

## MINDO-SCF-MO-BERECHNUNG DER *cis-trans*-ISOMERISIERUNG VON N-METHYL- UND N-PHENYLAZOMETHIN

M. SHANSHAL

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, 7-Stuttgart-N, Relebergstr. 32

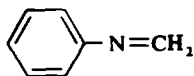
(Received in Germany 17 August 1971; Received in the UK for publication 2 September 1971)

**Abstract**—MINDO/2-SCF-MO calculations for the ground state properties of N-methyl- and N-phenylazomethin have been carried out. The calculated rotation barrier for the methyl group in N-methylazomethin was 0.8 kcal/mol, the eclipsed conformation being most stable. The calculated rotation barrier about the C=N bond in the protonated methylazomethin was 27.9 kcal/mol. MINDO/1-SCF-MO treatment for the N-inversion barrier of the unprotonated species yielded 13.00 kcal/mol. Similar MINDO/2 calculations for N-phenylazomethin yielded 4.0 kcal/mol for the rotation barrier of the phenyl ring around the C=N bond, the perpendicular conformation of the ring to the C=N=C plane being most stable. For the corresponding N protonated derivative the value 27.3 kcal/mol was calculated for the rotation barrier around the C=N bond. MINDO/1 treatment yielded an inversion barrier of 14.0 kcal/mol for N-phenylazomethin.

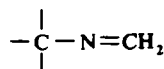
It was found that, the *cis-trans* isomerization of such azomethin compounds proceeds via an inversion mechanism rather than a C=N bond rotation, in agreement with the experimental evidence.

A PMO treatment of the phenyl ring's conformation in N-phenylazomethin showed that its perpendicular conformation is within 6.6 kcal/mol more stable than the coplanar structure.

IN EINER vorläufigen Kurzzmitteilung<sup>1</sup> wurde festgestellt, dass die Isomerisierung von Nitrosoaromaten durch eine Rotation um die C—N-Bindung und nicht durch die Inversion am Stickstoff stattfindet. Dieses Ergebnis wurde auf Grund einer MINDO/1-Rechnung der Inversionsbarriere von Alkyl-Nitroso-Verbindungen und der Tatsache, dass die O=N-Aromat-Bindung eine Störung zweiter Ordnung der Ausgangs- $\pi$ -Molekül-Orbitale (MO) darstellt, erzielt. Zum Vergleich dienten die isokonjugierten Systeme von Azomethin und N-Phenylazomethin (1). Dabei war es notwendig, dass N-Phenylazomethin (1) mit einer durchgehend planaren Geometrie gerechnet wird, um die analoge Erniedrigung der Inversionsbarriere durch die Konjugation mit dem Phenylring zu studieren.



1



2

Auf Grund chemischer Überlegung und der nachfolgenden PMO-Betrachtung ist es jedoch zu erwarten, dass die Geometrie des Moleküls (1) von der vollkommenen Planarität abweicht. Die Abweichung sollte überwiegend durch die Abstößung zwischen den *ortho*-Protonen des Phenylringes und denen der H<sub>2</sub>C-Gruppe und durch die Wechselwirkung des Phenylringes mit dem freien Elektronenpaar des

Stickstoffs verursacht werden. Tatsächlich ergaben UV-spektroskopische<sup>2,3</sup> und Kristallstruktur-Untersuchungen<sup>3a</sup> eine nichtplanare Konformation für die beiden Phenylringe beim Benzalanilin. Die nicht planare Konformation beider Phenylringe der letztgenannten Verbindung wird auch durch eine Reihe anderer experimenteller Arbeiten und HMO-Rechnungen unterstützt.<sup>4-6</sup>

Es wird versucht im Rahmen dieser Arbeit an Hand einer SCF-MO-Rechnung den Grundzustand von N-Phenylazomethin (1) genauer zu beschreiben. Ferner werden die *cis-trans*-Isomerisierungs-Möglichkeiten und deren Mechanismen für dieses Molekül studiert.

Um den Einfluss einer  $\pi$ -Konjugation zum Phenylringe auf den Isomerisierungsvorgang zu studieren, war es zunächst notwendig, das N-Methylazomethin(2)-System zu studieren.

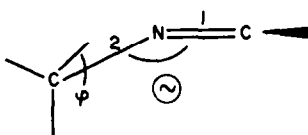


Abb 1. Die bei der Berechnung des Grundzustandes von N-Methylazomethin (2) variierten geometrischen Parameter.

Für die Berechnung des Grundzustandes beider Moleküle bedienen wir uns des MINDO/2-Programms von Dewar *et al.*<sup>7</sup> Aus früheren Erfahrungen<sup>8</sup> und der Berechnung für das N-Methylazomethin (2) ist zu entnehmen, dass diese Methode die Energiebarriere für die Inversion am Stickstoff- und Radikal-C-Atom erheblich unterschätzt. Dagegen erwies sich die MINDO/1-Methode als äusserst geeignet für die Behandlung dieses Problems.<sup>9,10</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde die MINDO/1-Methode für die Berechnung der Inversionsbarriere angewendet. Alle übrigen Rechnungen wurden mit der MINDO/2-Methode durchgeführt.

Der Grundzustand von 2 wurde als Funktion folgender geometrischer Parameter gerechnet: 1. der C=N-Bindungsabstand, 2.  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C} \\ | \end{array}$ -N-Bindungsabstand, 3. der Dihedralwinkel ( $\varphi$ ) zwischen der C=N=C-Bindungsebene und einer C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H-C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-Bindung (Abb 1), 4. der C=N=C-Bindungswinkel ( $\theta$ ).

Die C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H- und C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H-Abstände wurden gleich 1.093 Å und 1.083 Å gesetzt.\* Für die H-C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H- und H-C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H-Winkel wurden die Werte 120° und 109.47122° verwendet.

Die Variationsbereiche der einzelnen Parameter waren 1.260–1.360 Å (C=N); 1.200–1.470 Å (C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-N), 0.0–120.0° ( $\varphi$ ) und 120.0–180.0° ( $\theta$ ). Tabelle 1 ergibt die erhaltenen Daten für den Grundzustand von 2.

Abb 2 zeigt den Verlauf der Bildungsenthalpie von 2 als Funktion der einzelnen geometrischen Parameter. Bei der Rechnung dieser Kurven wurden jeweils die drei übrigen geometrischen Parameter mit den entsprechenden Werten für das Energieminimum verwendet.

Aus dieser Abb geht hervor: 1. die Rotationsbarriere für die Methylgruppe beträgt 0.8 kcal/mol; 2. das Energieminimum entspricht einem C=N=C-Winkel

\* Mit der für die MINDO/2-Rechnung notwendigen Verlängerung von 0.1 Å.

TABELLE 1. AUS DER MINDO/2-RECHNUNG ERHALTENE DATEN FÜR DEN GRUNDZUSTAND VON N-METHYL-AZOMETHIN (2)

C=N	1.269 Å <sup>a</sup>
C-N	1.403 Å <sup>b</sup>
Dihedralwinkel ( $\varphi$ )	0.0
Bindungswinkel ( $\theta$ )	139.0
Bildungsenthalpie	39.07 kcal/mol.
Dipolmoment	1.533 Debeye.

<sup>a</sup> Microwellen-Untersuchungen ergaben einen C=N-Abstand von 1.30 Å; K. W. L. N. Sastry und R. F. Curl, *J. Chem. Phys.* 41, 77 (1964).

<sup>b</sup> Der experimentelle C<sub>sp3</sub>-N<sub>sp2</sub>-Abstand in Azomethan beträgt 1.47 ± 0.06 Å, H. Boersch, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 144, 1 (1935).

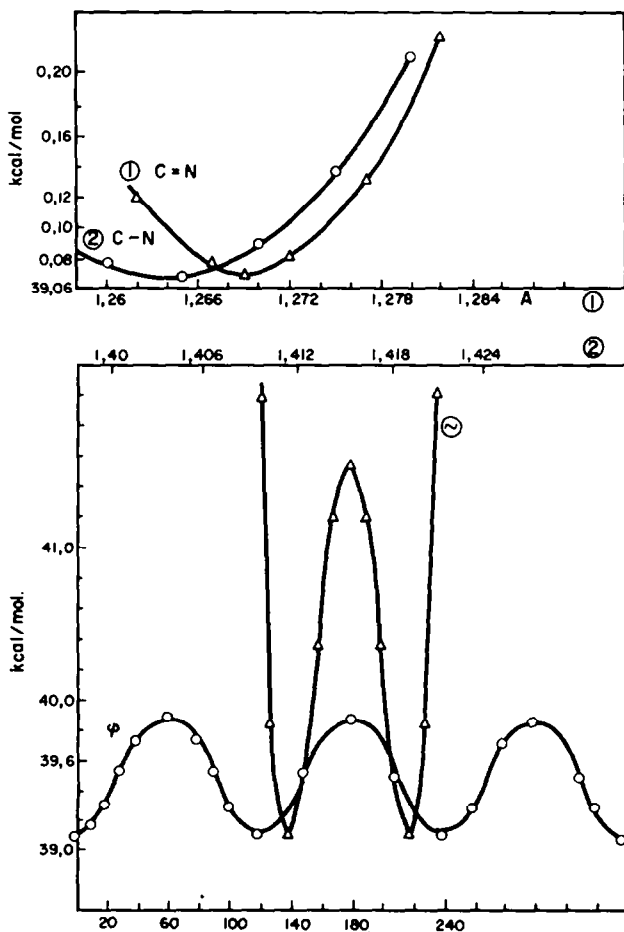


ABB 2. Die Veränderung der Bildungsenthalpie von N-Methylazomethin (2) als Funktion der C=N- und C-N-Bindungsabstände sowie der Winkel  $\varphi$  und  $\theta$ .

von  $140^\circ$ : 3. die Energiebarriere für die Inversion durch einen linearen Übergangszustand beträgt  $2.4 \text{ kcal/mol}$ . Verglichen mit den experimentell erhaltenen Inversionsbarrieren für ähnliche Systeme ( $> 12 \text{ kcal/mol}$ )<sup>11a</sup> ist dieser Wert zu klein. Diese Abweichung ist auf die Wahl der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Parameter für die Core-Core-Abstößungs- und Core-Resonanz-Funktion<sup>7c</sup> zurückzuführen. Als Vergleich soll die MINDO/1-Berechnung derselben Inversionsbarriere dienen. Diese ergab den Wert  $13.0 \text{ kcal/mol}$ . Leider konnte für das System 2 kein experimenteller Wert für die Inversionsbarriere gefunden werden. Die bei dieser Rechnung verwendete Geometrie entspricht den folgenden für die MINDO/1-Methode typischen Standardgrößen:

$1.415 \text{ \AA}$  ( $-\text{C}-\text{N}$ ),  $1.282 \text{ \AA}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $120^\circ$  ( $\theta$ ) und  $0.0^\circ$  ( $\varphi$ ).

Die zweite Isomerisierungsmöglichkeit besteht in der Rotation der  $\text{CH}_2$ -Gruppe um die  $\text{N}=\text{C}$ -Bindungsachse. Die Veränderung der Bildungsenthalpie durch diese Rotation wurde an Hand einer MINDO/2-Rechnung verfolgt. Dabei wurde der  $\text{C}-\text{N}$ -Bindungsabstand mit  $1.403 \text{ \AA}$  konstant gehalten, der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungsabstand dagegen zwischen  $1.262$  und  $1.297 \text{ \AA}$  variiert. Die so erhaltene Geometrie des Übergangszustandes entspricht einer senkrechten Darstellung der  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Ebene zur  $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ -Ebene und einem  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungsabstand von  $1.272 \text{ \AA}$ .

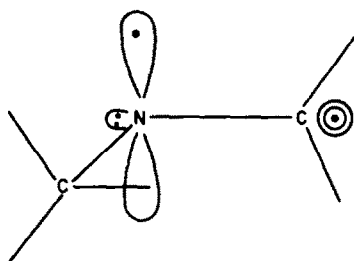


ABB 3.  $\text{C}=\text{N}$ -Rotation-Übergangszustand von N-Methylazomethin (2).

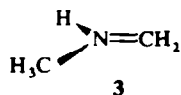
Ferner ergibt sich für die Rotationsbarriere ein Wert von  $13.74 \text{ kcal/mol}$ . Experimentell wurde eine grössere Rotationsbarriere um die  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung gemessen ( $> 23 \text{ kcal/mol}$ ).<sup>11</sup> Ebenso liegt die für Äthylen durch die MINDO/2-Methode berechnete Rotation-Barriere höher ( $54.1 \text{ kcal/mol}$ ).<sup>7</sup> Der berechnete Wert der Rotationsbarriere ist deshalb zu klein, weil die Dipol-Dipol-Abstößung beider

benachbarten nichtbindenden Orbitale ( $-\overset{\ominus}{\underset{\ominus}{\text{C}}}-$ ,  $-\overset{\ominus}{\underset{\ominus}{\text{N}}}$ ) im Übergangszustand

vernachlässigt wird. Wie Dewar *et al.*<sup>7</sup> zeigten, liegt eine solche Vernachlässigung in der MINDO-Approximation für die Berechnung der elektronischen Energie begründet. Sie führt zu einer Verkürzung des Bindungsabstandes und zu negativeren Bildungsenthalpien von Molekülen mit benachbarten nichtbindenden Atomorbitalen. Um zu einem annehmbaren Wert der  $\text{C}=\text{N}$ -Rotationsbarriere durch die MINDO/2-Rechnung zu gelangen, sind zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

1. Berechnung des Übergangszustandes mit einem  $\text{C}=\text{N}$ -Abstand, der aus der

Summe beider Kovalentradien besteht, unter Berücksichtigung der entsprechenden Dipol-Dipol-Abstössung, 2. die Rotationsbarriere wird für das am Stickstoff protonierte Azomethin-System (3) gerechnet. Da es keine direkte einfache Möglichkeit für die genaue Abschätzung der Dipol-Dipol-Abstössung gibt, ist die zweite Möglichkeit zu bevorzugen. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die aus dieser Rechnung (des protonierten Systems) erhaltene Rotationsbarriere, wegen des Verschwindens der dipolaren Abstössung im Übergangszustand, eine minimale Grenze für die Rotationsbarriere in Azomethin darstellt.



Aus der Berechnung des Grund- und Rotationsübergang-Zustandes des Iminiumions (3) ergibt sich die C=N-Rotationsbarriere zu 27.9 kcal/mol. Experimentell wurde die Rotationsbarriere bei einem ähnlichen Iminiumion als > 23 kcal/mol geschätzt.<sup>11</sup> Die Geometrie des Übergangszustandes entspricht einer senkrechten Konformation beider Ebenen (H—C—N und CH<sub>2</sub>) mit einem C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-N<sub>sp</sub><sup>2</sup>-Bindungsabstand von 1.340 Å.

Diesen Ergebnissen zufolge stellt die Isomerisierung des Azomethinsystems eine Inversion am N-Atom dar, was mit den schon vorhandenen experimentellen Ergebnissen<sup>11a</sup> übereinstimmt. Eine *ab-initio*-SCF-MO-Rechnung für das Azomethin selbst führte zu demselben Mechanismus.<sup>12</sup>

Sowohl bei der Rotationsisomerisierung des Iminiumions (3) als auch bei der Inversion von N-Methylazomethin (2) haben die Übergangszustände kleinere

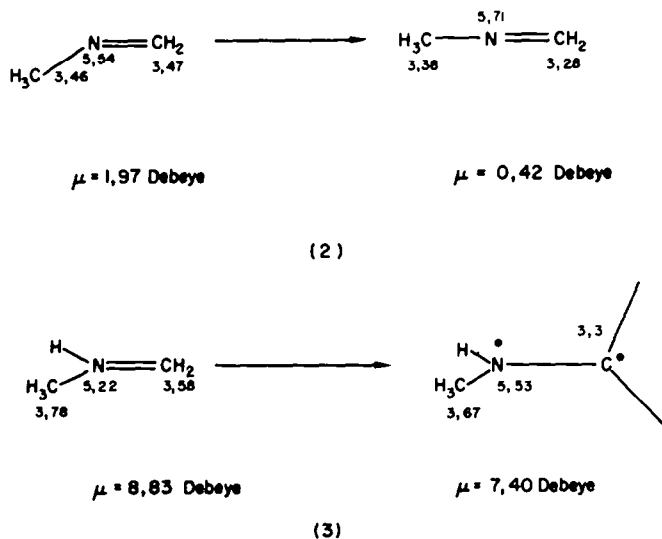


ABB 4. Elektronendichten und Dipolmomente von N-Methylazomethin (2) und dessen Kation (3) sowie deren Isomerisierungsübergangszustände.

Dipolmomente als die Grundzustände. Die Polarität der  $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ -Bindung nimmt dagegen zu, wobei eine Zunahme der Elektronendichte am N-Atom und eine Abnahme am C-Atom festzustellen ist. Die Veränderung der Ladungsverteilung ist für beide Isomerisierungs-Mechanismen von gleicher Grössenordnung. Es ist deshalb in Frage zu stellen, ob aus dem Einfluss der Polarität des Lösungsmittel auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit eine Aussage über deren Mechanismus zu treffen ist. Abb 4 zeigt die Moleküldiagramme von 2 und 3 und deren entsprechenden Isomerisierungsübergangszustände.

### N-Phenylazomethin (1)

Die Bildungsenthalpie dieses Moleküls wurde als Funktion folgender geometrischer Parameter mit der MINDO/2-Methode gerechnet: 1. des  $C=N$ -Bindungsabstandes; 2. des  $C_{arom}-N$ -Abstandes; 3. des Dihedralwinkels ( $\varphi$ ) zwischen dem Phenylringe und der  $N=C-H$ -Ebene.

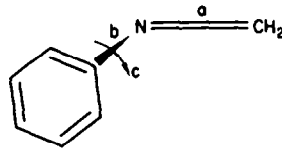


ABB 5. Die bei der Berechnung der Bildungsenthalpie von N-Phenylazomethin (1) variierten geometrischen Parameter.

Zunächst wurde die durchgehend planare Konformation von 1 gerechnet. Die  $C=N$ - und  $C_{arom}-N$ -Abstände wurden im Bereich 1·200–1·360 Å sowie 1·280–1·423 Å variiert. Die  $C-C$ - und  $C-H$ -Abstände des aromatischen Ringes wurden als 1·407 Å und 1·084 Å\* angenommen. Die  $C-H$ -Abstände der Methylengruppe entsprachen 1·083 Å.\*

Die durch die Minimisierung der Bildungsenthalpie sich ergebenden  $C=N$ - und  $C_{arom}-N$ -Abstände sind 1·282 Å und 1·420 Å. Die minimale Bildungsenthalpie war 80·82 kcal/mol.

Dann wurde der Phenylringe aus der Ebene des Moleküls gedreht und dabei festgestellt, dass die Umdrehung des Ringes eine Stabilisierung des Systems hervorruft. Das Maximum an Stabilität liegt bei der senkrechten Konformation des Phenylringes mit einer Bildungsenthalpie von 76·81 kcal/mol (um 4·0 kcal/mol stabiler als die coplanare Konformation). Abb 6 zeigt den Verlauf der Bildungsenthalpie als Funktion des Dihedralwinkels  $\varphi$ . Tabelle 2 ergibt die aus der MINDO/2-Rechnung erhaltenen Daten für die coplanare und senkrechte Konformation des Azomethins (1).

Dieses Ergebnis ist den spektroskopischen Befunden bei Benzalanilin analog, nach denen der Phenylring des Benzalrestes zum Anilinring senkrecht steht.<sup>2-6</sup> Ausserdem bestätigt der kleine Betrag der Phenylrotationsbarriere neuere NMR-Untersuchungen, nach denen der Phenylring vom Benzalanilin bei Zimmertemperatur sehr rasch um die  $C-N$ -Bindung rotiert.<sup>12a</sup> Wie die nachfolgende PMO-Behandlung zeigt, wird

\* Mit der für die MINDO/2-Rechnung notwendigen Verlängerung von 0·1 Å.

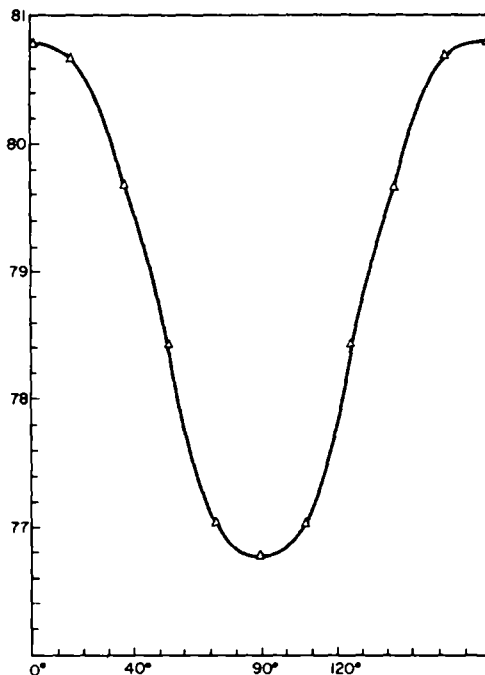


ABB 6. Veränderung der Bildungsenthalpie von N-Phenylazomethin (1) als Funktion des Dihedralwinkels  $\varphi$ .

die Konformation überwiegend durch die Abstößung zwischen den Methylen- und *o*-Phenyl-Protonen bedingt. Dieselbe Abstößung mag auch für die Verlängerung des  $C_{\text{arom}}-\text{N}$ -Bindung im coplanaren Zustand verantwortlich sein.

Für das Studium der *cis-trans*-Isomerisierung des Moleküls (1) wurde zunächst die Inversion am N-Atom mit der MINDO/1-Methode, unter Berücksichtigung der senkrechten Konformation des Phenylringes, untersucht. Dabei wurden die Abstände 1.400 Å ( $C_{\text{arom}}-\text{N}$ -Bindung) und 1.282 Å (C=N-Bindung) sowie die MINDO/1-Standard-Werte für die übrigen geometrischen Parameter verwendet. Die erhaltene Inversionsbarriere ist 11.55 kcal/mol. Dieser Wert ist mit den experimentell erhaltenen

TABELLE 2. AUS DER MINDO/2-RECHNUNG ERHALTENEN DATEN DES GRUNDZUSTANDES UND DES ZUSTANDES COPLANARER KONFORMATION VON N-PHENYLAZOMETHIN (1)

	Grundzustand	coplanarer Zustand
$C_{\text{arom}}-\text{N}$ -Abstand	1.400 Å	1.420 Å
N=C-Abstand	(1.282 Å)	1.282 Å
Dihedralwinkel $\varphi$	90.0	0.0
Bildungsenthalpie	76.81 kcal/mol	80.82 kcal/mol

*cis-trans*-Isomerisierungsbarrieren der N-Phenylazomethin-Derivate, von 12–17 kcal/mol (je nach der Art der anderen Substituenten) in guter Übereinstimmung.<sup>11a, 13–16</sup>

Der zweite Isomerisierungs-Mechanismus entspricht einer Rotation um die C=N-Bindung. Es ist auch hier zu erwarten, dass die MINDO/2-Methode die Rotationsbarriere unterschätzt. Trotz dieser Erwartung wurde die CH<sub>2</sub>-Ebene schrittweise aus ihrer ursprünglichen Lage im Grundzustand gedreht und derart die Bildungsenthalpie gerechnet. Es wurde festgestellt, dass der Übergangszustand der Rotations-Isomerisierung einer senkrechten Konformation der CH<sub>2</sub>-Ebene auf der C=N=C-Ebene entspricht.

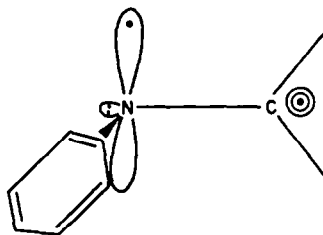
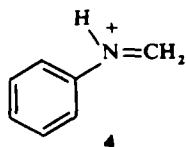


ABB 7. Übergangszustand der *cis-trans*-Isomerisierung von N-Phenylazomethin (1) durch die Rotation der CH<sub>2</sub>-Ebene um die C=N-Bindung.

Anschließend wurde die Energie des Übergangszustandes als Funktion des Bindungsabstandes, unter Konstanthaltung des C<sub>arom</sub>-N-Abstandes (1.400 Å) minimiert. Aus der erhaltenen Bildungsenthalpie (93.89 kcal/mol) lässt sich eine Rotationsbarriere um die C=N-Bindung ~17.1 kcal/mol errechnen. Der neu gerechnete N-CH<sub>2</sub>-Abstand ist 1.292 Å. Trotz der Tatsache, dass die MINDO/2-Methode zu niedrige Werte für die Rotationsbarriere von solchen Systemen ergibt, liegt der erhaltene Wert höher als die Inversionsbarriere. Es ist daraus zu schliessen, dass die Isomerisierung von 1 durch eine Inversion am Stickstoff verläuft. Ob eine Kopplung der Rotation- und Inversion-Mechanismen bei der Isomerisierung zustande kommt, geht aus unserer Rechnung nicht hervor.

Um eine genauere Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Rotation um eine C=N-Bindung zu erhalten, wurde die Bildungsenthalpie des am N-protonierten N-Phenylazomethins (4) im Grundzustand und in einer Konformation senkrechter CH<sub>2</sub>-Ebene berechnet. Die verwendeten Abstände und Winkel sind mit denen des N-Phenylazomethins (1) identisch, mit Ausnahme der C=N-Bindung. Der Abstand diester Bindung wurde variiert, um ein Minimum der Bildungsenthalpie zu erhalten. Aus der Differenz der Bildungsenthalpie beider Konformeren ist eine Rotationsbarriere von 27.3 kcal/mol zu erhalten. Der C=N-Bindungsabstand geht von 1.310 Å im Grundzustand zu 1.330 Å im Rotations-Übergangszustand über.

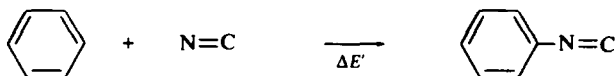




**PMO-Behandlung der Phenylring-Konformation in N-Phenylazomethin (1)**

Bei der Diskussion der Inversion aromatischer Amine<sup>1</sup> und ungesättigter Carbanionen wurde festgestellt, dass die PMO-Methode Werte für die Inversionsbarrieren ergibt, die in guter Übereinstimmung mit den aus der MINDO/1-Rechnung erhaltenen Ergebnissen sind. Eine analoge Behandlung der Phenylring-Konformation in **1** erlaubt die Beantwortung der Frage nach dem massgeblichen Faktor bei der Bestimmung dieser Konformation.

N-Phenylazomethin (**1**) lässt sich theoretisch aus zwei geradzahlig alternierenden  $\pi$ -Systemen zusammensetzen: a aus einem Phenyl- und b dem Azomethinrest (N=C).



Bei vollkommener Planarität des Produktes (**1**) beträgt die gesamte  $\pi$ -Elektronenenergie des Systems  $E'$ :

$$E' = E_{\pi\text{-Phenyl}} + E_{\pi\text{-N=C}} + \Delta E'$$

$\Delta E'$  = durch die neue Bindung gewonnene  $\pi$ -Konjugations-Energie.

$\Delta E'$  entspricht einer Störung zweiter Ordnung aller  $\pi$ -Molekülorbital-Eigenwerte der Ausgangssysteme und hat nach der PMO-Theorie die folgende Grösse,

$$\Delta E' = 4 \sum_{\mu}^{\text{occ.}} \sum_{\rho}^{\text{occ.}} \frac{a_{\mu r}^2 b_{\rho s}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\mu} + E_{\rho}}$$

$\mu, \rho$  = besetzte MO's des Benzols und Azomethins,

$a_{\mu r}, b_{\rho s}$  = Koeffizienten der besetzten Molekülorbitale von Benzol ( $\mu$ ) und Azomethin ( $\rho$ ) an den Atomen r(C) und s(N).

$\beta_{rs} = \beta_{C-N}$  nach Hückel; entspricht dem Core-Resonanz-Parameter der C=N- $\pi$ -Bindung.

Setzt man<sup>18</sup>

$$\begin{aligned} \alpha_N &= \alpha_C + 1.5 \beta_{C-C} \\ \beta_{C-N} &= 0.8 \beta_{C-C} \end{aligned}$$

in die Hückel-Säkulardeterminante für Azomethin ein, so erhält man für das besetzte Molekülorbital

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pi, \text{occ.}} &= 1.09 \beta \\ a_{1, N} &= 0.8 \\ a_{1, C} &= 0.6 \end{aligned}$$

Die Eigenwerte ( $E_{\mu}$ ) und Eigenvektorkoeffizienten ( $a_{\mu r}$ ) des Benzols sind aus einer

entsprechenden Hückelrechnung zu erhalten. Berücksichtigt man alle diese Größen, so erhält man für  $\Delta E'$

$$\begin{aligned}\Delta E' &= 4 \sum_{\mu}^{\text{occ.}} \frac{a_{\mu r}^2 (0.8)^2 (0.8 \beta)^2}{E_{\mu} + 1.09 \beta} \\ &\cong 0.35 \beta \\ &\cong 6.3 \text{ kcal/mol}^*\end{aligned}$$

Dieser im planaren Zustand gewonnenen Energie ( $\Delta E'$ ) steht die Konjugationsenergie mit dem freien  $sp^2$ -Orbital am Stickstoff im senkrechten Zustand gegenüber. Das freie Orbital lässt sich aus einem s- und einem p-Anteil mit folgenden Koeffizienten zusammensetzen,<sup>19</sup>

$$\phi_{sp^2} = \sqrt{1/3} s + \sqrt{2/3} p$$

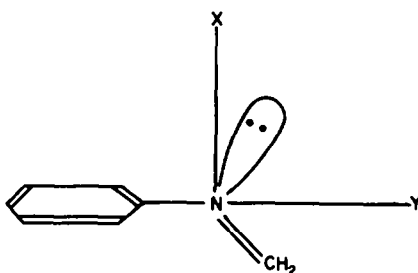


ABB 8.  $sp^2$ -hybridisiertes, freies Orbital des Stickstoffs in Konjugation mit dem Phenylring.

Der p-Anteil ist aus zwei p-Orbitalen zu kombinieren,

$$p = (\cos 60) p_y + (\sin 60) p_x$$

Damit wird

$$\phi_{sp^2} = \sqrt{1/3} s + \sqrt{2/3} [(\cos 60) p_y + (\sin 60) p_x]$$

Das Überlappungs-Integral zwischen  $\phi_{sp^2}$  und einem  $\pi$ -MO ( $\Psi$ ) des Ringes wird dann,

$$S = \int \Psi \phi_{sp^2} d\tau = S(\sqrt{1/3} s, p_{x,c}) + S\sqrt{2/3} (\cos 60 p_y, p_{x,c}) + S\sqrt{2/3} (\sin 60 p_x, p_{x,c})$$

Aus Symmetriegründen verschwinden das erste und das zweite Glied;

$$S = \sqrt{2/3} \sin 60 S p_{x,N}, p_{x,c}$$

Die gewonnene Energie bei der Konjugation eines reinen  $p_x$ -Orbitals des Stickstoffs zum Phenylring, gerechnet nach der PMO<sup>1</sup>-Methode, beträgt 6.82 kcal/mol. Setzt

\*  $\beta = 18 \text{ kcal/mol}$ , siehe Ref. 18.

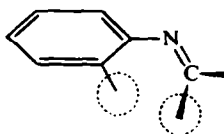
man die Konjugationsenergie des  $sp^2$ -( $sp^3$ -)hybridisierten freien Orbitals  $\delta E_\pi$  dem Überlappungs-Integral proportional, so erhält man

$$\delta E_\pi = \frac{\sqrt{2/3} \sin 60 \times \sum P_{x,N} P_{x,C} \times 6.82}{\sum P_{x,N} P_{x,C}}$$

$$\cong 4.81 \text{ kcal/mol.}$$

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass die Konjugation des freien  $sp^2$ -Orbitals zum Phenylring eine geringe Stabilisierung des Systems verursacht. Die Differenz beider Konjugationsenergien,  $\Delta E' - \delta E_\pi$ , beträgt 1.5 kcal/mol zugunsten der vollkommen planaren Konformation.

Zu berücksichtigen bleibt die Abstoßung zwischen den Protonen in *ortho*-Stellung des Phenylrestes und denen der  $CH_2$ -Gruppe. Betrachtet man die Wechselwirkung der nächstliegenden Protonen allein, so stellt man fest, dass der H—H-Abstand von 3.47 Å bei senkrechter Konformation auf 1.59 Å bei planarer Konformation abnimmt. Die durch diese Abnahme verursachte Abstoßungsenergie, berechnet nach Bartells Funktion,<sup>20</sup>



$$V_{HH} = 0.659 \times 10^4 \times e^{-r/0.245} - 0.492 \times 10^2 \times r^{-6}$$

beträgt 8.1 kcal/mol.

Für die Rotationsbarriere des Phenylringes erhält man dann

$$8.1 - 1.5 = 6.1 \text{ kcal/mol}$$

was mit dem aus der MINDO/2-Rechnung erhaltenen Wert 4.0 kcal/mol in guter Übereinstimmung ist.

*Danksagung*—Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt. Herrn Prof. H. Preuss danke ich für wertvolle Diskussionen. Allen Kollegen, die mir bei der Korrektur des Textes halfen, danke ich auch.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> M. Shanshal, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1063 (1970); siehe auch M. Shanshal, *Theoret. Chim. Acta* **21**, 149 (1971)
- <sup>2</sup> V. A. Ismailiski and E. A. Smirnov, *J. Gen. Chem. USSR* **26**, 3389 (1956)
- <sup>3</sup> N. Ebara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 1151 (1961)
- <sup>4</sup> H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Helv. Chem. Acta* **53**, 1747 (1970)
- <sup>5</sup> P. Brocklehurst, *Tetrahedron* **18**, 299 (1962)
- <sup>6</sup> W. F. Smith, *Ibid.* **19**, 445 (1963)
- <sup>7</sup> E. Haselbach, E. Heilbronner, *Ibid.* **51**, 17 (1968)
- <sup>7</sup> <sup>a</sup> M. J. S. Dewar and E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970);
- <sup>7</sup> <sup>b</sup> M. J. S. Dewar, E. Haselbach and M. Shanshal, *Ibid.* **92**, 3505 (1970);
- <sup>7</sup> <sup>c</sup> N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget and E. Haselbach, *Ibid.* 3854 (1970)

- <sup>8</sup> M. Shanshal, *Z. Naturforsch.* im Druck :  
M. Shanshal, unpublizierte Arbeit
- <sup>9</sup> <sup>a</sup> M. J. S. Dewar and M. Shanshal, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3654 (1969);  
<sup>b</sup> M. J. S. Dewar and M. Shanshal, *J. Chem. Soc. A*, (1971)
- <sup>10</sup> M. Shanshal, *Theoret. Chim. Acta* **21**, 149 (1971)
- <sup>11</sup> <sup>a</sup> H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970);  
<sup>b</sup> R. M. Moriarty, Chin-Lung Yeh, K. C. Ramey and P. W. Whitehurst, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6360 (1970)
- <sup>12</sup> J. M. Lehn und B. Munsch, *Theoret. Chim. Acta* **12**, 91 (1968);  
<sup>a</sup> V. M. S. Gil and M. E. L. Saravina, *Tetrahedron* **27**, 1309 (1971)
- <sup>13</sup> H. Kessler und D. Leibfritz, *Ibid.* **25**, 5127 (1969)
- <sup>14</sup> F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann.* **708**, 51 (1967)
- <sup>15</sup> N. P. Morullo and E. H. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5034 (1966)
- <sup>16</sup> D. G. Anderson and G. Wettermark, *Ibid.* **87**, 1433 (1965)
- <sup>17</sup> M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, N. York (1969)
- <sup>18</sup> A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wileys, San Francisco (1961)
- <sup>19</sup> Eine ähnliche Behandlung für das freie Orbital am Anilinstickstoff wurde von Dewar vorgeschlagen.<sup>17</sup>  
Bei der Anwendung ergab sie sehr gute Werte für die Inversionsbarrieren aromatischer Amine<sup>1</sup>
- <sup>20</sup> L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **32**, 827 (1960)