964).
- ¹⁹ T. H. Siddall, III und C. A. Prohaska, *Ibid.* **88**, 1172 (1966).
- ¹⁹ ^a vgl. z.B. L. A. LaPlanche, H. B. Thompson u. M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.* **69**, 1482 (1965).
- ²⁰ A. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2434 (1943).
- ²¹ W. B. Dillingham und E. E. Reid, *Ibid.* **60**, 2606 (1938).
- ²² W. Luck, *Die Naturwissenschaften* **52**, 25 (1965).