

^{13}C -NMR-Spektroskopische und stereochemische Untersuchungen, 19¹⁾

Konformationen und ^{13}C -NMR-Verschiebungen aliphatischer Diacetate

Hans-Jörg Schneider*, Wolfgang Freitag und Eckehard Weigand

Fachrichtung Organische Chemie, Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken 11

Eingegangen am 4. November 1977

^{13}C -Verschiebungen und an einigen Beispielen Gleichgewichtslagen bzw. Isomerisierungsgeschwindigkeiten von Diesterkonformeren werden an Cyclohexyl-, Bicyclo[2.2.1]heptyl- und einigen acyclischen Diacetoxyverbindungen untersucht. Die ^{13}C -Verschiebungen verhalten sich bis auf die der funktionellen C- α -Atome additiv und lassen sich zur eindeutigen Identifizierung der Konfigurationen bzw. Konformationen benutzen. Konformerengleichgewichte bei vicinalen Diestern zeigen überwiegend *gauche*-orientierte Carboxygruppen, für deren attraktive Wechselwirkung qualitative Modelle diskutiert werden. Auch bei der Topomerisierung von *cis*-1,2-Cyclohexyldiacetat wird keine Erhöhung der Inversionsbarriere in Vergleich zu Cyclohexan durch die Passage zweier Acetoxygruppen gefunden. Mit Hilfe einiger vicinaler ^1H -C- α -O- ^{13}C -Kopplungskonstanten sind begrenzte Aussagen über die Konformation der Carboxygruppen möglich.

^{13}C NMR Spectroscopical and Stereochemical Investigations, 19¹⁾

Conformations and ^{13}C NMR Shifts of Aliphatic Diacetates

^{13}C Shieldings and in some cases conformational equilibria and rates are investigated with cyclohexyl, bicyclo[2.2.1]heptyl and some acyclic diacetoxy compounds. ^{13}C shifts are additive except those of functional C- α -atoms; they can be used for unambiguous configurational and conformational assignments. Conformational equilibria of vicinal diesters show preference for *gauche* carboxy group orientation; qualitative models for their attractive interaction are discussed. The topomerization rate of *cis*-1,2-cyclohexylen diacetate is not slowed down (in comparison to cyclohexane) by the passage of two acetoxy groups. Some vicinal ^1H -C- α -O- ^{13}C -coupling constants allow limited conclusions regarding carboxy group conformations.

Einfache aliphatische Dicarboxylate sind bisher nur wenig mit modernen spektroskopischen Methoden untersucht worden, obwohl ihre konformativen Eigenschaften beim Aufbau von Lipiden und Membranen²⁾ oder z. B. bei einigen ungewöhnlichen axialen Strukturen acylierter Pyranosen³⁾ eine wesentliche Rolle spielen.

¹⁾ 18. Mitteil.: H.-J. Schneider und W. Freitag, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8363 (1977).

²⁾ D. Chapman, The Structure of Lipids by Spectroscopy and X-ray Techniques, Methuen & Co., Ltd., London 1965.

³⁾ P. Luger, G. Kothe und H. Paulsen, Angew. Chem. **89**, 51 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 52 (1977), und dort zitierte Lit.

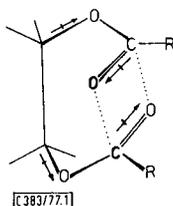
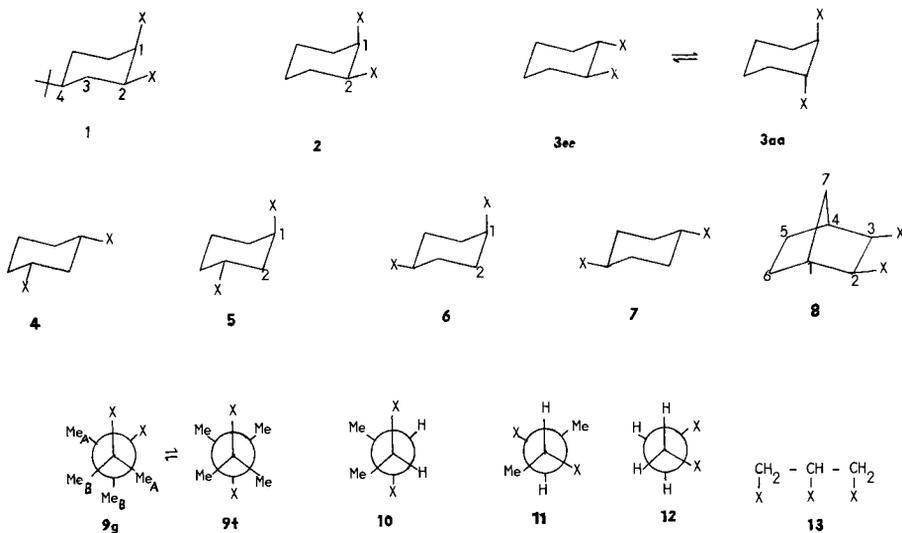


Abb. 1. Konformation eines vicinalen Dicarbonsäureesters

Die für Lipide charakteristische cisoide Anordnung vicinaler Carboxygruppen (Abb. 1) wird u. a. durch die lipophile⁴⁾ Wechselwirkung der Fettsäurereste R bestimmt; die Untersuchung von Diacetaten in lipophilen Lösungsmitteln sollte Auskunft über die Wechselwirkung der Carboxy-Kopfgruppen geben. In der vorliegenden Arbeit wird die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Ermittlung von Konformerengleichgewichten bei Diacetaten und von Rotations- bzw. Inversionsbarrieren bei der Passage von Acetoxygruppen eingesetzt. Daneben wird die Anwendbarkeit von Substituenteneffekten auf ^{13}C -Verschiebungen bei zweifach heterosubstituierten Alkanen (I–12 mit X = OOCCH_3) zur Konstitutions- und Geometriebestimmung gezeigt.



Als Untersuchungsmodelle wurden weitgehend Cyclohexyldiacetate (2–7) benutzt, da hier einerseits Strukturelemente definierter Geometrie vorliegen, andererseits die Geschwindigkeit des Konformationswechsels durch Messung bei tiefen Temperaturen genügend verlangsamt werden kann. Offenkettige Verbindungen wie Glycoldiacetat (12) oder Triacetin (13) äquilibrieren erwartungsgemäß selbst bei 150 K noch zu schnell; erst die Präsenz weiterer Methylgruppen (z. B. 9) erhöht die Rotationsbarriere genügend.

⁴⁾ R. D. Cramer, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5408 (1977).

gauche-trans-Gleichgewichte und ^{13}C -Verschiebungen

Als Modellverbindung mit alternativ e- und a-angeordneten vicinalen Acetoxygruppen wurde ausgehend von der Hydroxylierung von 4-*tert*-Butyl-1-cyclohexen 1*r*,2*c*-Diacetoxy-4-*tert*-butylcyclohexan (**1**) synthetisiert. Der Konfigurations- bzw. Konformationsbeweis für diese wie für alle anderen Verbindungen, die aus den entsprechenden Diolen nach bekannten Verfahren zugänglich waren, gelingt aus dem Vergleich berechneter und gemessener ^{13}C -Verschiebungen (Tab. 1). Bei Zugrundelegung der Verschiebungen

Tab. 1. Gemessene und berechnete ^{13}C -Verschiebungen^{a)}

		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH ₃	CO
1	b) I (1a2e)	68.06	72.44	27.13	45.89	20.43	28.60	20.00	168.27
	II (1a2e)	72.85	74.9	25.95	45.1	19.3	27.4	21.3	170.3
	III (1e2a)	74.4	73.35	27.3	41.9	23.25	25.05	21.3	170.3
2	I (1a2e)	68.96	72.60	26.13	24.44	19.82	29.31	21.32	170.00
	II (1a2e)	74.72	77.35	26.30	23.83	20.05	28.50	21.3	170.3
3	I (1e2e)	73.44	(73.44)	30.35	23.72	(23.72)	(30.35)	20.80	169.4
	I (1a2a)	68.6	(68.6)	—	—	—	—	—	—
	II (1e2e)	78.5	(78.5)	30.3	23.6	(23.6)	(30.3)	21.3	170.3
	III (1a2a)	72.6	(72.6)	24.1	20.7	(20.7)	(24.1)	21.3	170.3
4	I (1e3e)	70.52	37.70	(70.52)	31.33	20.54*	(31.33)	20.86*	169.1
	II (1e3e)	71.1	37.7	(71.1)	31.0	22.9	(31.0)	21.3	170.3
	III (1a3a)	63.4	33.2	(63.4)	30.4	15.0	(30.4)	21.3	170.3
5	I (1a3e)	70.26	35.62	69.41	31.72	19.56	29.12	21.1	169.65
	II (1a3e)	67.3	35.3	67.0	31.4	18.8	28.5	21.3	170.3
6	I (1a4e)	69.02	29.12	25.93	72.73	(25.93)	(29.12)	21.58	170.27
	II (1a4e)	68.0	28.05	26.3	72.2	(26.3)	(28.05)	21.3	170.3
7	I (1e4e)	71.00	28.27	(28.27)	(71.00)	(28.27)	(28.27)	21.20	170.10
	II (1e4e)	72.8	30.2	(30.2)	(72.8)	(30.2)	(30.2)	21.3	170.3
	III (1a4a)	69.05	28.85	(28.85)	(69.05)	(28.85)	(28.85)	21.3	170.3
8	I	41.60	76.76	(76.76)	(41.60)	24.76	C-7: 33.86	20.41	168.86
	II	40.7	87.3	(87.3)	(40.7)	22.9	C-7: 32.3	20.9	169.0

^{a)} I: Experimentelles δ , II, III: Berechnetes δ für die gezeigte (II) und die alternative Konformation (III); in ppm von TMS. Meßbedingungen: **1**: 50% in CDCl_3 , 300 K; **2**, **5**, **6**: 10–20% in $\text{CFCl}_3/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1:1), 160–170 K; **3**: 20% in CFCl_3 , 200 K; **4**, **8**: 30% in CFCl_3 , 300 K; **7**: 25% in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ (3:1), 300 K.

^{b)} Weitere Signale: 27.26 ($(\text{CH}_3)_3$), 32.16 (quart. C).

von e- bzw. a-Cyclohexylacetat⁵⁾ ergibt sich eine Additivität der Inkremente innerhalb von durchschnittlich ± 1 ppm für alle Ringpositionen außer bei den C- α -Verschiebungen von vicinalen Diacetoxyverbindungen (**1**, **2**, **3**, **8**). Hier führt die wechselseitige Beeinflussung bei den funktionellen Kohlenstoffatomen C- α - zu einer Abschwächung des α -Substituenteneffektes um etwa 6 ppm. Diese nur bei C- α auftretende relative Abschirmung wird auch bei vicinalen Diolen^{6, 7)} oder Dihalogeniden⁷⁾ beobachtet und läßt sich qualitativ auf die Abschwächung des induktiven Effekts des elektronegativen X-Substituenten durch den benachbarten zweiten α -X-Dipol zurückführen. Für die ^{13}C -Verschie-

⁵⁾ H.-J. Schneider und V. Hoppen, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 579.

⁶⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S. 171–172, Academic Press, New York 1972, und dort zit. Lit.

⁷⁾ H.-J. Schneider, G. Becker, V. Hoppen und W. Freitag, unveröffentlichte Ergebnisse.

bungen der Acetoxygruppe wird innerhalb einer Streuung um ± 0.8 ppm keine Abhängigkeit von der Nachbarschaft des Zweitsubstituenten oder von der räumlichen Orientierung festgestellt. Die bei acetylierten Zuckern analytisch wertvollen ^1H -Verschiebungsunterschiede der e/a-Acetoxyprotonen⁸⁾, die wir auch bei **1** finden (Tab. 3), gehen vermutlich auf Anisotropieeffekte zurück, die sich auf die mehr peripher befindlichen Protonen stärker auswirken.

Durch ^{13}C -NMR-Tiefentemperaturmessungen waren bei den als Topomere vorliegenden Diacetaten **2**, **5** und **6** die entsprechenden Verschiebungen direkt zugänglich. Bei **2** ist über einen relativ weiten Temperaturbereich die Dynamik der Sessel-Sessel-Inversion an drei austauschenden Signalpaaren gleichzeitig beobachtbar. Die Linienformanalyse (Abb. 2) ergibt Aktivierungsparameter, die innerhalb der Meßfehler gleich sind mit den für Cyclohexan selbst erhaltenen⁹⁾. Dies bedeutet, daß beim Umklappen des Ringes sich die beiden Acetoxygruppen ohne meßbaren Energieaufwand aneinander vorbei bewegen. Das Ausbleiben einer Barrierenanhebung könnte auch auf eine bereits im Grundzustand vorliegende Energieerhöhung durch die *gauche*-orientierten Acetoxygruppen zurückgehen. Dagegen spricht jedoch das bei **3** beobachtete Konformerengleichgewicht,

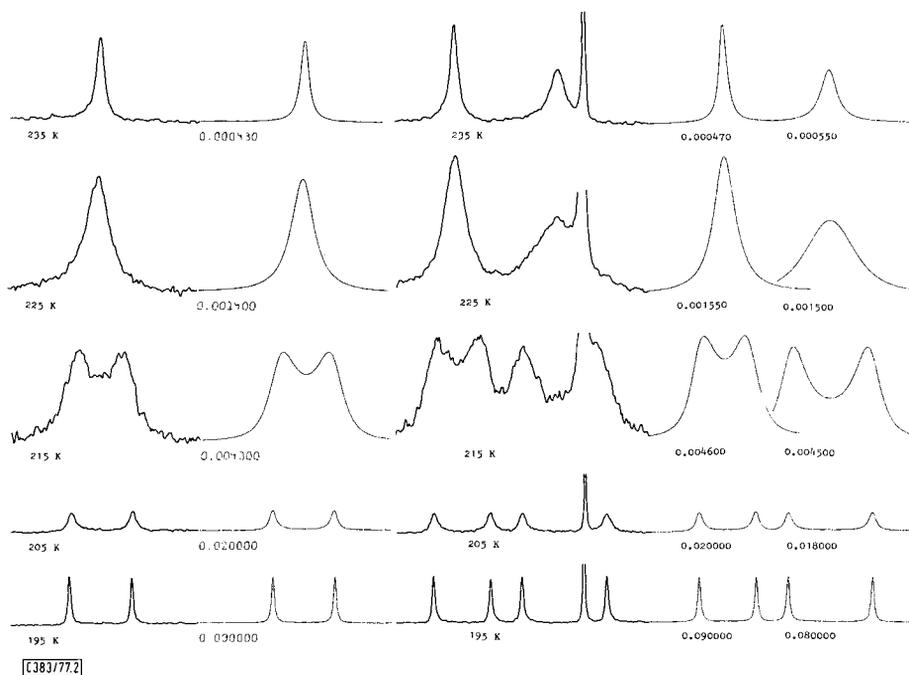


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Linienformanalyse von *cis*-1,2-Cyclohexyldiacetat (**2**) (15% in $\text{CFCl}_3/\text{CF}_2\text{Cl}_2$); austauschende Signalpaare: C-1/C-2, C-3/C-6, C-4/C-5, nicht aufspaltendes Signal: CH_3 . Erhalten wird: $\Delta H^* = 11.25 \pm 0.14$ kcal/mol; $\Delta S^* = 3.55 \pm 0.65$ Clausius; $\Delta G_{298\text{K}}^* = 10.20$ kcal/mol

⁸⁾ F. W. Lichtenthaler und P. Emig, Carbohydr. Res. 7, 121 (1968).

⁹⁾ F. A. L. Anet und R. Anet, in Dynamic Nuclear Resonance Spectroscopy, Herausg. L. M. Jackman und F. A. Cotton, S. 579, Academic Press, New York 1975.

welches keine destabilisierende vicinale Wechselwirkung anzeigt. Nur in besonders rauscharmen Spektren sowie durch Verfolgung der Austauschverbreiterung an C-1, C-3 und C-4 gelang es hier, die Präsenz von $1 \pm 0.4\%$ des Konformeren **3aa** nachzuweisen. Der so bei 200 K gefundene Energieunterschied von $\Delta G^0 = 1.80 \pm 0.3$ kcal/mol entspricht dem Doppelten des bei Cyclohexylacetat gemessenen Wertes⁵⁾ von $\Delta G^0 = 0.890$ kcal/mol. Bei **4** war im Tieftemperaturspektrum kein aa-Konformeres meßbar ($\Delta G^0 \geq 1.6$ kcal/mol); jedoch war hier ebenso wie besonders bei **7** die Messung durch mangelnde Löslichkeit erschwert.

In dem acyclischen Diacetat **9** erfordert die Rotation um die zentrale C–C-Bindung im Übergangszustand ekliptisch stehende Acetoxy- und Methylgruppen, was offenbar eine wesentliche Erhöhung der Barriere zur Folge hat. Für den Übergang **9g** → **9t** ($X = \text{OOCCH}_3$) erhalten wir bei 150 K durch Linienformanalyse $\Delta G^0 = 8.3 \pm 0.2$ kcal/mol, während für **9** ($X = \text{H}$) kürzlich eine Barriere von nur 4.3 ± 0.2 kcal/mol publiziert wurde¹⁰⁾. Während im Kohlenwasserstoff die Rotameren nahezu energiegleich sind^{10, 11)}, beobachten wir bei 150 K im Diacetat **9** zwei stark unterschiedlich populierte Konformere (Tab. 2) im Verhältnis von 97.5:2.5 ($\Delta G^0 = 1.08 \pm 0.15$ kcal/mol). Da bei **3** zumindest keine Destabilisierung für *gauche*-orientierte Diacetoxygruppen und in **10** und **11** eher Attraktion gefunden wird (s. u.), muß es sich bei dem stärker populierte Rotameren um **9g** handeln. Für die Methylgruppen A und B in **9g** wird nur ein Signal beobachtet, was durch eine schnelle Topomerisierung von *gauche*-Rotameren bzw. eine relativ dazu kleine Frequenzdifferenz $\nu_A - \nu_B$ erklärbar ist. In offenkettigen Diestern läßt sich eine für die Attraktion der Carboxygruppen optimale Orientierung (vgl. Abb. 1) leichter realisieren als in cyclischen Verbindungen. Die Stabilisierung der *gauche*-Anordnung in **9** beträgt etwa 1 kcal/mol, während bei Cyclohexyldiacetat keine Attrak-

Tab. 2. ¹³C-Verschiebungen in acyclischen Diacetaten^{a)}

	C-α	CH ₃	CH ₃ COO	CO
9g ^{b)}	83.71	20.08	22.55	169.83
9t ^{b)}	86.15	18.98	22.55	169.83
10a ^{c)}	71.9	16.5	21.57	171.00
10b	71.9	16.5	22.5	171.85
11 ^{d)}	70.97	14.62	21.25	170.22
12 ^{e)}	62.85	–	20.86	170.62
13 ^{f)} (Triacetin)	CH 69.16, CH ₂ 62.40,	Me ₁ 20.80,	Me ₂ 20.54,	(CO) ₁ 169.71, (CO) ₂ 169.97

^{a)} In ppm von TMS. Meßbedingungen: **9**: 10% in CH₂CHCl/CF₂Cl₂ (65:35), 152 K; **10**: 10% in CH₂Cl₂/CF₂Cl₂ (20:80), 155 K; **11**: 5% in CF₂Cl₂, 150 K; **12**: 15% in CF₂Cl₂, 140 K; **13**: 15% in CFCl₃/Et₂O (90:10), 300 K.

^{b)} ΔG^* für **9g** ⇌ **9t** (8.3 ± 0.2) kcal/mol (Linienformanalyse).

^{c)} Konformerenpopulationen **10a**/**10b** = (70:30) ± 5 (aus CH₃COO- und CO-Signalfächen).

^{d)} Halbwertsbreiten $W_{1/2}$ auch bei 150 K wie TMS (≤ 1 Hz).

^{e)} $W_{1/2}$ (Hz, ± 3): C-α 15, CH₃ 12, CO und TMS 3. Temperaturgradienten (gegen TMS) – 0.005 ppm/Grad.

^{f)} $W_{1/2}$ (Hz, ± 5): CH 10, CH₂ 20, Me 15, CO und TMS 5.

¹⁰⁾ L. Lunazzi, D. Macciantelli, F. Bernardi und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4573 (1977).

¹¹⁾ A. L. Verma, W. F. Murphy und H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. **60**, 1540 (1974); L. S. Bartell und T. L. Boates, J. Mol. Struct. **32**, 379 (1976).

tion sichtbar ist, welche über die Kompensation der C- α -O-Dipol-Dipol-Abstoßung hinausgeht.

Für 2,3-Diacetoxybutane¹²⁾ und analog gebaute Diester¹³⁾ zeigen die vicinalen HH-Kopplungskonstanten dominierende Konformationen mit *gauche*-Diacetoxygruppen an. Eine quantitative Messung der Gleichgewichte erwies sich hier selbst bei -150°C als unmöglich; ebenso lassen die beobachteten ^{13}C -Verschiebungen bei **10** und **11** wie bei **12** und **13** (Tab. 2) keine eindeutigen Schlüsse zu. Bei der *threo*-Verbindung **10** wurde zwar eine Aufspaltung der Acetoxy- ^{13}C -Signale, nicht aber wie bei den oben untersuchten *gauche/trans*-Gleichgewichten eine Trennung der C- α - bzw. C- β -Signale beobachtet; daher ist hier das Vorliegen zweier Rotameren um die C- α -O-Bindung innerhalb einer *gauche*-Anordnung der Acetoxygruppen wahrscheinlicher (s. u.).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Estergruppen in *gauche*-Lagen attraktive Wechselwirkungen beinhalten müssen, welche der Abstoßung der vicinalen C- α -O-Dipole entgegenwirken. Obwohl sich für Alkane mit vicinalen Heteroatomen X sowohl bei MO-Berechnungen¹⁴⁾ wie bei Anwendung klassischer Kraftfelder¹⁵⁾ auch attraktive XX-Wechselwirkungen zugunsten von *gauche*-Orientierungen ergeben, zeigen Messungen an dihalogenierten Cyclohexanen der allgemeinen Struktur **3** stets die Präsenz erheblicher diaxialer Anteile **3aa**^{15d, 16, 7)}. Die im Falle der Dihalogenide durch Untersuchung des Solvenseinflusses¹⁶⁾ gestützte elektrostatische Abstoßung zwischen *gauche*-C-X-Bindungen führt auch bei der Sauerstoffverbindung *trans*-1,2-Dimethoxycyclohexan (**3**, X = OCH₃) zu 20% **3aa** im Gleichgewicht mit **3ee**⁷⁾. Im Diacetat **3** muß daher eine zusätzliche Wechselwirkung die **3ee**-Konformation stabilisieren, wofür die Coulomb-Anziehung zweier entgegengesetzt gerichteter Carbonyldipole in Betracht kommt (s. Abb. 1). Die kaum ausgeprägte Solvensabhängigkeit vicinaler HH-Kopplungen bei Diacetoxyverbindungen¹³⁾ macht eine dominierende elektrostatische Wechselwirkung jedoch weniger wahrscheinlich und spricht für eine Stabilisierung durch Mischung passend konfigurierter π - und π^* -CO-Orbitale.

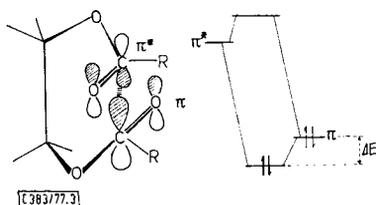


Abb. 3. Konformationsstabilisierung durch π - π^* -Wechselwirkung

¹²⁾ A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc. **84**, 743 (1962).

¹³⁾ C. A. Kingsbury und C. R. Cowles, J. Org. Chem. **40**, 1302 (1975).

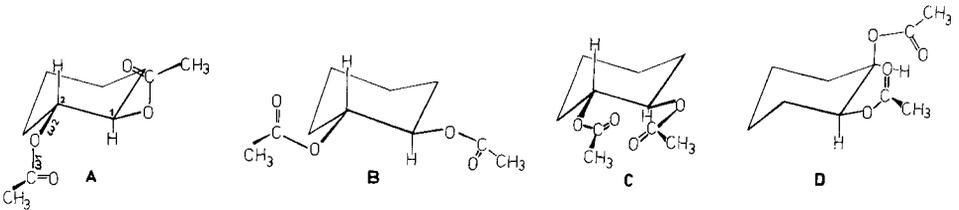
¹⁴⁾ L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **95**, 693 (1973); N. D. Epitotis, ebenda **95**, 3087 (1973).

¹⁵⁾ ^{15a)} R. J. Abraham und E. Bretschneider, in Internal Rotation in Molecules, Herausg. W. J. Orville-Thomas, S. 481, Wiley, London 1974. — ^{15b)} R. J. Abraham und P. Loftus, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 180. — ^{15c)} G. Heublein, R. Kühmstedt, H. Dawczynski und P. Kadura, Tetrahedron **26**, 8191 (1970). — ^{15d)} N. S. Zefirov, L. G. Gurvich, A. S. Shashkov, M. Z. Krimer und E. A. Vorob'eva, ebenda **32**, 1211 (1976).

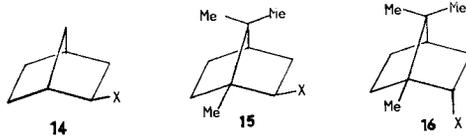
¹⁶⁾ R. J. Abraham und T. M. Sivers, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 1587.

Geometrie der Estergruppierung und vicinale ^{13}C -H-Kopplungen

Die möglichen Konformationen **A**, **B** und **C** *gauche*-orientierter Acetoxygruppen werden durch die Torsionswinkel $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}-\alpha$ (ω_1) und $\text{C}-\text{O}-\text{C}-\alpha-\text{H}$ (ω_2) charakterisiert. Die cisoide Anordnung der $\text{C}=\text{O}$ - und der $\text{C}-\alpha-\text{O}$ -Bindung ($\omega_1 \approx 0^\circ$) bei Carbonsäureestern außer bei *tert*-Butylformat¹⁷⁾ ist bekannt¹⁸⁾ und geht, wie die Solvensabhängigkeit des *s-cis/trans*-Gleichgewichts bei *tert*-Butylformat¹⁷⁾ zeigt, auf die Coulomb-Anziehung der beiden Dipole zurück. Kürzlich publizierte¹⁹⁾ Kopplungen zwischen $^{13}\text{C}-\alpha$ und $^1\text{H}(\text{CCOR})$ bei Formaten stützen die dominierend cisoide Anordnung mit $\omega_1 \approx 0^\circ$; eigene Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen²⁰⁾ von Isopropylformat ergaben keine Hinweise auf das Vorliegen von Konformerengemischen. Nach bisherigen Befunden zeigen vicinale $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungen eine Abhängigkeit vom Torsionswinkel entsprechend einer *Karplus*-Beziehung²¹⁾. Betrachtet man die publizierte $^1\text{HC}-\alpha\text{O}^{13}\text{C}=\text{O}$ -Kopplung von 3.85 Hz¹⁸⁾ in Methylacetat als Summe dreier Kopplungen, so ergibt sich z. B. bei Annahme einer *gauche*-Kopplung von 1 Hz²¹⁾ ein Wert von 10 Hz für $\omega_2 = 180^\circ$.



Setzt man die cisoide Anordnung mit $\omega_1 \approx 0^\circ$ voraus, lassen sich die durch Drehung um die $\text{C}-\alpha-\text{O}$ -Bindung möglichen Rotameren ($\cong \omega_2$) durch Analyse der $^1\text{HC}-\alpha\text{O}^{13}\text{C}=\text{O}$ - ^3J -Werte eingrenzen. An den Modellverbindungen **14**–**16** wurde die Möglichkeit von ^3J -Variationen durch Konformationsänderung untersucht. Der beobachtete Gang von



2.22 Hz (**14**) zu 3.38 und 2.94 Hz (**15** bzw. **16**, jeweils ± 0.1 Hz) läßt sich mit Verkleinerung von ω_2 durch die 1-Methylgruppe interpretieren. Im Diacetat **8** ist ohne erhebliche Änderung von ω_1 keine entsprechende attraktive, sondern nur eine repulsive Anordnung der Carboxygruppen zu verwirklichen, was zu einem ω_2 nahe 60° führen

¹⁷⁾ T. Drakenberg und S. Forsén, J. Phys. Chem. **76**, 3582 (1972).

¹⁸⁾ G. I. L. Jones und N. L. Owen, J. Mol. Struct. **18**, 1 (1973); N. S. True und R. K. Bohn, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3575 (1977); N. L. Allinger und S. H. M. Chang, Tetrahedron **33**, 1561 (1977), und dort zit. Lit.

¹⁹⁾ D. E. Dorman, D. Bauer und J. D. Roberts, J. Org. Chem. **40**, 3729 (1975).

²⁰⁾ Methode bei H.-J. Schneider und W. Freitag, J. Am. Chem. Soc. **98**, 478 (1976).

²¹⁾ ^{21a)} J. L. Marshall, D. E. Müller, S. A. Conn, R. Seiwel und A. M. Ihrig, Acc. Chem. Res. **7**, 333 (1974). — ^{21b)} L. T. J. Delbaere, M. N. G. James und R. U. Lemieux, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7866 (1973). — ^{21c)} T. E. Walker, R. E. London, T. W. Whaley, R. Barker und N. A. Matwiyoff, ebenda **98**, 5807 (1976). — ^{21d)} R. Wasylishen und T. Schaeffer, Can. J. Chem. **51**, 961 (1973).

kann (³J für **8** 1.43 ± 0.4 Hz, Triplett durch weitere Kopplung mit C-1/4-H oder C-2/3-H). In Diacetaten mit *gauche*-orientierten Carboxygruppen beobachten wir mit max. 1.8 ± 0.5 Hz für **3ee** und 2.86 ± 0.1 Hz für **2** kleinere Kopplungen als in Isopropylacetat (3.00 Hz¹⁹⁾). Die ³J-Werte schließen für **3ee** die Konformation **A** mit $\omega 2 180^\circ$ aus und stimmen überein sowohl mit **B** wie mit der für eine attraktive Wechselwirkung notwendigen Konformation **C** (vgl. Abb. 1 und 3). Die entsprechende Konformation **D** für das epimere Diacetat **2** steht in Übereinstimmung mit der hier beobachteten vergrößerten Kopplung von 2.86 ± 0.07 Hz.

Versuche, den möglichen Übergang von Konformeren entsprechend **A**, **B** und **C** bei tiefen Temperaturen für eine direkte Beobachtung genügend zu verlangsamen, waren erfolglos. Bei 150 ± 10 K waren jedoch sowohl an Cyclohexylndiacetaten wie vor allem an offenkettigen Derivaten Linienverbreiterungen bei den Gerüstsignalen (CH₂ bzw. CH) zu beobachten, die bei **12** und **13** bis zu 15 ± 3 Hz reichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Frau R. Links und Fräulein M. Nöh für vielseitige Mitarbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren wurden auf Varian EM 360- und Bruker HX 90-Instrumenten registriert. ¹³C-NMR-Aufnahmen erfolgten in PFT-Technik unter ¹H-Rauschkopplung mit einem Bruker HX 90-Gerät bei einer Spektralbreite von meist 6000 Hz bei 4 K Datenpunkten. Die mit einer Bruker BST-100/700-Einheit konstant gehaltene Temperatur war mit einem ¹³C-Shift-Thermometer²²⁾ kontrolliert worden. Als interner Standard diente 5–10% TMS; die verwendeten Lösungsmittel (s. Angaben in Tab. 1–3) mußten den jeweiligen Löslichkeiten angepaßt werden. Für einige Diacetate (**1**, **7**, **8**, **13**) ließen sich trotz Versuchen u. a. mit CS₂, CH₂Cl₂, DMF, Et₂O, Me₂CO, CH₃I, MeOAc, EtOAc, CH₂CHCl keine für die Tieftemperaturspektroskopie erforderlichen Konzentrationen erreichen. ¹³C-Signaluordnungen waren auf Grund von Linienintensitäten, Multiplizitäten in teilkoppelten Spektren und dem Vergleich mit berechneten Verschiebungen bis auf den in Tab. 1 mit * bezeichneten Fall eindeutig möglich. Das Methylsignal des Acetatrestes ist immer durch eine im Vergleich zu anderen CH_n-Signalen um 50 bis zu 150% verringerte Fläche gekennzeichnet, was auf eine erheblich längere T₁-Zeit der isolierten Estermethylgruppe zurückzuführen ist.

Tab. 3. ¹H-Verschiebungen $\delta^a)$ und Halbwertsbreiten $W^a)$

	δ_{Hx}	W_{Hx}	δ_{OCC_3}		δ_{Hx}	W_{Hx}	δ_{OCC_3}
1 ^{b)}	5.23	7.3	2.100	5	5.07	12.7	2.040
	4.82	19.5	2.008	6	4.80	15.8	2.037
2	5.04	11.7	2.054	7	4.86	12.9	2.057
3	4.80	12.0	2.024	8	4.72	1.9 (d)	2.000
4	4.76	19.8	2.027				

^{a)} δ in ppm, W in Hz. Meßbedingungen: 10% in CDCl₃, 300 ± 5 K.

^{b)} C(CH₃)₃ bei 0.890 ppm.

Aktivierungsparameter für die Topomerisierung von *cis*-1,2-Cyclohexylndiacetat (**2**) wurden ermittelt durch lineare Regression von $\log k/T$ gegen $1/T$ (nach Eyring; $k = 0.5/\tau$). Die τ -Werte sowie ihre Fehler (Tab. 4) wurden durch visuellen Vergleich der experimentellen mit mindestens

²²⁾ H.-J. Schneider, W. Freitag und M. Schommer, J. Magn. Res. **18**, 393 (1975).

jeweils drei simulierten NMR-Spektren erhalten (Simulationsprogramm für ungekoppelten Zwei-seitenaustausch nach *Binsch*²³), angepaßt an die TR 440-Rechenanlage der Universität des Saarlandes). Die Aktivierungsparameter wurden (a) ohne Gewichtung der τ -Werte, (b) unter Gewichtung entsprechend dem Kehrwert des absoluten Fehlers in $\log(k/T)$ berechnet; sie unterscheiden sich nicht signifikant, ebensowenig wie von den Literaturwerten (c) für Cyclohexan⁹ selbst, die zum Vergleich mitaufgeführt werden:

ΔH^* (kcal/mol)	(a) $11.25 \pm 1.3\%$	(b) 11.14	(c) $10.71 \pm 2.3\%$
ΔS^* (Clausius)	$3.55 \pm 18\%$	3.12	$2.2 \pm 0.9\%$
ΔG_{298K}^\ddagger (kcal/mol)	10.20	10.21	10.23

Tab. 4. Mittlere Lebensdauer τ bei der Topomerisierung von *cis*-1,2-Cyclohexylendiacetat (2)

T [K]	τ [s]					
	C-1/C-2	Fehler [%]	C-3/C-6	Fehler [%]	C-4/C-5	Fehler [%]
245	1.5	33	2.0	25	2.2	14
235	4.3	16	4.7	15	5.5	9
225	14.0	3.6	15.5	3.2	15.0	6.7
215	43.0	2.3	46.0	2.2	45.0	4.4
205	200.0	10	200.0	10	180.0	11
195	900.0	11	900.0	20	800.0	25

Die *Darstellung der Diacetate* erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Umsetzung der Diole mit Acetanhydrid in Pyridin unter Standardbedingungen²⁴. Bei der Synthese der 1,4-Cyclohexylendiacetate²⁵ ließ sich im Unterschied zu 7 (X = OOCCH₃) das *cis*-Derivat **6** nur in 85proz. Reinheit gewinnen. Auch *trans*-1,3-Cyclohexylendiacetat (**5**, X = OOCCH₃) wurde im Gemisch mit dem Epimeren **4** spektroskopiert. **4** (X = OOCCH₃) wurde aus dem vorgetrennten Diol (SC mit SiO₂, Aceton/Chloroform 1:2) nach Umkristallisieren des Diacetats zu 95% konfiguratив einheitlich gewonnen. An kommerziell nicht erhältlichen Produkten wurden nach Literaturangaben **8** (X = OH, OOCCH₃)²⁶ und **9** (X = OOCCH₃)²⁷ hergestellt.

4t-tert-Butyl-1r,2c-cyclohexandiol (**1**, X = OH): Zu 10.4 g (0.120 mol) *4t-tert-Butyl-1-cyclohexen*²⁸ in 240 ml Ethanol wird bei -15°C unter Rühren innerhalb von 90 min eine Lösung von 16 g KMnO₄ und 12 g MgSO₄ in 320 ml Wasser getropft. Nach 2 h wird abfiltriert, mehrfach mit insgesamt 400 ml Aceton ausgewaschen, das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt, mit NaCl gesättigt und 5 mal mit je 40 ml CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Erhalten werden 1.6 g konfiguratив einheitliches Produkt (¹³C-NMR), Schmp. 109°C.

C₁₀H₂₀O₂ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.20 H 11.48

²³) G. Binsch, *Top. Stereochem.* **3**, 178 (1968).

²⁴) *Organikum*, 12. Aufl., S. 445, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.

²⁵) C. A. Grob und W. Baumann, *Helv. Chim. Acta* **38**, 605 (1955).

²⁶) ^{26a}) K. B. Wiberg und K. A. Saegbarth, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2822 (1956). – ^{26b}) H. Z. Sable und H. Katchian, *Carbohydr. Res.* **5**, 109 (1967).

²⁷) R. J. Levina, A. A. Fainzilberg und R. V. Itenberg, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **75**, 39 (1950) [*Chem. Abstr.* **45**, 4637 (1951)].

²⁸) J. Sicher, F. Šipoš und M. Tichý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **26**, 847 (1961).