Nachweis der Atropisomerie peri-substituierter Naphthalin-Derivate durch dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie

Dynamic ^1H -NMR-Spectroscopic Evidence for the Atropisomerism
of Perisubstituted Naphthalene Derivatives

REINER LUCKENBACH und AXEL JENSEN¹

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **32b**, 912-933 [1977]; eingegangen am 4. April 1977)

Atropisomerism, Perisubstituted Naphthalenes, Dynamic NMR Spectroscopy, 2-Oxazoline Systems

The preparation of the perisubstituted naphthalene derivatives **1-3** is described for the first time, and possible axial or axial and planar chirality of these compounds is investigated by means of dynamic ^1H NMR spectroscopy. Molecular chirality, caused by hindered rotation, can be proven for compounds **1** and **3** at room temperature and for **2** at 193 K by the observation of magnetic inequivalence of isochronous protons in a diastereotopic environment. Temperature-dependent ^1H NMR spectra indicate that for **2** the coalescence temperature lies between 193 K and 213 K, and above 320 K for **3**. By assuming $T_{\text{coal.}} = 200$ K for **2** and $T_{\text{coal.}} \geq 320$ K for **3** the following $\Delta G^\ddagger$ -values were estimated with the aid of known approximations from the ^1H NMR spectral parameters $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ and J_{AB} for the methylene and methyl groups of the oxazoline system present in these species: $\Delta G^\ddagger$ (**2**) = 10.1 kcal/mole (at 200 K), $\Delta G^\ddagger$ (**3**) = 17.3 (16.2) kcal/mole (at 320 K). These $\Delta G^\ddagger$ -values represent the energy barriers of a dynamic intramolecular process, presumably according to a more or less hindered rotation in the purely axially chiral molecules **2** and **3**. With the aid of these $\Delta G^\ddagger$ -values and model considerations a description of the energy profile diagram of the hindered rotation in compounds **2** and **3** is attempted.

1. Einleitung und Problemstellungen

Atropisomerie, d. h. eine durch Rotationsbehinderung bedingte molekulare Chiralität, liegt definitionsgemäß dann vor, wenn durch sterische Wechselwirkungen zweier nicht direkt aneinander gebundener Gruppen eine Behinderung der freien Drehbarkeit um eine σ -Bindung in einem Molekül auftritt und als Folge dieser Wechselwirkungen mindestens 2 zueinander enantiomere, stabile Konformationen auftreten, die durch eine Potentialschwelle von mindestens 16–20 Kcal/Mol voneinander getrennt sind²⁻⁴. Dieser Betrag von 16–20 Kcal/Mol für die Potentialbarriere, d. h. für die Aktivierungsenergie der Racemisierung optisch aktiver Atropisomerer, macht die Atropisomerie zu einem Bindeglied zwischen der klassischen statischen

Stereochemie mit ihren konfigurationsstabilen Molekülen und der modernen dynamischen Stereochemie der Molekülkonformationen, denn unterhalb dieses energetischen Schwellenwertes erfolgen alle irgendwie gearteten konformativen Veränderungen der Molekülgeometrie so rasch, daß eine Spaltung in Enantiomere über eine Diastereomerentrennung bei Raumtemperatur scheitert.

Der Nachweis einer Atropisomerie geeigneter Systeme kann jedoch nicht nur durch eine erfolgreiche Antipodentrennung erbracht werden, sondern – wesentlich eleganter – auch mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie, die darüber hinaus eine Abschätzung der $\Delta G^\ddagger$ -Werte der Racemisierung sowie evtl. detaillierte Aussagen über Größe und Auswirkungen sterischer Wechselwirkungen erlaubt. Diese Methode wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchung zur Feststellung der molekularen Chiralität geeignet substituierter peri-(1.8-di-)substituierter Naphthaline herangezogen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. LUCKENBACH, Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1.

Folgende Fragen standen dabei im Vordergrund:

1. Auf welche Weise weicht das (erwiesenermaßen flexible) Naphthalingerüst den durch die 1,8-ständigen Substituenten verursachten sterischen Spannungen unter Erzeugung molekularer Chiralität aus?

2. Weisen die dermaßen tordierten Moleküle Merkmale axialer Chiralität, planarer Chiralität oder einer Kombination beider „Chiralitätsarten“ auf?

3. Welcher Art sind die begünstigten Konformationen (Konfigurationen) derartiger Systeme?

4. Welche dynamischen Prozesse sind in derartig gespannten Verbindungen noch möglich?

2. Synthese der ausgewählten peri-substituierten Naphthaline 1–3

Von den bereits (durch Antipodentrennung erhaltenen) literaturbekannten atropisomeren Naphthalinen seien die nachfolgenden 3 Verbindungen angeführt^{4,5}:

Schema 1. Synthesewege der Verbindungen 1–3.

Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen unter den oben angeführten Aspekten fehlt jedoch in der Literatur. Im Hinblick auf die Klärung der oben formulierten Fragen mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie wurden die nachfolgenden 3 Verbindungen synthetisiert:

2'-(8-Bromnaphthyl-1)-4',4'-dimethyloxazolin- Δ^2 .N-methojodid (1), 2'-(8-Diphenylphosphino-naphthyl-1)-4',4'-dimethyloxazolin- Δ^2 (2) und 2'-(8-Diphenylphosphino-naphthyl-1)-4',4'-dimethyloxazolin- Δ^2 .N-methojodid (3).

Die Wahl des Δ^2 -Oxazolinrestes als möglicherweise rotationsbehindernder Substituent in 1-Stellung des Naphthalinsystems erwies sich aus 2 Gründen als vorteilhaft: Zum einen ist der Oxazolinring planar, und es sollten deshalb Verhältnisse wie bei der bekannten Atropisomerie geeignet substituierten Biphenyle vorliegen; zum anderen besitzt der Δ^2 -Oxazolinring in den Methyl- und Methyl-H-Atomen sehr schöne „Sonden“ für den ^1H -NMR-spektroskopischen Nachweis einer evtl. Rotationsbehinderung und der möglichen Konformationen.

Schema 1 verdeutlicht die Synthesewege zu diesen Verbindungen 1–3.

3. Betrachtungen über Molekülkonformationen, Chiralität und mögliche dynamische Prozesse der Verbindungen 1–3

Um Aussagen über die energetisch bevorzugten Molekülkonformationen der Verbindungen 1–3 machen zu können, müssen alle Effekte berücksichtigt werden, die das Energieniveau des Moleküls während der Relativbewegungen der Atomgruppen beim Konformationswechsel beeinflussen:

1. Sterische Wechselwirkungen mit den daraus resultierenden Torsions-, Inversions- und Rotationsbarrieren.

2. Elektronische Effekte, die im wesentlichen durch die Mesomeriefähigkeit des Moleküls, durch die Wechselwirkungen zwischen (induzierten) Ladungen bzw. einsamen Elektronenpaaren und durch den Hybridisierungszustand der Atome bestimmt werden.

Beide Aspekte sollen im folgenden am konkreten Beispiel der Verbindungen 1–3 besprochen werden.

3.a. Axial-chirale Konformationen

Aus den folgenden maßstabsgerechten Zeichnungen werden – besonders bei Berücksichtigung der van der Waals-Radien exponierter Molekülklemente – die sterischen Wechselwirkungen in einem möglichen Übergangszustand (bei der Rotation des Oxazolinrings um seine Bindung zum Naphthalin) deutlich.

Abb. 1. Konformationen rotationsbehinderter perisubstituierter Naphthaline.

In den Zeichnungen der Abb. 1 wurden folgende Vereinfachungen gemacht: 1. Der Oxazolinring wird als gleichseitiges, vollkommen flaches Fünfeck angesehen. 2. Die Bindung Oxazolin–Naphthalin wurde mit der Länge einer vollaromatischen C–C-Bindung gezeichnet. 3. Die Zeichnung ist im Bereich der Diphenylphosphino-Gruppe und der Methylreste am Oxazolinring perspektivisch und deshalb dort nicht maßstabsgetreu.

Aus den obigen Zeichnungen und Betrachtungen an Molekülmodellen kann man bezüglich der sterischen Wechselwirkungen bei komplanarer Ringanordnung folgendes schließen:

1. Bei unquartärisiertem Oxazolin (Verb. 2 und 10) besteht die hauptsächliche Wechselwirkung zwischen dem Substituenten in 8-Stellung des Naphthalinsystems und Heteroatom 1 bzw. 3 (O bzw. N) des Oxazolinrings und ist für 8-Br und 8- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ verschieden groß.

2. Bei Quartärisierung des Oxazolins (Verb. 1 und 3) werden die beiden möglichen komplanaren Anordnungen des Oxazolinrings in ihrem Energieinhalt stark verschieden: Bei der oben gezeichneten Konformation ändert sich nichts in der Wechselwirkung Peri-Substituent/O-Atom des Oxazolins, hinzu kommt aber auf der anderen Oxazolinseite die sterische Wechselwirkung zwischen $\text{N}-\text{CH}_3$ und dem H-Atom in 2-Stellung des Naphthalinrings. Die durch Drehung um 180° daraus entstehende zweite Konformation ist wesentlich energiereicher bzw. sterisch überhaupt nicht mehr möglich, da die $\text{N}-\text{CH}_3$ -Bindung hier direkt auf den Peri-Substituenten zugerichtet und ihre Bindungslänge größer als der räumliche Abstand von diesem ist!

3. Bei Ersatz des peri-ständigen Br-Atoms durch die $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe zeigt das Modell eine Zunahme der sterischen Spannung durch Zunahme der sterischen Wechselwirkung zwischen den phosphorständigen Phenylgruppen (unter der Annahme, daß diese frei rotieren) und der $-\text{CH}_2$ -Gruppe des Oxazolinrings (jetzt in der vorstehend unter 2. beschriebenen günstigeren Konformation) sowie einer zusätzlichen Wechselwirkung mit den beiden Methylgruppen des Oxazolins, die allerdings erst spürbar wird, wenn sich der Oxazolinring aus der komplanaren Anordnung herausdreht, wobei bis zu einem Drehwinkel von etwa 90° die Wechselwirkungen mit der $-\text{CH}_2$ -Gruppe bestehen bleibt.

Als Fazit dieser Betrachtungen ergibt sich, daß die komplanare Anordnung beider Ringsysteme nicht ohne sterische Spannung möglich ist. Dies gilt vor allen Dingen für die quartärisierten Oxazoline, bei denen eine der achiralen Konformationen sterisch praktisch unmöglich wird. Die noch verbleibende mögliche komplanare Anordnung muß als Übergangszustand dieser Verbindungen im Falle axialer Chiralität angesehen werden.

Betrachten wir nun diejenigen Konformationen, die aus den oben beschriebenen durch Drehung um $\pm 90^\circ$ entstehen, so stellen wir fest, daß a) die unter 1. und 2. beschriebenen Spannungen auf ein Minimum abgebaut werden, und b) die unter 3. beschriebene Spannung wächst und im Falle von

peri- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wesentlich größer als bei peri-Br ist. Fazit: Auch bei zueinander senkrechter Anordnung von Oxazolin- und Naphthalinring ist das Molekül nicht frei von sterischen Wechselwirkungen: Dreht sich der Oxazolinring aus dieser Lage in die oben beschriebene günstigere der beiden komplanaren Konformationen zurück, so nehmen die unter 1. und 2. beschriebenen Spannungen zu und gleichzeitig die unter 3. beschriebene ab; dreht sich der Ring in die entgegengesetzte Richtung, so wachsen alle unter 1. bis 3. beschriebenen Wechselwirkungen. Aus sterischen Gründen ist also ein mittlerer Drehwinkel $\bar{\varphi}$ des Oxazolinrings zwischen 0° und 90° zu erwarten; die Methojodide 1 und 3 können keine ganze Drehung des Oxazolinrings durchführen, sondern nur noch Rotationsschwingungen von etwa 90° im Uhrzeigersinn und entgegengesetzt dazu. (Dieser Schwingungsvorgang ist bei den Methojodiden im folgenden unter dem Begriff der „Rotation“ zu verstehen.) Verbindung 10 sollte wahrscheinlich noch frei rotieren können, bei Verbindung 2 sollte dies wegen der oben unter 3. erwähnten Wechselwirkungen erschwert sein (vgl. Abb. 2).

Abb. 2. Frontansicht peri-substituierter Naphthaline parallel zur Chiralitätsachse.

Zu Abschätzung der elektronischen Effekte ist für die Oxazoline 2 und 10 sowie ihre Methojodide 1 und 3 vor allem die vergleichende Gegenüberstellung der mesomeren Grenzstrukturen sowie der Gewinn an Mesomerieenergie für die weitere Diskussion energetisch begünstigter Konformationen wesentlich. Eine Betrachtung der in den Abbn. 3 und 4 dargestellten Strukturen lehrt, daß die Quartärisierung der Oxazoline durch Mesomerie zum Teil eine Umpolung des Ladungsvorzeichens an bestimmten Strukturinkrementen in bestimmten Grenzstrukturen bewirkt (vgl. I', II' mit I-VIII, Abbn. 3 und 4).

Zum Teil werden auch bereits vorhandene Polarisierungen verstärkt, bzw. es treten nun positive (delokalisierte) Ladungen an Stellen auf, an denen in der unquartärisierten Verbindung durch Polarisierung entstandene Partialladungen vorhanden waren, ein Umstand, der sicher für die Größe der

Abb. 3. Mesomere Grenzstrukturen der Oxazoline.

Abb. 4. Mesomere Grenzstrukturen der Methojodide.

Aktivierungsentropie des betrachteten Rotationsvorgangs Bedeutung hat (vgl. IV'-VIII' mit IV-VIII, Abbn. 3 und 4).

Wie die Abbn. 3 und 4 zeigen, ändert sich die Zahl der (mesomeren) Grenzstrukturen nicht, wohl aber treten Veränderungen im „Gewicht“ und im „Charakter“ auf: Es werden zunehmend die Grenzstrukturen Bedeutung gewinnen, die den +M-Eigenschaften des Naphthalins Rechnung tragen. Der Peri-Substituent sitzt zwar nicht in einer direkt konjugationsfähigen Stelle, jedoch sollte er – ähnlich wie bei *m*-substituierten Benzolen – durch seine induktiven Eigenschaften stabilisierend oder destabilisierend wirken können, ganz zu schweigen von der direkten induktiven Wechselwirkung aufgrund seiner unmittelbaren räumlichen Nachbarschaft zum Oxazolinsystem.

Zusammenfassend muß hinsichtlich der Mesomeriefähigkeit von Systemen der Art 1-3 und 10 gesagt werden: Die komplanare Anordnung beider Ringe wird durch den Gewinn an Mesomerieenergie zweifellos begünstigt, und es wird bei den Methojodiden zusätzlich eine Ladungsdelokalisierung erreicht, die eine direkte räumliche elektrostatische Wechselwirkung der Peri-Substituenten in ihrer Bedeutung für den Energieinhalt der Molekel herabsetzt.

Wie nicht anders zu erwarten ist, verlaufen Mesomerieenergie und sterische Spannung in gewisser Hinsicht konträr zueinander, und es stellt sich die Frage der relativen Größe beider Effekte. Bei den unquartärisierten Verbindungen ist der Beitrag der Mesomerieenergie zweifellos am geringsten; er ergibt sich lediglich aus der Konjugationsmöglichkeit einer Doppelbindung zum π -System des Naphthalins – ist also wahrscheinlich, wenn man dieses mit der Stammverbindung der bekanntesten axial-chiralen Atropisomeren, dem Biphenyl, vergleicht (0,5 Kcal/mol³), geringer als der Energiebeitrag der sterischen Spannung. Gleichzeitig ist aber auch die sterische Spannung geringer als bei den Methojodiden, weshalb hier nur die experimentelle Untersuchung (dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie) hinsichtlich der energieärmsten Konformation Klarheit schaffen kann. Dies gilt auch für die Methojodide, wo zwar die Bedeutung der Mesomerie durch Ladungsdelokalisierung steigt, gleichzeitig aber auch die sterische Spannung wächst. Zusätzlich wird ein (lösungsmittelabhängiger) mehr oder weniger enger räumlicher Kontakt mit dem sehr großen

Jodid-Anion erzwungen und durch die Ladung eine stärkere Solvat-Hülle aufgebaut, deren Einfluß auf das dynamische Verhalten in die Aktivierungsentropie der Rotation eingeht. Ob das Molekül nun eine komplanare Anordnung einnimmt und einen Kompromiß zwischen sterischer Spannung und Gewinn an Mesomerieenergie schließt, oder ob der Oxazolinring vollkommen aus der Naphthalinringebene gedreht ist, muß die NMR-spektroskopische Untersuchung klären.

3.b. Konformationen mit axialer und planarer Chiralität

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden immer nur Molekülkonformationen beschrieben, die – jetzt einmal eine freie Rotation des Oxazolins um seine Bindung zum Naphthalin vorausgesetzt – im zeitlichen Mittel die Naphthalinringebene als Symmetrieebene besitzen. Deshalb sollen im folgenden diese Konformationen vereinfachend als „symmetrisch“ bezeichnet werden, obwohl natürlich mit zunehmender Rotationsbehinderung die Drehachse zur Chiralitätsachse wird und deshalb der Begriff „symmetrisch“ nicht gerechtfertigt ist; er wird aber anschaulich zum besseren Verständnis der gleich zu besprechenden – hinsichtlich der obigen Betrachtungsweise „asymmetrischen“-Konformationen beitrugen.

Dis bisher behandelten „symmetrischen“ Konformationen leiten sich aus der Betrachtung von Oxazolin- und Naphthalinring als flache Scheiben ab (ähnlich den Phenylgruppen bei der Biphenylisomerie); die beiden Methylgruppen des Oxazolins ändern daran wahrscheinlich nicht viel. Jedoch zwingen der Einfluß der Sperrigkeit des Peri-Substituenten, die relativ große Elastizität des Naphthalingerüsts⁵ für Torsionen der Bindungswinkel, des Ringskeletts und kleinere Bindungselongationen, sowie die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Peri-Substituenten dazu, auch andere als die bisher beschriebenen Konformationen in Erwägung zu ziehen (siehe Abb. 5).

Modellbetrachtungen zeigen, daß in den gezeichneten Konformationen der Verb. 3 in Abb. 5 die Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Perisubstituenten und der positiven Ladung am quartären N-Atom zu einem geringen Energiegewinn (Coulomb-Energie) und durch die (von der Torsion des Naphthalingerüsts herrührende) asymmetrischen Konformation eine Abnahme der

sterischen Spannung zwischen den phosphorständigen Phenylresten und den Methylgruppen des Oxazolins eintreten könnte. Dem stehen gegenüber ein Energieaufwand durch Torsion des Naphthalingerüsts, ein Verlust an Mesomerieenergie des Naphthalinsystems und eine etwas größere sterische Spannung zwischen den P-ständigen Phenylresten und der $-CH_2-$ -Gruppe des Oxazolins.

Abb. 5. Mögliche Torsionen des Naphthalingerüsts bei sperriger Peri-Substitution.

Bei Drehung des Oxazolinrings um 180° aus dieser Konformation im Uhrzeigersinn (vgl. Frontansicht in Abb. 5) wird der Energieinhalt dieser Konformation größer (und diese dadurch ungünstiger), da alle „gewinnbringenden“ Faktoren entfallen und die sterische Spannung wächst. Für die zwischen diesen beiden Extremen liegenden komplanaren Konformationen (mit tordiertem Naphthalingerüst) gilt – unter der Einschränkung, daß die Mesomerieenergie geringer ist – dasselbe wie bei den „symmetrischen“ Konformationen.

Wie man sieht, ist eine Entscheidung zwischen „symmetrischen“ und „asymmetrischen“ Konformationen nicht ohne weiteres möglich, zumal der Übergang zwischen beiden fließend ist. Es ist aber sicher berechtigt zu sagen, daß die asymmetrischen Konformationen offenbar insgesamt energetisch ungünstiger sind, da wahrscheinlich kein echter Energiegewinn bei der Torsion des Naphthalin-Skeletts erzielt wird.

Ganz anders sieht das Bild aus, wenn man den Peri-Substituenten so sperrig macht, daß sowohl eine komplanare Anordnung beider Ringe, als auch die gekreuzte Stellung der Ringebenen keine sterische Entspannung mehr bringt. In diesem Fall müßte der Energieinhalt des Moleküls drastisch

steigen und nur durch Deformation des Naphthalingerüsts teilweise wieder gesenkt werden können.

3.c. Diastereotopie im NMR-Spektrum der Konformeren und ihre Beeinflussung durch dynamische Prozesse

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde immer von Konformationen gesprochen und damit stillschweigend postuliert, daß alle räumlich verschiedenen geometrischen Anordnungen (desselben „Typs“) der Molekülbausteine sich zwar möglicherweise energetisch unterscheiden, dabei aber untereinander keine größeren Energiedifferenzen als etwa 20 Kcal/Mol besitzen; dies ist nämlich etwa der Wert, der experimentell für eine Racematspaltung chiraler Verbindungen bei Raumtemperatur nötig ist und oberhalb dessen man abweichend von der obigen Bezeichnung von stabilen Konfigurationen spricht. Für den Fall, daß es sich bei den hier diskutierten Verbindungen 1–3 tatsächlich um Konformationen in diesem strengen Sinne handelt, stellt sich also die Frage der Nachweis- und Unterscheidbarkeit der oben beschriebenen Möglichkeiten, denn die thermische Bewegung der Moleküle sollte dann zu einem mehr oder minder raschen Wechsel der Konformation führen, ohne daß man im voraus sagen könnte, welche begünstigt ist und (falls mehrere möglich sind) zwischen welchen Konformationen der Übergang erfolgt.

Eine (zumindest theoretische) Möglichkeit zur Lösung dieser Probleme besteht in der Anwendung der NMR-Spektroskopie und der Untersuchung temperaturabhängiger Effekte im NMR-Spektrum („dynamische NMR-Spektroskopie“).

Diese Feststellung gründet sich auf folgende Überlegungen:

1. Chiralität läßt sich auch unter achiralen NMR-Bedingungen nachweisen, wenn

a) man prochirale Molekülkremete in räumlicher Nachbarschaft zu einem Chiralitätszentrum hat (Prochiralität in Nachbarschaft zu einem Chiralitätszentrum führt zu Diastereotopie²⁾),

b) die durch das Chiralitätselement bewirkte magnetische Nichtäquivalenz der prochiralen Zentren im NMR-Spektrum aufgelöst werden kann und nicht mit anderen Linien zusammenfällt,

c) die chirale Konformation ausreichend stark „bevölkert“ ist und ihre Lebensdauer für den NMR-spektroskopischen Nachweis groß genug ist, verglichen mit der NMR-Zeitskala, so daß die magne-

tische Nichtäquivalenz der prochiralen Zentren nicht durch Mittelung über alle möglichen Molekülkonformationen untergeht. (Dies sollte durch Beeinflussung des thermischen Energieinhalts des Moleküls, also durch Wahl der Meßtemperatur, im Prinzip immer möglich sein; in der Praxis stehen dem apparative und experimentelle Schwierigkeiten sowie Probleme der Probenpräparation unterhalb bestimmter Temperaturen gegenüber.)

2. Bei – vom Typ her – möglichen verschiedenen und sich gegenseitig ausschließenden Molekülkonformationen (vgl. die Bezeichnung „symmetrisch“ und „asymmetrisch“) lassen sich Unterschiede in der magnetischen Nichtäquivalenz der prochiralen Zentren unter günstigen Bedingungen eindeutig nachweisen und zuordnen.

3. Existiert ein Satz verwandter chemischer Verbindungen, für die der begründete Verdacht ähnlicher (aber graduell leicht verschiedener) Konformationen besteht (z.B. unterschiedlicher mittlerer Drehwinkel $\bar{\varphi}$ des Oxazolins), die auch durch Temperaturvariation nicht getrennt nachgewiesen werden können, so muß sich der graduelle Konformationsunterschied in der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen „mittleren Konformation“ bei genau gleichen Aufnahmebedingungen im Prinzip in unterschiedlichen Mittelwerten für die gemessenen „chemical shifts“ der Molekülkremete in der potentiell nichtäquivalenten magnetischen Umgebung dokumentieren.

Diese Überlegungen sollen auf den folgenden Satz von Verbindungen angewendet werden:

Wie man sieht, besteht bei allen Verbindungen – mit Ausnahme von 12 und 13 – a priori die Mög-

lichkeit einer mehr oder weniger behinderten Rotation des Oxazolinrings um seine Bindung zum Aromaten. Eine Antwort auf die Frage, wie man im NMR-Spektrum die Rotationsbehinderung nachweist, und wie man zwischen axial und planar chiralen Konformationen unterscheidet, ist nur durch Interpretation der Feinstruktur von ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektren in Verbindung mit Betrachtungen der verschiedenen begünstigten Molekülkonformationen an Modellen und unter Einbeziehung der oben geschilderten Überlegungen 1.–3. zu erhalten.

3.c₁. Axial-chirale Konformationen

Alle Oxazolinringe enthalten in den Verbindungsklementen $-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ zwei verschiedene, aber räumlich benachbarte prochirale Zentren, was nach MISLOW und RABAN² bedeutet, daß die heterotopen Liganden (H bzw. CH_3) enantiotop sind und sich somit in zueinander enantiomerer räumlicher Umgebung befinden. Dies gilt aber nur, wenn die Rotation des Rings völlig frei ist und ein sperriger Substituent in der 2-Stellung des Oxazolins fehlt. Jeder nicht rotationssymmetrische Substituent in 2-Stellung kann aber durch leichte Drehung aus der planaren, achiralen Konformation zu einer chiralen Konformation führen, und es entsteht so die Chiralitätsachse (die immer mit der Bindung, um die die Rotation erfolgt, zusammenfällt), oder es entsteht durch Torsion des Naphthalingerüsts („asymmetrische“ Konformation) planare Chiralität. Liegt nun reine axiale Chiralität vor, so sind beide Konformationen (Konfigurationen) energetisch exakt gleichwertig und deshalb gleich stark bevölkert, nur: an beiden prochiralen Zentren befindet sich – jedesmal ein und derselbe enantiotopische Ligand betrachtet – dieser Ligand in den beiden enantiomeren Konformationen in zueinander „diastereotopen Umgebungen“.

So befinden sich z.B. die beiden Protonen der Methylengruppe in *jeder* axial-chiralen Konformation z.B. für das R-Enantiomere in einer Umgebung, die mit Re/R für das eine und Si/R für das andere Proton bezeichnet werden kann. Die Umgebungen sind also nicht spiegelbildlich zueinander, somit sind diese Protonen nicht enantiotop, sondern definitionsgemäß diastereotop. Das bedingt, daß hier für beide Protonen physikalisch und chemisch unterscheidbare Verhältnisse vorliegen müssen; die magnetischen Umgebungen dieser Protonen sind also auch verschieden und somit unter den schon ge-

schilderten Vorbehalten NMR-spektroskopisch nebeneinander nachweisbar und indizieren somit exakt die Chiralität des Moleküls. Diese Argumentation gilt auch für das S-Enantiomere, mit Protonen in der Klassifizierung Re/S und Si/S, sowie sinngemäß für das prochirale Zentrum mit den beiden Methylgruppen.

Durch die Rotation des Rings ändert sich an der Chiralität der Halbräume der prochiralen Zentren nichts, Re bleibt Re *etc.*, lediglich das Konfigurationssymbol (und die absolute Konfiguration) ändert sich (bei axialer Chiralität!):

Re/R und Si/S sind zueinander enantiomere Umgebungen für ein Proton und somit unter achiralen Bedingungen (also z.B. NMR-spektroskopisch ohne chirale shift-Reagenzien) ununterscheidbar; die Umgebungen Re/R und Re/S sind zueinander diastereotop, durch Rotation des Rings wechselt aber das Proton von der einen in die andere Umgebung, und für das andere Proton gilt sinngemäß dasselbe. Mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit werden beide Positionen NMR-spektroskopisch nicht mehr unterscheidbar, was sich makroskopisch im zeitlichen Mittel als Symmetriegewinn beschreiben läßt. Dieselben Betrachtungen gelten für das andere prochirale Zentrum $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Schematisch lassen sich diese Verhältnisse wie folgt verdeutlichen:

Damit ist klargelegt, daß jedes der beschriebenen Prochiralitätszentren bei Existenz eines der zur Diskussion stehenden Chiralitätselemente (d.h. bei ausreichend langsamer Geschwindigkeit des dynamischen Prozesses, der die diastereotopen Liganden äquivalent macht) aus zwei magnetisch nicht äquivalenten Spezies besteht. In den beschriebenen Molekülen sind die zu untersuchenden Zentren noch dazu durch eine Bindung in ihrer geometrischen Position relativ zueinander fixiert, was sich ebenfalls bei der Diskussion reiner Rotamerer als günstig erweist, da sich jetzt – vom Perisubstituenten aus

betrachtet – immer eines der prochiralen Zentren daraufzu- und das andere gleichschnell wegbewegt, wenn sich ein Konformationswechsel ereignet. Somit werden unterschiedlich starke Einflüsse der magnetischen Abschirmung des Perisubstituenten durch den Raum hindurch auf die diastereotopen Liganden $-H$ und $-CH_3$ (mit unterschiedlichem Bindungsabstand vom Prochiralitätszentrum) wirksam. Bei den obigen Verbindungen mit einem hypothetischen unterschiedlichen Drehwinkel $\bar{\varphi}$ des Oxazolinrings müßte sich dies also in einer voneinander abweichenden Signallage desselben Verbindungsincrements ($-CH_2-$ und $-C(CH_3)_2-$) in verschiedenen rotationsbehinderten Molekülen desselben Typs widerspiegeln.

Wenn die bisher geäußerten Erwartungen zutreffen, wie müßte dann der Ausschnitt des NMR-Spektrums für die Inkremente $-CH_2-$ und $-C(CH_3)_2-$ in seiner Feinstruktur aussehen, wenn axiale Chiralität angenommen wird?

Da beide Inkremente aus magnetisch verschiedenen Spezies bestehen, ist jeweils ein Subspektrum vom AB-, AM- oder AX-Typ, im Falle der CH_2 -Gruppe mit Kopplung ($^2J_{H-H, \text{gem.}}$), im Falle der $C(CH_3)_2$ -Gruppe ohne Kopplung ($^4J_{H-H} \approx 0$) zu erwarten. Ob sich nun beide Subspektren überlagern, hängt erwartungsgemäß von den Unterschieden in der chemischen Umgebung beider Inkremente ab.

Die Frage, welcher der oben genannten Spektrentypen zu erwarten sein wird, ist wohl von vorneherein nicht eindeutig zu beantworten, weil der Übergang zwischen ihnen willkürlich und kontinuierlich ist und von der bevorzugten Konformation und den magnetischen Anisotropien der Moleküle abhängt. Eines ist allen 3 Spektrentypen gemeinsam: Für die $-CH_3$ -Gruppe ist ein Dublett (1:1) und für die $-CH_2$ -Gruppe ein Quartett⁶ mit variablem Intensitätsverhältnis (nur im AX-Fall 1:1:1:1) zu erwarten, wobei das Intensitätsverhältnis beider Multipletts zueinander $-CH_2- : -C(CH_3)_2- = 1:3$ sein muß.

Es versteht sich von selbst, daß oberhalb der Koaleszenztemperatur (d.h. für eine im zeitlichen Mittel achirale Konformation) für beide Signalgruppen Singulett im Verhältnis 1:3 zu erwarten sind, und daß die Beobachtung der Koaleszenztemperatur das Vorliegen eines dynamischen Prozesses beweist, der im zeitlichen Mittel die magnetisch nicht äquivalenten, isochronen Spezies magnetisch äquivalent macht. Im Falle axialer Chiralität

kann dies nur Rotation des Oxazolinrings sein. Die Höhe der Koaleszenztemperatur ließe somit nach bekannten Näherungsgleichungen Rückschlüsse auf die Höhe der Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger_{\text{Rot.}}$ zu.

Aus den oben beschriebenen Annahmen über Verschiebung der Signallagen im angegebenen Satz von Verbindungen (bei Raumtemperatur und bei Koaleszenztemperatur) ließen sich zumindest Spekulationen über den ungefähren mittleren Drehwinkel $\bar{\varphi}$ des Oxazolinsystems und das ungefähre Aussehen des Energieprofilendiagramms der Rotation anschließen.

3.c2. Dynamische Prozesse an „asymmetrischen“ Konformationen (axiale und planare Chiralität)

Beim Vorliegen „asymmetrischer“ Konformationen taucht ein weiteres Problem auf: Eine irgendwie geartete Torsion des Naphthalingerüsts schafft eine Chiralitätsebene – aber muß deshalb die Rotationsbehinderung des Oxazolinrings notwendigerweise von vorneherein aufgehoben sein und damit die Chiralitätsachse verschwinden? Ganz allgemein gilt: Ein gespanntes Molekül vermag der sterischen Spannung auf 2 verschiedene Weisen auszuweichen: durch Wahl der günstigsten Konformation durch Rotation um eine irgendwie gelagerte Achse im Molekül und/oder durch Aufhebung der eventuell noch vorhandenen Spannung durch geeignete Torsion mit der Forderung, daß die jetzt eingenommene endgültige Konformation energetisch ein Minimum darstellt. Führt man diesem Molekül nun Energie zu, so kann diese dazu benutzt werden, um entweder die geringere Rotationsbarriere zu überwinden, oder aber um den Torsionszustand in einer entsprechenden periodischen Bewegung zu ändern. Die Aktivierungsgrößen für beide Prozesse können in jeder denkbaren Größenrelation zueinander stehen. Tatsächlich werden die beiden Bewegungsprozesse, die hier indirekt nach der Bewegung bezüglich des Chiralitätselements (Ebene oder Achse) klassifiziert werden, nur in extremen Fällen getrennt voneinander sein können, da jede dieser reinen Bewegungsformen Veränderungen an der Aktivierungsenergie des anderen Prozesses bewirkt und so zu einer komplizierten Überlagerung führt. Denkbar sind jedoch bei den uns hier interessierenden Systemen zwei Extremfälle:

1. Durch Torsion des Naphthalingerüsts sinkt die Rotationsbehinderung des Oxazolinrings so stark, daß diese als praktisch frei angesehen werden

kann. Das würde den Verlust der Chiralitätsachse bedeuten, während die Chiralitätsebene erhalten bliebe. An der Diastereotopie der prochiralen Liganden würde sich dadurch nichts ändern – die Verhältnisse der axialen Chiralität mit allen oben angedeuteten Konsequenzen wären übertragbar. Lediglich die Natur des untersuchten dynamischen Prozesses wäre anders: statt Rotation würde eine periodische Torsionsbewegung z.B. das Durchschwingen der Gerüstatome C-1 und C-8 des Naphthalinsystems samt ihren Substituenten durch die Ring-(Chiralitäts-)Ebene stattfinden, was der Einfachheit halber hier als „Flip“ bezeichnet werden soll.

2. Beide Bewegungen sind auf irgendeine Art kombiniert und energetisch – was $\Delta G^\ddagger$ betrifft – miteinander gekoppelt. Dies schließt alle Möglichkeiten vom völlig synchronen Ablauf bis hin zu schneller zeitlicher Aufeinanderfolge beider Prozesse ein, wobei durchaus einer der Prozesse schneller ablaufen könnte als der andere. Nur im letzten Fall könnte dies NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Abb. 6. Denkare axial- und planar-chirale Konformationen der Verbindung 3.

Wie Abb. 6 zeigt, wäre in diesem Fall jeder Ligand an einem Prochiralitätszentrum durch 3 Symbole zu klassifizieren: das Prochiralitätssymbol (Re, Si), das Chiralitätssymbol bezüglich der Chiralitätsebene (R_p , S_p) und das Chiralitätssymbol bezüglich der Chiralitätsachse (R_a , S_a). Während für einen bestimmten Liganden das erste Symbol immer konstant bleibt, ändert sich eines der beiden anderen, je nachdem ob „Flip“ oder „Rotation“ stattfindet. Für jeden der Liganden gilt deshalb das folgende Schema 2.

Schema 2. Änderung der Chiralitätssymbole denkbarer axial- sowie planar-chiraler perisubstituierter Naphthaline.

Die Molekül-Konformationen (-Konfigurationen) R_p/R_a und S_p/S_a , sowie R_p/S_a und S_p/R_a sind jeweils zueinander enantiomer, weil jeweils dieselben Operationen an beiden Chiralitätselementen in verschiedener Reihenfolge durchgeführt wurden. Andererseits müssen alle Konformationen, die durch eine einzige Operation (Flip oder Rotation) ineinander überführt werden, diastereomer zueinander sein. Bei jedem Konformationswechsel macht also jedes Prochiralitätszentrum einen Wechsel zwischen zueinander diastereotopen Umgebungen durch. Die beiden Konformationen sind also prinzipiell NMR-spektroskopisch unterscheidbar. Dasselbe gilt für die Prochiralitätszentren, wenn die beiden Prozesse „Flip“ und „Rotation“ entweder untrennbar schnell nacheinander oder gleichzeitig miteinander verlaufen. Hier entscheidet dann, wie im Falle der reinen behinderten Rotation, nur die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, ob dieses Phänomen NMR-spektroskopisch aufgelöst wird oder nicht. Bei ausreichend langsamem dynamischem Prozeß ist also im zuletzt genannten Fall für die Methylen- und Methylgruppen genau dasselbe spektroskopische Verhalten (natürlich mit anderen spektralen Parametern) zu erwarten wie bei der reinen axialen Chiralität. Ließe sich dagegen ein dynamischer Prozeß unabhängig vom anderen „einfrieren“, müßte sich dies durch den Wechsel spektraler Parameter ($\Delta\nu$, $J/\Delta\nu$ etc.) zu erkennen geben. Ebenso ist zu erwarten, daß der Energieinhalt der verschiedenen Konformationen verschieden ist; es müßten also – mit den angegebenen Vorbehalten – kompliziertere Multiplett-Strukturen auftauchen, die bei nicht trennbaren Prozessen gemeinsame, anderenfalls getrennte Koaleszenz zeigen. Theoretisch denkbar wäre auch ein Nachweis der Oxazolin-Rotation der Methojodide aufgrund eines Anisotropieeffektes in der „asymmetrischen“ Konformation: In den Methojodiden der Oxazoline liegen auch am

$\text{=N}^{\oplus}$
 $\diagup$
 $\diagdown$ CH₃-System und am C-2 des Oxazolinrings Prochiralitätszentren vor. Bei einer Rotation des Rings ohne Veränderung der planaren Chiralität wechselt die N-ständige Methylgruppe ihre Position im Einflußbereich der Ringströme des Naphthalins und des P(C₆H₅)₂-Rests, was bedeutet, daß sich das chirale Restmolekül mit dem Perisubstituenten der N-ständigen Methylgruppe von der Re-Seite, im anderen Fall von der Si-Seite nähert. Dies müßte unterhalb der Koaleszenztemperatur zu einer Dublett-Struktur mit verschiedener Linienintensität führen. Dieselbe Argumentation muß sinngemäß für den reinen „Flip“ gelten, da beide Prozesse aufeinanderfolgend zu spiegelbildlicher Konformation führen. Auf diese Weise wäre aber eindeutig die Trennbarkeit der dynamischen Prozesse und damit die Torsion des Naphthalingerüsts bewiesen.

In der folgenden Tab. I sind noch einmal die verschiedenen Möglichkeiten für die Struktur der zu erwartenden NMR-Spektren angegeben.

Wie man sieht, kann man offenbar aus den theoretisch zu erwartenden NMR-Spektren beim Vorliegen von axialer Chiralität nicht unbedingt das Fehlen von planarer Chiralität beweisen, umgekehrt unter günstigen Bedingungen aber ihre Anwesenheit – auf jeden Fall aber beweist eine der angegebenen Multipllettstrukturen Chiralität der Moleküle und Rotationsbehinderung als Ursache dieser Chiralität. Ob diese Verbindungen dann tatsächlich Atropisomere im Sinne der strengen Definition sind, müssen Untersuchungen mit dem Ziel des Auffindens der Koaleszenztemperatur oder eine glückliche Antipodentrennung beweisen.

3.d. ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1–3 und 10–13 sowie einiger Vergleichssubstanzen

Für die Verbindungen 1–3, 10 und 11 ist eine eindeutige Linienzuordnung durch die Signalintensitäten sowie den Vergleich mit den Spektren der literaturbekannten Verbindungen 12 und 13 möglich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus Tab. II ersichtlich.

Bevor Auswertungen und Untersuchungen von Temperatureffekten erfolgen konnten, mußte klargestellt werden, daß irgendwie geartete Multipllettstrukturen⁷ sich nicht als Artefakte oder als Folge synthesebedingter oder anders bedingter systematischer Verunreinigungen entpuppten. Diesen Untersuchungen wurde sehr viel Zeit gewidmet, wobei als mögliche Ursachen Störungen durch andersartige Produkte (Isomere), Edukte und eventuelle Endstufen saurer, neutraler oder alkalischer Hydrolyse in Betracht gezogen wurden. Ebenso wurden Lösungsmittel, die in der Reaktion, bei der Reinigung oder bei der Aufnahme der Spektren verwendet wurden, untersucht.

Alle diese Störmöglichkeiten konnten durch 4 Experimentreihen ausgeschlossen werden:

1. Studium derselben Reaktion an bekannten, einfacheren (weniger störanfälligen) Verbindungen, wie 12 und 13, zur Sicherung der Linienzuordnung bei den Verbindungen 1–3 und 10 und ihren Hydrolyseprodukten.

2. Durchführung von Quartärisierungsexperimenten in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen, um Störungen durch unerwünschte Hydrolyseprodukte auszuschließen und die thermische Stabilität bei Anwesenheit von Nukleophilen zu testen.

Tab. I. Mögliche Strukturen der ¹H-NMR-Spektren axial- und/oder planar-chiraler perisubstituierter Naphthaline der Art 3.

Prochirales Zentrum	Zu erwartende Struktur des ¹ H-NMR-Spektrums bei						
	axialer Chiralität		axialer und planarer Chiralität als				
	T < KT	T > KT	nicht trennbare Prozesse		trennbare Prozesse		
			T < KT	T > KT	T < KT ₁	KT ₁ < T < KT ₂	T > KT ₂
–CH ₂ –	AB-System s		m	s	m	AB-System	s
–C(CH ₃) ₂ –	d	s	2 d (as)	s	2 d (as)	d	s
s	s	d (as)	s	d (as)	s	s

(s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett, T = Meßtemperatur, KT = Koaleszenztemperatur, KT₁, KT₂ = Koaleszenztemperaturen der axialen bzw. planaren Chiralität, as = asymmetrisch.)

Tab. II. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 1-3 und 10-13.

Verb.-Nr.	60-MHz- ^1H -NMR-Daten bei Raumtemperatur in CDCl_3 [ppm] für Inkrement			
	$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$=\text{N}^{\oplus}\text{CH}_3$	$\text{>P}^{\oplus}\text{CH}_3$
1	q 5,17 ^a (q ^b 5,00 ^a)	d 1,79 ^a (d ^b 1,78 ^a)	s 3,22 ^a	—
2	s 3,95	s 1,45	—	—
3	q 5,01 (q 5,01)	d 1,94 (d 1,94)	s 3,36	—
10	s 4,26	s 1,45	—	—
11	s 3,60	s 1,02	—	d 3,17 $^2J = 13,4 \text{ Hz}$
12	s 4,06	s 1,35	—	—
13	s 5,06 ^a	s 1,78 ^a	s 3,58 ^a	—

^a Im $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ -Gemisch wechselnder Zusammensetzung, ^b bei 320 K.

(s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett; eingeklammerte Werte aus 90 MHz-Spektrum; Zahlenwerte gelten für die Multipllettschwerpunkte.)

3. Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren aller in Frage kommenden Lösungsmittel und entsprechen der Gemische, um Linienüberlappungen auszuschließen und deren Einfluß auf das Auflösungsvermögen und die Signallage zu studieren.

4. Dynamische NMR-Messungen an unquartärisierten Verbindungen, z. B. 2.

3.d₁. Quantenmechanische Ergebnisse für 2-Spin-Systeme

Wie beschrieben, bilden die prochiralen Liganden der Methylen- und 4,4-Dimethylgruppierung des Oxazolinrings magnetisch nicht äquivalente 2-Spin-Systeme, die noch ohne allzu großen mathematischen Aufwand durch Lösen der Schrödinger Gleichung exakt beschreibbar sind. Die dazu nötige Variationsrechnung wird in verschiedenen Lehrbüchern (z. B.⁸) abgehandelt, so daß hier nur die Ergebnisse wiedergegeben werden sollen.

Das AB-Spektrum wird bei 2 magnetisch sehr ähnlichen, miteinander koppelnden Kernen (A und B) beobachtet und stellt eine symmetrische Liniengruppe, bestehend aus 4 Linien, dar. Die Gestalt dieser Liniengruppe wird bestimmt durch die Größenrelation zweier spektraler Parameter: der Differenz der Larmorfrequenzen $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ der beiden Kerne und dem Betrag der Kopplungskonstanten $^2J_{\text{H}_A-\text{H}_B}$ der (hier: geminalen) Protonen. Beide Parameter können aus dem experimentellen Spektrum direkt ermittelt werden. Numeriert man die Linien des Quartetts in Richtung zunehmender magnetischer Feldstärke mit F_1 bis F_4 , so gilt:

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_B = \sqrt{(F_2 - F_3)(F_1 - F_4)} \quad \nu_A = Z - \frac{\Delta\nu}{2}$$

$$J_{AB} = F_1 - F_2 = F_3 - F_4 \quad \nu_B = Z + \frac{\Delta\nu}{2}$$

Für die Linienintensitäten gilt:

$$\begin{aligned} I_1 : I_2 : I_3 : I_4 \\ &= (1 - \sin 2\theta) : (1 + \sin 2\theta) : (1 + \sin 2\theta) : (1 - \sin 2\theta) \\ &= (1 - \sin 2\theta)/(1 + \sin 2\theta) : 1 : 1 : (1 - \sin 2\theta)/(1 + \sin 2\theta) \\ &= J/(2C) = J/\sqrt{J^2 + \Delta\nu^2} \end{aligned}$$

Für das Intensitätsverhältnis jeweils zweier Linien erhält man einfacher:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_3}{I_4} = \frac{F_1 - F_4}{F_2 - F_3}$$

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die Gestalt des AB-Spektrums wirklich von $J/\Delta\nu$ abhängt, denn dieses Verhältnis geht in den Quotienten

$$(1 - \sin 2\theta) : (1 + \sin 2\theta)$$

ein, und dieser regelt unmittelbar die Signalintensität der äußeren Linien relativ zu den beiden untereinander gleich großen inneren. Der Wert des Quotienten kann nämlich Null, kleiner oder gleich 1 sein:

$$(1 - \sin 2\theta) : (1 + \sin 2\theta) = 0 \Rightarrow \sin 2\theta = 1 \quad (1)$$

Dies ist näherungsweise erfüllt, wenn $J \gg \Delta\nu$, die äußeren Linien verschwinden dann praktisch im Signalrauschen, die inneren Linien wandern aufeinander zu und werden intensitätsstärker: es resultiert ein Dublett.

Im Grenzfall wird die Forderung exakt erfüllt für $\Delta\nu = 0$ (A_2 -Spektrum), d. h. magnetisch äquivalente Kerne. Daraus folgt: $\sin 2\theta = 1$, und der Quotient ist Null, gleichzeitig fallen die inneren Linien zusammen, da

$$\nu_A = Z - \frac{1}{2} \Delta\nu = Z + \frac{1}{2} \Delta\nu = \nu_B \text{ für } \Delta\nu = 0.$$

Das verdeutlicht den bekannten Satz, daß magnetisch äquivalente Kerne im ^1H -NMR-Spektrum keine Kopplung zeigen (obwohl sie koppeln).

$$(1 - \sin 2\theta) : (1 + \sin 2\theta) = 1 \Rightarrow \sin 2\theta = 0 \quad (2)$$

Hier muß man 2 Fälle unterscheiden:

a) den Spezialfall: $J = 0$ (AB-Spektrum ohne Kopplung); dann ist $I_1 = I_4 = 1$, aber $F_1 = F_2$ und $F_3 = F_4$: es resultiert ein Dublett,

b) die Näherung: $J \ll \Delta\nu$ (sog. Näherung 1. Ordnung) liefert das erwartete Spektrum 1. Ordnung: $I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = 1$, also ein Quartett (1:1:1:1), das als 2 isolierte Dubletts aufgefaßt werden kann.

Zwischen den beiden Grenzfällen (1) und (2) liegt das eigentliche typische AB-Spektrum mit seinem charakteristischen Linienquartett: die äußeren Linien sind gleich groß und intensitätsschwächer als die ebenfalls gleich großen inneren Linien (Dacheffekt).

Dieses Spektrum kann man in den Grenzfall des Spektrums 1. Ordnung überführen, wenn man das Spektrum an einem Spektrometer mit wesentlich höherer magnetischer Feldstärke registriert, da $\Delta\nu$ gemäß

$$\frac{\Delta\nu(H_1)}{\Delta\nu(H_2)} = \frac{H_1}{H_2}$$

feldstärkeabhängig ist, während J feldstärkeunabhängig ist und sich deshalb die Größenrelation

beider Parameter und damit die Form des Quartetts ändert.

3.d₂. Auswertung und Ergebnisse

Die nachfolgende Tab. III zeigt eine vergleichende Gegenüberstellung der Auswertung der 60- und 90-MHz- ^1H -NMR-Spektren für **1** (90-MHz-Spektrum bei 320 K) und **3** in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ bzw. CDCl_3 .

Gefunden für Verbindung **1**: $\frac{\Delta\nu(90)}{\Delta\nu(60)} = 1,53$

(theor.: 1,50). Für die beiden Methylgruppen ist der Linienabstand im Dublett gleich $\Delta\nu$ (AB-System ohne Kopplung) im 60-MHz-Spektrum: $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B = 3 \text{ Hz}$, im 90-MHz-Spektrum: $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B = 4,7 \text{ Hz}$.

Und daraus: $\frac{\Delta\nu(90)}{\Delta\nu(60)} = 1,565$.

Gefunden für Verbindung **3**: $\frac{\Delta\nu(90)}{\Delta\nu(60)} = 1,46$

(theor.: 1,50).

Für das Dublett der Methylgruppen: 60-MHz-Spektrum: $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B = 2,7 \text{ Hz}$; 90-MHz-Spektrum: $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B = 4,6 \text{ Hz}$.

In allen 4 Fällen wurde für J ein – im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmender – Wert von etwa 10 Hz gefunden, unabhängig von der Feldstärke des Spektrometers. Dies ist eine starke Stütze für die Zuordnung des Multipletts bzw. für die Rotationsbehinderung als Ursache der molekularen Chiralität. Dieses Argument würde an Gewicht gewinnen, wenn dieselbe Kopplungskonstante auch bei den unquartärisierten Verbindungen beobachtet werden könnte, da die Kopplungskonstante nur durch die elektronischen Bindungsverhältnisse zwischen den koppelnden Kernen bestimmt und diese

Tab. III. Auswertung der 60- und 90-MHz- ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **3**.

	Verbindung 1		Verbindung 3	
	60-MHz-Spektr. (Raumtemp.)	90-MHz-Spektr. (320 K)	60-MHz-Spektr. (Raumtemp.)	90-MHz-Spektr. (320 K)
F_2-F_3 (Hz)	2,6	5,4	21,8	36
F_1-F_4 (Hz)	22	25	41,3	55
$\nu_A-\nu_B$ (Hz)	7,6	11,6	30	44,6
J (Hz)	9,8–10,5	10	10	9
$I_1/I_2 = I_4/I_3$ (theor.)	0,118	0,215	0,528	0,655
I_1/I_2 (gef. ^a)	0,216	0,07 ^b	0,52	0,659
I_4/I_3 (gef. ^a)	0,143	0,10 ^b	0,53	0,613
$I/\Delta\nu$	1:0,7	1:1,16	1:3	1:5

^a Ermittelt aus den Quotienten der Signalhöhen in mm.

^b Diese Ergebnisse sind mit einem sehr großen Meßfehler behaftet, da der Signalabstand sehr klein ist (mitunter weniger als 1 mm!) und sich deshalb bei der Auswertung eine große Fehlerfortpflanzung ergibt.

durch eine Quartärisierung am Stickstoffatom nicht verändert würden. Dieser Nachweis kann – wie schon erwähnt – durch dynamische NMR-Untersuchungen an der Verbindung **2** erbracht werden. Wie Tab. II zeigt, ist bei dieser Verbindung bei Raumtemperatur die Koaleszenztemperatur überschritten. 90-MHz-Tieftemperaturspektren von **2** in $\text{CDCl}_3/\text{CBr}_2\text{F}_2 = 1:3$ zeigen, daß die Koaleszenztemperatur zwischen 193 K und 213 K liegt. In diesem Temperaturbereich treten auch in den verwendeten Gemischen von $\text{CDCl}_3/\text{CBr}_2\text{F}_2$ (CDCl_3 selbst ist bei dieser Temperatur kristallin!) bereits Lösungsprobleme auf, die sich in beginnender Kristallisation während der Registrierung des Spektrums und dem daraus resultierenden kollabierenden Auflösungsvermögen des Spektrometers äußern. Dies ist der Grund, warum aus dem Tieftemperaturspektrum von **2** *J* nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bestimmt werden kann.

3.d₃. Rückschlüsse auf die Molekülkonformation

Aus den Werten der Tabellen II und III ergeben sich die folgenden z.T. überraschenden Befunde:

1. Bei allen Verbindungen mit unquartärisiertem Oxazolinring (**2**, **10–12**) ist im 60-MHz-NMR-Spektrum keine Multipllett-Struktur zu finden, die unter diesen Bedingungen auf molekulare Chiralität schließen ließe, d.h. die Koaleszenztemperatur ist überschritten. Die Auswertung der Tieftemperaturspektren von **2** zeigt, daß diese hier sogar sehr weit überschritten ist, etwa um 80°.

2. Bei allen Verbindungen mit quartärisiertem Oxazolinring (erwartungsgemäß außer **13**) ist unter denselben Bedingungen eine durch Rotationsbehinderung bedingte Chiralität nachweisbar und darüber hinaus bei der Verbindung **1** mit der mutmaßlich geringsten Rotationsbehinderung bis 320 K keine Koaleszenz zu beobachten. Durch die Quartärisierung ist also die Koaleszenztemperatur um einen Betrag von mehr als 120° angestiegen, was für $\Delta G^\ddagger$ eine Zunahme von mindestens $\Delta(\Delta G^\ddagger) \approx 5 \text{ Kcal/mol}$ bedeutet; eine genauere Diskussion der Zahlenwerte folgt weiter unten.

Durch diese Ergebnisse drängen sich folgende Fragen auf:

A) Wie erklärt sich dieses Phänomen hinsichtlich der verschiedenen oben unter 3.a. beschriebenen sterischen und elektronischen Parameter, die den Energieinhalt der Verbindungen und das Energie-

profilendiagramm der möglichen dynamischen Prozesse bestimmen?

B) Welche der dort beschriebenen möglichen Konformationen liegen bei den Methojodiden vor?

C) Welche dynamischen Prozesse sind möglich, und wie sieht ihr Energieprofilendiagramm aus? (s. Abschn. 3.d₄.)

Zu A): Es soll noch einmal auf die bei 3. a. beschriebene Sterik und die elektronischen Effekte hingewiesen werden. Da bei den Verbindungen **12** und **13** eine Rotationsbehinderung bei Raumtemperatur ebenso wenig nachzuweisen war wie bei **2** und **10**, können die gefundenen Unterschiede zu den Methojodiden **1**, **3** und **11** nur zu einem Teil durch sterische Effekte erklärt werden:

a) Wie die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung **13** zeigen, reicht die Wechselwirkung zwischen der N-ständigen Methylgruppe und dem 2-H-Atom des Aromaten allein nicht für eine Rotationsbehinderung aus.

β) Die Wechselwirkung peri-Substituent/Oxazolinring allein bewirkt keine spürbare Rotationsbehinderung (bei Raumtemperatur). Dies zeigen die NMR-Daten der Verbindungen **2** und **10**.

Durch die Quartärisierung tritt als zusätzlich hindernde Wechselwirkung bei den Methojodiden **1** und **3** nur auf:

1. die obigen Wechselwirkungen a) und β) treten nun zusammen im gleichen Molekül in Erscheinung,

2. die N-CH₃-Gruppe kann in einer „symmetrischen“ Konformation auf keinen Fall auf den Perisubstituenten zugerichtet die Naphthalinebene passieren, d.h. es ist kein reiner Rotationsprozeß mehr möglich, sondern nur noch ein symmetrisches Durchschwingen auf der dem Perisubstituenten abgewandten Seite entgegen der unter a) beschriebenen sterischen Spannung mit der zusätzlichen sterischen Wechselwirkung Perisubstituent/O-Atom des Oxazolinrings.

Dem daraus resultierenden Bestreben, durch Verdrillung beider Ringe sterische Spannung abzubauen, steht das möglicherweise durch Quartärisierung verstärkte Bestreben gegenüber, durch komplanare achirale Anordnung beider Ringe den optimalen Gewinn an Mesomerieenergie zu erzielen. Das NMR-Spektrum beweist, daß – zumindest bis 320 K – chirale Konformationen vorliegen, deren Lebensdauer, verglichen mit der immer zitierten NMR-Zeitskala, groß genug für ihren Nachweis ist. Die Produkteigenschaften, wie z. B. die recht inten-

sive gelbe Farbe der Lösung der Methojodide und – weniger ausgeprägt – der reinen Festsubstanzen, deuten jedoch auf eine immer noch vorhandene Mesomeriefähigkeit des Systems hin, – es gibt allerdings dafür auch andere Erklärungsmöglichkeiten.

Zu B): Überträgt man die Überlegungen von 3.c. (s. oben) und die Ergebnisse der Tab. I auf die Spektren der Methojodide **1** und **3**, so ergibt sich, daß die Spektren (optimale Auflösbarkeit der Effekte im Spektrum vorausgesetzt) entweder das Vorliegen genau eines Chiralitätselements und einen bezüglich dieses Chiralitätselements gehinderten dynamischen Prozeß oder die Nicht-Trennbarkeit von „Flip“ und „Rotation“ beweisen. Im ersten Fall bedeutet dies konkret:

a) es liegt ausschließlich axiale Chiralität vor, oder

β) es liegt sowohl axiale als auch planare Chiralität vor, aber bezüglich eines Chiralitätselements gibt es einen dynamischen Prozeß, der bei Raumtemperatur unter NMR-Bedingungen unmeßbar schnell abläuft.

Dies würde aber bedeuten, daß entweder ein Naphthalingerüst in geeignet verdrillter Form vorliegt, so daß die freie Rotation des Oxazolinrings möglich wird, oder aber – was unwahrscheinlicher ist – die Rotationsbewegung des Oxazolinrings eingefroren wird und der bereits beschriebene Flip mit entsprechender Schnelligkeit erfolgt, so daß der daraus resultierende Wechsel zwischen diastereotopen Umgebungen nicht mehr aufgelöst werden kann.

Die Möglichkeit β) kann entweder direkt über Tieftemperaturspektren durch Nachweis der 2. Koaleszenztemperatur nachgewiesen werden (vorausgesetzt, man kann diese Koaleszenztemperatur erreichen) oder aber indirekt: Unter der Annahme des gleichen Konformationstyps für **1** und **3** und der Forderung, daß bei den Verbindungen **1**, **10** und **12** bei derselben Ursache (nämlich Quartärisierung am N-Atom) auch dieselbe Wirkung (nämlich Verschiebung der chemical shifts derselben Verbindungskinkremente) beobachtet werden muß, können Abweichungen davon nur durch den Einfluß des Perisubstituenten oder einen graduellen Unterschied in der Konformation (z.B. verschiedener mittlerer Drehwinkel $\bar{\varphi}$ des Oxazolins) erklärt werden (vgl. Abb. 7).

Die in Abb. 7 dargestellte Kurvenform ergibt sich aus der Periodizität der Rotationsbewegung und

der Achiralität der Konformationen mit $\varphi = \pm 0^\circ$, $\pm 180^\circ$, etc., hängt aber im Detail von der Natur des Perisubstituenten und seinen Anisotropiebeiträgen ab.

Abb. 7. Drehwinkelabhängigkeit der chemical-shift-Differenzen prochiraler Liganden (eine der beiden Kurven gilt für das Inkrement $-\text{CH}_2-$, die andere für $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$).

Würde z. B. die oben beschriebene Möglichkeit β) zutreffen, so müßte dies bedeuten, daß sowohl bei schneller Rotation als auch bei schnellem Flip sich der Einfluß des Perisubstituenten im zeitlichen Mittel auf die chemical shifts der Methylen- und Methylgruppen (Unterschiede der C-H- und C-CH₃-Bindungslängen einmal vernachlässigt) exakt gleich stark auswirkt, und es müßten bei der Quartärisierung ähnliche Signalverschiebungen wie bei der erwiesenermaßen frei rotierenden Verbindung **13** beobachtet werden.

Die Tabellen IV und V zeigen die bei den einzelnen Verbindungen beobachteten Inkrement-Verschiebungen.

Tab. IV illustriert, wie sich konformationsbedingte Anisotropieeffekte bei ein- und derselben Verbindung zwischen (durch Bindungen) starr miteinander verbundenen Molekülinkrementen bemerkbar machen (horizontale Reihe); Tab. V soll Unterschiede dokumentieren, die sich beim Vergleich mit der frei rotierenden Verbindung **13** mit maximalem Gewinn an Mesomerieenergie ergeben. Die nachfolgende Skizze zeigt die Sonderstellung von **13** bezüglich der freien Rotation und den Einfluß der magnetischen Anisotropie. Die Richtung des Ringstroms ergibt sich aus der LENZschen Regel.

Tab. IV. ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtete Inkrement-Verschiebungen (in ppm); Lösungsmittel: $\text{CDCl}_3/\text{CBr}_2\text{F}_2$ wechselnder Zusammensetzung.

Verb. Nr.	$\overset{\oplus}{\text{N}}\diagup\text{CH}_3$ ν	$\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ ν	$\text{---CH}_2\text{---}$ ν	$\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ $\Delta\nu$	$\text{---CH}_2\text{---}$ $\Delta\nu$	$\overset{\oplus}{\text{N}}\diagup\text{CH}_3/\text{C(CH}_3)_2$ $\Delta\nu$	$\overset{\oplus}{\text{N}}\diagup\text{CH}_3/\text{---CH}_2\text{---}$ $\Delta\nu$	$\text{---CH}_2\text{---}/\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ $\Delta\nu$	$\text{---CH}_2\text{---}/\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ $\Delta\nu$	$\text{---CH}_2\text{---}/\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ $\Delta\nu$	$\text{---CH}_2\text{---}/\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ $\Delta\nu$	
		quart.	unqu.	quart.	unqu.			quart.	unqu.			
12/13	3,58 ^a	1,78 ^a	1,35	5,06 ^a	4,06	0,43	1,00	1,80	1,48	3,28	2,71	0,57
10/1	3,22 ^a	1,79 ^a	1,45	5,17 ^a	4,26	0,34	0,91	1,43	1,95	3,38	2,81	0,57
2/3	3,36	1,94	1,45	5,01	3,95	0,49	1,06	1,42	1,65	3,07	2,50	0,57

^a In $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ wechselnder Zusammensetzung.Tab. V. ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtete Inkrement-Verschiebungen (in ppm; „0“ bedeutet: als Bezugspunkt gewählt); Lösungsmittel: $\text{CDCl}_3/\text{CBr}_2\text{F}_2$ wechselnder Zusammensetzung.

Verb.-Nr.	$\text{=N}^{\oplus}\text{CH}_3$ $\Delta\nu$	$\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$ $\Delta\nu$	$\text{-CH}_2\text{-}$ $\Delta\nu$	$\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$ $\Delta\nu$	$\text{-CH}_2\text{-}$ $\Delta\nu$	$\text{=N}^{\oplus}\text{CH}_3/\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$ $\Delta(\Delta\nu)$	$\text{=N}^{\oplus}\text{CH}_3/\text{-CH}_2\text{-}$ $\Delta(\Delta\nu)$
		quart.	unquart.	quart.	unquart.		
12/13	„0“	„0“	„0“	„0“	„0“	„0“	„0“
10/1	—0,36 ^a	0,01 ^a	0,10	0,11 ^a	0,20	—0,37	0,47
2/3	—0,22	0,16	0,10	—0,05	—0,11	—0,38	0,17

^a In $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ wechselnder Zusammensetzung.

Die N-CH_3 -Gruppe fällt offenbar in dieser Konformation ($\varphi = 0$) und in derjenigen mit $\varphi = 180^\circ$ in die Einflußsphäre des Aromaten-Ringstroms, was zu der Verschiebung ihres Signals zu tiefem Feld beiträgt. Die anderen Methojodide müßten aufgrund ihrer nicht komplanaren Ringanordnung eine geringere Verschiebung aufweisen bzw. bei höherem Feld Resonanz zeigen. Dies wird durch die Angaben in Tab. V bestätigt. Hinzu kommt noch, daß bei diesen sterisch gehinderten Methojodiden eine der beiden komplanaren Anordnungen statistisch gesehen vollkommen wegfällt, da hier die sterische Hinderung mit dem Perisubstituenten unüberwindbar ist (axiale Chiralität vorausgesetzt). Dieser Effekt pflanzt sich bei der Berechnung der Differenzen

$$\Delta\nu \left(\text{=N}^{\oplus}\text{CH}_3 / \text{-C(CH}_3)_2\text{-} \right) \text{ und}$$

$$\Delta\nu \left(\text{=N}^{\oplus}\text{CH}_3 / \text{-CH}_2\text{-} \right)$$

fort, ebenso wie jede konformationsbedingte ungleiche Wechselwirkung zwischen Perisubstituent und $\text{-CH}_2\text{-}$ bzw. $\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$ -Gruppe.

Was nun die unter β) erwähnten 2 Chiralitätselemente betrifft, zeigen die Tabellen IV und V durch die unregelmäßigen Veränderungen bei der Quartärisierung von 2 und 10, daß sich bezüglich der $\text{-CH}_2\text{-}$ und $\text{-C(CH}_3)_2\text{-}$ -Gruppe unverkennbar ein stärkerer Einfluß der Perisubstituenten auf die Methylengruppe als auf die Methylgruppen ergibt. Bei einem dynamischen Prozeß, der bezüglich eines Chiralitätselements sehr schnell verläuft (gleich gegenüber welchem), sollte sich dieser Einfluß wie geschildert herausmitteln.

Noch stärker werden die Diskrepanzen bei diesen beiden Inkrementen, wenn man die in Tab. III angegebenen Werte für $\nu_A - \nu_B$ der beiden AB-Systeme vergleicht: Auch hier ist $\nu_A - \nu_B$ in beiden Fällen für $\text{-CH}_2\text{-}$ am größten und kann nur durch die – im zeitlichen Mittel geringere – Distanz zwischen $\text{-CH}_2\text{-}$ -Gruppe und Perisubstituent erklärt werden. Darin muß man – auch bei Kenntnis der geringen Meßgenauigkeit und Größe der beobachteten Effekte – einen starken Hinweis auf die Existenz reiner axialer Chiralität sehen. Wenn man diese Argumentation im Prinzip akzeptiert, wäre es denkbar, aus den Tabellenwerten genauere Informationen zu gewinnen.

Es ist sicher begründet anzunehmen, daß die chemical shifts der Verbindungssinkremente Mittelwerte darstellen, die durch die Boltzmann-Verteilung für die Besetzungsverhältnisse der verschiedenen Molekülkonformationen und die Dynamik der intramolekularen Relativbewegungen zustandekommen. Beides hängt von der Temperatur und der Struktur des Energieprofilendiagramms der dynamischen Prozesse ab. Durch einen geeignet gewählten Satz verwandter Verbindungen und der entsprechenden Methojodide ließen sich die Verschiebungen $\Delta\nu_{G, \text{gem.}}$ jedes Molekülinkrements bezogen auf eine Stammverbindung messen und über ein geeignetes Gleichungssystem in Anteile separieren, die auf dem Einfluß des Perisubstituenten $\Delta\nu_{G, \text{Subst.}}$, die Quartärisierung $\Delta\nu_{G, \text{quart.}}$, den Beitrag durch den mittleren Drehwinkel $\Delta\nu_{G, \text{Subst.}}(\varphi)$ des Rings und evtl. einen lösungsmittelabhängigen Teil $\Delta\nu_{G, \text{LM}}$ zurückgehen.

$$\Delta\nu_{G, \text{gem.}} = \Delta\nu_{G, \text{Subst.}} + \Delta\nu_{G, \text{quart.}} + \overline{\Delta\nu_{G, \text{Subst.}}(\varphi)} + \Delta\nu_{G, \text{LM}}$$

Die genaue Betrachtung zeigt aber, daß alle Summanden, mit Ausnahme des letzten, drehwinkel-, substituenten- und inkrementabhängig sind, so daß auch bei ausgesuchten Vereinfachungen immer mehr Unbekannte als Gleichungen vorhanden sind.

Am bisher untersuchten Satz von Verbindungen (1–3, 10–13) läßt sich unter folgenden groben Näherungen ein Lösungsversuch unternehmen:

a) $\Delta\nu_{G, \text{Subst.}}^{\text{Verb.}}, \Delta\nu_{G, \text{quart.}}^{\text{Verb.}} = \text{konstant für alle Verbindungen,}$

$\Delta\nu_{G, \text{LM}}, \overline{\Delta\nu_{G, \text{Subst.}}(\varphi)} = \text{konstant und gleich für alle Inkremente G.}$

b) In den unquartärisierten Verbindungen und in 13 erfolgt freie Rotation und deshalb

$$\overline{\Delta\nu_{G, \text{Subst.}}(\varphi)} = 0.$$

Dies führt zu folgendem Gleichungssystem:

$$\nu_{G, \text{gem.}}^{\text{Br}} = \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{O}} + \Delta\nu_{G, \text{Br}} \quad (1)$$

$$\nu_{G, \text{gem.}}^{\text{BrM}} = \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{Br}} + \overline{\Delta\nu_{\text{BrM}}(\varphi)} + \Delta\nu_{G, \text{quart.}} \quad (2)$$

$$\nu_{G, \text{gem.}}^{\text{P}} = \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{O}} + \Delta\nu_{G, \text{P}} \quad (3)$$

$$\nu_{G, \text{gem.}}^{\text{PM}} = \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{P}} + \overline{\Delta\nu_{\text{PM}}(\varphi)} + \Delta\nu_{G, \text{quart.}} \quad (4)$$

$$\nu_{G, \text{gem.}}^{\text{OM}} = \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{O}} + \Delta\nu_{G, \text{quart.}} \quad (5)$$

Diese Gleichungen würden für $-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ gelten. Auflösung führt zu:

$$\overline{\nu_{\text{BrM}}(\varphi)} = \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{BrM}} + \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{O}} - (\nu_{G, \text{gem.}}^{\text{Br}} + \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{OM}})$$

$$\overline{\nu_{\text{PM}}(\varphi)} = \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{PM}} + \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{O}} - (\nu_{G, \text{gem.}}^{\text{P}} + \nu_{G, \text{gem.}}^{\text{OM}})$$

Die Indizierungen P und Br sollen an den Perisubstituenten in 1–3 und 10, M an Methojodid (1, 3 und 13) und O an Oxazolin (12, 13) erinnern.

Die mit den Werten aus den obigen Tabellen berechneten Ergebnisse sind in der Tab. VI angegeben.

Die in Tab. VI zusammengestellten Resultate sind erwartungsgemäß keine Präzisionsergebnisse; dazu stecken in der Rechnung zu viele grobe Näherungen, und die Meßgenauigkeit ist relativ klein.

Es zeigt sich, daß der winkelabhängige Beitrag tatsächlich ein Summenwert ist. Der Anisotropiebeitrag durch den direkten räumlichen Kontakt mit den beiden Perisubstituenten (Br und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) und der reine Anisotropiebeitrag durch Veränderungen im NMR-spektroskopisch erfaßten mittleren Drehwinkel $\bar{\varphi}$ können durchaus gegenläufig sein und damit nur kleine Gesamt-Effekte verursachen. Die geringen Absolutwerte der Ergebnisse sind möglicherweise durchaus ein Hinweis auf die Geringfügigkeit des Drehwinkels; die winkelabhängigen Beiträge sind immerhin kleiner als die gefundene Differenz $\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}$ in den AB-Subspektren – was plausibel ist – und sind andererseits so klein, daß sie durch Lösungsmittelwffekte verdeckt werden können.

3.d.4. Vermutungen über das Energieprofilendiagramm der behinderten Rotation

Das Energieprofilendiagramm der Rotation kann man sich anschaulich und näherungsweise durch

Tab. VI. Zusammenstellung der separierten Anteile unterschiedlicher Einflüsse auf die chemical-shifts verschiedener Molekülinkremente.

Verb.-Nr.	$\overline{\Delta\nu_{\text{Subst.}}(\varphi)}$	$\Delta\nu_{G, \text{Subst.}}$		$\Delta\nu_{G, \text{quart.}}$	
		$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
1	–0,09 ppm (–5,4 Hz)	+ 0,20 ppm (+ 12 Hz)	+ 0,10 ppm (+ 6 Hz)	+ 1,00 ppm (+ 60 Hz)	+ 0,43 ppm (+ 25,8 Hz)
3	+ 0,06 ppm (+ 3,6 Hz)	– 0,11 ppm (– 6,6 Hz)	+ 0,10 ppm (+ 6 Hz)	+ 1,00 ppm (+ 60 Hz)	+ 0,43 ppm (+ 25,8 Hz)

Überlagerung dreier drehwinkelabhängiger Energiebeiträge $E_{\text{meso.}}(\varphi)$, $E_{\text{el.}}(\varphi)$ und $E_{\text{ster.}}(\varphi)$ entstanden denken:

$$E_{\text{tot.}}(\varphi) = -E_0 - E_{\text{meso.}}(\varphi) \pm E_{\text{el.}}(\varphi) + E_{\text{ster.}}(\varphi)$$

E_0 ist dabei die Energie des Moleküls in der energetisch günstigsten Konformation einschließlich aller Energiebeiträge der Bindungsincremente, der sterischen Spannung in dieser Konformation, etc.

Berücksichtigt man, daß das Energieprofil die molekulare Asymmetrie und die Periodizität der Drehbewegung widerspiegeln muß, so kann man mit Hilfe der Modellbetrachtungen einen hypothetischen Kurvenverlauf zeichnen, der natürlich nicht zwingend richtig sein muß, der aber zur Illustration der verbal nur umständlich zu formulierenden drehwinkelabhängigen Wechselwirkungsbeiträge dienen kann (Abb. 8).

Es soll noch einmal betont werden, daß diese Kurvenverläufe und besonders die Größenrelationen der 3 Beiträge zueinander mehr oder weniger Spekulation sind; jedoch scheint plausibel, daß für das Gesamtprofil in 1. Näherung der Beitrag $E_{\text{ster.}}(\varphi)$ bestimmend ist.

Die Energiemulden bei Drehwinkeln zwischen $0^\circ \leq |\varphi| \leq 90^\circ$ sind durch die im NMR-Spektrum nachweisbare Chiralität sowie durch die $-\text{CH}_2$ -Inkrementverschiebungen bei Substituentenwechsel in Periposition, sowie dessen Einfluß auf $\nu_A - \nu_B$ in den AB-Subspektren eindeutig festgelegt. Die Energiebarriere bei 0° muß für das Methojodid 3 $\Delta G^\ddagger_{\text{Rot.}} = 17,3$ Kcal/mol betragen und für die unquartärisierte Verbindung 2 mindestens $\Delta G^\ddagger_{\text{Rot.}} = 10,1$ Kcal/mol sein. Beide Werte von $\Delta G^\ddagger$ wurden aus dem 90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum nach der Näherungsformel für dynamische Austauschprozesse an nicht gekoppelten Protonen (mit den Werten des $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Inkrement) berechnet:

$$\Delta G^\ddagger = 4,57 \cdot T_{\text{koal.}} \cdot \left(9,97 + \lg \frac{T_{\text{koal.}}}{\delta\nu} \right) \cdot 10^{-3}$$

[Kcal/mol] ⁸.

Die Geschwindigkeitskonstante der Rotation am Koaleszenzpunkt beträgt dann:

$$k_{\text{koal.}} = \pi \delta\nu / \sqrt{2} = 2,22 \delta\nu [\text{sec}^{-1}]^8$$

und somit:

Abb. 8. Vermutetes Energieprofil diagramm der behinderten Rotation der Verbindungen 2 und 3.

für 2: $k_{\text{koal.}} = 38,8 \text{ sec}^{-1}$

für $\Delta G^\ddagger = 10,1 \text{ Kcal/mol}$

für 3: $k_{\text{koal.}} = 10,2 \text{ sec}^{-1}$

für $\Delta G^\ddagger = 17,3 \text{ Kcal/mol}$.

Es wurde hierbei für die unquartärisierte Verbindung 2 eine aus den entsprechenden Tieftemperaturspektren ermittelte Koaleszenztemperatur von 200 K und für das Methojodid 3 von 320 K als Mindestwert veranschlagt.

Die Werte für $\Delta G^\ddagger$ sind aus bereits besprochenen Gründen in beiden Fällen wahrscheinlich mit deutlichen Fehlern behaftet; darüber hinaus werden die Werte durch den Entropiebeitrag $T \cdot \Delta S^\ddagger$ bei den Methojodiden stark beeinflusst und können – da die Spektren bei verschiedenen Temperaturen und z. T. in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen wurden – streng genommen nicht miteinander verglichen werden, ohne einen durch die Aktivierungsentropie bedingten Fehler zu machen.

Ähnliche Rechnungen kann man für das AB-Quartett der Methylenprotonen unter Verwendung einer Näherungsformel für gekoppelte Kerne anstellen:

$$k_{\text{koal.}} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + 6 I^2}^8$$

$$k_{\text{koal.}} \approx \frac{k T_{\text{koal.}}}{h} \exp. \left[\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT_{\text{koal.}}} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta G^\ddagger = 4,57 \cdot T_{\text{koal.}} \left[10,32 - \left(\lg \frac{2,22}{T_{\text{koal.}}} + \frac{1}{2} \lg (\Delta \nu^2 + 6 I^2) \right) \right]$$

Daraus ergibt sich: $\Delta G^\ddagger = 16,2 \text{ Kcal/mol}$ für 3.

Für 2 läßt sich die Auswertung hier nicht durchführen, da das AB-Quartett aus den geschilderten Gründen nicht eindeutig aufgelöst ist.

Die Abweichung von etwa 1 Kcal/mol für $\Delta G^\ddagger$ bei der Berechnung mit unterschiedlichen Näherungsformeln ist in Anbetracht der Fehlermöglichkeiten durchaus akzeptabel. Die $\Delta G^\ddagger$ -Werte aus genauen Untersuchungen der Koaleszenztemperaturen von 1 und 3 müßten Aufschluß darüber geben, ob in beiden Fällen bereits von konfigurativen stabilen, trennbaren Verbindungen gesprochen werden kann.

3.e. Perspektiven für die weitere Untersuchung rotationsbehinderter perisubstituierter Naphthaline

Von den vielen denkbaren Erweiterungen der hier behandelten Thematik seien nur einige andeutungsweise erwähnt:

1. Synthese rein planar-chiraler peri- sowie 1.2.8-substituierter Naphthaline mit praktisch rotations-symmetrischen, sperrigen Perisubstituenten.

2. Synthese 1.2.8-substituierter Naphthaline mit einem nicht rotationssymmetrischen Rest in 1-Stellung (z.B. Oxazolin) und systematisches Studium von axialer und planarer Chiralität in Abhängigkeit von den beiden anderen Substituenten.

3. Untersuchungen darüber, wie sich $\Delta G^\ddagger$ für einen dynamischen Prozeß durch Beeinflussung der Mesomeriefähigkeit des Systems und definierte sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten beeinflussen und in Einzelbeiträge separieren läßt. Dies wäre z. B. möglich durch Bestimmung der jeweiligen Koaleszenztemperatur in einem geeigneten Satz von Verbindungen mit graduell unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen bei gleicher Molekülkonformation und gleichen wechselwirkenden Gruppen.

4. Computeranalyse der AB-Subspektren und Computersimulation des dynamischen Austauschprozesses der AB-Protonen bei der Rotation des Oxazolinrings mit Hilfe eines Rechenprogramms.

Experimenteller Teil

Bei der Untersuchung der Produkte wurden folgende Geräte verwendet:

$^1\text{H-NMR}$: 60 MHz: Jeol JNM-MH-60, Bruker HX 60, Varian 60 A; 90 MHz: Bruker WH 90.

Soweit möglich, wurden alle Spektren unter identischen Meßbedingungen im gleichen Lösungsmittel (CDCl_3 , $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ in versch. Verhältnissen; Tieftemperaturspektren in $\text{CDCl}_3/\text{CBr}_2\text{F}_2$ in versch. Verhältnissen), bei gleicher Registriergeschwindigkeit etc. bei Raumtemperatur (293–296 K) mit TMS als internem Standard aufgenommen. Die ppm-Angaben der Tabellen wurden wie folgt ermittelt: Es wurde keine Eichung des Sweep-Bereichs (z. B. über Rotationsseitenbanden) vorgenommen, sondern dieser wurde als linear angesehen, die Linienpositionen wurden in mm vermessen und auf Bruchteile genau interpoliert und in ppm relativ zu TMS umgerechnet. Die 3. Dezimalstelle nach dem Komma wurde gerundet. Sofern von einer Verbindung unter gleichen Bedingungen mehrere Spektren existierten, wurden die Linienpositionen gemittelt.

IR: Beckmann Accu Lab 4, Beckmann IR 4220. Elektronenstoß-MS: Varian MAT, CH 7 A, 70 eV Anregung.

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit der Schmelzpunktapparatur nach Dr. TOTTOLI durchgeführt.

Naphthalsäureanhydrid (1H,3H-Naphtho-(1.8-c,d)-pyrandion-(1.3) (5) (vgl. Lit. 9)

Im 4-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer bringt man 100 g (0,648 mol) Acenaphthen 4 unter Erhitzen mit 1,2 l Eisessig in Lösung. Beginnend mit 80 °C gibt man portionsweise 680 g (2,28 mol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ so zu, daß die Innentemperatur 85 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe erwärmt man noch 1 h auf dem Wasserbad und läßt dann noch mehrere Stunden refluxieren. Durch Eingießen in warmes Wasser und Absaugen des Niederschlages erhält man ein weitgehend reines (d.h. farbloses) Produkt, das jedoch bei unvollständiger Reaktion mehr oder weniger rotbraun (durch Acenaphthenchinon) gefärbt ist. In diesem Fall unterwirft man es zur vollständigen Oxidation noch einmal derselben Reaktion, und zwar so lange, bis das Produkt etwa fleischfarben ist, oder aber man extrahiert vorher aus dem Rohprodukt mit heißer, verdünnter Natronlauge die Naphthalsäure, fällt sie in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure aus und verfährt mit dem unlöslichen, farbigen Rückstand wie beschrieben.

Der Festkörper wird getrocknet, aus heißer, konz. Salpetersäure umkristallisiert und so das Anhydrid 5 in Form langer, farbloser Nadeln gewonnen.

Ausb.: 103–116 g (80–90% d.Th.); (Lit. 9: 87 bis 90% d.Th.); Schmp. 274 °C (Lit. 9: 274 °C).

Anhydro-8-hydroxymercuri-naphthalin-1-carbonsäure (6) (vgl. Lit. 10–14)

Im Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 39,64 g (0,2 mol) Naphthalsäureanhydrid (5) in der stöchiometrischen Menge verdünnter Natronlauge (16 g, d.h. 0,4 mol, in ca. 1 l dest. Wasser) unter Erhitzen gelöst. Nachdem die Lösung etwas abgekühlt ist, gibt man dazu 43,3 g (0,2 mol) gelbes Quecksilber(II)oxid, gelöst in 40 ml Eisessig und 150 ml dest. Wasser. Bei exakter Einhaltung dieser Bedingungen fällt sofort das weiße Hg(II) -Salz der Naphthalsäure aus; ist die Suspension gelb, rührt dies von der Ausfällung gelben Hg(II) -oxids her. In diesem Fall ist das Reaktionsmedium zu alkalisch, und es wird deshalb bis zur Entfärbung verdünnte Essigsäure zugesetzt. In der Nähe der Siedetemperatur beginnt langsame CO_2 -Entwicklung, was je nach Badtemperatur und Rührgeschwindigkeit zur Aufschäumung der Reaktionsmischung führt. Bei einer thermostatgeregelten Badtemperatur von etwa 120 °C ist die Reaktionsführung unproblematisch, und die Reaktionsdauer beträgt 18–20 Stunden. Danach ist das Ende der Reaktion feststellbar, wenn eine entnommene Probe des Reaktionsgemischs mit überschüssiger Natronlauge keine Gelbfärbung mehr zeigt. Die entstandene Suspension ist nicht – wie bei Beginn der Reaktion – feinkristallin und weiß, sondern mehr cremefarben und breiig. Beim Abkühlen und Abnutschen des Reaktionsgemischs ist darauf zu ach-

ten, daß man vorsichtig von evtl. gebildeten geringen Quecksilbermengen abdekantiert, ehe das Rohprodukt nach reichlichem Waschen mit Wasser bei 100 °C im Trockenschrank (am besten im gut ziehenden Abzug) getrocknet wird. Das Produkt ist praktisch unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln; es kann gereinigt werden durch Auflösen in verdünnter heißer Natronlauge unter Bildung des Na-Salzes der 8-Hydroxymercurinaphthoesäure-1 und anschließende vorsichtige Ausfällung mit verdünnter Essigsäure. Das Na-Salz selbst kann auch gewonnen werden, da es beim Abkühlen der heißen alkalischen Lösung in Form großer, perlmuttartig schimmernder Schuppen auskristallisiert wird. (Dieses Salz kann ebenfalls in der Folgereaktion eingesetzt werden.)

Ausb.: 67 g (90% d.Th.) 6. Da 6 als Gemisch anfällt (vgl. Schema 1), zeigte das Produkt keinen einheitlichen Schmelzpunkt.

8-Bromnaphthoesäure-1 (7) (vgl. Lit. 10–13)

148 g (0,4 mol) des rohen Anhydrids 6 werden im Kolben mit 32 g (0,8 mol) NaOH und 1,6 l Wasser unter Rühren in der Hitze gelöst und auf 25–30 °C abgekühlt. (Bei tieferer Temperatur fällt das Na-Salz von 6 aus, bei höherer Temperatur disproportioniert das anschließend zuzugebende Natriumhypobromit zu rasch.) Unter kräftigem Rühren wird eine frisch hergestellte eiskalte Lösung von Natriumhypobromit (57 g Brom, d.h. 0,36 mol, in einer Lösung von 28,8 g (0,72 mol) NaOH in 80 ml dest. Wasser) zugetropft, wobei sich die dunkle, evtl. bräunliche Lösung sofort hell färbt und leicht trübt. Unter Rühren läßt man die Lösung auf etwa 15 °C abkühlen und säuert dann unter Eiskühlung bei dieser Temperatur langsam mit 110 g konz. Salzsäure an. Im sauren Medium rührt man anschließend bis zur Entfärbung der Lösung über dem ausgefallenen weißen Niederschlag bei Raumtemperatur weiter. Nach dem Absaugen und Waschen erhält man die 8-Bromnaphthoesäure-1 (7) als weißen, voluminösen Festkörper, der noch mit dem Anhydrid 6 verunreinigt sein kann. Nach dem Trocknen behandelt man deshalb das Rohprodukt im Heißextraktor mit Benzol, die reine Säure fällt dann als feinkristalliner Niederschlag im Lösungsmittelkolben an. Nach Trocknung bei 80–100 °C und Zerkleinerung erhält man 7 rein weiß.

Ausb.: 92,3 g (92% d.Th.); Schmp. (Benzol): 178–180 °C (weiße, an der Luft verwitternde Nadeln oder Prismen von vanilleartigem Geruch).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrO}_2$ (251,1)

Ber. C 52,62 H 2,81,
Gef. C 52,76 H 2,84.

IR (KBr): $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$: 1690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 7,1–8,1 ppm (m), nur aromat. Protonen.

70 eV-MS: m/e : 115, 126, 127, 171, 199, 250, 252 ($\text{M}^\oplus$), Basispeak: 171 (100%).

8-Bromnaphthoesäure-1-chlorid (8)

100 g (0,398 mol) der gut getrockneten Säure **7** werden in überschüssigem, frisch destilliertem Thionylchlorid (etwa 200 ml) unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß gelöst. Man läßt einige Stunden (am besten über Nacht) bei 50 °C rühren und anschließend noch 1 Tag refluxieren. Überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert und der feste Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt.

Sdp_{0,2}: 150–151 °C, Ausb.: 92,3 g (86% d.Th.) an **8**; schwach gelber Festkörper von stechendem Geruch.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1780 cm⁻¹ ¹⁵.

N-(isobutyl-1'-ol)-8-bromnaphthoesäure-1-amid (9)
(vgl. Lit. ^{16,17})

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Innenthermometer wird unter Feuchtigkeitsausschluß eine eisgekühlte Lösung von 31,2 g (0,35 mol) frisch destilliertem 2-Methyl-2-aminopropanol-1 in 35 ml absol. Methylenchlorid vorgelegt. Bei 0–5 °C tropft man dazu unter Rühren eine Lösung von 47,1 g (0,175 mol) Säurechlorid **8** in 70 ml absol. Methylenchlorid. Nach beendeter Zugabe rührt man mehrere Stunden (evtl. über Nacht) bei Raumtemperatur und läßt dann noch einige Stunden refluxieren. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

Ausb.: 43,3 g (75% d.Th.).

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1630 cm⁻¹, $\tilde{\nu}_{\text{C-N}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-N-H}}$: 1570 cm⁻¹.

Das Produkt wurde ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt.

Anmerkung

Arbeitet man gemäß Lit. ¹⁷ im Benzol-Wasser-Gemisch, so isoliert man das intermolekulare Anhydrid von **7**:

Schmp.: 175–177 °C.

C₂₂H₁₂Br₂O₃ (484,2)

Ber. C 54,58 H 2,50,

Gef. C 54,35 H 2,72.

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1730 cm⁻¹, $\tilde{\nu}_{\text{C=O, as}}$: 1795 cm⁻¹. 70 eV-MS: *m/e*: 126, 205, 207, 233, 235, 484 (M⁺), Basispeak: 235 (100%).

2'-(8-Bromnaphthyl-1)4'-4'-dimethyloxazolin-Δ^{2'}
(**10**) (vgl. Lit. ^{17,18})

60 ml frisch destilliertes, eiskaltes Thionylchlorid werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C portionsweise mit 32,2 g (0,1 mol) des Amids **9** umgesetzt. Anschließend rührt man die gelbe Lösung noch mehrere Stunden unter diesen

Bedingungen, läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und gießt in absol. Äther. Das Hydrochlorid von **10** scheidet sich als gelbes Öl ab, das bei kräftigem Schütteln der Lösung oder nach Stehen im Kühlschrank zu einem weißen Festkörper erstarrt. Man dekantiert den Äther ab, löst in eiskaltem dest. Wasser und neutralisiert sofort unter Eiskühlung mit kalter, 20-proz. wäßriger Natronlauge. Das Oxazolin **10** fällt zunächst als gelbes Öl an, das ebenfalls nach Schütteln und Kühlen erstarrt. Der Festkörper wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert oder durch Vakuumdestillation gereinigt.

Sdp_{0,25}: 192–193 °C, Schmp. 76–77 °C.

Ausb.: 21,9 g (72% d.Th.).

C₁₅H₁₄BrNO (304,2)

Ber. C 59,23 H 4,64 N 4,60,

Gef. C 59,26 H 4,78 N 4,55.

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$: 1650 cm⁻¹.

2'-(8-Diphenylphosphinonaphthyl-1)-4'-4'-dimethyloxazolin-Δ^{2'} (**2**)

Im Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 2,44 g (0,1 G-Atom) hochreines Magnesium (Ventron, Alfa Products, 99,99%) in Form feiner Chips oder pulverisiert vorgelegt, mit etwas Jod angeätzt und die Apparatur mit dem Bunsenbrenner im trockenen Argonstrom ausgeheizt. Nach dem Abkühlen beschickt man den Tropftrichter unter Schutzgas (Argon) mit 30,4 g (0,1 mol) des Arylbromids **10** in 150 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) und läßt einen Bruchteil der Lösung zum Anspringen der Reaktion in den Kolben fließen. Am Auftreten einer dunklen Braunfärbung ist das Einsetzen der Grignardierung zu erkennen; bei Siedetemperatur wird dann der Rest der Lösung zugetropft, und man läßt zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 Stunden refluxieren. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 0 °C gibt man unter Argon eine Lösung von 22,4 g (0,1 mol) Diphenylchlorphosphin in 100 ml absol. Äther zu. Unter Rühren und Kühlen (0 °C) wird anschließend noch 1 h nachgerührt, dann mit dem Wasserbad auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Nach anschließendem 2-stündigen Refluxieren ist die Umsetzung vollständig. Man destilliert entweder den größten Teil des Lösungsmittels ab oder gibt gleich soviel Äther zum Reaktionsgemisch (Äther/THF = 2:1), daß Phasentrennung bei der anschließenden Hydrolyse erfolgt; man hydrolysiert mit wäßriger gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die wäßrige Phase wird mehrfach ausgeäthert und die organischen Phasen vereint über Natriumsulfat getrocknet; danach wird das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Es bleibt ein braunweißes Rohprodukt zurück, das aus Methanol umkristallisiert wird. Reineres Produkt erhält man am Heißeextraktor mit Methanol/Äther = 1:1 als Lösungsmittel.

Aus.: 16,4 g (40% d. Th.) reines, farbloses Produkt.
Schmp.: 182–183 °C.

$C_{27}H_{24}NOP$ (409,5)

Ber. C 79,20 H 5,91 N 3,42,
Gef. C 78,87 H 6,08 N 3,34.

IR (KBr): $\nu(C=N)$: 1650 cm^{-1} .

70 eV-MS: m/e : 200, 202, 233, 352, 353, 354, 355, 410
(M^+); Basispeak: 352 (100%).

2-Phenyl-4,4-dimethyloxazolin- Δ^2 (12)¹⁹

wurde nach der angegebenen Literaturvorschrift¹⁹ hergestellt.

2'-(8-Bromnaphthyl-1)-4',4'-dimethyloxazolin- $\Delta^{2'}$.N-methojodid (1) (aus 10), 2'-(8-Diphenylphosphinonaphthyl-1)-4',4'-dimethyloxazolin- $\Delta^{2'}$.N-methojodid (3) (aus 2), 2'-(8-Diphenylphosphinonaphthyl-1)-4',4'-dimethyloxazolin- $\Delta^{2'}$.P-methojodid (11) (aus 2) und 2-Phenyl-4,4-dimethyloxazolin- Δ^2 .N-methojodid (13) (aus 12)

Die zu diesen 4 Methojodiden führenden Quar-tarisierungsexperimente der jeweils angegebenen unquartärisierten Verbindungen führt man am günstigsten mit 100–200 mg-Mengen direkt in den für die 1H -NMR-Untersuchungen verwendeten abgeschmolzenen NMR-Röhrchen in absoluten, deute-

rierten Lösungsmitteln durch, da sich gezeigt hat, daß alle 4 Methojodide außerordentlich hygroskopisch und hydrolyseempfindlich sind. Selbst im trockenen Stickstoffstrom (Dusche) verfärben sich die umkristallisiert praktisch rein weiß anfallenden Methojodide in weniger als 1 Minute mehr oder weniger gelb, wobei eine Jod-Ausscheidung jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Für die Quar-tarisierungen sind als Lösungsmittel absol. $CHCl_3$, CH_3OH , THF oder Dioxan (evtl. die entsprechenden deuterierten Lösungsmittel) geeignet. Bei der Um-setzung von 2 mit Methyljodid kristallisiert in THF als Lösungsmittel während der Reaktion bevorzugt ein durch 11 angereicherter Festkörper (Gemisch aus 3 und 11) aus. Man kann mit entsprechenden Lösungsmittelgemischen (THF, THF/ CCl_4 , THF/ $CHCl_3/CCl_4$ in verschiedenen Mengenverhältnissen) eine Trennung von 3 und 11 erzielen. Die Struktur der Verbindungen 1, 3, 11 und 13 wurde 1H -NMR-spektroskopisch bewiesen (s. Tabellen im theoret. Teil).

Dem „Fonds der Chemischen Industrie“ danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Unter-suchung, den Farbenfabriken Bayer AG und der Hoechst AG für Chemikalienspenden. Für die sorg-fältige Anfertigung der Zeichnungen zu diesem Beitrag danken wir Frau Dr. HINTZ-KOWALSKI.

¹ Auszug aus der Diplomarbeit von A. JENSEN, Uni-versität Mainz 1976.

² W. BÄHR und H. THEOBALD, Organische Stereo-chemie, Springer-Verlag, Berlin 1973.

³ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organi-sche Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1970.

⁴ E. L. ELIEL, Stereochemie der Kohlenstoffverbin-dungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

⁵ V. BALASUBRAMANIAN, Chem. Rev. **66**, 567 [1966].

⁶ Die genaue quantenmechanische Behandlung des AB-Systems liefert als Ergebnis, daß sowohl Singu-letts als auch Dubletts oder Quartetts möglich sind.

⁷ Multiplettstrukturen durch Kopplungen mit ^{14}N ($I=1$) scheiden wegen der in der asymmetrischen Umgebung des N-Kerns schnell erfolgenden Kern-quadrupolrelaxation aus und lassen auch andere Multiplettstrukturen erwarten⁸.

⁸ H. GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

⁹ H. G. GSCHWEND und A. HAMDAN, J. Org. Chem. **40**, 2008 [1975].

¹⁰ A. CORBELLINI und L. BARBARO, G. Chim. Ind. Appl. **15**, 335 [1933]; C. A. **27**, 5737 [1933].

¹¹ A. CORBELLINI und V. FOSSATI, Rend. Ist. Lomb. Sci. **69**, 258 [1936]; C. A. **30**, 7853 [1936].

¹² F. C. WHITMORE und A. L. FOX, J. Am. Chem. Soc. **51**, 3363 [1929].

¹³ G. J. LEUCK, R. P. PERKINS und F. C. WHITMORE, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1832 [1929].

¹⁴ M. S. NEWMAN und M. C. VAN DER ZWAN, J. Org. Chem. **38**, 319 [1973].

¹⁵ H. GÜNZLER und H. BÖCK, IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

¹⁶ A. I. MEYERS und D. L. TEMPLE (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **92**, 6646 [1970].

¹⁷ M. T. LEFFLER und R. ADAMS, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2252 [1937].

¹⁸ A. I. MEYERS, D. L. TEMPLE, D. HAIDUKIEWYCH und E. D. MIHELICH, J. Org. Chem. **39**, 2787 [1974].

¹⁹ P. ALLEN (Jr.) und J. GINOS, J. Org. Chem. **28**, 2759 [1963].