

gekühlte Vorlage. Man erhält 21.5 g (30 %) 98-proz. (GC) (1) mit (GC) Spuren 1,3-Butadien sowie 1.5 % unbekannten Verbindungen; $K_p = -4^\circ\text{C}$ (instabil). Massenspektrum: 54 (50) (M^+) mit den Zerfallsmassen (rel. Intensität) 53 (43.5), 39 (100), 28 (45.8), 27 (61.8) und 26 (30.1). $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (-40°C , unverdünnt): $\tau = 2.82$ (d, $J \approx 1\text{ Hz}$), 8.54 (ber) und 9.03 ppm (d, $J = 5\text{ Hz}$) im Verhältnis 1.9:1.2:2.9; mer. 2:1:3.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 267]

[*] Dr. R. Köster, S. Arora und Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Angew. Chem. 81, 186 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 205 (1969).

[2] „trans-Crotylchlorid“ (Chemische Werke Hüls AG) enthält 22.3 % cis- und 77.7 % trans-Isomer (GC); vgl. auch R. M. Magid u. R. D. Gandom, J. Org. Chem. 35, 269 (1970).

[3] S. Wawzonek, B. J. Studnicka u. A. R. Zigman, J. Org. Chem. 34, 1316 (1969).

[4] G. L. Closs, L. E. Closs u. W. A. Böll, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3796 (1963).

[5] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Angew. Chem. 81, 185 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 205 (1969).

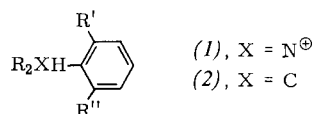
[6] F. Fisher u. D. E. Applequist, J. Org. Chem. 30, 2089 (1965); I. S. Krull u. D. R. Arnold, Org. Preparations and Procedures I, 283 (1969).

[7] Vgl. [1], dort Fußnote [9].

Konformationen *ortho*-disubstituierter Anilin- und Toluol-Derivate. Magnetische Protonenresonanz und halbempirische Energieberechnung^[1] [**]

Von Albrecht Mannschreck, Ludger Ernst und Elmar Keck^[*]

Über die Konformationen, die bei der Drehung um $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Bindungen auftreten, sowie über ihren relativen Energieinhalt ist im Vergleich zu den Verhältnissen an $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ - und $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Valenzen wenig bekannt. Verbindungen des Typs (1) und (2) sind zur experimentellen Untersuchung

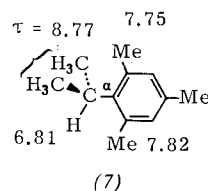
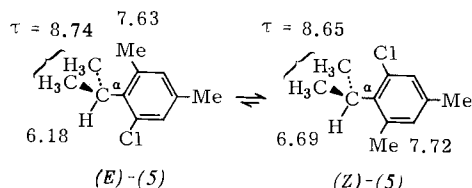


der möglichen Konformeren geeignet, weil deren Lebensdauer besonders hoch ist. Derartige Rotamere wurden bei *N,N*-Dibenzylanilinium-Ionen (1) nachgewiesen^[2], sowie bei 9-Arylfluoren^[3], die man als Toluol-Derivate (2) auffassen kann. Wiederholt wurde vermutet^[2-6], daß diejenigen Konformationen am günstigsten seien, in denen das Proton am sp^3 -Zentrum einen *o*-Substituenten verdeckt. Diese Annahme wird nun durch halbempirische Energie-

berechnungen an Toluolen (2) gesichert, für welche wir erstmals auch die ungünstigste Konformation, d.h. den Übergangszustand der $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Rotation, ermittelten. Darüber hinaus geben unsere Rechnungen die Rotameren-Gleichgewichte wieder, die wir jetzt auch bei den strukturell recht einfachen Toluolen (5) und (6) sowie bei den isoelektronischen *N,N*-Dimethylanilinium-Ionen (3) und (4) messen konnten.

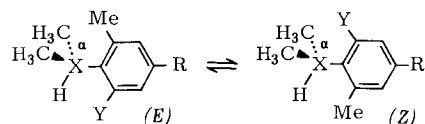
Die Umsetzung von 6-Chlor-2-methylanilin bzw. 6-Brom-2,4-dimethylanilin mit Dimethylsulfat lieferte die entsprechenden *N,N*-Dimethylverbindungen ($K_p = 84\text{--}85^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$, $n_D^{25} = 1.5248$ bzw. $K_p = 65\text{--}67^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$, $n_D^{25} = 1.5433$), die beim Lösen in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ die Anilinium-Ionen (3) bzw. (4) ergaben. (5) erhielten wir aus 5-Chlor-1,3-dimethylbenzol und Isopropanol/ H_2SO_4 ; nach gaschromatographischer Reinigung enthielt die Probe von (5) noch 5 % 5-Chlor-1,3-dimethyl-2-isopropylbenzol. (6) wurde durch Bromierung von 4-Nitro-2-methyl-1-isopropylbenzol^[7] in Gegenwart von $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ gewonnen und war nach gaschromatographischer Trennung noch mit 25 % 5-Brom-4-nitro-2-methyl-1-isopropylbenzol ($F_p = 50\text{--}52^\circ\text{C}$) verunreinigt, das jedoch die Messung an (6) nicht störte.

Wir fanden für (3) und (4) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bei $+27^\circ\text{C}$ sowie für (5) und (6) in CS_2 bei -55°C je zwei Sätze von $^1\text{H-NMR}$ -Signalen, die von den Rotameren (*E*) und (*Z*) herrühren (Tabelle) und die bei Erhöhung der Temperatur koaleszieren^[5]. Die Zuordnung wurde z.B. bei (*E*)-(5) und (*Z*)-(5) folgendermaßen getroffen: Das $\alpha\text{-CH}$ -Septett bei $\tau = 6.69$ (CH) kommt dem (*Z*)-Isomeren zu, in welchem das Methinproton und die *o*-Methylgruppe dieselbe Umgebung haben wie im symmetrischen (7) mit $\tau = 6.81$ (CH) (CS_2 , -60°C)^[5]. In (*E*)-(5) ist das Methinproton dagegen dem



Chloratom benachbart, welches durch den Raum eine Abschirmung bewirkt und die $\alpha\text{-CH}$ -Resonanz nach $\tau = 6.18$ (Septett) verschiebt. Die α -Methylprotonen von (*E*)-(5) und (*Z*)-(5) erscheinen als Dubletts bei $\tau = 8.74$ bzw. 8.65, die analog zugeordnet wurden.

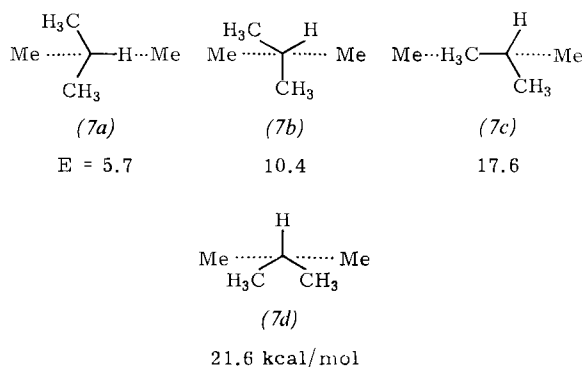
Tabelle. $^1\text{H-NMR-Spektroskopisch}$ ermittelte Anteile P (%) und chemische Verschiebungen τ rotamerer Anilinium-Ionen ($X = \text{N}^+$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $+27^\circ\text{C}$) und Toluole ($X = \text{C}$, CS_2 , -55°C).



	X	Y	R	(E)			(Z)		
				P (%)	$\tau(\alpha\text{-CH}_3)[a]$	$\tau(o\text{-CH}_3)$	P (%)	$\tau(\alpha\text{-CH}_3)[a]$	$\tau(o\text{-CH}_3)$
(3)	N^+	Cl	H	45	6.34	7.22	55	6.24	7.34
(4)	N^+	Br	Me	62	6.37	7.27	38	6.25	7.39
(5)	C	Cl	Me	33	8.74	7.63	67	8.65	7.72
(6)	C	Br	NO_2	54	8.58	7.34	46	8.50	7.42

[a] Dubletts durch Kopplung mit dem NH-Proton ($X = \text{N}^+$; $J = 5\text{ Hz}$) bzw. mit dem CH-Proton ($X = \text{C}$; $J = 7\text{ Hz}$).

Die Energie E einer Konformation wurde durch Addition folgender Teilenergien^[8] berechnet: a) Dehnungsenergie der Bindung zwischen α -C-Atom und Benzolring; b) Deformationsenergien der Winkel am α -C-Atom und der Winkel, welche die Bindungen der o -Substituenten mit den C—C-Valenzen des Benzolrings bilden; c) nicht-bindende Wechselwirkungen^[9] zwischen jedem o -Substituenten und dem benachbarten m -Proton einerseits sowie den drei Resten CH_3 , CH_3 und H am α -C-Atom andererseits. Die Geometrie einer bestimmten Konformation wurde dadurch ermittelt, daß man die Länge der C-Aryl-Bindung und die genannten Winkel in kleinen Schritten variierte und die Energien aller sich daraus ergebenden Kombinationen berechnete. Die Kombination mit der niedrigsten Energie wurde als Geometrie der betreffenden Konformation angesehen.



Für $\alpha, \alpha, 2, 4, 6$ -Pentamethyltoluol (7) fanden wir auf diese Weise, daß in der Tat die Konformation (7a) die niedrigste Energie aufweist. Relativ dazu wird (7b) sowohl durch zusätzliche Winkeldeformationen als auch durch eine stärker abstoßende Me/CH_3 -Wechselwirkung destabilisiert. In (7c) ist die Me/CH_3 -Wechselwirkung (Diederwinkel 0°) nach der Rechnung weniger ungünstig als die entsprechende, doppelt auftretende Wechselwirkung über ungefähr 30° in (7d), das demnach der gesuchte Übergangszustand der sp^2 - sp^3 -Rotation ist. Analoge Ergebnisse fanden wir für $\alpha, \alpha, 2, 4, 6$ -Pentachlortoluol^[6] sowie für (5) und (6).

Für diese beiden Toluol-Derivate lieferte die Rechnung Energiedifferenzen zwischen dem (E)- und dem (Z)-Iso-

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck, Dipl.-Chem. L. Ernst und Dipl.-Chem. E. Keck
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Protonenresonanz-Untersuchungen zur inneren Rotation, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin u. A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. 31, 14 (1969).

[2] A. Mannschreck u. H. Münsch, Tetrahedron Lett. 1968, 3227.

[3] T. H. Siddall III u. W. E. Stewart, J. Org. Chem. 34, 233 (1969); K. D. Bartle, P. M. G. Bavin, D. W. Jones u. R. L'Amie, Tetrahedron 26, 911 (1970); s. auch R. D. Chambers, J. A. Jackson, W. K. R. Musgrave, L. H. Sutcliffe u. G. J. T. Tiddy, ibid. 26, 71 (1970).

[4] P. C. Myhre, J. W. Edmonds u. J. D. Kruger, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2459 (1966); E. A. Chandross u. C. F. Sheley jr., ibid. 90, 4345 (1968); H. Kessler, A. Moosmayer u. A. Rieker, Tetrahedron 25, 287 (1969).

[5] Vgl. A. Mannschreck u. L. Ernst, Tetrahedron Lett. 1968, 5939; Chem. Ber., im Druck.

[6] Vgl. B. J. Fuhr, B. W. Goodwin, H. M. Hutton u. T. Schaefer, Can. J. Chem. 48, 1558 (1970).

[7] $\text{Fp} = 33\text{--}34^\circ\text{C}$. Dargestellt durch NaBH_4 -Reduktion von 4-Nitro-2-chlormethyl-1-isopropylbenzol in Dimethylsulfoxid.

[8] Übersicht: J. E. Williams, P. J. Stang u. P. v. R. Schleyer, Annu. Rev. Phys. Chem. 19, 531 (1968).

[9] H. A. Scheraga, Advan. Phys. Org. Chem. 6, 103 (1968).

meren. Aus diesen Differenzen erhielten wir (mit $\Delta S = 0$) Rotameren-Gleichgewichte [33 % (E)-(5) bzw. 50 % (E)-(6)], die mit den NMR-Ergebnissen (Tabelle) befriedigend übereinstimmen. Bei den Anilinium-Ionen sind (E)-(3) und (E)-(4) nach den NMR-Ergebnissen etwas mehr bevorzugt als (E)-(5) bzw. (E)-(6) (Tabelle). Dies rührt vielleicht von einer schwachen intramolekularen Wasserstoffbrücke $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Y}$ in (E)-(3) und (E)-(4) her, für die wir jedoch noch keinen Beweis erbringen konnten.

Eingegangen am 30. Juli 1970 [Z 266]

Elektrophile Cyclodimerisierung von tert.-Butylacetylen mit Chlorwasserstoff^[1]

Von Karl Griesbaum, Zillur Rehman und Uwe-Jngomar Záhorský^[*]

Die Reaktion von tert.-Butylacetylen (1) mit wasserfreiem Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur^[2] ergibt die normalen Addukte (3) und (4) sowie die Addukte (6) und (7), die durch eine 1,2-Methylverschiebung am Vinylkation (2) entstehen. Daneben zeigt das Gaschromatogramm des rohen Adduktgemisches noch einige weitere Komponenten, die jeweils nur in Mengen um oder unter 1 % vorhanden sind.

Von Interesse im Hinblick auf eine mögliche Cyclodimerisierung waren zwei dieser unbekannten Komponenten, die im Gaschromatogramm höhere Retentionszeiten aufweisen als die Diaddukte (4), (6) und (7). Es ist uns jetzt gelungen, durch eine Kombination von fraktionierender Destillation und präparativer Gaschromatographie (3m-Carbowax-20M-Säule) diese beiden Komponenten als kristalline, farblose Substanzen zu isolieren.

Die Substanz mit der höchsten Retentionszeit (67 min) hatte einen Fp von $175\text{--}177^\circ\text{C}$ und zeigte im Massenspektrum ein für Dichlorverbindungen typisches Molekülionentriplett bei $m/e = 236, 238, 240$, was der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$, d.h. einem Addukt aus 2 Molekülen HCl und 2 Molekülen tert.-Butylacetylen entspricht. Ein intensives Dublett bei $m/e = 118, 120$ ($\text{M}/2$) wies auf eine leicht eintretende Halbierung des Moleküls in zwei gleichartige Bruchstücke und somit auf das Vorliegen einer symmetrischen, cyclischen Struktur hin. Weitere typische Fragmentationen traten auf bei $m/e = 200, 202$ ($\text{M}-\text{HCl}$), $m/e = 185, 187$ ($\text{M}-\text{CH}_3-\text{HCl}$), $m/e = 165$ ($\text{M}-\text{HCl}-\text{Cl}$), $m/e = 103, 105$ ($\text{M}/2-\text{CH}_3$), $m/e = 57$ (tert.-Butyl) sowie $m/e = 56$ (i-Buten).

Das NMR-Spektrum (CCl_4) zeigte ein Singulett bei $\delta = 1.02$ ppm sowie ein um 2.79 ppm zentriertes Vier-Linien-System im Intensitätsverhältnis 9:2. Bei dem Vier-Linien-System handelt es sich offenbar um ein AA'BB'-System ($J_{\text{AB}} = 13$ Hz), dessen einzelne Signale durch eine geringe — vermutlich diagonale — Kopplung von ca. 3 Hz weiter aufgespalten sind.

Diese Daten stehen im Einklang mit der Struktur eines cis-1,3-Di-tert.-butyl-1,3-dichlorcyclobutans (9), was der Vergleich des NMR-Spektrums mit dem des cis-1,3-Dichlor-1,3-dimethylcyclobutans^[3] bewies.

Die zweite Substanz mit der niedrigeren Retentionszeit (48 min) hatte einen Fp von $115\text{--}118^\circ\text{C}$ und wies im Massenspektrum dieselben Signale auf wie (9), allerdings z.T. mit verschiedenen relativen Intensitäten. Das NMR-Spektrum (CCl_4) zeigte nur zwei Singuletts bei $\delta = 1.12$ ppm und $\delta = 3.01$ ppm im Intensitätsverhältnis 9:2. Diese Daten stehen im Einklang mit der Struktur der mit (9) isomeren trans-Verbindung (10).

Diese Versuche zeigen, daß dem Vinylkation (2) offenbar drei Reaktionswege offenstehen: a) einfache Kombination mit Cl^- -Ionen oder mit HCl zu den normalen Addukten (3) und (4), b) Umlagerung zum resonanzstabilisierten Allylkation (5)^[4] und c) Cycloaddition zum Allylkation (8) mit anschließender Bildung von (9) und (10).