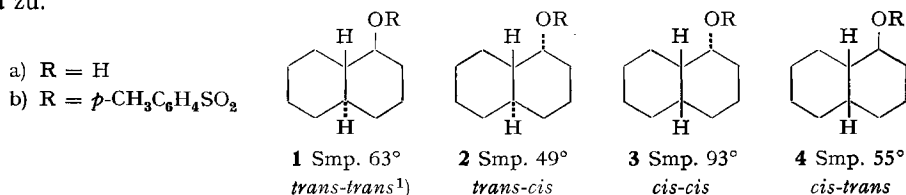


143. Konstellation und Solvolysegeschwindigkeit der 1-Decalyl-*p*-toluolsulfonate

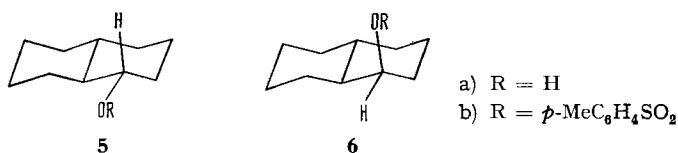
von C. A. Grob und S. W. Tam

(15. VI. 65)

Den vier stereoisomeren 1-Decalolen hat HÜCKEL [1] die Konfigurationen **1a** bis **4a**¹⁾ zugeschrieben, und zwar auf Grund der bei der Pyrolyse ihrer Methylxanthogenate (TSCHUGAEFF-Reaktion) erhaltenen Olefine. Bei dieser Eliminierungsreaktion wird vorzugsweise ein *cis*- oder *syn*-ständiges Wasserstoffatom mit dem Xanthogenatrest abgespalten. Aus dem 1-Decalol mit Smp. 63° wurde mehrheitlich $\Delta^{1,9}$ -Octalin, aus denjenigen mit Smp. 49° und 93° mehrheitlich $\Delta^{1,2}$ -Octalin erhalten. Die betreffenden Decalole wurden daher gemäss **1a**, **2a** und **3a** formuliert. Dem nicht untersuchten vierten Isomeren vom Smp. 55° kam damit die verbleibende Konfiguration **4a** zu.



Über die Richtigkeit dieser Zuordnungen bestehen im Falle der *trans*-ringverknüpften 1-Decalole **1a** und **2a** keine Zweifel. Sie stehen auch mit den relativen Solvolysegeschwindigkeiten der *p*-Toluolsulfonsäureester in Äthanol [2] und Essigsäure [3] [4] im Einklang. Weniger gesichert erscheinen die HÜCKEL'schen Zuordnungen im Falle der *cis*-ringverknüpften 1-Decalole vom Smp. 93° und 55°, zumal für die relativen Solvolysegeschwindigkeiten der beiden Tosylate bisher keine befriedigende Erklärung gefunden worden ist [2a] [4b]. Für eine Untersuchung, über welche bereits kurz berichtet worden ist [5], wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der epimeren *cis*-1-Decalytosylate **3b** und **4b** in 80-proz. Äthanol benötigt. Daher schien eine Überprüfung der obigen Zuordnungen der vier 1-Decalole mittels ihrer Kernresonanz-(NMR.)-Spektren angezeigt. In einer soeben erschienenen Mitteilung diskutieren FELTKAMP *et al.* [6] die NMR.-Spektren der 1-Decalole auf der Basis der HÜCKEL'schen Zuordnungen. Über unsere Messungen wird daher nur soweit berichtet, als sie die erwähnte Arbeit ergänzen.



¹⁾ Die Bezeichnungen *cis* und *trans* beziehen sich erstens auf die Art der Ringverknüpfung und zweitens auf die Konfiguration der C1-OR-Gruppe in bezug auf die C8-C9-Bindung.

Bekanntlich unterscheiden sich axial und äquatorial orientierte $CH-OR$ -Protonen im NMR.-Spektrum eines Cyclohexanol-Derivates in der chemischen Verschiebung δ (gegenüber Tetramethylsilan), vor allem aber in der durch die verschiedene Kopplung mit benachbarten Protonen bedingten Halbwertsbreite der betr. Bande [7]. Die Halbwertsbreite eines axialen Protons beträgt ca. 20 c/s, diejenige eines äquatorialen Protons ca. 7 c/s. Die Gültigkeit dieser Regel ist kürzlich bei einer Reihe von Decahydrochinolol-Derivaten nachgewiesen worden [8]. Sie wird auch im Falle der *trans-trans*- und *trans-cis*-1-Decalole **1a** bzw. **2a** und 1-Decalyltosylate **1b** bzw. **2b**, welche die starren Sesselformen **5** und **6** einnehmen, bestätigt (vgl. Tab. 1). So betragen die Halbwertsbreiten der Bande des axialen $CH-OR$ -Protons in **5a** bei 3,03 ppm (in CCl_4) 18 c/s, diejenige des äquatorialen Protons in **6a** bei 3,69 ppm 6 c/s. Im Falle der Tosylate **5b** und **6b** betragen die Halbwertsbreiten 20 bzw. 6 c/s. Wie zu erwarten war, absorbieren die äquatorialen $CH-OR$ -Protonen in **6a** und **6b** um ca. 0,5 ppm bei niedrigerem Feld als die entsprechenden axialen Protonen in **5a** und **5b**.

Tabelle 1. NMR.-Spektren der 1-Decalole und 1-Decalyltosylate in CCl_4 bei 40°

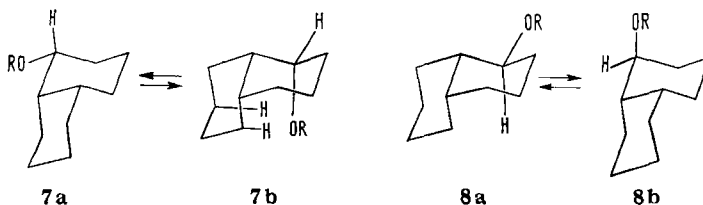
Konfiguration	δ (ppm)	Halbwertsbreite (c/s)
<i>trans-trans</i> -Alkohol (1a)	3,03	18
<i>trans-trans</i> -Tosylat (1b)	4,11	20
<i>trans-cis</i> -Alkohol (2a)	3,69	6
<i>trans-cis</i> -Tosylat (2b)	4,58	6
<i>cis-cis</i> -Alkohol (3a)	3,56	17
<i>cis-cis</i> -Tosylat (3b)	4,45	18
<i>cis-trans</i> -Alkohol (4a)	3,70	16
<i>cis-trans</i> -Tosylat (4b)	4,59	13

Tabelle 2. NMR.-Spektren der *cis*-1-Decalole in $CDCl_3$ bei -56°

Konfiguration	δ (ppm)	Halbwertsbreite (c/s)
<i>cis-cis</i> -Alkohol (3a)	3,72	17
<i>cis-trans</i> -Alkohol (4a)	3,85	20
	3,76	6

Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse bei den *cis*-ringverknüpften 1-Decalolen vom Smp. 55° und 93° , weil *cis*-Decaline bekanntlich zwei rasch ineinander übergehende Sessel-Konstellationen einnehmen können [9]. Im Falle der *cis*-1-Decalole sind es die Konstellationen **7a** \rightleftharpoons **7b** sowie **8a** \rightleftharpoons **8b**, in welchen die Hydroxylgruppe jeweils eine äquatoriale oder eine axiale Lage einnimmt.

Nun zeigen Molekel-Modelle, dass die Konstellation **7a** mit äquatorialer Hydroxylgruppe gegenüber der Konstellation **7b** mit axialer Hydroxylgruppe deutlich bevorzugt ist, weil in letzterer starke sterische Wechselwirkungen der Wasserstoffatome



an C3, vor allem aber an C5 und C7, mit der Hydroxylgruppe auftreten. Von den beiden *cis*-1-Decalolen weist das Isomere vom Smp. 93° bzw. sein Tosylat im NMR.-Spektrum ein symmetrisches, einem axialen CH–OR-Proton zuzuordnendes Maximum mit einer Halbwertsbreite von 17 bzw. 18 c/s auf. *Dieses ändert sich beim Abkühlen auf –56° nicht (Tab. 2), was für das Vorliegen der praktisch einheitlichen Konstellation 7a des cis-cis-1-Decalols 3a spricht.*

Im Falle des *cis-trans*-1-Decalols **4a** erscheinen die stabilsten Konstellationen **8a** und **8b** gleichwertiger, wobei die Form **8a** mit äquatorialer Hydroxylgruppe etwas bevorzugt sein dürfte. In diesem Falle sollte es also möglich sein, die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Formen durch Abkühlen so herabzusetzen, dass die Banden beider Arten von CH–OR-Protonen sichtbar werden. *Tatsächlich ändert sich die Bande des CH–OR-Protons im NMR.-Spektrum des Isomeren vom Smp. 55° deutlich beim Abkühlen.* Während sie bei 40° als symmetrisches Maximum bei 3,70 ppm mit Halbwertsbreite 16 c/s auftritt, löst sie sich bei –56° (in CDCl₃) in zwei überlappende Maxima mit Zentren bei 3,85 und 3,76 ppm und mit Halbwertsbreiten von 20 bzw. 6 c/s auf (Tab. 2). Gleichzeitig tritt eine Verbreiterung der Banden der Methylenprotonen ein, wie es die langsamer gewordene Umwandlung zweier Konstellationen erwarten lässt. Aus dem allerdings nur roh abschätzbaren Intensitätsverhältnis der beiden CH–OR-Banden ergibt sich ein Verhältnis der Konstellationen **8a** und **8b** von ca. 65:35. Diese Befunde bestätigen die von HÜCKEL vorgeschlagene *cis-trans*-Konfiguration **4a** für das *cis*-1-Decalol vom Smp. 55°.

In Tabelle 3 sind die konduktometrisch in 80-Vol.-proz. Äthanol gemessenen Reaktionsgeschwindigkeits (RG)-Konstanten der 1-Decalyltosylate **1b** bis **4b** angegeben. Zum Vergleich sind die in Äthanol [2] und Essigsäure [3] gemessenen RG-Konstanten aufgeführt.

Tabelle 3. RG-Konstanten 1. Ordnung der 1-Decalyltosylate in 80-Vol.-proz. Äthanol bei 50°

Konfiguration	$k \cdot 10^5$	$k_{rel}^{50^\circ}$	$k_{rel}^{80^\circ}$ in CH ₃ COOH [3]	$k_{rel}^{50^\circ}$ in Äthanol [2]
<i>trans-trans</i> (1b)	0,271	1	1	1
<i>trans-cis</i> (2b)	14,7	54	53	66
<i>cis-cis</i> (3b)	30,4	112	73	130
<i>cis-trans</i> (4b)	1,19	4,4	4,2	2,9

Von den beiden *trans*-ringverknüpften 1-Decalyltosylaten **5b** und **6b** reagiert das axiale Epimere **6b** erwartungsgemäss rascher, und zwar beträgt die Beschleunigung gegenüber dem äquatorialen Epimeren **5b**, wie in den anderen Lösungsmitteln, über 50. Dieses RG-Verhältnis übertrifft um ein Mehrfaches das bei konstellativ einheitlichen Cyclohexyltosylaten [10] und *trans*-2-Decalyltosylaten [4] gefundene Verhältnis, welches ca. 3 beträgt. MORITANI *et al.* [4] führen diese «anormale» Beschleunigung beim axialen Epimeren **6b** auf die Anwesenheit von drei 1,3-diaxialen Wechselwirkungen im *trans-cis*-1-Decalyltosylat **6b** gegenüber nur zwei solchen sterischen Wechselwirkungen in entsprechenden Cyclohexyl- und *trans*-2-Decalyltosylaten zurück²⁾.

²⁾ MORITANI *et al.* [4a] führen gute Argumente gegen die Erklärung an, wonach die beschleunigte Ionisierung des axialen Tosylats **6b** durch anchimere Beteiligung des *trans*-axialen Wasserstoffatoms an C9 zustande kommt.

Nach dieser Auffassung hätte die Zunahme der Zahl der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen von zwei auf drei eine fast zwanzigfache Erhöhung der Ionisierungsgeschwindigkeit zur Folge.

Befriedigender erscheint eine erstmals von WOHL [11] gegebene Erklärung, welche auf der Beobachtung beruht, dass die Ringwinkel im Cyclohexan und *trans*-Decalin nicht, wie im allgemeinen angenommen, $109^{\circ} 28'$ betragen, sondern ca. $111^{\circ} 50'$ [12] [13], im *cis*-Decalin sogar ca. 112° [13]. Wie WOHL und andere [11] gezeigt haben, bewirkt diese Aufweitung des Ringwinkels eine Abflachung des sesselförmigen Cyclohexanringes. Besonders bedeutungsvoll ist der Schluss, dass eine geringfügige Zunahme des Ringwinkels eine relativ grosse Änderung des Torsionswinkels entlang einer C-C-Bindung, welcher in der «idealen» Sesselform 60° beträgt, hervorruft. Dadurch kommen sich *cis*-Substituenten näher (Torsionswinkel bei Cyclohexan ca. $54^{\circ} 39'$), während sich *trans*-diäquatoriale Substituenten voneinander entfernen (Torsionswinkel bei Cyclohexan ca. $65^{\circ} 21'$). Die Folge ist, dass *cis*-2-alkylsubstituierte Cyclohexanolderivate eine sterische Beschleunigung der Ionisierung erfahren und unter solvolytischen Bedingungen 40- bis 170mal rascher reagieren als die entsprechenden *trans*-alkylsubstituierten Verbindungen. Da das *trans-cis*-1-Decalyltosylat **2b** bzw. **6b** einem *cis*-2-alkylsubstituierten Cyclohexanol-Derivat entspricht, ist eine sterische Beschleunigung gegenüber dem *trans-trans*-Epimeren **1b** bzw. **5b** um den Faktor 54 plausibel.

Der gleiche *cis*-2-Alkyleffekt kann zur Deutung der um den Faktor 25 grösseren Ionisierungsgeschwindigkeit des *cis-cis*-1-Decalyltosylats **3b** gegenüber dem *cis-trans*-Epimeren **4b** (Tab. 3) herangezogen werden. In der praktisch allein vorliegenden Konstellation **7a** des *cis-cis*-Isomeren **3b** ist die äquatoriale Tosyloxygruppe *cis*-ständig in bezug auf die C8-Methylengruppe des zweiten Ringes angeordnet. In den Konstellationen **8a** und **8b** des *cis-trans*-1-Decalyltosylats **4b** hingegen ist die Tosyloxygruppe *trans*-ständig in bezug auf die C8-Methylengruppe und von dieser daher wesentlich weiter entfernt als im Epimeren **3b**. Die RG des *cis-trans*-Isomeren **4b** ist infolgedessen bedeutend geringer, obwohl die Konstellation **8b** mit axialer Tosyloxygruppe stärker vertreten ist. Besonders deutlich kommt der *cis*-2-Alkyleffekt beim Vergleich des *trans-trans*-1-Decalyltosylats (**1b**) mit dem *cis-cis*-Isomeren **3b** zum Vorschein. Obwohl es sich in beiden Fällen um äquatoriale Tosylate handelt, reagiert die *cis*-2-substituierte Verbindung **3b** 112mal rascher.

Somit sind sowohl die NMR.-Spektren der 1-Decacole **1a** bis **4a** als auch die relativen Solvolysengeschwindigkeiten ihrer *p*-Toluolsulfonsäureester **1b** bis **4b** mit den Konfigurationszuordnungen von HÜCKEL im Einklang.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

cis-1-Decalole. α -Naphтол wurde nach DAUBEN *et al.* [14] hydriert. Aus dem öligen destillierten Hydrierungsprodukt kristallisierte allmählich *cis-cis*-1-Decalol aus. Aus Petroläther Smp. 93° (Lit.: Smp. 93° [2a]). Durch präparative Gas-Chromatographie an einer Siliconöl-Kolonnen bei 140° mit Helium liess sich der ölige Anteil in drei Fraktionen aufteilen. Die mittlere Fraktion kristallisierte und lieferte aus Petroläther *cis-trans*-1-Decalol, Smp. $54-55^{\circ}$ (Lit.: Smp. 55° [2b]).

trans-1-Decalole. Das nach Abtrennung des *cis-cis*-1-Decalols verbliebene 1-Decalol-Gemisch wurde in bekannter Weise [15] mit Chromtrioxid oxydiert und mittels Natriummethylates in Methanol in *trans*-1-Decalol übergeführt, Sdp. $106^{\circ}/11$ Torr. Reduktion des Ketons mit LiAlH_4

in Äther ergab *trans-trans*-1-Decalol, Smp. 58–59° (Lit.: Smp. 59° [4a]; 63° [2a]). Hydrierung des Ketons über Platin in Eisessig ergab *trans-cis*-1-Decalol, aus Petroläther Smp. 47–49° (Lit.: Smp. 49° [2a]).

1-Decalyl-p-toluolsulfonate. Diese wurden in bekannter Weise mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in abs. Pyridin bereitet [2]. Das *cis-cis*-Isomere war bereits bei 20° sehr zersetzlich und wurde jeweils sofort für die Messungen eingesetzt.

Kinetische Messungen. Die RG-Konstanten erster Ordnung wurden konduktometrisch in der früher beschriebenen Weise [16] in 80-Vol.-proz. Äthanol bestimmt. Den 10⁻³ M Lösungen der 1-Decalyltosylate wurden jeweils 2 Moläquiv. Triäthylamin zugesetzt. Die Abweichungen vom Mittelwert (Tab. 3) betragen zwischen 0,4 und 1,4%.

Die *Kernresonanzspektren* wurden mit einem VARIAN A 60 aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan, angegeben. Die Halbwertsbreite eines Signals ist die Breite des betr. Bandenumrisses in halber Höhe.

SUMMARY

The NMR.-spectra of the four 1-decalols and of their *p*-toluenesulfonates have been determined. They are in agreement with accepted configurational assignments. Low-temperature NMR.-spectra of the *cis*-1-decalols indicate the predominance of conformation **7a** in the case of the *cis-cis* isomer m.p. 93° and a conformational equilibrium **8a** \rightleftharpoons **8b** in the case of the *cis-trans* isomer m.p. 55°.

Solvolysis rates of the 1-decalyl tosylates in 80% ethanol have been measured. The high rate of the equatorial *cis-cis*-tosylate **3b**, compared to that of its stereoisomers, is ascribed to steric acceleration due to flattening of the decalin rings.

Institut für Organische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. HÜCKEL, Ber. deutsch. chem. Ges. *67A*, 129 (1934); W. HÜCKEL, W. TAPPE & G. LEGUTKE, Liebigs Ann. Chem. *543*, 191 (1940).
- [2] a) W. HÜCKEL *et al.* Liebigs Ann. Chem. *645*, 115 (1961); b) W. HÜCKEL & H. FELTKAMP, *ibid.* *649*, 21 (1961).
- [3] H. L. GOERING, H. H. ESPY & W. D. CLOSSEN, J. Amer. chem. Soc. *81*, 329 (1959).
- [4] a) I. MORITANI, S. NISHIDA & M. MURAKAMI, J. Amer. chem. Soc. *81*, 3420 (1959); b) Bull. chem. Soc. Japan *34*, 1334 (1961), vgl. Chem. Abstr. *56*, 8588 (1962).
- [5] C. A. GROB, H. R. KIEFER, H. LUTZ & H. WILKENS, Tetrahedron Letters *1964*, 2901.
- [6] H. FELTKAMP, N. C. FRANKLIN, W. KRAUS & W. BRUGEL, Liebigs Ann. Chem. *683*, 75 (1965).
- [7] R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN & W. G. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. *80*, 6098 (1958); J. I. MUSER, *ibid.* *83*, 1146 (1961); vgl. neuerdings H. FELTKAMP & N. C. FRANKLIN, Liebigs Ann. Chem. *683*, 55 (1965).
- [8] C. A. GROB *et al.*, Helv. *48*, 791, 799, 808 (1965).
- [9] O. BASTIANSEN & O. HASSEL, Nature *157*, 765 (1946); O. HASSEL & H. VIERVOLL, Acta chem. scand. *1*, 149 (1947).
- [10] S. WINSTEIN & N. J. HOLNESS, J. Amer. chem. Soc. *77*, 5562 (1955).
- [11] R. A. WOHL, Chimia *18*, 219 (1964); vergl. zudem R. BUCOURT & D. HAINANT, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *258*, 3305 (1964); C. ALTONA, Diss. Leiden 1964.
- [12] V. A. ATKINSON, Acta chem. scand. *15*, 599 (1961).
- [13] M. I. DAVIS & O. HASSEL, Acta chem. scand. *18*, 813 (1964).
- [14] W. G. DAUBEN, R. C. TWEIT & C. MANNERSKANTZ, J. Amer. chem. Soc. *76*, 4420 (1954).
- [15] A. C. COPE *et al.*, J. Amer. chem. Soc. *77*, 3594 (1955).
- [16] C. A. GROB, H. P. FISCHER, H. LINK & E. RENK, Helv. *46*, 1190 (1963).