

# <sup>1</sup>H-Kernresonanz-spektroskopische Untersuchungen an C<sub>6</sub>-Cycloolefinen

Wolfgang Auf der Heyde\*<sup>1)</sup> und Wolfgang Lüttke\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

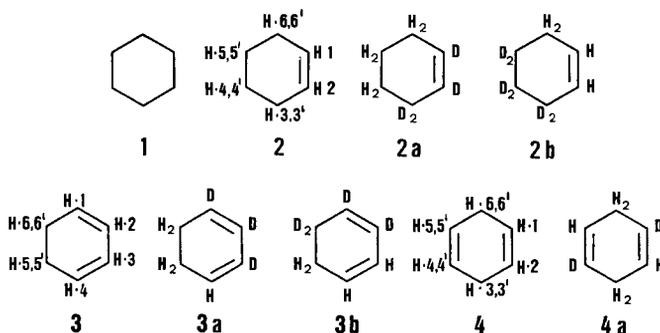
Eingegangen am 4. Juli 1977

Aus den Daten einer vollständigen Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der C<sub>6</sub>-Cycloolefine ergeben sich nach der Karplus-Relation und der R-Wert-Methode Torsionswinkel, die für Cyclohexen (2) eine Halbsessel-Konformation, für 1,3-Cyclohexadien (3) eine nicht planare und für 1,4-Cyclohexadien (4) eine planare oder nahezu planare Konformation anzeigen. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt auf der Basis von Deformationen der C–C–C-Bindungs- und -Torsionswinkel, die durch Spannungskräfte hervorgerufen werden.

## <sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance Investigations of C<sub>6</sub>-Cycloolefins

The <sup>1</sup>H NMR spectra of the C<sub>6</sub>-cycloolefins were completely analysed. In connection with the Karplus-relation and the R-value method the resulting data yielded torsional angles which show a half-chair conformation for cyclohexene (2), for 1,3-cyclohexadiene (3) a not quite planar, and for 1,4-cyclohexadiene (4) a planar or nearly planar conformation. These results were discussed in terms of deformations of C–C–C-bond angles and torsional angles caused by strain forces.

Diese Arbeit geht der Frage nach, wie sich ausgehend vom Cyclohexan (1) der Einbau von Doppelbindungen auf die räumliche Struktur der Ringgerüste in der Reihe Cyclohexen<sup>1)</sup> (2), 1,3-Cyclohexadien<sup>2–5)</sup> (3) und 1,4-Cyclohexadien<sup>4,6)</sup> (4) auswirkt.



\*<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG, D-4370 Marl.

<sup>2)</sup> J. F. Chiang und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1898 (1969).

<sup>3)</sup> G. Dallinga und H. L. Toneman, J. Mol. Struct. **1**, 11 (1967).

<sup>4)</sup> M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **22**, 2303 (1968).

<sup>5)</sup> H. Oberhammer und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **91**, 10 (1969).

<sup>6)</sup> S. S. Butcher, J. Chem. Phys. **42**, 1830 (1965).

<sup>7)</sup> G. Dallinga und H. L. Toneman, J. Mol. Struct. **1**, 117 (1967).

Die Struktur und insbesondere die Konformation offenkettiger Verbindungen ergibt sich im allgemeinen aus den idealen *gauche*- und *s-trans*-Interplanarwinkeln von 60 und 180° sowie aus Bindungslängen und -winkeln, die überwiegend durch die Orbitalrichtungen von sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-C-Atomen festgelegt werden. Deformationskräfte wie die Pitzer-Spannung sollten hier nur in untergeordnetem Maße wirksam sein, weil das Molekül aufgrund der Drehbarkeit der C–C-Bindung ekliptischen Anordnungen benachbarter CH<sub>2</sub>-Gruppen weitgehend ausweichen kann. Im Gegensatz hierzu muß man in cyclischen Systemen durch den Zwang zum Ringschluß je nach der Ringweite mit dem Auftreten von Baeyer- und Pitzer-Spannung rechnen, die sich in Abweichungen von den Standardbindungslängen und besonders -winkeln äußert. Neben den auch bei kettenförmigen Verbindungen wirksamen Faktoren sind es vor allem diese beiden Effekte, die die genaue räumliche Anordnung der Atome von Ringverbindungen bestimmen.

Solche Spannungen sind im Cyclohexan bekanntlich nicht erheblich, und die experimentell beobachtete Struktur<sup>7, 8)</sup> entspricht weitgehend den idealen Bindungs- und Torsionswinkeln. Ob und in welchem Ausmaß in den Olefinen Cyclohexen (2), 1,3-Cyclohexadien (3) und 1,4-Cyclohexadien (4) durch die Einführung der Doppelbindungen stärkere Spannungskräfte auftreten, wird in dieser Arbeit untersucht.

## Allgemeiner Teil

Um die gegenseitige Auswirkung der Baeyer- und Pitzer-Spannung auf die Strukturdaten der untersuchten Verbindungen abzuschätzen, wurde zunächst mit einem Koordinatenprogramm (ohne Energieminimierung) eine Modellstruktur für 2, 3 und 4 berechnet. Als Eingabe dienten dazu Standardwerte für die Bindungslängen [C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) 1.535 Å, C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) 1.505 Å, C(sp<sup>2</sup>)=C(sp<sup>2</sup>) 1.331 Å und C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) 1.476 Å] und Bindungswinkel [C–C–C 109.45° und C=C–C 120°]<sup>9)</sup>. Die so erhaltenen Modellstrukturen sind definitionsgemäß frei von Baeyer-Spannung, können aber Torsionswinkel-Spannung erhalten.

Für Cyclohexen ergibt sich aus diesen Rechnungen eine Halbsessel-Konformation mit C<sub>2</sub>-Symmetrieachse, in der die berechneten Torsionswinkel  $\omega_{23} = 22.8^\circ$ ,  $\omega_{34} = 65.7^\circ$  und  $\omega_{45} = 86.4^\circ$  um 22.8°, 5.7° sowie 26.4° von den Idealwerten 0° für  $\omega_{23}$  und 60° für  $\omega_{34}$  und  $\omega_{45}$  abweichen, so daß insgesamt eine erhebliche Pitzer-Spannung resultiert.

Beim 1,3-Cyclohexadien unterscheiden sich die Winkel  $\omega_{16} = 33.6^\circ$  und  $\omega_{56} = 48.3^\circ$  um +26.4° und –11.7° von ihren Idealwerten. Der Winkel, den die beiden Doppelbindungsebenen einnehmen –  $\omega_{23}$  – beträgt nach der Modellrechnung 18.8°.

1,4-Cyclohexadien (4) sollte nach dieser Rechnung eine Bootform besitzen, in der die beiden Molekülhälften um 145° gegeneinander gefaltet sind. Die Abweichung zwischen dem Torsionswinkel der C–C-Einfachbindungen, z. B.  $\omega_{23}$  in der Modellstruktur ohne Baeyer-Spannung und einer Struktur, die frei ist von Pitzer-Spannung, erreicht sogar 35°.

Gibt man für alle drei Verbindungen die bisherige Voraussetzung der Einhaltung von konstanten Idealwerten der Valenzwinkel auf und versucht, die Pitzer-Spannung auf Kosten der Baeyer-Spannung zu vermindern, so ist mit der gleichen Methodik zu untersuchen, welche Modellstrukturen die drei Moleküle dann einnehmen können.

<sup>7)</sup> J. D. Ewbank, G. Kirsch und L. Schäfer, J. Mol. Struct. **31**, 39 (1976).

<sup>8)</sup> O. Bastiansen, L. Fernholt, H. M. Seip, H. Kambara und K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. **18**, 163 (1973).

<sup>9)</sup> F. Favini, F. Zucarelli und C. Buemi, J. Mol. Struct. **3**, 385 (1969).

Dabei unterscheidet sich **4** von **2** und **3** dadurch, daß die gesamte Pitzer-Spannung aller seiner Protonenpaare schon durch eine relativ geringe Winkelaufweitung der C–C–C- und C=C–C-Winkel auf ihren Minimalwert absinkt. Versucht man dagegen im 1,3-Cyclohexadien (**3**) eine der beiden Torsionen der Bindungen C-1–C-6 oder C-5–C-6 zu reduzieren, indem man bei den Modellrechnungen ideale Torsionswinkel (0° und 60°) vorgibt, so werden damit die Abweichungen der übrigen Torsionswinkel von den Standardwerten vergrößert. Insgesamt kann man demnach Moleküle wie **3** und auch **2**, in denen die Verringerung der Pitzer-Spannung in *einer* Bindung eine Erhöhung eben dieser Spannung in einer anderen Bindung verursacht, von Verbindungen wie **4** unterscheiden, deren Pitzer-Spannung ausschließlich durch Valenzwinkeldeformation vermindert werden kann.

Diese Betrachtungen lassen erwarten, daß die experimentell zu ermittelnde Struktur von **4** relativ starke Abweichungen der Torsionswinkel im Vergleich zur eingangs konstruierten Modellstruktur ohne Baeyer-Spannung zeigen wird. Dagegen sollte der Kompromiß zwischen den beiden Spannungskräften bei **2** und **3** insgesamt keine energetisch günstigere Situation mit sich bringen und die Modellstruktur mit den experimentellen Daten weitgehend im Einklang stehen.

Zur Prüfung dieser Prognosen setzten wir uns das Ziel, die Torsionswinkel möglichst sämtlicher C–C-Bindungen in den Olefinen **2**, **3** und **4** durch Bestimmung aller H-H-Kopplungskonstanten und ihre Auswertung nach der Karplus-Relation<sup>10–13)</sup> zu gewinnen. Daher wurden die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Cyclohexen, 1,3- und 1,4-Cyclohexadien numerisch auf die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten hin vollständig analysiert.

### Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

*Cyclohexen (2)*: Das 100-MHz-NMR-Spektrum von Cyclohexen besteht aus drei Bandengruppen bei  $\delta = 1.6, 1.9$  und  $5.5^{14-17a)}$ , die nur geringfügig strukturiert sind. Die H-H-Kopplungskonstanten des  $[A]_4[B]_4[C]_2$ -Kernspinsystems mit effektiver  $C_{2v}$ -Symmetrie können dem Spektrum nicht entnommen werden, da hier ein ausgeprägter Fall von „deceptive simplicity“<sup>18)</sup> vorliegt. Deshalb wurden die beiden teildeutierten Isotopomere  $[1,2,3,3-D_4]$ Cyclohexen (**2a**) und  $[3,3,4,4,5,5-D_6]$ Cyclohexen (**2b**) synthetisiert und deren einfachere NMR-Spektren unter D-Entkopplung aufgenommen und ihr  $[A]_2[B]_2[C]_2$ - bzw. ABC<sub>2</sub>-Spinsystem unter Verwendung eines modifizierten LAOCOON-Programms numerisch ausgewertet.

<sup>10)</sup> M. Karplus, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959).

<sup>11)</sup> M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

<sup>12)</sup> E. B. Whipple, J. Mag. Reson. **5**, 163 (1971).

<sup>13)</sup> L. G. Vorontsova und A. F. Bochkov, Org. Mag. Reson. **6**, 655 (1974).

<sup>14)</sup> Sadtler Standard Spectra Nr. 3409 M, Sadtler Research Lab. USA (1976).

<sup>15)</sup> G. V. Smith und H. Kriloff, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2016 (1963).

<sup>16)</sup> F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3147 (1965).

<sup>17)</sup> P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2017 (1963).

<sup>17a)</sup> Vgl. H. Günther und G. Jikeli, Chem. Rev. **77**, 613 (1977).

<sup>18)</sup> Dieses Phänomen kann in ungünstigen Fällen die Bestimmung der NMR-Daten verhindern, da die Information über die H-H-Kopplungskonstanten hier nur aus solchen Linien zu gewinnen ist, deren Intensität unter der experimentellen Nachweisgrenze liegt. Vgl. R. A. Hofmann, S. Forsén und R. A. Bernheim, NMR-Grundlagen und Fortschritte, Bd. 5, S. 61ff, Springer Verlag, Berlin 1971.

Die geringere Symmetrie ( $C_s$ ) der deuterierten Cyclohexene **2a** und **b** im Vergleich zu **2** ( $C_{2v}$ ) erwies sich dabei als besonders vorteilhaft, weil sie das Ausmaß der Entartung von Energieniveaus wirkungsvoll vermindert; folglich erhöht sich in den Spektren von **2a** und **b** die Zahl der Einzellinien und ermöglicht eine gesicherte Spektralanalyse. Als Beispiel für die erzielte Übereinstimmung von experimentellem und dem mit den Daten von Tab. 1 berechneten Spektrum wird in Abb. 1 das Teilspektrum der Allylprotonen H-6 und H-6' von **2a** wiedergegeben.

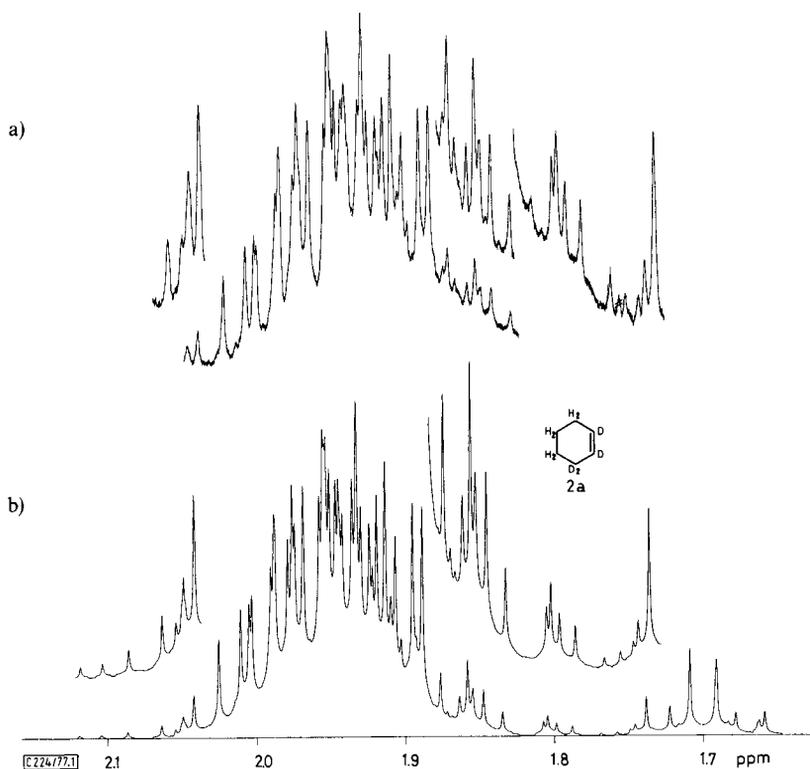


Abb. 1. D-entkoppeltes (a) und berechnetes (b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Allylprotonen von [1,2,3,3- $\text{D}_4$ ]Cyclohexen (**2a**)

*1,3-Cyclohexadien (3) und 1,4-Cyclohexadien (4)*: In qualitativer Hinsicht zeigen die Gesamtspektren der Diene **3** und **4** ein ähnliches Aussehen wie das des Cyclohexens; in beiden sind ebenfalls nur wenige, breite Banden zu beobachten, die eine Überlagerung von zahlreichen Einzelübergängen darstellen. An den Flanken der Hauptsignale trat jedoch bei maximaler apparativer Verstärkung ein komplexes Liniensystem hervor, das die numerische Auswertung der Achtspinsysteme erlauben sollte. Um das Problem zu vereinfachen, wurden auch hier die teildeuterierten [1,2,3- $\text{D}_3$ ]- und [1,2,6,6- $\text{D}_4$ ]-1,3-Cyclohexadiene (**3a** und **b**) sowie [1,4- $\text{D}_2$ ]-1,4-Cyclohexadien (**4a**)<sup>19)</sup> untersucht.

<sup>19)</sup> S. Braun, Dissertation, Univ. Göttingen 1970.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von  $[1,2,3,3\text{-D}_4]\text{Cyclohexen}$  (**2a**) und  $[3,3,4,4,5,5\text{-D}_6]\text{Cyclohexen}$  (**2b**)<sup>a)</sup>

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	
$\nu_1$	—	559.78 (1)	—
$\nu_2$	—	558.57 (1)	—
$\nu_4$	158.18 (1)	—	—
$\nu_5$	159.55 (1)	—	—
$\nu_6$	194.91 (1)	194.15 (1)	—
$^3J_{12}$	—	10.10 (1)	10.11 <sup>b)</sup>
$^3J_{16}$	—	3.73 (1)	—
$^4J_{26}$	—	-2.16 (1)	—
$^2J_{44}$	-12.97 (1)	—	—
$^3J_{45}$	2.94 (1)	—	2.95 <sup>c)</sup>
$^3J_{45'}$	8.82 (1)	—	8.94 <sup>c)</sup>
$^4J_{46}$	0.54 (2)	—	—
$^4J_{46'}$	-0.29 (2)	—	—
$^3J_{56}$	5.67 (1)	—	—
$^3J_{56'}$	6.77 (1)	—	—
$^2J_{55'}$	-12.97 (1)	—	—
$^2J_{66'}$	-17.61 (1)	—	—
RMS-Fehler	0.012	0.017	—

<sup>a)</sup> Alle Angaben in Hz; chemische Verschiebungen relativ zu Tetramethylsilan; Standardabweichungen der letzten angegebenen Stelle in Klammern; Meßfrequenz 100 MHz.

<sup>b)</sup> M. A. Cooper und S. L. Manatt, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6325 (1969).

<sup>c)</sup> E. W. Garbisch, zitiert in Lit.<sup>24)</sup>.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von  $[1,2,3\text{-D}_3]\text{-1,3-Cyclohexadien}$  (**3a**)  $[1,2,6,6\text{-D}_4]\text{-1,3-Cyclohexadien}$  (**3b**) und  $1,3\text{-Cyclohexadien}$  (**3**)<sup>a)</sup>

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3</b>	
$\nu_1, \nu_4$	569.64 (1)	569.69 (1)	570.27 (1)	—
$\nu_2, \nu_3$	—	580.43 (1)	581.09 (1)	—
$\nu_5, \nu_6$	208.32 (1)	208.30	208.62 (1)	—
$^3J_{12}$	—	9.57 (1)	9.61 (1)	9.64 <sup>b)</sup>
$^4J_{13}$	—	—	0.99 (1)	1.02 <sup>b)</sup>
$^5J_{14}$	—	—	1.08 (1)	1.12 <sup>b)</sup>
$^4J_{15}, ^4J_{46}$	-0.34 (2)	—	-0.33 (1)	—
$^3J_{16}, ^3J_{45}$	4.48 (2)	4.47 (1)	4.46 (1)	—
$^3J_{23}$	—	—	5.13 (1)	5.04 <sup>b)</sup>
$^5J_{25}$	—	—	0.45 (1)	—
$^4J_{26}, ^4J_{35}$	—	-1.97 (1)	-1.97 (1)	—
$^2J_{55'}$	—	—	—	—
$^3J_{56}$	8.75 (2)	—	8.74 (1)	—
$^3J_{56'}$	10.95 (3)	—	10.97 (1)	—
RMS-Fehler	0.0112	0.0058	0.0095	—

<sup>a)</sup> Vergleiche Fußnote von Tab. 1; die Indexzahlen der Kopplungskonstanten beziehen sich auf das deuteriumfreie 1,3-Cyclohexadien (s. in Formel 3).

<sup>b)</sup> Lit.<sup>20)</sup>.

<sup>20)</sup> M. A. Cooper, D. D. Elleman, C. D. Pearce und T. S. Manatt, J. Chem. Phys. **53**, 2343 (1970).

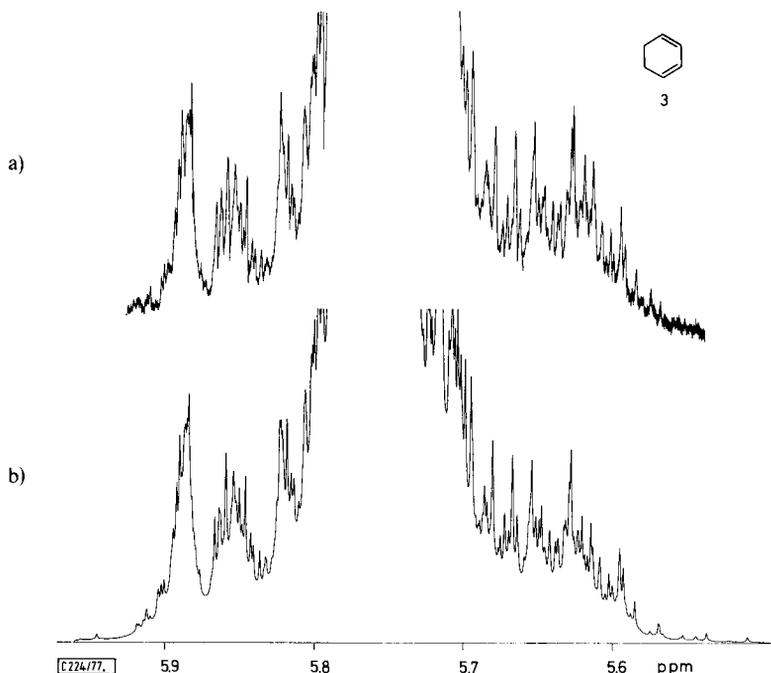


Abb. 2. Experimentelles (a) und berechnetes (b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Olefinprotonen von 1,3-Cyclohexadien (3)

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Parameter von [1,4-D<sub>2</sub>]-1,4-Cyclohexadien (4a) und 1,4-Cyclohexadien (4)<sup>a)</sup>

	4a	4	
$\nu_1, \nu_2$	258.96 (1)	259.72 (1)	—
$\nu_3$	560.14 (1)	560.20 (1)	—
${}^3J_{12}$	—	10.22 (1)	—
${}^4J_{13}, {}^4J_{26}$	-2.07 (1)	-2.08 (1)	—
${}^5J_{14}, {}^5J_{25}$	0.48 (1)	0.45 (1)	—
${}^4J_{15}$	—	1.67 (1)	—
${}^3J_{16}, {}^3J_{23}$	3.39 (1)	3.41 (1)	—
${}^5J_{36}$	9.48 (1)	9.47 (1)	9.64 <sup>b)</sup>
${}^5J_{36'}$	7.99 (1)	7.99 (1)	8.04 <sup>b)</sup>
RMS-Fehler	0.0184	0.0144	—

a) Vergleiche Fußnoten in Tab. 1 und 2.

b) Lit.<sup>21)</sup>

Die erhaltenen Daten dienen zusammen mit bereits bekannten NMR-Parametern dieser beiden Verbindungen<sup>20, 21)</sup> als Anfangswerte für die Berechnung und Analyse des [A]<sub>2</sub>[B]<sub>2</sub>[C]<sub>4</sub><sup>-</sup> bzw. des [A]<sub>4</sub>[B]<sub>4</sub>-Spinsystems von 3 und 4, deren Ergebnisse in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt sind. Für nahezu alle H-H-Kopplungs-

<sup>21)</sup> E. W. Garbisch und M. Griffith, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3590 (1968); **92**, 1107 (1970).

konstanten konnten auf diesem Wege genaue Werte gewonnen werden, lediglich für die Geminal-Kopplung  ${}^2J_{55}$ , von **3** und  ${}^2J_{33}$ , von **4** war kein gesicherter Zahlwert zu erhalten, weil die Spektren von diesen Größen nur sehr schwach beeinflußt werden. Ganz ohne Einfluß dagegen bleibt das Spektrum von **3** gegen eine Vertauschung der Kopplungen  ${}^3J_{cis} = {}^3J_{ac} = {}^3J_{56}$  und  ${}^3J_{trans} = ({}^3J_{aa} + {}^3J_{ee})/2 = {}^3J_{56}$ , so daß hier die Zuordnung der gemessenen Werte offenbleiben muß. Aufgrund von Literaturdaten<sup>22)</sup> wurde der größere Wert (10,97 Hz) der Kopplung  ${}^3J_{trans}$ , der kleinere (8,74 Hz) der Kopplung  ${}^3J_{cis}$  zugewiesen.

### Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die geschilderten Analysen der Spektren von Cyclohexen (**2**), 1,3-Cyclohexadien (**3**) und 1,4-Cyclohexadien (**4**) erbrachten sämtliche vicinalen H-H-Kopplungskonstanten  ${}^3J$ , die im folgenden zur Bestimmung der Torsionswinkel und der Konformation herangezogen werden, um so die wechselseitige Einwirkung der Baeyer- und Pitzer-Spannung auf diese Winkel kennenzulernen.

Ein Weg, Torsionswinkel aus den experimentellen  ${}^3J$ -Werten abzuleiten, führt über die Interplanarwinkel  $\varphi$ , die mit Hilfe einer Karplus-Relation<sup>10, 11)</sup> und der gemessenen Kopplungskonstante berechnet werden können. Es ist dabei unerlässlich, diese Funktion anhand von Modellsubstanzen mit bekannten Winkeln  $\varphi$  und H-H-Kopplungskonstanten zu eichen. Im Falle des 1,4-Cyclohexadiens gingen wir entsprechend vor, um den konformationsbestimmenden Torsionswinkel  $\omega_{23}$  zu erhalten. Wesentlich rascher kommt man bei konformativ beweglichen Verbindungen mit  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ -Fragmenten zum Ziel, so beim Cyclohexen und 1,3-Cyclohexadien, da sich hier der Torsionswinkel nach der einfachen Beziehung  $\omega = \arccos(3/(2 + 4R))^{-1/2}$  ergibt<sup>23-26)</sup>. Der Wert  $R$  ist dabei das Verhältnis der gemittelten Kopplungen  $J_{trans}$  und  $J_{cis}$ .

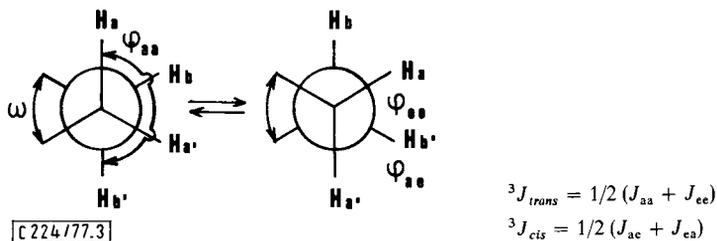


Abb. 3. Newman-Projektion eines  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Molekülfragmentes

Dieser Auswertungsmethode liegen als Voraussetzungen zugrunde, daß 1. die winkelabhängige Kopplung  ${}^3J$  durch eine Karplus-Relation in der Form  ${}^3J = J_0 \cdot \cos^2 \varphi$  zu beschreiben ist<sup>27)</sup>, und daß 2. die  $\text{sp}^3$ -C-Atome in der Newman-Projektion (vgl. Abb. 3) eine dreizählige Symmetrie aufweisen. In Tab. 4 sind die so gewonnenen Torsionswinkel den auf anderen Wegen erhaltenen gegenübergestellt.

<sup>22)</sup> M. J. Cook, A. R. Katritzky, F. C. Pennington und B. M. Semple, J. Chem. Soc. B **1963**, 523.

<sup>23)</sup> J. B. Lambert, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1836 (1967).

<sup>24)</sup> H. R. Buys, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 1003 (1969).

<sup>25)</sup> J. B. Lambert, J. Papay, S. A. Kahn, K. A. Kappauf und E. S. Maggar, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6112 (1974).

<sup>26)</sup> J. B. Lambert, Acc. Chem. Res. **4**, 87 (1971).

<sup>27)</sup> In Kohlenstoffsechsringen ist dies weitgehend erfüllt; vgl. dazu Lit.<sup>25)</sup>

Tab. 4. Torsionswinkel  $\omega_{ij}$  und Kopplungskonstanten  ${}^3J$  von Cyclohexan (1), Cyclohexen (2) und 1,3-Cyclohexadien (3)<sup>a)</sup>

Torsionsachse C <sub>i</sub> –C <sub>j</sub>	${}^3J_{trans}$ <sup>a)</sup>	${}^3J_{cis}$ <sup>b)</sup>	$\omega_{ij}$ NMR <sup>b)</sup>	$\omega_{ij}$ EB <sup>c)</sup>	$\omega_{ij}$ Theorie <sup>d)</sup>	$\omega_{ij}$ Modell <sup>e)</sup>
<b>1</b> C(1)–C(2)	8.04 <sup>f)</sup>	3.73 <sup>f)</sup>	58.2	55.5	–	60.0
<b>2</b> C(3)–C(4)	6.77	5.67	48.3	44.9	51.1	65.7
C(4)–C(5)	8.82	2.94	62.4	60.2	67.6	86.4
C(2)–C(3)	–	–	17.1	14.8	17.6	22.8
<b>3</b> C(5)–C(6)	10.97	8.74	49.2	46.1	44.7	48.3
C(1)–C(6)	–	–	– <sup>g)</sup>	32.2	31.2	33.6
C(2)–C(3)	–	–	–	18.0	17.5	18.8

<sup>a)</sup> Alle Winkel in Grad, Kopplungskonstanten in Hz.

<sup>b)</sup> Diese Arbeit.

<sup>c)</sup> Elektronenbeugungswerte: Lit.<sup>1,3,7)</sup>; Infrarot, Raman- und Mikrowellen-Untersuchungen: Lit.<sup>5, 28–33)</sup>.

<sup>d)</sup> Kraftfeld-Rechnungen Lit.<sup>9, 34–36)</sup>.

<sup>e)</sup> Modellstruktur mit Standardbindungswinkeln und -längen.

<sup>f)</sup> Vgl. Lit.<sup>25)</sup>.

<sup>g)</sup> Die hier angewendete Auswertungs-Methode (R-Wert-Methode) kann nur bei –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–, nicht aber bei –CH<sub>2</sub>–CH=–Gruppierungen angewendet werden.

Nach Angaben der Literatur<sup>16)</sup> sind für Cyclohexen (2) im wesentlichen drei verschiedene Konformationen zu berücksichtigen, sofern man von der vollständig planaren Form absieht.

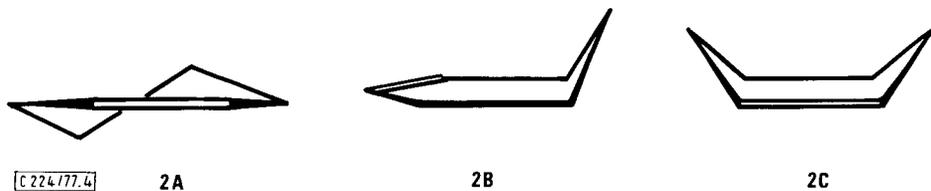


Abb. 4. Konformation von Cyclohexen (2)

Die Boot-Konformation **2C** sollte aufgrund der Daten von Tab. 4 wenn überhaupt allenfalls ganz geringfügig am konformativen Gleichgewicht beteiligt sein, denn sie enthält ebenso wie die planare Form eine ekliptisch angeordnete CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>-Gruppe an C(4)–C(5), deren Vicinalkopplung  ${}^3J$  etwa 13 Hz betragen sollte<sup>25)</sup>; experimentell gemessen wird aber nur ein Wert von 2.9 Hz. Über das Vorliegen der Konformation **2B** läßt sich keine so eindeutige Aussage treffen, weil sich ihre Torsionswinkel nur wenig

<sup>28)</sup> N. Neto und C. Di Lauro, Spectrochim. Acta, Part A **23**, 1763 (1967).

<sup>29)</sup> C. Di Lauro und N. Neto, J. Mol. Struct. **3**, 219 (1969).

<sup>30)</sup> H. D. Stidham, Spectrochim. Acta **21**, 23 (1965).

<sup>31)</sup> H. Scharpen, J. E. Wollrab und D. P. Ames, J. Chem. Phys. **49**, 2368 (1968).

<sup>32)</sup> G. Luss und M. D. Harmony, J. Chem. Phys. **43**, 3768 (1965).

<sup>33)</sup> B. Schrader, Angew. Chem. **85**, 925 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 884 (1973).

<sup>34a)</sup> R. Bucourt und D. Hainaut, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 1366. – <sup>34b)</sup> R. Bucourt und D. Hainaut, ebenda **1967**, 4562.

<sup>35)</sup> N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller und I. J. Thyminsky, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5773 (1968).

<sup>36)</sup> F. Favini, G. Buemi und M. Raimondi, J. Mol. Struct. **2**, 137 (1968).

von denen der Halbsesselform **2A** unterscheiden<sup>5)</sup>. Nach der Konformations-Analyse mit Hilfe der Kraftfeld-Methode<sup>36)</sup> liegt **2B** zu 10% neben **2A** vor. Diese Halbsesselform **2A** ist nach den hier gemessenen H-H-Kopplungskonstanten und den daraus abgeleiteten Torsionswinkeln die weitaus überwiegende Konformation von **2** auch in der flüssigen Phase; die Abweichungen ihrer beiden aus den <sup>3</sup>J-Werten erhaltenen Torsionswinkel  $\omega_{34} = 48.3^\circ$  und  $\omega_{45} = 62.4^\circ$  sowie des daraus berechneten Winkels  $\omega_{23} = (\omega_{45} - 2 \cdot \omega_{34})/2 = 17.1^\circ$  von den Daten der Elektronenbeugungs-Messungen<sup>1)</sup> sind erwartungsgemäß gering.

Beim Vergleich mit der eingangs konstruierten Modellstruktur zeigt sich für die Konformation **2A**, daß die Abnahme der Pitzer-Spannung innerhalb des Molekülteils C(1)–C(6) ( $22.8^\circ \rightarrow 17.1^\circ$ ) und C(4)–C(5) ( $86.4^\circ \rightarrow 62.4^\circ$ ) mit einer Vergrößerung der gleichen Spannung um die C(3)–C(4)-Achse ( $65.7^\circ \rightarrow 48.3^\circ$ ) verbunden ist. Insgesamt führt der Spannungsausgleich zu einer geringen Einebnung des Kohlenstoffgerüsts, die eine Aufweitung von C–C–C-Bindungswinkeln verursacht. Diese Aufweitung wird von den Elektronenbeugungsmessungen von **2** bestätigt<sup>1)</sup>.

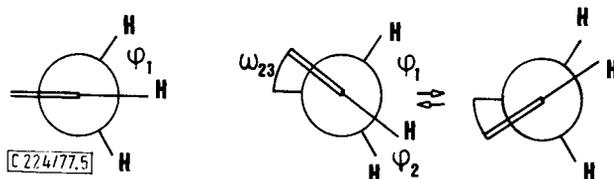
Im 1,3-Cyclohexadien (**3**) unterscheidet sich der experimentell bestimmte Torsionswinkel  $\omega_{23}$  mit  $18^\circ$  nur unwesentlich von dem Wert der Modellstruktur (vgl. Tab. 4). Damit bestätigt sich die für **3** abgeleitete Vorhersage, daß dessen Struktur relativ präzise durch Standardbindungswinkel und -längen beschrieben wird, wenn der Abschwächung der Pitzer-Spannung in einer CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>2</sub>CH= -Gruppe C(5)–C(6) ( $0-46.1^\circ$ ) ein Anwachsen dieser Spannung in einer anderen Gruppe C(1)–C(6) ( $0-32.2^\circ$ ) gegenübersteht. Es kommt bei **3** zwar noch hinzu, daß die Konjugation der Doppelbindungen zusätzlich einen einebnenden Einfluß auf die Konformation haben dürfte, doch ist offensichtlich der Gewinn an Konjugationsenergie im hypothetischen planaren Cyclohexadien mit einem Torsionswinkel  $\omega_{23}$  von  $0^\circ$  zu gering, um in **3** eine planare Anordnung zu erzwingen.

Die Konformation von 1,4-Cyclohexadien (**4**) ist bis heute umstritten; es wird eine planare Form mit  $\omega_{23} = 0^\circ$ <sup>6, 9, 37)</sup> aber auch eine gefaltete Konformation<sup>4, 21)</sup> mit  $\omega_{23} \neq 0^\circ$  diskutiert, die bei Raumtemperatur zwischen den beiden Extremenanordnungen rasch umklappt. Um den konformationsbestimmenden Torsionswinkel  $\omega_{23}$  von **4** aus der Vicinalkopplung <sup>3</sup>J<sub>23</sub> experimentell zu bestimmen, haben wir anhand von Eichdaten eine Karplus-Gleichung aufgestellt, die die Abhängigkeit zwischen J<sub>23</sub> im Vinyl-Allylteil von 1,4-Cyclohexadien und dem Interplanarwinkel  $\varphi$  beschreibt.

Als Eichsysteme für diese Funktion wurden die cyclischen Olefine **2** und **3** benutzt, da sie sich aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit **4** hierzu gut eignen. Dies geht daraus hervor, daß die H-H-Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>12</sub>, die von der jeweiligen Konformation von **2**, **3** und **4** unabhängig sind, für alle drei Verbindungen nahezu den gleichen Wert zeigen (vgl. Tab. 2 und 3).

Mit den hier gemessenen <sup>3</sup>J-Daten von **2** und **3** und den zugehörigen Torsionswinkeln lassen sich zwei verschiedene Gleichungen (A) und (B) aufstellen, wenn man diese Torsionswinkel  $\omega_{ij}$  einmal aus Elektronenbeugungs-Messungen<sup>4, 6, 38)</sup>, ein anderes Mal aus NMR-Daten entnimmt (vgl. Tab. 5).

<sup>37)</sup> <sup>37a)</sup> L. A. Carreira, R. D. Carter und J. R. Durig, J. Chem. Phys. **59**, 812 (1973). — <sup>37b)</sup> N. L. Allinger und J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5734 (1972). — <sup>37c)</sup> G. Ahlgren, B. Åkermark und J.-E. Bäckvall, Tetrahedron Lett. **1975**, 3501.

Abb. 5. Newman-Projektion des CH<sub>2</sub>-CH=Molekülfragmentes von **4** (planare und gefaltete Konformation)Tab. 5. Eichdaten: H-H-Kopplungskonstanten und Interplanarwinkel des Vinylteils von **2** und **3**

	H-H-Kopplungs- konstanten <sup>3</sup> J <sub>ij</sub>	Interplanarwinkel			
		(EB-Daten)		(NMR-Daten)	
		φ <sub>1</sub>	φ <sub>2</sub>	φ <sub>1</sub>	φ <sub>2</sub>
Cyclohexen ( <b>2</b> )	3.74	75.2	44.8	77.5	42.4
1,3-Cyclohexadien ( <b>3</b> )	4.46	95.2	27.8	93.5	26.5

$$J_{vic} = 6.83 \cdot \cos^2 \varphi + 1.71$$

$$J_{vic} = 6.80 \cdot \cos^2 \varphi + 1.79$$

$$\Theta \leq \varphi \leq 90^\circ \text{ (A)}$$

$$\Theta \leq \varphi \leq 90^\circ \text{ (B)}$$

Die Genauigkeit der Angaben über die Interplanarwinkel wird zu  $\pm 4^\circ$  abgeschätzt; auf eine detaillierte Fehlerbetrachtung muß wegen möglicher systematischer Fehler, die mit der Aufstellung der Karplus-Relation anhand von Modellverbindungen zustandekommen können, verzichtet werden.

Die für **4** gemessene Kopplungskonstante  ${}^3J_{23} = 3.405$  Hz ergibt für die zu bestimmenden Interplanarwinkel  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  der gefalteten Konformation von **4** nur dann eine eindeutige Lösung der Karplus-Relation  $J_{exp} = (J_0/2) \cdot (\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2) + C$ , wenn die Summe  $\Theta = \varphi_1 + \varphi_2$  bekannt ist. Deshalb wurde die Gleichung (B) für eine Reihe von verschiedenen  $\Theta$ -Werten gelöst und daraus der Torsionswinkel  $\omega_{23}$  um die C(2)-C(3)-Achse sowie die Winkel  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  bestimmt.

Tab. 6. Lösung der Karplus-Gleichung (B) für  ${}^3J_{23} = 3.405$  Hz für (**4**)<sup>a)</sup>

Newman-Projektion <sup>b)</sup> des H-C-H-Winkels $\Theta = \varphi_1 + \varphi_2$	Interplanarwinkel		Torsionswinkel
	φ <sub>1</sub>	φ <sub>2</sub>	ω <sub>23</sub>
122	61	61	0
124	72	52	10
128	80	48	16
132	85	47	19
136	89	47	21

<sup>a)</sup> Alle Angaben in Grad.

<sup>b)</sup>  $\Theta$  ist der Winkel, der durch die Projektion des H-C-H-Winkels auf eine Ebene senkrecht zur C(2)-C(3)-Bindung entsteht.

<sup>38)</sup> Da aus Elektronenbeugungsmessungen und aus anderen Strukturbestimmungsmethoden wie z. B. Mikrowellen-Spektroskopie bisher keine zuverlässigen H-C-C-H-Winkel erhalten wurden, berechneten wir sie nach der Beziehung  $\varphi_{1,2} = \Theta \pm \omega$ , wobei  $\omega$  den C-C-Torsionswinkel und  $\Theta$  den H-C-H-Winkel in der Newman-Projektion darstellt. Bei Annahme von Tetraedersymmetrie ergibt sich  $\Theta$  zu  $120^\circ$ .

Aus Tab. 6 wird deutlich, daß ein Torsionswinkel  $\omega_{23}$  von  $20-22^\circ$ , wie ihn eine der Elektronenbeugungsmessungen<sup>4)</sup> ergab, nach den hier vorliegenden NMR-Daten nur dann möglich ist, wenn der Winkel  $\Theta$  ca.  $136^\circ$  beträgt. Dies würde jedoch eine Aufweitung des H-C-H-Winkels  $\alpha$  am  $sp^3$ -C-Atom C(3) auf über  $125^\circ$  bedingen, die wegen dessen  $sp^3$ -Hybridisierung als sehr unwahrscheinlich gelten muß. Hierfür sprechen auch  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen an **4** in nematischer Phase<sup>39)</sup>: danach sollte dieser Winkel  $107^\circ$  betragen, so daß sich auch bei Annahme eines Fehlers von  $3-5^\circ$  in  $\alpha$ <sup>40)</sup> der Torsionswinkel  $\omega_{23}$  zu  $0^\circ$  ergibt. Daher muß man für 1,4-Cyclohexadien einer planaren oder nahezu planaren Konformation den Vorzug geben. Wenn letzteres der Fall ist, so weicht **4** nur um einen Winkelbetrag von der Coplanarität ab, der durch die Fehlergrenze unserer Messungen gegeben ist. Mit diesen Befunden stehen auch die Messungen von *Dallinga* und *Toneman*<sup>6)</sup> im Einklang, die aus ihrer Elektronenbeugungs-Analyse auf eine planare Struktur geschlossen hatten.

Eine solche planare Konformation von **4** führt zu einer beachtlichen Abweichung des experimentellen Torsionswinkels ( $\omega_{23}^{\text{exp}} = 0^\circ$ ) vom Wert der eingangs konstruierten Modellstruktur ohne Baeyer-Spannung ( $\omega_{23}^{\text{Modell}} \approx 35^\circ$ ); dies bestätigt die abgeleitete Prognose, daß die Pitzer-Spannung der vier C-C-Einfachbindungen die Struktur von **4** entscheidend mitbestimmt und daß diese ihren Minimalwert bei einer planaren Konformation erreicht.

Insgesamt läßt sich jetzt feststellen, daß die Kohlenstoffgerüste der hier untersuchten Verbindungen **2**, **3** und **4** stärker abgeflacht sind, als dies beim Zusammenfügen der Modellstrukturen mit den durch  $sp^3$ - bzw.  $sp^2$ -Hybridisierung gegebenen Valenzwinkeln zu erwarten ist.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Diplom-Chemiker *W. Stibbe*, Göttingen, der uns [3,3,4,4,5,5- $\text{D}_6$ ]Cyclohexen (**2b**) überlassen hat. Herr Doz. Dr. *G. Schrupf*, Göttingen, hat freundlicherweise ein durch Berücksichtigung der Molekülsymmetrie modifiziertes LAOCOON-Rechenprogramm für die Spektrenauswertung zur Verfügung gestellt. Das Programm für die Koordinatenberechnung stammt von Prof. *C. Altona*, Leiden. Die numerischen Rechnungen wurden an der UNIVAC-1108-Anlage der *Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung*, Göttingen, durchgeführt.

## Experimenteller Teil

[2,2,6,6- $\text{D}_4$ ]Cyclohexanon: Zu 50 g (0.51 mol) Cyclohexanon wurde eine Lösung von 10 ml  $\text{D}_2\text{O}$  und 0.7 g  $\text{PCl}_5$  gegeben. Man ließ die Zweiphasenmischung unter Rühren bei  $90^\circ\text{C}$  2 h äquilibrieren und trennte die wäßrige Schicht nach Abkühlen auf  $0-6^\circ\text{C}$  ab. Dieser Prozeß wurde solange wiederholt, bis ein Deuterierungsgrad von 95% erreicht worden war, der anhand der Intensitäten der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei  $\delta = 2.3$  und  $1.8$  ermittelt wurde ( $I_1/I_2 = 1/30$ ; Ausb. 70%).

Die Reduktion von [2,2,6,6- $\text{D}_4$ ]Cyclohexanon mit  $\text{LiAlD}_4$  in Ether zu Cyclohexanol und die anschließende Tosylierung und Eliminierung zu [1,2,3,3- $\text{D}_4$ ]Cyclohexen (**2a**) erfolgte nach Standardmethoden<sup>41-43)</sup>, auch die weitere Umsetzung zu [1,2,3- $\text{D}_3$ ]- und [1,2,6,6- $\text{D}_4$ ]-1,3-Cyclo-

<sup>39)</sup> *A. D. Buckingham, E. E. Burnell* und *C. A. Lange*, *Mol. Phys.* **16**, 521 (1969).

<sup>40)</sup> *P. Diehl, E. Fluck* und *R. Kosfeld*, *NMR-Grundlagen und Fortschritte*, Bd. 1, J. Springer Verlag, Berlin 1969.

<sup>41)</sup> *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/1b, S. 160 und 246, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1972.

<sup>42)</sup> *H. Hörmann* in *W. Foerst*, *Neuere Methoden der Präp. Organ. Chemie*, Bd. 2, S. 145, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

<sup>43)</sup> *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Ergänzungsband IIB, S. 148, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.

hexadien (**3a** und **b**) wurde in Analogie zu Literaturvorschriften<sup>44)</sup> durchgeführt. Das erhaltene Produktverhältnis von **3a** zu **3b** betrug nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 1:0.9.

Die verwendeten Substanzen wurden gaschromatographisch gereinigt (2 m, Se-30-Säule), mit ca. 7 Vol.-% Tetramethylsilan als innerem Standard versehen und unter Argon verschlossen.

Für die Aufnahme der *Protonen-NMR-Spektren* diente ein Varian HA-100 Gerät, an das ein Deuteriumkoppler vom Typ Schlumberger angeschlossen war. Die Bestimmung der Linienfrequenzen erfolgte mit einem elektronischen Zähler der Fa. Hewlett Packard; die Registrierungsgeschwindigkeit betrug 0.01 Hz pro Sekunde.

<sup>44)</sup> A. T. Blomquist, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2098 (1951).