

### 131. Notiz zur Unterscheidung äquatorial-äquatorial und äquatorial-axial substituierter Cyclohexanderivate mit Hilfe der magneto-optischen Rotationsdispersion (MORD.)

von H.-K. Wipf, J. T. Clerc und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(8. VI. 68)

*Summary.* Magneto-optical rotatory dispersion (MORD.) measurements of disubstituted cyclohexane derivatives without heteroatoms show systematic differences between equatorial-equatorial and equatorial-axial substitution.

Kürzlich wurde eine Methodik beschrieben [1], welche im Wellenlängenbereich von 240 ... 500 nm die Abschätzung der VERDET-Konstanten gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe innerhalb der heute erreichbaren Messgenauigkeit erlaubt. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen, die entsprechend ihrem Konformationsgleichgewicht als komplexe Konformerengemische vorlagen, sind nun Cyclohexanderivate untersucht worden, für welche bei gegebener Konfiguration eine der Konformationen stark bevorzugt ist. Bei der Vermessung von Diastereomerenpaaren zeigte sich, dass sich diese einerseits mühelos unterscheiden lassen und dass andererseits auch die Unterschiede zwischen den äquatorial-äquatorial und den äquatorial-axial substituierten Cyclohexanderivaten jeweils innerhalb der Messgenauigkeit gleich gross sind (vgl. Tabelle).

Vergleich der magneto-optischen Parameter  $C'$  und  $\lambda'_0$  für einige Diastereomerenpaare\*)

Verbindung	Subst.	$d_4^{20}$	$C'*$	$C'_{ax} - C'_{aq}$	$\lambda'_0*$ in nm	$\lambda'_{0ax} - \lambda'_{0aq}$
<i>cis</i> -1, 4-Dimethylcyclohexan	äq/ax	0,783	0,929	-0,027	-0,5	-6,9
<i>trans</i> -1, 4-Dimethylcyclohexan	äq/äq	0,763	0,956		+6,4	
<i>cis</i> -1, 2-Dimethylcyclohexan	äq/ax	0,796	0,912	-0,027	-4,8	-8,6
<i>trans</i> -1, 2-Dimethylcyclohexan	äq/äq	0,776	0,939		+3,8	
<i>cis</i> -Decalin	äq/ax	0,897	0,847	-0,031	-7,7	-7,8
<i>trans</i> -Decalin	äq/äq	0,870	0,878		+0,1	

\*) Die magneto-optischen Parameter  $C'$  und  $\lambda'_0$  sind definitionsgemäss wie folgt auf Hexan bezogen [1] [2]:  
 $\lambda'_0 = \lambda_0 - \lambda_0(\text{Hexan}); \quad \lambda_0(\text{Hexan}) = 138,3 \text{ nm},$   
 $C' = C^*/C^*(\text{Hexan}); \quad (C'(\text{Hexan}) = 1,000).$

Die beobachteten Differenzen von ca. 8 nm in  $\lambda'_0$  bzw. ca.  $30 \cdot 10^{-3}$  in  $C'$  zwischen den äquatorial-äquatorial und den äquatorial-axial substituierten Verbindungen sind hoch signifikant, wenn man die früher ermittelten Fehler [1] der gemessenen Werte von  $\lambda'_0$  und  $C'$  in Betracht zieht<sup>1)</sup>. Trotz der kleinen Anzahl untersuchter Verbin-

<sup>1)</sup> Die Standardabweichungen betragen 0,44 nm für  $\lambda'_0$  und  $2,3 \cdot 10^{-3}$  für  $C'$  einer einzelnen Verbindung.

dungspaare darf wohl angenommen werden, dass die gute Übereinstimmung der Resultate nicht zufällig ist.

Die magneto-optische Rotationsdispersion scheint hier also eine Möglichkeit zu bieten, die äquatorial-äquatoriale und äquatorial-axiale Substitution bei Cyclohexanderivaten zuzuordnen, was mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden bei Cyclohexanderivaten ohne Heteroatome im allgemeinen sehr schwierig ist.

Da die beiden magneto-optischen Parameter  $C'$  und  $\lambda'_0$  von Lage und Art der elektronischen Übergänge abhängig sind [1] [3], und die entsprechenden Übergänge in der Gegend von 140 nm liegen [1] [2] [4], darf angenommen werden, dass sich die Spektren von äquatorial-äquatorial und äquatorial-axial substituierten Cyclohexanderivaten im fernen UV. wesentlich unterscheiden.

Der Grund für die verschiedenen Werte für  $\lambda'_0$  kann darin liegen, dass die äquatorial-äquatorial substituierte Verbindung um etwa 8 nm langwelliger absorbiert, als die äquatorial-axiale. Denkbar ist auch, dass bei gleicher Lage der Absorptionsmaxima die Bandenformen verschieden sind, so dass sich bei der Extrapolation unterschiedliche Werte für  $C'$  und  $\lambda'_0$  ergeben. Es wäre demnach von Interesse, diese Hypothesen anhand direkter Absorptionsmessungen im Gebiete 130 ... 140 nm zu überprüfen, was heute technisch durchaus möglich ist [4].

**Experimentelles.** – Die MOR.-Daten sind nach früheren Angaben [2] mit Hilfe eines Spektropolarimeters Modell P 22 der Firma BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & Co. GMBH, Überlingen, Deutschland, und einem ausführlich beschriebenen Magnetzusatz [2], bei einem Feld von ca. 2000 Gauss, ermittelt worden. Die Auswertung der Messresultate erfolgte wiederum mittels eines programmgesteuerten Rechenautomaten, indem die beiden Parameter einer DRUDE-Gleichung optimal bestimmt und wie früher beschrieben [1] [2] auf Hexan als Standard bezogen wurden ( $C'$  und  $\lambda'_0$ ). Die für die Berechnung der Parameter  $C'$  notwendigen Dichteangaben wurden der Literatur [5] entnommen.

Die untersuchten Kohlenwasserstoffe sind Produkte der Firma FLUKA AG, Buchs. Es fand die Qualität «*purum*» ( $\geq 99\%$ ) Verwendung; die Reinheit wurde gas-chromatographisch überprüft.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekt Nr. 4312) unterstützt. Der Firma BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & Co. GMBH, Überlingen, Deutschland, danken wir für die leihweise Überlassung eines Spektropolarimeters Modell P 22.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-K. WIPF, J. T. CLERC & W. SIMON, *Helv.* 51, 1051 (1968).
  - [2] J. T. CLERC, H.-K. WIPF & W. SIMON, *Helv.* 50, 1794 (1967).
  - [3] A. D. BUCKINGHAM & P. J. STEPHENS, *Ann. Rev. physic. Chemistry* 17, 399 (1966).
  - [4] B. A. LOMBOS, P. SAUVAGEAU & C. SANDORFY, *Chem. Physics Letters* 1, 42 (1967).
  - [5] J. TIMMERMANN, «*Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds*», Elsevier Publishing Company, New York, Amsterdam, London, Brussels, 1950.
-