

Beiträge zur Konformationsanalyse der Aryl—Methoxy-Bindung*

Von

Otmar Hofer

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1977)

Conformational Analysis of the Aryl—Methoxy Bond

The lanthanide induced shifts of a series of methoxy-indanones and -indanols were recorded and interpreted in terms of hindered rotation about the aryl—methoxy bond. A planar conformation was found in all cases, the populations of the two planar positions being determined by the substituent *ortho* to the methoxyl group. Some of the compounds are very suitable for *NOE* experiments; these measurements supported the *LIS* results. Moreover a semiempirical quantum-mechanical method [*MINDO/3*] was used to calculate the relative stabilities of the rotamers of anisole; again the planar conformation is predicted to be the most stable one.

Einleitung

Untersuchungen der Raman- und Infrarot-Spektren von Anisolen ergaben für die Rotation der Methoxygruppe um die Arylkohlenstoff—Sauerstoffbindung eine zweifache Energiebarriere¹⁻³ von 3—6 kcal/Mol. Dieser Befund erlaubt zwei Möglichkeiten zur Interpretation:

Entweder liegen zwei stabile planare Konformere mit zwei korrespondierenden Energiemaxima in einer Ebene senkrecht zum Benzolring vor oder in den stabilen Konformationen steht die Methoxygruppe senkrecht aus der Ringebene heraus, wobei die Barrieren dann in die Ringebene zu liegen kommen.

Für das rotamere Verhalten der Methoxygruppe sind ein sterischer und ein elektronischer Effekt verantwortlich: Die sterische Wechselwirkung zwischen den Methylprotonen der Methoxygruppe und den *ortho*-

* Auszugsweise vorgetragen beim Österreichisch-Deutschen Chemikertreffen vom 26. bis 29. April 1976 in Salzburg, Österreich.

ständigen Protonen des Phenylrings sollte die Methoxygruppe aus der Ringebene herausdrehen, andererseits wird bei planarer Struktur eine Überlappung der π -Elektronen des Phenylrings mit den freien Elektronenpaaren des Äthersauerstoffs ermöglicht; dieser Effekt würde zu einer Bevorzugung der planaren Geometrie führen.

Verschiedentlich wurde (basierend auf Raman- und IR-Spektroskopie⁴ bzw. Messung von Dipolmomenten und *Kerr*-konstanten⁵) eine nicht-planare Struktur vorgeschlagen. Andere Untersuchungen legten eine planare Konformation der Methoxygruppe relativ zum aromatischen Ring nahe (Vibrationsspektren³, UV-Studien⁶, Photoelektronenspektroskopie⁷ und Dipolmomentmessungen⁸).

In der vorliegenden Arbeit soll nun zur Behandlung dieses Problems eine der neueren Methoden der Konformationsanalyse von Molekülen im gelösten Zustand — die Lanthaniden-induzierte Verschiebung kernmagnetischer Resonanzen (*LIS*-Methode) — herangezogen werden^{9, 10}; dazu wurden mehrere Methoxyindanone und Methoxyindanole dargestellt. Einige der untersuchten Verbindungen sind für Messungen des Kern-*Overhauser*-Effekts (*NOE*) ausgezeichnet geeignet; die damit erhaltenen Informationen sind für das vorliegende Problem gleichfalls von Bedeutung. Ferner wurde eine semiempirische quantenmechanische Rechenmethode (*MINDO/3*) zu einer Abschätzung des Energieprofils bei der Rotation um die C(Aryl)—O-Bindung in Anisol herangezogen.

1. Lanthaniden-induzierte Verschiebungen (*LIS*)

Methodik

Zur Auswertung der Lanthaniden-induzierten Verschiebungen (*LIS*) wurde das Rechenprogramm *PDIGM* von *Willcott* und *Davis*¹¹ herangezogen. Für jede Verbindung wurde — unter Berücksichtigung aller *LIS*-Werte, ausgenommen des zur Methoxygruppe gehörigen — die Lanthanidenposition optimiert. Hierauf kann man für alle prinzipiell möglichen Konformationen der Methoxygruppe *LIS*-Erwartungswerte berechnen und mit den gemessenen vergleichen.

Für die *LIS*-Experimente wurden solche Verbindungen ausgewählt, die:

- a) ein relativ starres Grundgerüst bekannter Geometrie aufweisen,
- b) eine genügende Anzahl von auswertbaren Protonen besitzen,
- c) eine funktionelle Gruppe tragen, die viel stärker mit Verschiebungsreagentien koordiniert als die Methoxygruppe, wobei
- d) diese Koordinationsstelle von der Methoxygruppe weit genug entfernt sein soll, um das konformative Geschehen an der Ätherfunktion nicht durch das Reagens zu beeinflussen.

Verbindungen mit diesen Voraussetzungen sind die Indanone **1—6** und die Indanole **7—12** (siehe Abb. 1 und 2).

ad a) Für die Festlegung der Koordinaten der Protonen in den Verbindungen 1—12 kann man ohne weiteres Standardbindungsängen und -winkel heranziehen. Dabei können der Fünfering und der aromatische Sechsering sowohl in der Indanon- als auch in der Indanolreihe planar angenommen werden; geringe Abweichungen oder eine geringe Beweglichkeit um Mittelpositionen spielen für die Berechnung kaum eine Rolle. Für die Indanole 7 und 12 wurden mehrere Konformere [bezüglich des C(1)-, C(2)-, C(3)-Teils der Moleküle] gerechnet. C(2) wurde dabei bis zu 30° aus der Ebene bewegt, wobei sich keine signifikanten Änderungen in der Rechnung ergaben. Die Struktur der Dipolfelder (*McConnell—Robertson-Beziehung*¹²), auf der die Berechnung der LIS beruht, ist derart beschaffen, daß geringe Koordinatenfehler kaum einen Niederschlag in den Ergebnissen finden. Das ist einerseits vorteilhaft, andererseits können aus diesem Grund — der „Weichheit der Funktion“^{13, 14} — auch nur verhältnismäßig stark unterschiedliche Isomere oder Konformere als solche erkannt und identifiziert werden.

In den möglichen Konformationen der Methoxygruppe beschreiben die Protonen einen Kreis mit einem mittleren Durchmesser von über 3 Å; dabei wurde für den C—O—C-Winkel ein Wert von 120° angenommen (siehe auch Diskussion der NOE- und MINDO/3-Resultate). Selbst hier ist jedoch keine Unterscheidung der Konformationen möglich, wenn sich die Protonen auf (oder nahe) einer Linie gleicher Verschiebung im Dipolfeld bewegen¹⁵. So war es im vorliegenden Fall zweckmäßig, einige Verbindungen darzustellen, in denen der Kreis, den die rotierende Methoxygruppe beschreiben kann, in möglichst verschiedenen Ebenen in das Dipolfeld einschneidet. Das wird bei gleichem Grundgerüst durch die verschiedenen Methoxypositionen im Benzolring und durch zwei verschieden orientierte Koordinationspunkte im Cyclopententeil erreicht.

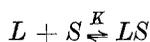
ad b) Die Indanone 1—6 besitzen (abgesehen von der Methoxygruppe) fünf auswertbare Signale. Methyl- bzw. Methylensignale geben trotz der drei bzw. zwei Protonen nur *einen* LIS-Wert. Für die Methylsignale wurde generell ein „mittleres Proton“ (im Schwerpunkt der drei tatsächlichen) angenommen¹⁴, für die Methylenprotonen die Mittelungsoption des Programms PDIGM^{11, 14} verwendet und ein Gewicht von je 0,5 für die Berechnung angenommen, um dem LIS-Wert aus den zwei Protonen in Summe ein Gewicht von 1 zu verleihen.

In der Indanolreihe stehen zur Errechnung der Lanthanidenposition sieben Signale zur Verfügung. Die Zuordnung der Methylenprotonen erfolgte unter Zuhilfenahme des *R*-Faktor-Tests^{11, 16} mit einer Zuverlässigkeit über 95%. Die Zuordnung der aromatischen Protonen ist für die Protonen am C (4) und C (7) problemlos, für jene am C (5) und C (6) ergibt sich beim Vergleich der verschieden substituierten Indanone und

Indanole eine Zuordnung, die auch mit jener aus dem *R*-Faktor-Test erhaltenen übereinstimmt.

Bei den Indanolen wird auf die Berücksichtigung des α -ständigen Protons [am C(1)] verzichtet, da hier ein nicht bekannter Kontakt-Verschiebungs-Anteil am gemessenen *LIS*-Wert zu erwarten ist^{10, 14, 17}.

ad c) Die Komplexierung am Äthersauerstoff ist sehr schwach und sollte gegenüber der Koordination am Carbonyl- und besonders am Hydroxyl-Sauerstoff kaum ins Gewicht fallen. Um quantitative Aussagen zu erhalten, wurden für die Indanone **1** und **4**, die Indanole **7** und **10** und die Aryl-methyl-äther **13** und **14** (siehe Abb. 3) die Komplexierungs-konstanten, die dem Gleichgewicht



entsprechen, nach der Methode von *Armitage* et al.¹⁸ bestimmt (*L*, *S* und *LS* sind die Konzentrationen von Reagens, Substrat und gebildetem Komplex). Trotz vieler Vereinfachungen bei dieser Methode bietet ein Vergleich der Konstanten ein quantitatives Maß für die Affinität der einzelnen Gruppen zur Koordination mit Lanthaniden-Verschiebungs-Reagentien¹⁴.

Die Konstanten von **1** und **4** liegen um 10, jene von **7** und **10** um 100 l/Mol, die Komplexbildungskonstanten der Äther **13** und **14** um 0,1 l/Mol (ein exakter Wert ist bei so schwacher Koordination nicht mehr festzustellen). Die Indanone komplexieren also etwa 100mal besser als Arylmethyläther, die Indanole sogar etwa 1000mal besser. Vor allem bei den Indanolen ist demnach eine Störung durch Komplexierung am OCH₃ ausgeschlossen.

ad (d) Die Gefahr einer Beeinflussung der Konformation der Methoxygruppe durch die Koordination des Eu(*dpm*)₃ ist bei **1—3** und **7—9** auszuschließen, da die koordinationsfähige Funktion von der Methoxygruppe weit genug entfernt ist. Auch bei **6** und **12** sind solche Komplikationen nicht zu erwarten, da sich zwischen OCH₃ und der komplexierenden Gruppe eine Methylgruppe befindet. Am ehesten könnten **4**, **5**, **10** und **11** dafür anfällig sein; die Ergebnisse bei diesen Verbindungen sind jedoch mit den übrigen Resultaten konsistent.

Ergebnisse und Diskussion

In den Abb. 1—3 und Tab. 1 sind die Ergebnisse der *LIS*-Messungen zusammengefaßt. In Abb. 1 und 2 sind die Erwartungswerte für die *LIS* graphisch wiedergegeben. In Tab. 1 findet sich für einige charakteristische Konformationen eine Gegenüberstellung der *LIS*-Erwartungswerte mit den experimentellen Daten. Berücksichtigt wurden die beiden planaren Konformationen, eine 1:1-Mischung derselben und eine Geometrie, bei der die Methoxygruppe um 90° aus der Phenyl-

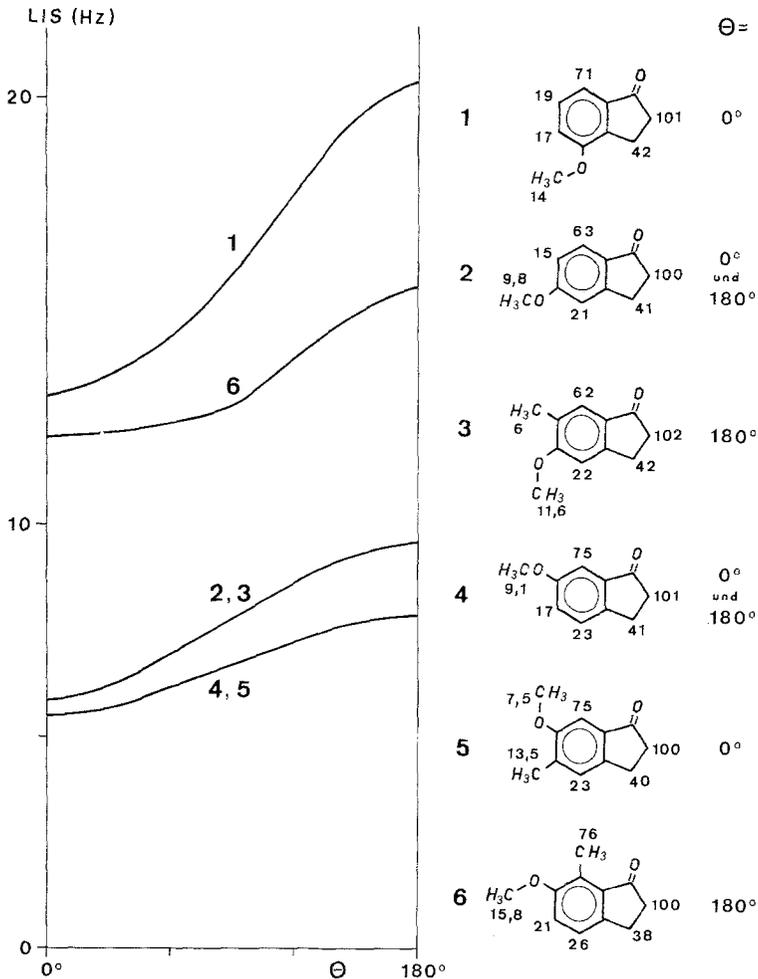


Abb. 1. Erwartungswerte der LIS in Abhängigkeit von der Rotation um die C(Aryl)—O(Methoxy)-Bindung (Winkel Θ) und experimentelle LIS-Werte für die Indanone 1—6 [LIS in Hz; CDCl_3 (TMS); $\text{Eu}(\text{dpm})_3$; Konzentrationsverhältnis Substrat : Reagens = 1 : 0,5]

ringebene herausgedreht ist (im letztgenannten Fall sollte bei allen Verbindungen ein 1 : 1-Verhältnis der beiden entsprechenden Konformationen vorliegen, da „oben“ und „unten“ nur auf Grund der zu weit entfernten Hydroxylgruppe unterschieden werden könnte).

Die bei den einzelnen Verbindungen erhaltenen Ergebnisse sollen im folgenden kurz diskutiert werden:

Bei 4-Methoxyindanon (1) kann wegen der ungünstigen Orientierung der zur Rotation befähigten Methoxygruppe im Dipolfeld des Zentralions

nicht zwischen einer planaren Form (bei der OCH_3 *anti* zur Methylengruppe steht) oder einer Form, bei der die Methoxygruppe um 90° aus der Aromatenebene herausgedreht ist, unterschieden werden. Die flache Form, bei der OCH_3 *syn* zur Methylengruppe steht, scheidet sicher aus (Tab. 1).

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete LIS-Werte* für einige Konformationen der Methoxygruppe in den Verbindungen 1—12 [θ entspricht der Darstellung in Abb. 1 und 2; LIS in Hz; $S_0 : R_0 = 1 : 0,5$]

Exper.	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 180^\circ$	$\theta = 0$ und 180° (gemittelt)	$\theta = 90$ und 270° (gemittelt)
1	14	13	20,4	16,7
2	9,8	5,8	9,7	7,8
3	11,6	5,8	9,7	7,8
4	9,1	5,5	7,7	6,6
5	7,5	5,5	7,7	6,6
6	15,8	12	15,6	13,8
7	73	76	114	95
8	60	51	70	61
9	67	51	70	61
10	30	18	50	34
11	18	18	50	34
12	57	18	50	34

* Die experimentellen Werte und die zugehörigen berechneten — bei Annahme planarer Geometrie — sind durch den Druck hervorgehoben.

Die LIS-Werte für die hypothetischen mittleren Protonenpositionen der Methoxygruppe der beiden 5-Methoxyindanone **2** und **3** liegen zwischen 5,8 und 9,7 Hz; die Genauigkeit der Berechnung der Absolutwerte für die LIS kann auf etwa ± 2 Hz angesetzt werden.

Somit erlaubt ein Vergleich der Absolutwerte der berechneten LIS-Werte — bedingt durch den flachen Verlauf der Erwartungswerte (Abb. 1) — keine signifikanten Aussagen über die Konformation der Methoxygruppe in diesen Verbindungen. Die relative Änderung beim Übergang von **2** zum *ortho*-methylierten **3** sollte allerdings genauer wiedergegeben werden als der Absolutwert der LIS. Bei Annahme von zwei planaren Konformationen in **2** gegenüber nur einer bevorzugten in **3** (Methoxy *anti* zum *ortho*-Methyl) erhält man eine Verschiebung der berechneten LIS von 7,8 Hz auf 9,7 Hz ($\Delta LIS = 1,9$ Hz); das stimmt ausgezeichnet mit dem experimentellen $\Delta LIS = 1,8$ Hz überein. Die Absolutwerte der berechneten LIS sind mit 9,8 bzw. 11,6 Hz zu niedrig; möglicherweise wird bei den zu hohen experimentellen Werten eine sehr geringe Koordination des Reagens zur Ätherfunktion

bemerkbar. Für stark aus der Ebene herausgedrehte Konformationen sollte sich beim Übergang von **2** auf **3** keine Änderung der *LIS*-Werte ergeben.

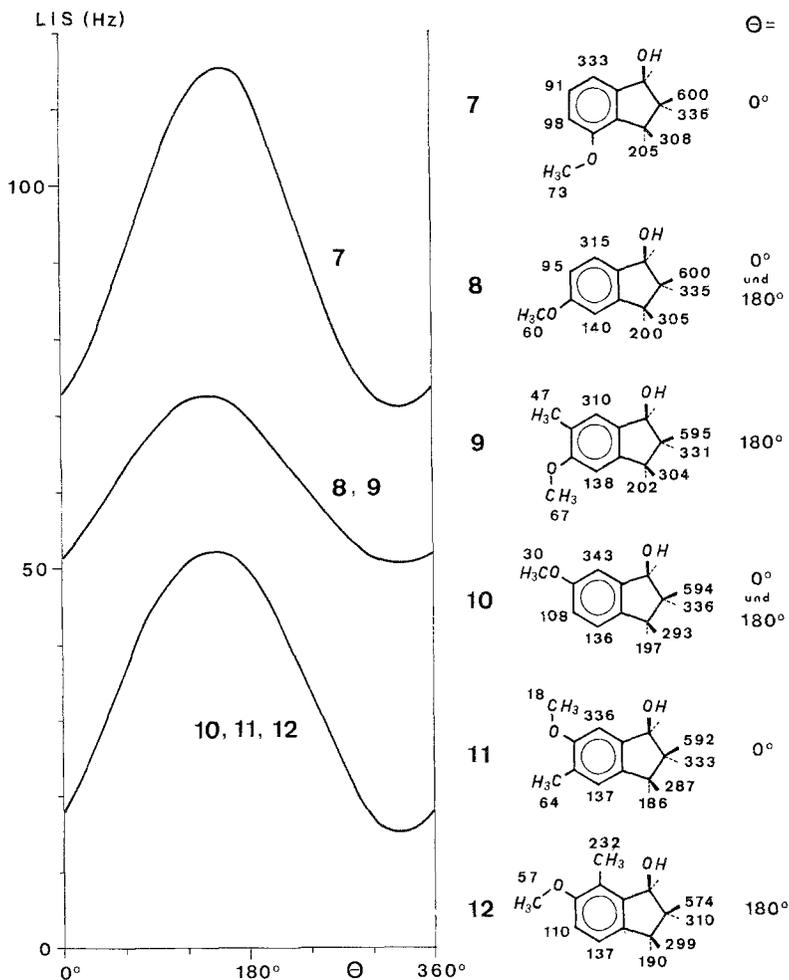


Abb. 2. Wie Abb. 1, jedoch für die Methoxyindanole **7**—**12**

Bei den 6-Methoxyindanonen **4** und **5** sind die Verhältnisse wie bei **2** und **3**. Die *LIS*-Werte liegen zwischen 5,5 und 7,7 Hz, daher kann nur ΔLIS benutzt werden. Für die planaren Konformationen ergibt sich mit ΔLIS ber. = -1,1 im Vergleich mit ΔLIS exper. = -1,6 Hz wieder eine recht gute Übereinstimmung; für die um 90° herausgedrehte Form wäre ΔLIS ber. = 0,0 Hz.

6 fällt aus der Reihe der 6-Methoxyindanone heraus, da die 7-Methylgruppe die Position des Eu(III) gegenüber **4** und **5** verschiebt. Für **1—5** ist die errechnete Lanthanidposition relativ zum Indanon praktisch unverändert (maximale Abweichung von einer mittleren Position 0,1 Å), bei **6** liegt jedoch das Europiumion 0,7 Å von dieser Position entfernt. Durch das Abrücken des Eu(III) ergeben sich für **6** ganz andere Erwartungswerte als für **4** und **5**. Wieder wird mit den Extremen 12,0 und 15,6 Hz ein relativ geringer Bereich überstrichen; der experimentelle Wert von 15,8 Hz paßt jedoch gut für die planare Form, bei der die OCH₃-Gruppe um 180° vom *ortho*-ständigen Methyl weggedreht ist.

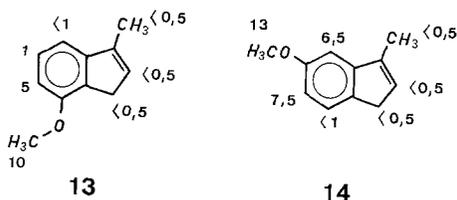


Abb. 3. LIS-Werte für die Methoxyindene **13** und **14** [in Hz; Bedingungen wie in Abb. 1]

Alle erhaltenen Informationen aus der Indanonreihe deuten auf eine planare Konformation der Methoxygruppe hin, wobei allerdings relativ geringe LIS-Effekte interpretiert werden mußten. Viel besser sind dagegen die Verhältnisse bei den Indanolen, die eine klare Entscheidung bezüglich der Konformation der Methoxygruppe erlauben:

4-Methoxyindanol (**7**), mit einem experimentellen Methoxy-LIS-Wert von 73 Hz sollte in der zu erwartenden planaren Form (OCH₃ *anti* zur Methylenbrücke) einen Wert von 76 Hz haben, eine um 90° herausgedrehte Methoxygruppe hingegen sollte 93 Hz ergeben (Tab. 1).

Bei den beiden 5-Methoxyindanolen **8** und **9** ergibt sich wieder die beste Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem Wert bei einer 1 : 1-Population der ebenen Strukturen für **8** und eine stark bevorzugte Besetzung der Konformation mit OCH₃ *anti* zum *ortho*-Methyl in **9**.

Die Reihe der 6-Methoxyindanole **10—12** liefert erneut einen überzeugenden Beweis für die planare Konformation und die sterische Steuerung der Populationen durch *ortho*-ständige Methylgruppen¹⁰ (Tab. 1 und Abb. 2). Eine derartige starke Abhängigkeit der Methoxy-LIS von *ortho*-Substituenten kann nur durch eine große sterische Wechselwirkung von O—CH₃ mit H₃C—C(Aryl) verursacht werden, was nur bei einer planaren Konformation der Methoxygruppe möglich ist. Diese Betrachtungen sind für **10—12** auch quantitativ sehr zufriedenstellend (Tab. 1).

Besonders 7 und die Reihe 10, 11 und 12 entscheiden eindeutig zugunsten einer planaren Konformation der Methoxygruppe (relativ zum aromatischen Ring).

2. Messungen des Kern-Overhauser-Effekts (NOE)

An den Verbindungen 3, 5, 10 und 11 wurden NOE-Messungen durchgeführt. Die NMR-Spektren von 3, 5 und 11 zeichnen sich durch einen besonders einfachen aromatischen Bereich aus, da die beiden aroma-

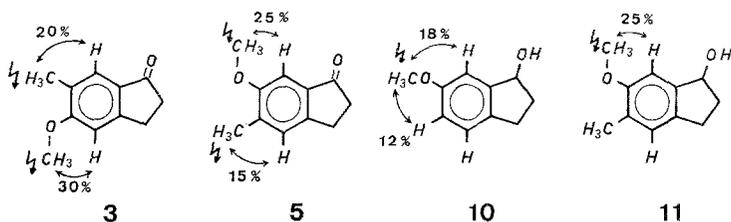


Abb. 4. Kern-Overhauser-Effekte für 3, 5, 10 und 11

tischen Protonen zueinander *para*-ständig und ihre Signale nicht überlagert sind; dies ist für die NOE-Messung von Vorteil, da eine genaue Integration der fraglichen Resonanzsignale erleichtert wird und auch genaue Werte zu erhalten sind.

Bei 3 und 5 wurde jeweils in die Methyl- und Methoxy-Resonanz eingestrahlt. In Abb. 4 sind die gemessenen Effekte vermerkt. Jenen der Einstrahlung bei der Methylresonanz auf das benachbarte Proton kann man als inneren Standard für die Zuverlässigkeit der Messung benutzen, da die Distanz mit $2,95 \text{ \AA}$ ¹⁹ bekannt ist. Mit experimentellen NO-Effekten für diese Anordnung $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ von 15–20% ergibt sich eine Distanz von $2,8\text{--}3,0 \text{ \AA}$, also eine sehr gute Übereinstimmung. Aus einem NOE der Anordnung $\text{O}-\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ von 25–30% folgt eine Distanz von $2,7\text{--}2,8 \text{ \AA}$: Dies ist nur bei einer Konformation möglich, bei der die Methoxygruppe weitgehend zum *ortho*-Proton hin (und vom *ortho*-Methyl weg) gedreht ist. Bei Verwendung von Standardwinkeln ($\text{C}=\text{C}-\text{O} 120^\circ$, $\text{C}-\text{O}-\text{C} 110^\circ$) kommt man in diesem Fall auf $2,3 \text{ \AA}$. In einer Species mit weitgehend flacher Struktur, in der die Methoxyprotonen dem *ortho*-Proton doch recht nahe kommen, erfolgt aber sicher eine Aufweitung der Winkel. So beträgt etwa der mittels der MINDO/3-Methode errechnete Winkel zwischen den C—O-Bindungen des Sauerstoffatoms in Anisol 132° ; das entspricht einem mittleren $\text{O}-\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ Abstand von 3 \AA , was als möglicher Maximalwert aufgefaßt werden kann, da die MINDO/3-Methode zu Winkelüberschätzungen neigt^{20, 21}.

Der experimentelle *NOE*-Abstand liegt mit 2,7–2,8 Å zwischen diesen Extremen von 2,3–3,0 Å. Eine Konformation, in der die Methoxygruppe völlig aus der Phenylebene herausgedreht ist, scheidet aus; bei 90° Torsionswinkel sollte der Mindestabstand 3,5 Å und der *NOE* dann < 10% sein.

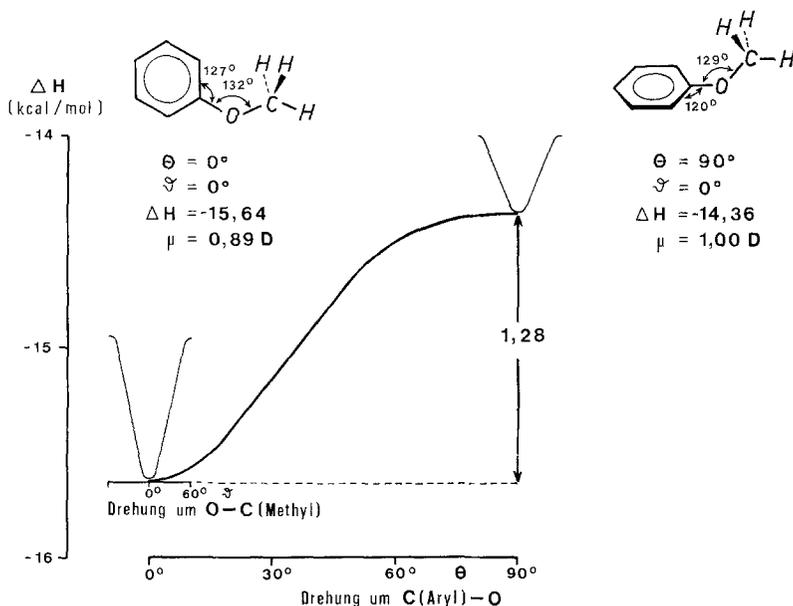


Abb. 5. Ergebnisse der *MINDO/3*-Rechnungen für Anisol

Von den NMR-Spektren der Verbindungen ohne *ortho*-Methyl schien lediglich bei **10** der aromatische Teil des Spektrums einfach genug, um einer zuverlässigen *NOE*-Messung zugänglich zu sein. Abb. 4 zeigt die Effekte von **10** und **11** bei Einstrahlung in das Methoxysignal. Bei **10** beträgt der *NOE* für das Proton am C (7) 18%, für das Proton am C (5) 12% [wobei letzteres auch über das C (4)-Proton relaxieren kann]. Quantitative Aussagen über die Populationen der beiden planaren Konformationen sind problematisch, die *Größe* der Effekte spricht aber wieder für ebene Strukturen. Für **11** wurde ein *NOE* von 25% gemessen, das Proton am C (7) relaxiert also überwiegend über die Methoxyprotonen.

3. *MINDO/3*-Rechnungen

Auch die *MINDO/3*-Resultate stimmen bezüglich der Konformation der arylischen Methoxygruppe mit den experimentellen Methoden überein. Dabei ergibt sich bei Anisol eine Energiedifferenz von 1,28 kcal/Mol zugunsten der planaren Form (Abb. 5).

1,28 kcal/Mol scheint wohl gegenüber den experimentellen Werten von 3—6 kcal/Mol zu niedrig. Die experimentellen Werte¹⁻³ stammen aber aus Lösungen oder aus Messungen im flüssigen Aggregatzustand, womit zu den in der Einleitung erwähnten Effekten noch ein beträchtlicher Term für Wechselwirkungen intermolekularen Ursprungs kommt. Dennoch erhält man bei der Rechnung für ein isoliertes Molekül (Gaszustand) im Prinzip die gleiche Konformation, wie sie auch experimentell ermittelt wird.

In der Rechnung mußte außer der Drehung um die C(Aryl)—O-Bindung (Θ) auch die Rotation um die O—C(Methyl)-Bindung (δ) berücksichtigt werden (Abb. 5). Für Θ ergab sich eine planare Anordnung der Ringatome mit O—C(Methyl); für δ war jeweils jene Anordnung C(Aryl)—O—C(Methyl)—H am energieärmsten, die einer *s-trans*-Konformation der drei Einfachbindungen entspricht. Das ergibt die geringste sterische Wechselwirkung der Methylprotonen mit dem *ortho*-Proton in der planaren Form bzw. mit den π -Elektronen in der aplanaren Konformation (siehe Skizzen in Abb. 5).

Auch eine Inspektion der Bindungswinkel macht die „Dicke“ des Phenylrings deutlich, da nicht nur in der planaren Form der C—O—C-Winkel aufgeweitet ist (132°), sondern auch in der nichtplanaren (129°). Die berechneten Winkel bei offenkettigen Strukturelementen sind bei der *MINDO/3*-Methode allerdings meist zu hoch [z. B. Propan C—C—C exper. 112,2° und ber. 119,5°²⁰; Dimethyläther C—O—C exper. 111,5° und ber. 123°²¹]. Der C—O—C-Winkel aus der Röntgenstrukturanalyse von 1,4-Dimethoxybenzol²² beträgt 121°; die konformative Fixierung im Kristallverband erfolgt in einer planaren (*E*)-Konformation, die jedoch in Lösung zumindest nicht ausschließlich vorliegt, da sie mit dem gemessenen Dipolmoment unvereinbar ist²³. Der zu große C—O—C-Winkel in der Rechnung spiegelt sich auch im zu kleinen Dipolmoment von 0,89 D wider (exper. 1,25 D⁵); die Vektoraddition der Bindungsmomente (die man aus den berechneten Ladungsdichten der Atome erhält) ergibt bei größeren Winkeln einen kleineren Wert des resultierenden Dipolmoments.

Dank

Für die Aufnahmen der zahlreichen 60 MHz-Spektren (Bestimmung der *LIS*-Daten) sei FrI. *H. Martinek*, für die 100 MHz-Spektren (*NOE*) Herrn Dr. *W. Silhan* herzlich gedankt.

Für die Überlassung eines *MINDO/3*-Programms danke ich Herrn Prof. Dr. *P. Schuster*, für wertvolle Hinweise zur effizienten Nutzung des Programms bin ich Herrn Dr. *A. Karpfen* zu Dank verpflichtet. Für ein *PDIGM*-Programmdecke danke ich Herrn Prof. Dr. *E. Davis*. Die Rechnungen wurden am Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* und Herrn Prof. Dr. *H. Falk* für förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für zahlreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines *Kofler*-Heiztischmikroskops ermittelt und sind unkorrigiert. Die Reinigung der für die *LIS*-Experimente eingesetzten Ketone und Olefine erfolgte durchwegs mittels präparativer Dünnschichtchromatographie [Kieselgel HF₂₅₄ („Merck“), Benzol]. Die Carbinole fielen nach LiAlH₄-Reduktion der Ketone bereits rein an. Die Identifizierung und Charakterisierung erfolgte durch NMR- bzw. IR-Spektroskopie, insbesondere jedoch durch Aus-

Tabelle 2. *Chemische Verschiebungen der NMR-Signale für die Verbindungen 1—14 in Hz [CDCl₃ — 5% TMS, 60 MHz]*

Position *	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Ver- bindung							
1	—	159	180	235 ^a	422	440	440
2	—	160	185	419	236 ^a	416	464
3	—	159	184	412	237 ^a	135 ^b	454
4	—	161	184	445	432	231 ^a	435
5	—	160	183	436	139 ^b	234 ^a	430
6	—	161	182	436	429	234 ^a	155 ^b
7	116 ^c 282	116 145	167 167	228 ^a	402	430	417
8	114 ^c 312	116 146	174 174	409	229 ^a	409	440
9	100 ^c 313	118 146	173 173	406	231 ^a	135 ^b	434
10	135 ^c 306	117 150	170 170	423	402	225 ^a	411
11	110 ^c 314	112 150	170 170	424	134 ^b	232 ^a	417
12	97 ^c 320	130 140	173 173	425	409	231 ^a	140 ^b
13	129 ^b	371	197	233 ^a	405	438	418
14	128 ^b	373	195	440	405	231 ^a	414

* ^a Kennzeichnet ein O—*Me*,

^b ein C—*Me* und

^c ein OH-Signal an den entsprechenden Kohlenstoffpositionen; für **13** und **14** gilt die gleiche Indizierung wie für **1—12**.

wertung der NMR-*LIS*-Daten. Die NMR- bzw. IR-Spektren wurden mit den Geräten A-60 A (Varian) für *LIS*-Experimente und XL-100 (Varian) für *NOE*-Experimente bzw. dem Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer) aufgenommen.

Die Komplexierungskonstanten und *LIS*-Daten für die Verbindungen **1**, **4**, **7**, **10**, **13** und **14** wurden nach ¹⁸ bestimmt. Dazu wurde eine Standard-Verschiebungsreagens-Lösung von $c = 0,0537$ Mol/l [113 mg Eu(*dpm*)₃ (Merck) auf 3 ml CDCl₃ (5% *TMS*)] bei Substrateinwaagen von 10—15 mg verwendet. Die Standardlösung wurde vor jeder Serie von Experimenten frisch bereitet und sofort eingesetzt. Die Bestimmung der *LIS*-Daten der anderen Verbindungen erfolgte nach der einfacheren Methode der direkten Zugabe von Verschiebungsreagens zur Substratlösung [Gaben von etwa 10 mg Eu(*dpm*)₃ bei Einwaagen von 10—15 mg Substrat in 0,8 ml CDCl₃]. Die Auswertung der Verschiebungsdaten wurde für beide Methoden graphisch durchgeführt ¹⁸, ¹³.

Die NMR-Daten aller Verbindungen (**1**—**14**) sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die *LIS*-Werte sind in Abb. 1—3 verzeichnet.

Die *NOE*-Messungen wurden mit einer Lösung von etwa 5 mg Substanz in CDCl_3 (*TMS*) durchgeführt; zur Entfernung von gelöstem O_2 wurde 10 Min. mit Argon gespült; es wurde wiederholt — mit steigenden Feldstärken — eingestrahlt, bis Sättigungserscheinungen zu bemerken waren. In Abb. 4 sind die Maximalwerte der Signalerhöhungen angegeben.

4-Methoxy-1-indanon (**1**): Darstellung nach ²⁴ durch Zusammenschmelzen von Dihydrocumarin (aus Cumarin, H_2 , Pt, Normaldruck, 5 Tage) mit AlCl_3 bei 200—210° (1 Stde.). Die abgekühlte Schmelze wurde gepulvert und mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers wurde das rohe Phenol mit Dimethylsulfat veräthert und durch *DC* gereinigt. Schmp. 100—102° (Lit. ²⁴ 102—103°).

5-Methoxy-1-indanon (**2**): Die Darstellung erfolgte durch Cyclisieren von 3-(3-Methoxyphenyl)-propansäure mit Polyphosphorsäure (110°, 10 Min.). Schmp. 110—112° (Lit. ²⁵ 111°).

5-Methoxy-6-methyl-1-indanon (**3**): Entstand bei der Cyclisierung von 3-(3-Methoxy-4-methylphenyl)-propansäure mit Polyphosphorsäure (110°, 10 Min.) neben sehr wenig 7-Methoxy-6-methyl-1-indanon (< 3%) mit 60% Ausb. Schmp. 109—111°; IR (CCl_4): 1700 cm^{-1} (C=O).

6-Methoxy-1-indanon (**4**): Cyclisierung von 3-(4-Methoxyphenyl)-propansäure mit Polyphosphorsäure (110°, 10 Min.); Ausb. 65%. Schmp. 107—109° (Lit. ²⁵ 108—109°).

6-Methoxy-5-methyl-1-indanon (**5**) und *6-Methoxy-7-methyl-1-indanon* (**6**): Entstehen bei der Cyclisierung von 3-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-propansäure mit Polyphosphorsäure (110°, 15 Min.) nebeneinander in Ausb. von 65 bzw. 11% [Lit. ²⁶: Polyphosphorsäure (80°, 5 Stdn.); 67 bzw. 11%]. Schmp. 107—109° (**5**, Lit. 108°) bzw. 92—95° (**6**, Lit. 96°).

Zur Reduktion der 1-Indanone **1**—**6** zu den entsprechenden 1-Indanolen **7**—**12** wurden jeweils etwa 30 mg Keton in 2 ml absol. Äther gelöst und mit einer Spatelspitze LiAlH_4 versetzt; nach 20 Min. Rühren wurde mit wenig Wasser zersetzt, von der wäßr. Phase abgossen und über MgSO_4 getrocknet. Die nach Abdampfen des Äthers erhaltenen Indanole (etwa 20—25 mg; 70—80% Ausb.) konnten ohne weitere Reinigung für die NMR-Experimente verwendet werden.

7—**10**: farblose Öle; IR (CCl_4): 3620 cm^{-1} und 3420—3440 cm^{-1} (OH). Für **8** und **10** Lit. ²⁷.

11: Schmp. 91—93°; IR (CCl_4): 3620 und 3440 cm^{-1} (OH).

12: Schmp. 89—91°; IR (CCl_4): 3620 und 3425 cm^{-1} (OH).

7-Methoxy-3-methyl-inden (**13**) und *5-Methoxy-3-methyl-inden* (**14**): Die Darstellung erfolgte aus **1** bzw. **4** durch Umsetzung mit CH_3MgJ . Das

zunächst entstehende tertiäre Carbinol wurde in benzol. Lösung mit saurem Al_2O_3 (Woelm) dehydratisiert. Reinigung durch *DC* lieferte die Olefine in Ausbeuten von 50—60% (bezogen auf die eingesetzten Indanone).

13: Schmp. 39—41°; IR (CCl_4): 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

14: Schmp. 44—46°; IR (CCl_4): 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Literatur

- ¹ Internal Rotation in Molecules (*W. J. Orville-Thomas*, Hrsg.). New York: Wiley-Interscience. 1974; *P. J. D. Park*, *R. A. Pethrick* und *B. H. Thomas*, S. 94; *G. Allen* und *S. Fewster*, S. 274, 275.
- ² *J. Goulon*, *D. Canet*, *M. Evans* und *G. J. Davies*, *Molec. Phys.* **30**, 973 (1975).
- ³ *N. L. Owen* und *R. E. Hester*, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 343 (1969).
- ⁴ *M. Horak*, *E. R. Lippincott* und *R. Khanna*, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 1111 (1967).
- ⁵ *M. Aroney*, *R. J. W. LeFevre* und *S.-S. Chang*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3137.
- ⁶ *H. Hart* und *C. R. Wagner*, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 284.
- ⁷ *A. D. Baker*, *D. P. May* und *D. W. Turner*, *J. Chem. Soc.* **B 1968**, 22.
- ⁸ a) *W. F. Anzilotti* und *B. C. Curran*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 607 (1943);
b) *K. B. Everard* und *L. E. Sutton*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2312 und *J. Chem. Soc.* **1951**, 16.
- ⁹ *M. R. Willcott III* und *R. E. Davis*, in: Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagens (*R. A. Stevers*, Hrsg.), S. 159. New York: Academic Press. 1973.
- ¹⁰ *O. Hofer*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3415.
- ¹¹ a) *M. R. Willcott III*, *R. E. Lenkinski* und *R. E. Davis*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1742 (1972); b) *R. E. Davis* und *M. R. Willcott III*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1744 (1972).
- ¹² *H. M. McConnell* und *R. E. Robertson*, *J. Chem. Phys.* **29**, 1361 (1958).
- ¹³ *J. D. Roberts*, *G. E. Hawkes*, *J. Husar*, *A. W. Roberts* und *D. W. Roberts*, *Tetrahedron* **30**, 1833 (1974).
- ¹⁴ *O. Hofer*, in: Topics in Stereochemistry, Vol. 9 (*N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Hrsg.), S. 111. New York: Wiley-Interscience. 1976.
- ¹⁵ *H. Falk*, *K. Grubmayr*, *O. Hofer* und *F. Neufingerl*, *Mh. Chem.* **106**, 991 (1975).
- ¹⁶ *W. C. Hamilton*, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).
- ¹⁷ *A. F. Cockerill*, *G. L. O. Davies*, *R. C. Harden* und *D. M. Rackham*, *Chem. Rev.* **73**, 553 (1973).
- ¹⁸ *I. Armitage*, *G. Dunsmore*, *L. D. Hall* und *A. G. Marshall*, *Canad. J. Chem.* **50**, 2119 (1972).
- ¹⁹ *R. A. Bell* und *J. K. Saunders*, *Canad. J. Chem.* **48**, 1114 (1970).
- ²⁰ *R. C. Bingham*, *M. J. S. Dewar* und *D. H. Lo*, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 1294 (1975).
- ²¹ *R. C. Bingham*, *M. J. S. Dewar* und *D. H. Lo*, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 1302 (1975).
- ²² *T. H. Goodwin*, *M. Przykylaska* und *J. M. Robertson*, *Acta Crystallogr.* **3**, 279 (1950).
- ²³ *O. Exner*, *Dipol Moments in Organic Chemistry*, S. 69. Stuttgart: G. Thieme. 1975.

- ²⁴ *J. D. Loudon* und *R. K. Razdan*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4299.
²⁵ *A. H. Bone* und *L. A. Cort*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1986.
²⁶ *A. Chatterjee* und *S. Banerjee*, *Tetrahedron* **26**, 2599 (1970).
²⁷ *J. C. Winter*, *D. D. Godse* und *P. K. Gessner*, *J. Org. Chem.* **30**, 3231 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. O. Hofer
Institut für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich