

# KONFORMATIONEN VON 1,3-DIOXANEN NACH DER KRAFTFELDMETHODE. NICHTBINDENDE WECHSELWIRKUNGEN VON SAUERSTOFF

U. BURKERT

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, Postfach 7733, D-7750 Konstanz, Deutschland

(Received in Germany 10 January 1977; Received in the UK for publication 5 April 1977)

**Zusammenfassung**—Möglichkeiten zur Behandlung freier Elektronenpaare an Sauerstoff in Kraftfeldrechnungen werden am Beispiel von 1,3-Dioxanen diskutiert. Die Geometrie von 1,3-Dioxanen kann auch ohne explizite Berücksichtigung der freien Elektronenpaare gut berechnet werden. Zur Berechnung der konformativen Energien in 5-Alkyl-1,3-dioxanen ist die Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Punktladungen, die aus quantenmechanischen Berechnungen entnommen werden, notwendig. Durch explizite Berücksichtigung freier Elektronenpaare für van der Waals-Wechselwirkungen in Form schwacher Zusatzpotentiale können die berechneten konformativen Energien noch verbessert werden.

**Abstract**—The treatment of oxygen lone pairs in force field calculations is discussed. The geometries of 1,3-dioxanes can be calculated well without explicit account of lone pairs. For the calculation of conformational energies in 5-alkyl-1,3-dioxanes electrostatic interactions between point charges taken from quantum mechanical calculations must be included. Addition of van der Waals interactions of lone pairs as weak potentials further improves the calculated conformational energies.

Das Molekularmechanik- oder Kraftfeldverfahren ist eine empirische Methode zur raschen und meist sehr genauen Berechnung der Geometrie und Energie von Molekülen. Die Energie eines Moleküls ergibt sich darin aus der Summe von Streck-, Knick- und Torsionsspannung sowie nichtbindenden Wechselwirkungen, durch Spannungsminimierung wird in den meisten heute gebräuchlichen Verfahren<sup>1</sup> die Geometrie optimiert. Die Ergebnisse sind bei Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet, meist wird die experimentelle Genauigkeit erreicht.<sup>1</sup> Bei Molekülen mit Heteroatomen ist die Zuverlässigkeit und Genauigkeit des Verfahrens geringer, da einerseits die Methoden zur Berechnung elektrostatischer Wechselwirkungen wenig erprobt sind, andererseits die Berücksichtigung von Lösungsmittelleinflüssen<sup>2</sup> bei polaren Molekülen bedeutsam ist.

Im Kraftfeldverfahren ist die Betrachtungsweise der Konformationsanalyse in eine quantitative Form gefasst. Die höhere Energie einer axialen Konformation eines substituierten Cyclohexans wird beispielsweise im wesentlichen auf van der Waals-Abstossung des axialen Substituenten durch die syn-axialen Wasserstoffe sowie auf (Torsions- und van der Waals-) gauche-Wechselwirkungen äquatorialer Wasserstoffatome (equatorial hydrogen effect)<sup>3</sup> zurückgeführt. In Molekülen mit mehreren Heterosubstituenten werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die experimentellen Befunde oft erklärt. Während Streck- und Knickdeformationskräfte an Modellen leicht abzuschätzen sind, können Torsionskräfte und nichtbindende Wechselwirkungen (van der Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen)<sup>4</sup> nur in einfachen Fällen aus Modellen entnommen werden.

Die nichtbindenden Wechselwirkungen bilden das

wichtigste Glied von Kraftfeldverfahren. Für van der Waals-Wechselwirkungen wird ein Lennard-Jones- oder Buckingham-Potential kugelförmiger Gestalt verwendet, elektrostatische Wechselwirkungen können entweder als Dipol-Dipol-Wechselwirkungen unter Verwendung der Jeans-Formel<sup>4</sup> oder als Ladungswechselwirkungen (Monopolnäherung) mit einem Coulomb-Potential berechnet werden. Die in der Monopolnäherung verwendeten Punktladungen werden am besten aus quantenmechanischen Berechnungen (z.B. CNDO/2) entnommen,<sup>5</sup> empirische Verfahren zur Bestimmung der Punktladungen sind noch sehr ungenau.<sup>6</sup>

In Molekülen mit Heteroatomen, vor allem Stickstoff und Sauerstoff, tritt die Frage auf, wie freie Elektronenpaare zu berücksichtigen sind. Wir müssen Wechselwirkungen durch den Raum von solchen, die durch die Bindungen wirken, unterscheiden. Während letztere ohne Berücksichtigung freier Elektronenpaare durch zusätzliche Torsionspotentiale<sup>7</sup> erfassbar sind, bleibt zu prüfen, wie freie Elektronenpaare das van der Waals- und das elektrostatische Potential von Atomen beeinflussen.

Die nichtbindenden Wechselwirkungspotentiale von Sauerstoff wurden am Beispiel von 5-Alkyl-1,3-dioxanen untersucht. Die konformativen Energien dieser Moleküle wurden experimentell schon relativ früh bestimmt,<sup>8,9</sup> da sie als Schlüsselverbindungen für die Aufklärung der Sauerstoffwechselwirkungen angesehen wurden. An die Stelle der in Cyclohexanen wichtigen Wechselwirkungen des axialen Substituenten mit syn-diaxialen Wasserstoffen tritt hier die Wechselwirkung mit den Ringsauerstoffen bzw. den freien Elektronenpaaren. Im Gegensatz zu den 5-heterosubstituierten 1,3-Dioxanen schien die Vernachlässigung elektrostatischer Wechselwirkungen bisher gerechtfertigt,<sup>10</sup> so dass das van der Waals-Potential von Sauerstoff getrennt von anderen nichtbindenden Wechselwirkungen untersuchbar sein soll.

<sup>1</sup> Als elektrostatische Wechselwirkungen werden hier nur Wechselwirkungen permanenter Ladungen bzw. Dipole bezeichnet.

### *Einfluss freier Elektronenpaare auf nichtbindende Wechselwirkungen*

Die Ableitung von der Waals-Potentialen von anderen als Edelgasatomen ist problematisch, da kein direkter experimenteller Zugang wie durch Stossexperimente möglich ist. Die Parameter in Buckingham- bzw. Lennard-Jones-Potentialen werden meist aus denen entsprechender Edelgase abgeleitet und sind in verschiedenen Kraftfeldern oft sehr unterschiedlich.<sup>1</sup>

In Kraftfeldrechnungen ist die Anwendung kugelförmiger Potentiale üblich, meist wird ihr Zentrum am Ort des Atomkerns angenommen. Es hat sich jedoch bewährt, das Zentrum von Wasserstoffatomen, die an Kohlenstoff gebunden sind, um etwa 10% entlang der C-H-Bindung zum Kohlenstoffatom hin zu positionieren, um so die Verschiebung des Schwerpunkts der Elektronendichte anzudeuten.<sup>10</sup> Diese Verknüpfung von Elektronendichte und van der Waals-Potential ist theoretisch zu begründen.<sup>11</sup>

In Röntgenstrukturuntersuchungen wird eine durch Addition sphärischer Atomelektronendichten gewonnene molekulare Elektronendichte als Modell für die Berechnung der Reflexe verwendet. Die Differenz von tatsächlich beobachteter und durch Addition der Atomelektronendichten bestimmter Elektronendichte kann als Differenzelektronendichte Hinweise auf die Feinstruktur von Molekülen geben, besonders dann, wenn die Position der Atomkerne durch Neutronenbeugung bestimmt wurde. Während mit dieser Methode am Carbonylsauerstoff zwei freie Elektronenpaare in der Ebene im Winkel von etwa 120° zur C-O-Bindung ausgemacht werden können,<sup>12-14</sup> werden am sp<sup>3</sup>-Sauerstoff von Wasser ein Bereich erhöhter Elektronendichte<sup>15</sup> oder zwei freie Elektronenpaare<sup>16</sup> in der gewohnten Anordnung (tetraedrisch) festgestellt.

Diese Elektronendichten sind jedoch nur eine geringfügige Störung der sphärischen Elektronenverteilung, was mit der quantenmechanischen Berechnung von Ladungsschwerpunkt<sup>17</sup> und Gesamtelektronendichte<sup>18</sup> übereinstimmt. Durch Vergleich der durch Populationsanalyse bestimmten Gesamtladungsdichte mit der durch Addition sphärischer Atomelektronendichten erhaltenen können die freien Elektronenpaare gefunden werden, in der Gesamtelektronendichte ohne Differenzbildung sind sie dagegen nicht auffindbar.<sup>19</sup> Es wurde daraus geschlossen, dass die Annahme sphärischer Atome eine gute erste Näherung bildet. Die Abweichung von der kugelförmigen Gestalt durch die freien Elektronenpaare wird als nicht äquivalent mit der "Kaninchenohr"-Darstellung freier Elektronenpaare angesehen.

Die konformativen Energien von 5-Alkyl-1,3-dioxanen sind geringer als die in den entsprechenden Cyclohexanen. Dies wurde auf die verstärkte Abflachung des Rings und die dadurch bedingte günstigere Position des axialen Substituenten, auf veränderte gauche-Wechselwirkungen der äquatorialen Protonen und vor allem auf die verringerte van der Waals-Abstossung des axialen Substituenten infolge des Fehlens von syn-axialen Wasserstoffatomen zurückgeführt.<sup>8</sup> Während Kraftfeldrechnungen, die ein sphärisches van der Waals-Potential für Sauerstoff verwenden und elektrostatische Wechselwirkungen nur auf die C-O-Bindungsdipole beschränken, bei den meisten sauerstoffhaltigen Molekülen problemlos

anzuwenden sind,<sup>19</sup> errechnet man für die 5-Alkyl-1,3-dioxane zu geringe konformative Energien.<sup>20</sup> Um die Abstossung zwischen dem axialen Substituenten und den Ringsauerstoffatomen zu verstärken, schien es notwendig, freie Elektronenpaare am Sauerstoff mit einem van der Waals-Potential einzuführen. Dazu wird das van der Waals-Potential des Sauerstoffs nicht mehr durch ein kugelförmiges Potential, sondern durch zwei Potentiale, die den freien Elektronenpaaren entsprechen, repräsentiert.<sup>20</sup> Aber auch mit diesem Ansatz erhält man wenig befriedigende Ergebnisse; während die konformative Energie für 5-Methyl-1,3-dioxane in die Nähe der experimentellen Daten rückt, wird der axiale *tert*-Butylsubstituent zu stark abgestossen, die Rolle der freien Elektronenpaare wird also überbetont.

Das van der Waals-Potential von Sauerstoff wird im hier berichteten Kraftfeld entsprechend den Elektronendichten gewählt. Das Kohlenwasserstoffkraftfeld von Allinger<sup>3</sup> dient als Grundlage unseres Kraftfelds. Eine Reparametrisierung des Kraftfelds von Allinger und Chung<sup>20</sup> im Sauerstoffteil, vor allem der Streck- und Knickpotentiale, war erforderlich, um die Geometrien einfacher Moleküle (Dimethyläther,<sup>21</sup> Methyläthyläther,<sup>22</sup> Methanol,<sup>21</sup> 1,3-Dioxan,<sup>24</sup> Dimethoxymethan,<sup>24</sup> 2,2-Dimethoxypropan<sup>26</sup>) bei Anwendung eines kugelförmigen Sauerstoff-van der Waals-Potentials zu reproduzieren. Torsionsparameter wurden unverändert übernommen,<sup>20</sup> nichtbindende 1,3-Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt. Die errechneten konformativen Energien stimmten mit dem Experiment noch besser überein, wenn freie Elektronenpaare als sehr schwache Zusatzpotentiale berücksichtigt wurden. 1,4-Nichtbindende Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare, die Sauerstoff-1,3-Wechselwirkungen entsprechen, wurden weggelassen.

### *Geometrien von 1,3-Dioxanen*

Eine genaue Berechnung konformativer Energien setzt voraus, dass Molekülgometrien korrekt errechnet werden; Verwendung von Standardbindungslängen und -winkeln kann zu erheblichen Fehlern führen. Die hier interessierenden Geometrien von 5-Alkyl-1,3-dioxanen sind jedoch noch nicht bekannt. Die Leistungsfähigkeit des Kraftfelds sollte aber auch an der durch Röntgenstrukturuntersuchung bekannten Geometrie von 1,3-Dioxanen mit Alkyl- und Arylsubstituenten in 2,4- und 6-Stellung geprüft werden können.

Mit unserem Kraftfeld finden wir gute Übereinstimmung von berechneter und experimenteller Struktur. Die mittels Röntgenbeugung untersuchten 1,3-Dioxane tragen Arylsubstituenten an C-2, in unseren Berechnungen wurden Substituenten (Br, Cl, CF<sub>3</sub>) am Phenylring nicht berücksichtigt. Bei den weniger genau ermittelten Strukturen von 2-*p*-Chlorphenyl-1,3-dioxan (R-Faktor = 0.111) (1)<sup>27</sup> und 2-*p*-Bromphenyl - *r* - 2,4,4,6 - tetramethyl - 1,3 - dioxan (R = 0.12) (2)<sup>21</sup> liegen die berechneten Bindungsabstände und -winkel innerhalb der experimentellen Fehlergrenze, und auch bei den präziseren Kristallstrukturen von *r* - 2 - *p* - Bromphenyl - *c* - 4,4,6 - dimethyl - 1,3 - dioxan (R = 0.047) (3)<sup>28</sup> und *r* - 2 - *p* - Tri-fluormethylphenyl - *t* - 4,4,6 - dimethyl - 1,3 - dioxan (R = 0.065) (4)<sup>29</sup> ist die Abweichung so gering, dass sie in der Größenordnung der durch Packungseffekte verursachten Verzerrungen liegt.<sup>†</sup> Die Bindungsabstände

<sup>†</sup>Packungseffekte führen in Steroiden zu Verzerrungen in den Bindungswinkeln in der Größenordnung von 2°.<sup>1</sup>

Tabelle 1. Kraftfeldparameter

<u>Bindungsparameter</u>		
Bindung	$\kappa_a$ (dyn $\text{Å}^{-2}$ )	$r_0$ (Å)
C-O	5.36	1.403
<u>Knickparameter</u>		
Winkel	$\kappa_b$ (dyn $\text{rad}^{-2}$ )	$\theta_0$
1-C-C	0.81	104.1°
2-C-C	0.56	110.4°
3-C-C	0.48	107.1°
<u>van der Waals-Parameter (Hückel-Gleichung<sup>31</sup>)</u>		
	$r_0$ (Å)	$\epsilon$ (kcal $\text{mol}^{-1}$ )
C	1.64	0.001
Br, Cl, para	1.70	0.005

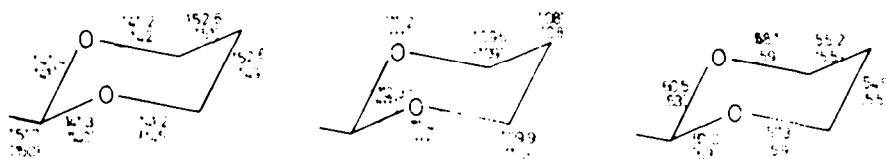
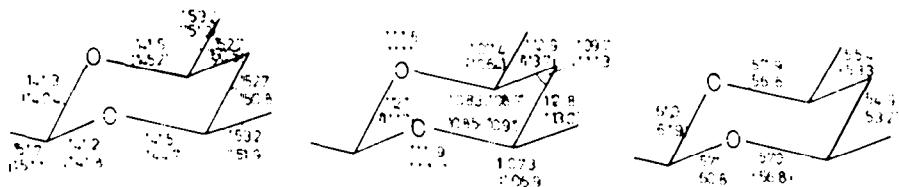
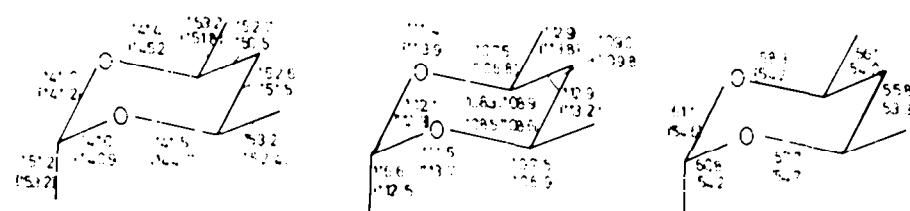
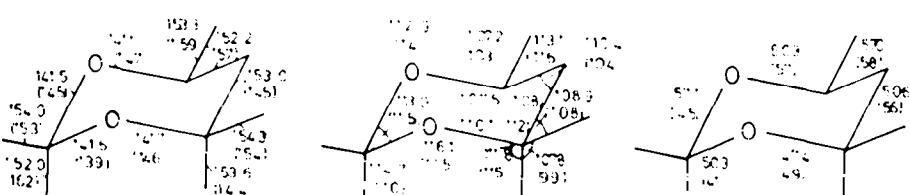
2 - Phenyl - 1,3 - dioxan (2 - *p* - Chlorphenyl - 1,3 - dioxan<sup>2</sup>), 12 - 2 - Phenyl - *c* - 4,6 - dimethyl - 1,3 - dioxan (*r* - 2 - (*p* - Bromphenyl) - *c* - 4,6 - dimethyl - 1,3 - dioxan<sup>2</sup>), 2*r* - 2 - Phenyl - *t* - 4,6 - dimethyl - 1,3 - dioxan (*r* - 2 - (*p* - Trifluormethylphenyl) - *t* - 4,6 - dimethyl - 1,3 - dioxan<sup>2</sup>), 32 - Phenyl - *r* - 2,4,6 - *c* - 6 - tetramethyl - 1,3 - dioxan (2 - (*p* - Bromphenyl) - *r* - 2,4,6 - *c* - 6 - tetramethyl - 1,3 - dioxan<sup>10</sup>), 4

Abb. 1. Errechnete und (in Klammer) experimentelle Molekülgeometrien von 1,3-Dioxanen. Links: Bindungsabstände in pm, Mitte: Bindungswinkel, rechts: Torsionswinkel.

weichen meist weniger als 2 pm vom experimentellen Wert ab, nur die O-1-C-6- und die O-3-C-4-Bindungen sind um 36 pm kürzer berechnet als gefunden. Die Winkel weichen bei 3 um durchschnittlich 0.5°, maximal 1.2°, bei 4 dagegen meist um 1°, zwei um 3.5°, einer um 5.2° ab. Für die Konformation besonders wichtig sind die Torsionswinkel. Nach dem experimentellen Befund sind 1,3-Dioxane im C-C-C-Teil ähnlich gewellt wie Cyclohexan,<sup>16</sup> im O-C-O-Teil sind die Dioxane mit äquatorialem 2-Arylsubstituenten stärker gefaltet, die mit axialem 2-Arylsubstituenten dagegen deutlich gegenüber Cyclohexan abgeflacht. Während die berechneten Torsionswinkel im C-C-C-Teil aller 1,3-Dioxane und im O-C-O-Teil der Dioxane mit äquatorialem Arylsubstituenten gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen (Abweichungen von 0.5 bis 3°), weichen die Dioxane mit axialem Arylsubstituenten im O-C-O-Teil erheblich (etwa 10° im C-O-C-O-, etwa 4° im C-O-C-C-Winkel) vom experimentellen Wert ab.

In Phenylcyclohexanen wird bei äquatorialer Phenylgruppe die Konformation bevorzugt, in der der Phenylring in der Symmetrieebene des Cyclohexanrings liegt (A),



wobei der Aromat der Abstossung durch die  $\alpha$ -Protonen ausweicht,<sup>17</sup> während der axiale Phenylsubstituent sich senkrecht (gonal)<sup>18</sup> zu dieser Symmetrieebene einstellt (B), um so die Abstossung durch die 1,3-synaxialen Wasserstoffe zu minimieren. Der axiale Phenylsubstituent in 2-Aryl-1,3-dioxanen bevorzugt nach Experiment und Rechnung wie in den Cyclohexanen die gonale Konformation,<sup>18,19</sup> in verschiedenen Kristallstrukturen von 1,3-Dioxanen mit äquatorialem 2-Arylsubstituenten findet man alle Einstellungen des Substituenten von der parallelen<sup>20</sup> über verdrillte<sup>20,21</sup> bis zur gonalen<sup>20</sup> Konformation. Die Rotation des äquatorialen Phenylrings ist praktisch nicht gehindert,<sup>20,21</sup> da  $\alpha$ -Protonen nicht vorhanden sind.

Für die grossen Abweichungen zwischen berechneter und experimenteller Dioxanringgeometrie in 2 und 4 sind mehrere Erklärungen möglich. Der Einfluss von Kristallpackungskräften ist nicht leicht abzuschätzen. Die axiale Phenylgruppe kann nicht durch eine Rotation die für die Packung optimale Konformation einnehmen, es wird aber eine Abknickung in der C-2-C-Ph-Bindung beobachtet,<sup>22</sup> C-2 liegt nicht in der Phenylringebene. Ein Teil der Spannung könnte in den 1,3-Dioxanring weitergeleitet werden und zu einer Veränderung der Torsionswinkel im O-C-O-Teil führen. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit liegt in der Annahme eines starken anomeren Effekts der Arylgruppe,<sup>23</sup> der durch das Kraftfeld nicht erfasst wird. Der anomere Effekt kann durch hyperkonjugative Wechselwirkungen des Sauerstoff-p<sub>z</sub>-Orbitals mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der C-X-Bindung am benachbarten C-Atom erklärt werden.<sup>23</sup> Dies führt zu einer Schwächung und Verlängerung der C-2-C-Ph-Bindung, einer Verstärkung und Verkürzung der C-2-O-Bindungen. Tatsächlich ist die C-2-C-Ph-Bindung von 151.7 pm in 2 auf 153.2 pm in 3 verlängert.<sup>22</sup> Die Überlappung von Sauerstoff-p<sub>z</sub>-Orbital und  $\sigma^*$ -Orbital ist in einem abgeflachten Dioxanring besser, der anomere Effekt also stärker, als im berechneten Dioxanring. Es zeigt sich

hier, dass die Kraftfeldrechnung Hinweise auf Effekte geben kann, die beim Aufstellen des Kraftfelds nicht bekannt waren.

#### Konformativ Energien in 5-Alkyl-1,3-dioxanen

Allinger und Chung<sup>20</sup> fanden, dass die konformativen Energien in 5-Methyl-1,3-dioxanen, die durch ein Kraftfeld ohne Berücksichtigung freier Elektronenpaare errechnet werden, zu klein sind. Auch mit unserem Kraftfeld erhält man zu geringe Werte bei den 5-Methyl-1,3-dioxanen, der Wert für die 5-tert.-Butyl-1,3-dioxane stimmt jedoch mit dem Experiment gut überein. Die Einführung freier Elektronenpaare erhöht die berechneten Werte erheblich,<sup>20</sup> neben einer verbesserten Energie für 5-Methyl-1,3-dioxane errechnet man eine zu hohe Energie für 5-tert.-Butyl-1,3-dioxane.

Einen wichtigen Faktor für Konformerengleichgewichte bilden elektrostatische Wechselwirkungen; dass auch geringe induzierte Ladungen von grosser Bedeutung sein können, wurde am Beispiel des *t*-1,4-Dichlorcyclohexans gezeigt.<sup>24</sup> Wären in diesem Molekül nur von der Waals-Wechselwirkungen und Wechselwirkungen zwischen den beiden C-Cl-Dipolen von Bedeutung, würde die diaquatoriale Konformation bevorzugt. Tatsächlich überwiegt die diaxiale Konformation. Eine quantenmechanische Berechnung (CNDO/2) zeigt,<sup>24</sup> dass in diesem Konformeren in den axialen Wasserstoffatomen eine stärkere positive Ladung auftritt als in Kohlenwasserstoffen, deren Wechselwirkung mit den C-Cl-Dipolen ausreicht, um diese Konformation gegenüber der diaquatorialen zu bevorzugen.

Einen Hinweis auf die Ladungsverteilung in 1,3-Dioxanen können die chemischen Verschiebungen in NMR-Spektrum liefern. Auffallend ist die chemische Verschiebung axialer Wasserstoffatome in 5-Position von 1,3-Dioxanen. Während bei Cyclohexanen ein axiales Proton gewöhnlich bei höherem Feld absorbiert als ein äquatoriales, erscheint das Signal des axialen 5-H in 1,3-Dioxanen meist um etwa 0.7 ppm bei niedrigerem Feld als das äquatoriale Proton. Diese Differenz wurde durch eine verstärkte Abschirmung der äquatorialen Protonen durch Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs erklärt.<sup>25</sup> Eine CNDO/2-Berechnung der Ladungsdichten in den isomeren 5-Methyl-1,3-Dioxanen ergibt jedoch außer einer vergleichsweise geringen negativen Ladung am äquatorialen 5-Proton von -0.004 eine positive Partialladung von +0.009 Elektronenladungen am axialen 5-Proton. Die Verschiebungsdifferenz im PMR-Spektrum kann also überwiegend auf die Abschirmung des axialen Protons zurückgeführt werden. Anders liegen die Verhältnisse beim 5-tert.-Butyl-1,3-Dioxan, wo Ladungen von -0.011 und +0.002 berechnet werden.

Der Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen auf die berechneten konformativen Energien wurde nach der Monopolnäherung untersucht. Sämtliche aus der CNDO-Berechnung erhaltenen Atomladungen wurden als Punktladungen in ein Coulomb-Potential

$$V_c = 1389.1 \frac{e \cdot e_i}{r_{i,c}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Werte der konformativen Energie in 1,3-Dioxanen (kJ mol<sup>-1</sup>)

	Experimentelle Werte		Berechnete Werte				
	$\delta^0$	$H^0$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
2,5-Dimethyl-1,3-dioxan	4.02 <sup>±</sup> 0.04	3.48 <sup>±</sup> 0.40	1.66	2.16	2.66	3.40	2.76
2-Methyl-5-tert.-butyl-1,3-dioxan	6.06 <sup>±</sup> 0.04	6.80 <sup>±</sup> 0.40	6.32	5.38	4.41	6.72	9.26
2-tert.-Butyl-5-methyl-1,3-dioxan	3.32 <sup>±</sup> 0.08	3.19 <sup>±</sup> 0.40	0.54	1.20	1.87	2.82	1.83
2-tert.-Butyl-5-äthyl-1,3-dioxan	2.78 <sup>±</sup> 0.04	2.53 <sup>±</sup> 0.40	0.22	0.95	1.70		
2-tert.-Butyl-5-isopropyl-1,3-dioxan	3.69 <sup>±</sup> 0.04	4.19 <sup>±</sup> 0.42	2.85	3.57	4.31		
2,5-Di-tert.-butyl-1,3-dioxan	5.64 <sup>±</sup> 0.04	6.84 <sup>±</sup> 0.40	6.15	5.40	4.60	6.97	

\* Berechnet mit den Entropiewerten aus 9.

(1) Kugelförmiges Sauerstoffpotential, keine elektrostatischen Wechselwirkungen; (2) wie (1), aber mit elektrostatischen Wechselwirkungen,  $\epsilon=2.0$ ; (3) wie (2),  $\epsilon=1.0$ ; (4) wie (3), zusätzlich freie Elektronenpaare; (5) Werte von Allinger und Chung<sup>20</sup>

mit effektiven Dielektrizitätskonstanten von 1.0 und 2.0 eingesetzt. Es zeigt sich, dass dadurch die konformative Energie von 5-Methylgruppen erhöht, die von 5-tert-Butylgruppen aber erniedrigt wird.

Ohne Berücksichtigung aller elektrostatischen Wechselwirkungen war die konformative Energie von 5-tert-Butyl richtig, die von 5-Methyl zu niedrig errechnet worden, bei vollständigem Einschluss der Ladungswechselwirkungen werden alle konformativen Energien zu klein errechnet. Während im ersten Fall eine Verstärkung der Abstossung durch Sauerstoff, also die Einführung freier Elektronenpaare, höchstens zu einer Kompromisslösung führen kann, besteht jetzt die Möglichkeit, alle Werte mit dem Experiment in Einklang zu bringen. Entsprechend der beobachteten Grösse der Differenzelektronendichte aufgrund der freien Elektronenpaare führen wir diese nur als kleine Störung, d.h. mit einem sehr weichen Potential, als Zusatzpotential zum kugelförmigen Sauerstoffpotential ein. Ihr Zentrum wird an derselben Stelle positioniert wie bei Allinger und Chung,<sup>20</sup> was auch durch die beobachtete Differenzelektronendichte nahegelegt wird. Die mit diesem Kraftfeld errechneten konformativen Energien (3 und 4 in Tabelle 2) stimmen mit den experimentellen Daten bestens überein. Der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen und der freien Elektronenpaare auf die berechneten Molekülgeometrien ist sehr gering.

Die Berechnung konformativer Energien nach der Kraftfeldmethode erfordert, zumindest im Fall des hier verwendeten Kohlenwasserstoffkraftfelds, die vollständige Berücksichtigung elektrostatischer Wechsel-

wirkungen. Die Monopolnäherung erweist sich für diesen Zweck als flexibler, da Ladungsdichten aus quantenmechanischen Rechnungen verwendet werden können, die Anpassung der Bindungsdipole im Einzelfall dagegen erhebliche Schwierigkeiten bringt. Ausschliessliche Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den C-O-Dipolen reicht offenbar nicht aus. Das van der Waals-Potential von Äthersauerstoff wird durch die Überlagerung eines starken kugelförmigen Potentials mit zwei schwachen Zusatzpotentialen für die freien Elektronenpaare beschrieben. Diese Art der Behandlung freier Elektronenpaare ist ähnlich wie bei Allinger und Chung,<sup>20</sup> sie betont deren Rolle aber viel weniger. In unserem Kraftfeld ist die Übereinstimmung von Experiment und Rechnung ebenso gut wie bei Kohlenwasserstoffen. Auch die nichtbindenden Wechselwirkungen von Carbonylsauerstoff dürfen eine ähnliche Behandlung freier Elektronenpaare erfordern.

Danksagung—Ich danke Herrn Prof. Allinger für einen Vorabdruck seiner Arbeit<sup>20</sup> und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

- N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976), C. Altona und D. H. Faber, *Top. Curr. Chem.* **45**, 1 (1974).
- R. J. Abraham and E. Bretschneider, in *Internal Rotation in Molecules* (W. J. Orville-Thomas, Ed.), Wiley Interscience, London (1974).
- D. H. Wertz und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974).
- J. Lehn und G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1113 (1963).
- H. A. Scheraga, *Adv. Phys. Org. Chem.* **6**, 103 (1968).
- N. L. Allinger und M. T. Wuesthoff, *Tetrahedron* **33**, 1 (1977).
- L. Radom, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2371 (1972).
- E. L. Eliel und M. C. Knoeber, *Ibid.* **88**, 5347 (1966), *Ibid.* **90**, 3444 (1968).
- F. G. Riddell und M. J. T. Robinson, *Tetrahedron* **23**, 3417 (1967).

\* Für die Berechnung von 5-tert-Butyl-1,3-dioxanen wurden die Ladungsdichten ebenfalls aus der CNDO/2-Berechnung entnommen. Für 5-Äthyl- und 5-Isopropyl-1,3-dioxane wurden die Ladungsdichten aus denen der verwandten Verbindungen extrapoliert.

<sup>10</sup>D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **43**, 4424 (1965); N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971); S. Fitzwater und L. S. Bartell, *Ibid.* **98**, 5107 (1976).

<sup>11</sup>Z. B. A. D. Buckingham und B. U. Utting, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **21**, 287 (1970).

<sup>12</sup>G. C. Verschoor und E. Keulen, *Acta Cryst.* **B27**, 134 (1971), P. Coppens und A. Vos, *Ibid.* 146.

<sup>13</sup>P. Coppens, T. M. Sabine, R. G. Delaplane und J. A. Ibers, *Ibid.* **B25**, 2451 (1969).

<sup>14</sup>T. Ito und T. Sakurai, *Ibid.* **B29**, 1594 (1973).

<sup>15</sup>J. C. Taylor und T. M. Sabine, *Ibid.* **B28**, 3340 (1972).

<sup>16</sup>M. Davis und O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963).

<sup>17</sup>C. A. Coulson, in *Thermal Neutron Diffraction* (B. T. M. Willis, ed.), Oxford University Press (1970).

<sup>18</sup>A. T. Hagler und A. Lapicciarella, *Biopolymers* **15**, 1167 (1976).

<sup>19</sup>N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller und I. J. Tyminski, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 337 (1969).

<sup>20</sup>N. L. Allinger und D. Y. Chung, *Ibid.* **98**, 6798 (1976).

<sup>21</sup>U. Blukis, P. J. Kasai und R. J. Myers, *J. Chem. Phys.* **38**, 2753 (1963).

<sup>22</sup>M. Hayashi und K. Kuwada, *J. Mol. Struct.* **28**, 147 (1975).

<sup>23</sup>R. M. Lees und J. G. Baker, *J. Chem. Phys.* **48**, 5299 (1968).

<sup>24</sup>G. Schultz und L. Hargittai, *Acta Chim. Acad. Sc. Hungar.* **83**, 331 (1974).

<sup>25</sup>E. E. Astrup, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3271 (1973).

<sup>26</sup>E. E. Astrup und A. M. Aomar, *Ibid.* **A29**, 794 (1975).

<sup>27</sup>A. J. De Kok und C. Romers, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 313 (1970).

<sup>28</sup>F. W. Nader, *Tetrahedron Letters* 1207 (1975).

<sup>29</sup>F. W. Nader, *Ibid.* 1591 (1975).

<sup>30</sup>G. M. Kellie, P. Murray-Rust und F. G. Riddell, *J. Chem. Soc. Perkin II* 2384 (1972).

<sup>31</sup>P. M. Collins, A. S. Travis, K. N. Tsiquaye, P. F. Lindley und D. Perratt, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1895 (1974).

<sup>32</sup>Y. Kobayashi und Y. Itaka, *Acta Cryst.* **B33**, 925 (1977).

<sup>33</sup>N. L. Allinger und M. T. Tribble, *Tetrahedron Letters* 3259 (1971).

<sup>34</sup>H. Keller, E. Langer und H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **107**, 949 (1976).

<sup>35</sup>W. F. Bailey, Ph.D. Thesis, University of Notre Dame (1973).

<sup>36</sup>E. L. Eliel, *Angew. Chem.* **84**, 779 (1972), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 739 (1972).

<sup>37</sup>S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1637 (1971).

<sup>38</sup>R. J. Abraham und Z. L. Rosetti, *J. Chem. Soc. Perkin II* 582 (1973).

<sup>39</sup>M. Anteunis, D. Tavernier und F. Borremans, *Bull. Soc. Chim. Belges* **75**, 396 (1966).