

# HALBEMPIRISCHE BERECHNUNG DER KONFORMATIONSENERGIEN VON DIHALOGENBUTAN- UND DIHALOGENHEXANVERBINDUNGEN

G. HEUBLEIN, R. KÜHMSTEDT\*, H. DAWCZYNSKI† und P. KADURA  
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

(Received in Germany 18 July 1969; Received in the UK for publication 18 August 1969)

**Zusammenfassung**—Auf der Grundlage halbempirischer Potentialfunktionsansätze werden die Energiedifferenzen möglicher Konformationen für vicinale 2,3-Dihalogenbutane und 3,4-Dihalogenhexane berechnet. Die relativen Konformationsstabilitäten werden diskutiert.

**Abstract**—The energy difference of possible conformations of vicinal 2,3-dihalogeno-butanes and 3,4-dihalogeno-hexanes has been determined by use of semiempirical, potential-functions. The relative stabilities of conformations are discussed.

AUF Grund der Konformationsenergieberechnungen an halogenierten Äthan-derivaten<sup>1,2</sup> wurde festgestellt, dass die mit Hilfe des Buckingham-Potentials berechneten Potentialbarrieren  $V_1$  und  $V_2$  und Energiedifferenzen  $\Delta E$  bessere Werte liefern, als die nach dem Lennard-Jones-Potential bestimmten. Zur Berechnung der Gesamtpotentialenergie  $E$  für meso- und DL-Dichlor- und Dibrombutan und meso- und DL-Dichlor- und Dibromhexan wird daher für die nichtbindende Wechselwirkungsenergie  $E_w$  nur noch der Buckingham-Potentialfunktionsansatz verwendet.

$$E = \frac{1}{2}E_{0,1}(1 - \cos \vartheta) + \sum_{i \neq k} a_{ik} \exp(-b_{ik} r) - c_{ik}/r_{ik}^6 - d_{ik}/r_{ik}$$

Die Bestimmung der Konstanten und die verwendeten Parameter sind bereits beschrieben worden.<sup>1,2</sup>

## 1. Berechnung der Dihalogenbutanverbindungen

Aus Betrachtungen am Molekülmodell folgt, dass bei der meso-Form nur zwei und bei der DL-Form nur drei Konformationen energetisch unterscheidbar sind.

Meso-2,3-Dihalogenbutan

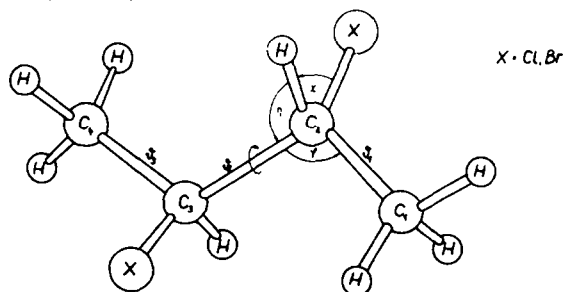


Abb. 1 Molekülmodell von meso-2,3-Dihalogenbutan.

\* Sektion Physik für den wiss. Gerätebau der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

† Institut für Textiltechnologie der Chemiefasern, Rudolstadt/Thür.

## DL-2,3-Dihalogenbutan

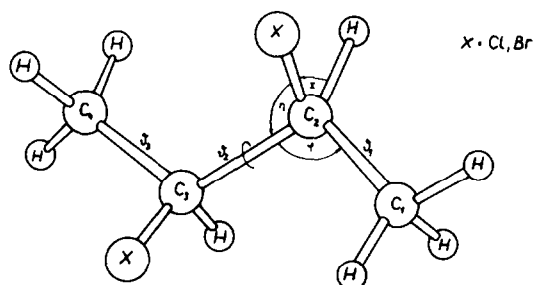


ABB. 2 Molekülmodell von DL-2,3-Dihalogenbutan.

Die zur Rechnung verwendeten Strukturparameter ergeben sich aus der Tabelle 1. Beim Aufsuchen der Energieminima wurde um die mittelständige  $C_2C_3$ -Bindung— an der sich die Halogenatome befinden—und an den beiden benachbarten Bindungen in einer Winkelschrittfolge von  $10^\circ$  gedreht.

TABELLE 1. BINDUNGSABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL FÜR MESO- UND DL-2,3-DIHALOGENBUTAN

Bindung	(Å)	Bindungswinkel bzw.	Komplementwinkel
C—C	1.54	$\varphi = 112^\circ$	$\varphi' = 68^\circ$
C—H	1.09	$\alpha = 109.5^\circ$	$\alpha' = 70.5^\circ$
C—Cl	1.77	$\eta = 108.64^\circ$	$\eta' = 71.36^\circ$
C—Br	1.92		

Die exakten Energieminima wurden durch eine quadratische Interpolationsformel für zwei Variable bestimmt. Die auf diese Art berechneten Winkel- und Energiewerte sind für das Molekül DL-2,3-Dichlorbutan in Tabelle 2 und für meso-2,3-Dichlorbutan in Tabelle 3 zusammengefasst. Analog wurden meso- und DL-2,3-Dibrombutan berechnet. Die Ergebnisse enthalten die Tabellen 4 und 5. Die Konformationsenergieangaben sind nicht absolut, sondern auf die energieärmsten Konformationen bezogen.

TABELLE 2. ENERGIEMINIMA VON DL-2,3-DICHLORBUTAN

Konformation	g	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	E[kcal/Mol]
(1) $G_1^+$	1	$7.6^\circ$	$128.6^\circ$	$7.6^\circ$	0.0
$G_2^+$		$0^\circ$	$123.6^\circ$	$0^\circ$	0.2047
(2) $G_1^-$	1	$-8.0^\circ$	$-128.1^\circ$	$-8.0^\circ$	0.6180
$G_2^-$		$0^\circ$	$-124.7^\circ$	$0^\circ$	0.9077
(3) $T_1$	1	$1.6^\circ$	$0^\circ$	$1.6^\circ$	0.7892
$T_2$		$0^\circ$	$0.6^\circ$	$0^\circ$	0.8812

TABELLE 3. ENERGIEMINIMA VON MESO-2,3-DICHLORBUTAN

Konformation	g	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	E[kcal/Mol]
(1) T	1	1.5°	0°	-1.5°	0.0
(2) G <sup>+</sup> <sub>1</sub>	2	4.7°	117.6°	4.7°	0.4247
G <sup>+</sup> <sub>2</sub>		-0.1°	+115.1°	0.1°	0.4678

TABELLE 4. ENERGIEMINIMA VON DL-2,3-DIBROMBUTAN

Konformation	g	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	E[kcal/Mol]
(1) G <sup>+</sup> <sub>1</sub>	1	7.5°	129.6°	7.5°	0.0
G <sup>+</sup> <sub>2</sub>		0°	125.1°	0°	0.2437
(2) G <sup>-</sup> <sub>1</sub>	1	-7.8°	-126.1°	-7.8°	0.2808
G <sup>-</sup> <sub>2</sub>		0°	-122.7°	0°	0.5230
(3) T <sub>1</sub>	1	3.2°	0°	3.2°	0.5917
T <sub>2</sub>		0°	-2.4°	0°	0.5958

TABELLE 5. ENERGIEMINIMA VON MESO-2,3-DIBROMBUTAN

Konformation	g	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	E[kcal/Mol]
(1) T	1	3.2°	0°	-3.2°	0.0
(2) G <sup>+</sup> <sub>1</sub>	2	4.8°	120.2°	4.8°	0.0722
G <sup>+</sup> <sub>2</sub>		-2.1°	117.5°	2.1°	0.1725

Es muss an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei den DL-Verbindungen die G<sup>+</sup>-Konformation eine *trans*-Stellung der Halogene aufweist.

Wie sich aus den Rechnungen ergibt, sind für einige Konformationen die Energiewerte aufgespalten. Ähnliche Aufspaltungen haben auch Scott und Scheraga<sup>4</sup> bei Konformationsberechnungen an n-Kohlenwasserstoffen festgestellt.

Bei den Konformationsenergieminima der 2,3-Dihalogenbutane wurden durch die Rechnungen Abweichungen von den klassischen Konformationswinkeln (0°, 120°, 240°) bis zu 10° gefunden. Bei Drehung der Diederwinkel  $\vartheta$  nach +120° ergeben sich G<sup>+</sup>-Konformationen, nach -120° Konformationen vom G<sup>-</sup>-Typ.

Vergleicht man die beiden meso-Verbindungen, so zeigt sich, dass die T-Konformation energetisch sehr günstig ist. Bei den G<sup>+</sup>-Konformationen nehmen die Halogene eine gewisse Nahstellung ein. Die G<sup>+</sup><sub>1</sub>-Konformation ist bei der meso-Chlorverbindung um 425 und die G<sup>+</sup><sub>2</sub>-Konformation um 468 cal/Mol und bei der meso-Bromverbindung ist die G<sup>+</sup><sub>1</sub>-Konformation um 72 und die G<sup>+</sup><sub>2</sub>-Konformation um 173 cal/Mol energetisch höher als die T-Konformation. Sie sind um diese Energiebeträge instabiler als die T-Konformation.

Aufgrund der grösseren Raumerfüllung der Brom- gegenüber den Chloratomen wären bei der meso-Bromverbindung für die G<sup>+</sup>-Konformationen grössere Energiebeträge zu erwarten als bei der meso-Chlorverbindung. Durch die berechneten Energiewerte können also offenbar die einzelnen Molekülkonformationen nur qualitativ und

nicht quantitativ energetisch charakterisiert werden. Aus der Diskussion der IR- und Ramanspektren<sup>2,3</sup> der meso Verbindungen folgt, dass die Intensität der Schwingungen, die für die *trans*-Konformation des XC-CX-Fragmentes charakteristisch sind, stark überwiegen. Gauche-Konformere sind nur in geringerem Masse beteiligt.

Bei den DL-2,3-Dihalogenbutanen überwiegen die  $G^+$ -Konformationen bei *trans*-ständigen Halogenatomen. Die  $G^+_{1-}$ -Konformationen, bei welchen die Wasserstoffatome der Methylgruppen um kleine Winkelwerte von den Halogenatomen weggedreht sind, sind stabiler als die  $G^+_{2-}$ -Konformationen. Sie unterscheiden sich bei DL-2,3-Dichlorbutan um 205 cal/Mol bzw. bei DL-2,3-Dibrombutan um 244 cal/Mol. Die  $G^-_{1-}$ -Konformation (*gauche*-Stellung der Halogene) ist stabiler als die  $T_1$ -Konformation (ebenfalls *gauche*-Stellung der Halogene). Bei der DL-Chlorverbindung ergibt sich zwischen der  $G^-_{1-}$ - und der  $G^-_{2-}$ -Konformation eine Energiedifferenz von 290 cal/Mol und bei der DL-Bromverbindung eine solche von 242 cal/Mol.

Die Schwingungsspektren der DL-Verbindungen<sup>2,3</sup> ergaben, dass zu einem hohen Prozentsatz die Konformation vorliegt, bei der die Halogene eine *trans*-Stellung einnehmen. Darüberhinaus existiert aber auch ein beträchtlicher Konformationsanteil, bei dem die Halogenatome *gauche* stehen. Die Ergebnisse der Rechnungen stehen also in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Aussagen der Schwingungsspektren.

## 2. Berechnungen der Dihalogenhexanverbindungen

Aus Symmetriebetrachtungen am Molekülmodell ergibt sich unter Zugrundelegung der Diederwinkel für die ideal staggered-Anordnung ( $0^\circ$  T,  $120^\circ$   $G^+$ ,  $-120^\circ$   $G^-$ ), dass bei der DL-Verbindung von insgesamt 27( $3^3$ ) theoretisch möglichen Konformationen nur 18 eine unterschiedliche Energie haben. Bei der meso-Form sind es 15

Meso-3,4-Dihalogenhexan

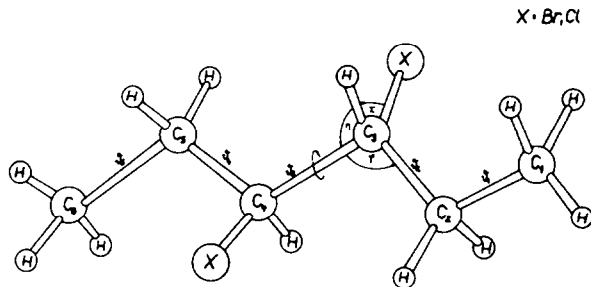
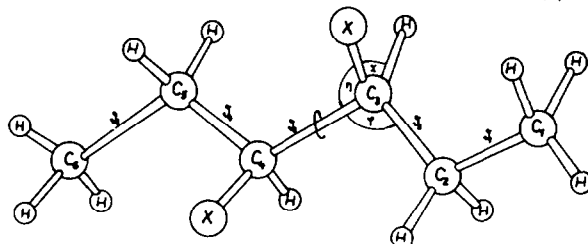


ABB. 3 Molekülmodell von meso-3,4-Dihalogenhexan

von 27. Die in das Rechenprogramm eingehenden Strukturparameter für meso- und DL-3,4-Dihalogenhexan sind in der Tabelle 6 aufgeführt. Es wurde wieder um die mittelständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, also  $C_3-C_4$ , an der die Halogenatome sitzen, und die beiden benachbarten Bindungen, also  $C_2-C_3$  und  $C_4-C_5$ , in  $10^\circ$ -Schritten gedreht. Die Diederwinkel zwischen  $C_1-C_2$  und  $C_5-C_6$  wurden zu  $0^\circ$  angenommen (ideal staggered-Anordnung). Diese Annahme erscheint berechtigt, da die Methylgruppen relativ weit von den Halogenatomen entfernt sind. In manchen

DL - 3,4 - Dihalogenhexan

X: Br, Cl

Abb. 4 Molekülmodell von *dl*-3,4-Dihalogenhexan.

Fällen wurde die  $C_2-C_3$ -Bindung als starr festgehalten und nur um die Bindungen  $C_3-C_4$  und  $C_4-C_5$  gedreht. Die Stellung der Substituenten ist aus den Abb. 3 und 4 zu ersehen.

TABELLE 6. BINDUNGSABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL FÜR MESO- UND DL-3,4-DI-HALOGENHEXAN

Bindung	(Å)	Bindungswinkel bzw.	Komplementwinkel
C—C	1.54	$\varphi = 111.9^\circ$	$\varphi' = 68.1^\circ$
C—H	1.09	$\alpha = 109.5^\circ$	$\alpha' = 70.5^\circ$
C—Cl	1.77	$\eta = 108.5^\circ$	$\eta' = 71.5^\circ$
C—Br	1.92		

Die exakten Energie- und Winkelwerte wurden durch eine quadratische Interpolation für zwei Variable erhalten. In den Tabellen 7 und 8 sind die Konformationsenergien und deren Winkelwerte für DL- und meso-3,4-Dichlorhexan angegeben; in Tabelle 9 und 10 für DL- und meso-3,4-Dibromhexan. Die Konformationsenergien sind auf die jeweils energieärmste Form bezogen. Molekülkonformationen, für deren Energie die Berechnungen grössere Werte als 20 kcal/Mol liefern, bleiben im folgenden ausserhalb der Betrachtung, da ihre Beteiligung am Konformationsgleichgewicht wenig wahrscheinlich ist.

TABELLE 7. ENERGIEMINIMA VON DL-3,4-DICHLORHEXAN

Konformation	g	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	$\vartheta_4$	E[kcal/Mol]
(1) T G <sup>+</sup> T	1	8.6°	128°	8.6°	0.0
(2) G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	1	-120°	-127.6°	-120°	0.7133
(3) G <sup>+</sup> T G <sup>+</sup>	1	124.5°	10°	124.5°	0.8102
(4) T G <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	2	0°	-127°	-120°	0.8653
(5) T T T	1	0°	0.5°	0°	0.9839
(6) T T G <sup>+</sup>	2	0°	0°	118.5°	1.0501
(7) T G <sup>-</sup> T	1	0°	-124.4°	0°	1.0757
(8) T G <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	140°	115.9°	1.9751
(9) T G <sup>+</sup> G <sup>-</sup>	2	0°	129.1°	-90°	2.8600
(10) G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	1	116.4°	140°	116.4°	2.9189
(11) T T G <sup>-</sup>	2	0°	-17.6°	-110°	3.9905
(12) G <sup>+</sup> T G <sup>-</sup>	2	107.7°	-20°	-107.7°	4.4985
(13) G <sup>-</sup> T G <sup>-</sup>	1	-112.8°	-20°	-112.8°	4.6257
(14) T G <sup>-</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	-90°	128.3°	8.0695
(15) G <sup>+</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	2	102.4°	-90°	-102.4°	9.2585
(16) G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>-</sup>	2	90°	140°	-90°	11.6466

TABELLE 8. ENERGIEMINIMA VON MESO-3,4-DICHLORHEXAN

Konformation	g	$\vartheta_3$	$\vartheta_4$	$\vartheta_5$	E[kcal/Mol]
(1) TTT	1	0°	0°	0°	0·0
(2) TTG <sup>+</sup>	2	0°	0°	118·5°	0·0662
(3) G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup>	1	-117·9°	0°	117·9°	0·1891
(4) TG <sup>+</sup> T	2	5·6°	117·8°	5·6°	0·4498
(5) TG <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	2	0°	-120·2°	-121·6°	0·7149
(6) G <sup>+</sup> TG <sup>+</sup>	2	120·8°	22·6°	120·8°	1·7096
(7) TG <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	140°	115·9°	4·4216
(8) G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	2	116·7°	140°	116·7°	4·5697
(9) TG <sup>-</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	-80°	120·3°	4·8553
(10) G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>-</sup>	2	110°	80°	-110°	6·0639
(11) G <sup>+</sup> TG <sup>+</sup>	2	100°	-50°	100°	9·1821
(12) TTG <sup>-</sup>	2	0°	0°	-120°	13·4173
(13) G <sup>+</sup> TG <sup>-</sup>	1	120°	0°	-120°	27·6948

TABELLE 9. ENERGIEMINIMA VON DL-3,4-DIBROMHEXAN

Konformation	g	$\vartheta_3$	$\vartheta_4$	$\vartheta_5$	E[kcal/Mol]
(1) TG <sup>+</sup> T	1	8·6°	129·6°	8·6°	0·0
(2) G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	1	-120°	-126·9°	-120°	0·3705
(3) TG <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	2	0°	-125·9°	-120°	0·5246
(4) TTT	1	0°	-2·4°	0°	0·6826
(5) TG <sup>-</sup> T	1	0°	-122·2°	0°	0·7016
(6) TTG <sup>+</sup>	2	0°	0°	120·6°	0·7735
(7) G <sup>+</sup> TG <sup>+</sup>	1	119·3°	0°	119·3°	0·8212
(8) TG <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	140°	115·9°	2·6453
(9) TG <sup>+</sup> G <sup>-</sup>	2	0°	129·8°	-90°	2·8426
(10) TTG <sup>-</sup>	2	0°	-20°	-103·5°	3·5711
(11) G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup>	1	-121·7°	-29·6°	-121·7°	3·7819
(12) G <sup>+</sup> TG <sup>-</sup>	2	107·9°	-22·3°	-107·9°	3·9988
(13) G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	1	120°	140°	120°	4·9345
(14) TG <sup>-</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	-90°	128·4°	6·2983
(15) G <sup>+</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	2	110°	-81·2°	-110°	6·9765
(16) G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>-</sup>	2	90°	140°	-90°	11·8417

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass die TG<sup>+</sup>T-Konformation bei den DL-3,4-Dihalogenhexanen diejenige Konformation ist, bei der die Halogenatome eine trans-Lage einnehmen. Es gibt auch solche Konformationen, deren Energiewerte aufgespalten sind, z.B. findet man bei meso-3,4-Dichlorhexan für die G<sup>+</sup>TG<sup>+</sup>-Konformation zwei Energieminima mit einer Energiedifferenz von 7·47 kcal/Mol und bei meso-3,4-Dibromhexan ebenfalls bei der G<sup>+</sup>TG<sup>+</sup>-Konformation eine Energiedifferenz von 8·16 kcal/Mol.

Betrachtet man die Konformationsenergie der meso-Verbindungen, so dominieren eindeutig die T-Konformationen, obwohl auch ein merklicher *gauche*-Anteil vorhanden ist, der durch die TG<sup>+</sup>T-Konformation repräsentiert wird. Die Energiedifferenz zwischen der TTT-Konformation und der TG<sup>+</sup>T-Konformation beim meso-3,4-Dichlorhexan ergibt mit 445 cal/Mol einen recht vernünftigen Wert. Bei

TABELLE 10. ENERGIEMINIMA VON MESO-3,4-DIBROMHEXAN

Konformation		g	$\vartheta_3$	$\vartheta_4$	$\vartheta_5$	$E[\text{kcal/Mol}]$
(1)	TTT	1	0°	0°	0°	0.0
(2)	TTG <sup>+</sup>	2	0°	0°	120.6°	0.0489
(3)	TG <sup>-</sup> G <sup>-</sup>	2	0°	-123°	-125.3°	0.1284
(4)	TG <sup>+</sup> T	2	5.7°	122.9°	5.7°	0.1522
(5)	G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup>	1	-120°	0°	120°	0.1629
(6)	G <sup>+</sup> TG <sup>+</sup>	2	120.6°	23°	120.6°	2.5166
(7)	TG <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	140°	115.9°	3.9798
(8)	TG <sup>-</sup> G <sup>+</sup>	2	0°	-80.5°	120.8°	4.1928
(9)	G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>+</sup>	2	120°	140°	120°	4.6403
(10)	G <sup>+</sup> G <sup>+</sup> G <sup>-</sup>	2	110°	80°	-110°	6.6664
(11)	G <sup>+</sup> TG <sup>+</sup>		100°	-50°	100°	10.6758
(12)	TTG <sup>-</sup>	2	0°	0°	-120°	17.0181
(13)	GTG <sup>-</sup>	1	110°	0°	-110°	24.9714

der meso-3,4-Dibromhexan-Verbindung lässt sich nur eine Energiedifferenz von 152 cal/Mol zwischen diesen beiden Konformationen errechnen. Dies erscheint zu gering, wenn man bedenkt, dass die Bromatome eine grössere Raumerfüllung haben als die Chloratome.

Aus den Schwingungsspektren<sup>2,3</sup> folgt ebenfalls ein grosser Anteil an T-Konformation mit einem geringen Beitrag an G-Konformation. Aus den Spektren lässt sich allerdings nur eine Konformationsaussage in Bezug auf das XC-CX-Fragment gewinnen. Durch die Berechnungen erhält man jedoch noch eine Information über die Konformation der Kohlenwasserstoff-Kette. So ergibt sich aufgrund der Rechnungen am meso-3,4-Dichlor- bzw. -Dibromhexan, dass die TTT-Konformation die energetisch günstigste Form ist. Hierbei stehen sowohl die Halogene als auch die Kohlenwasserstoffkette an den Bindungen C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub> *trans*. Auch die G<sup>-</sup>TG<sup>+</sup>-Konformation gehört zu den Konformationen, bei denen die Halogene *trans* stehen. Die Kohlenwasserstoffkette ist aber einmal nach rechts (C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>-Bindung) bzw. links (C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>-Bindung) abgeknickt. Beide Konformationen lassen sich in den Schwingungsspektren<sup>2,3</sup> nicht unterscheiden. Ausserdem wäre noch eine dritte Konformation, bei der die Halogene auch *trans* stehen, zu diskutieren, nämlich die G<sup>+</sup>TG<sup>+</sup>-Konformation. Sie wird aber nur zu einem geringen Anteil im Konformerengemisch vorliegen, wie die Rechnung mit 1.71 kcal/Mol bei meso-3,4-Dichlorhexan bzw. 2.52 kcal/Mol bei meso-3,4-Dibromhexan gegenüber der TTT-Konformation ausweist. Der *gauche*-Anteil wird im wesentlichen durch die TG<sup>+</sup>T-Konformation bestimmt. Die Halogene stehen hier *gauche*. Die Konformation G<sup>+</sup>G<sup>+</sup>G<sup>+</sup> ist energetisch ungünstig, nämlich bei der Chlor-Verbindung 4.57 kcal/Mol bzw. bei der Brom-Verbindung 4.64 kcal/Mol bezogen auf die TTT-Konformation.

Vergleicht man die DL-Verbindungen des chlorierten und bromierten Hexans, so ist in beiden Molekülen die TG<sup>+</sup>T-Konformation sehr begünstigt (Halogene stehen *trans*). Die Energiedifferenz zwischen der *gauche*-Konformation G<sup>-</sup>G<sup>-</sup>G<sup>-</sup> und der *trans*-Konformation TG<sup>+</sup>T beträgt bei DL-3,4-Dichlorhexan 714 cal/Mol bzw. bei

DL-3,4-Dibromhexan 370 cal/Mol. In der  $G^- G^- G^-$ -Konformation stehen die Halogene des XC-CX-Fragmentes *gauche*. Aus IR- und Ramanspektren konnte abgeleitet werden,<sup>2,3</sup> dass die Konformation vorherrschend ist, bei welcher die Halogenatome eine *trans*-Lage einnehmen. Dies wird durch die Rechnungen bestätigt. Eine weitere Konformation mit einer *trans*-Stellung der Halogene wäre die  $G^+ G^+ G^+$ -Anordnung. Sie liegt aber energiemässig zu hoch, wie die Rechnungen mit 2.92 kcal/Mol bei DL-3,4-Dichlorhexan und 4.93 kcal/Mol bei DL-3,4-Dibromhexan—bezogen auf die  $T G^+ T$ -Konformation—ausweisen und tritt daher wahrscheinlich nicht im Konformergemisch auf.

Der aus den Spektren folgende *gauche*-Anteil kann bei DL-3,4-Dichlorhexan durch die  $G^- G^- G^-$ -,  $G^+ T G^+$ -, die  $T T T$ - und die  $T G^- T$ -Konformation und bei DL-3,4-Dibromhexan durch die  $G^- G^- G^-$ -, die  $T T T$ -, die  $T G^- T$ - und die  $G^+ T G^+$ -Konformation repräsentiert werden, bei denen die Halogene jeweils eine *gauche*-Lage einnehmen. Die beiden energetisch günstigsten *gauche*-Konformationen, die wahrscheinlich auch in den Schwingungsspektren beobachtet werden können, sind bei der DL-Dichlorverbindung die  $G^- G^- G^-$ -Konformation und die  $G^+ T G^+$ -Konformation. Sie liegen um 713 bzw. 810 cal/Mol höher als die  $T G^+ T$ -Bezugskonformation. Bei der DL-Bromverbindung handelt es sich um die  $G^- G^- G^-$ - und die  $T T T$ -Konformation, die um 370 bzw. 683 cal/Mol energetisch ungünstiger sind als die  $T G^+ T$ -Konformation. Die Aussagen der Schwingungsspektren<sup>2,3</sup> konnten insgesamt durch die Berechnungen der Konformationsenergien bei den meso- und DL-Verbindungen des chlorierten und bromierten Hexans bestätigt werden.

Der nach den Berechnungen zu erwartende grössere quantitative Energieunterschied zwischen Chlor- und Bromverbindung ergab sich nicht. Die in die Rechnung eingehenden Brom-Parameter zur Berechnung der nichtbindenden Wechselwirkungsenergie  $E_{(r,w)}$  müssen entsprechend angeglichen werden.

<sup>1</sup> G. Heublein, R. Kühmstedt, P. Kadura und H. Dawczynski, *Tetrahedron*.

<sup>2</sup> H. Dawczynski, Dissertation Universität Jena (1968).

<sup>3</sup> H.-H. Hörhold, R. Kühmstedt, P. Hindersin, H. Dawczynski und G. Drefahl, *Makromolekulare Chemie* 122, 145 (1969).

<sup>4</sup> R. A. Scott und H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 44, 3054 (1966); *Biopolymers* 4, 237 (1966).