

Aminoalkohole, XXI<sup>1)</sup>**Stereochemische Untersuchungen an 1-substituierten  
2-Piperidino-cyclohexanolen-1**

VON G. DREFAHL, G. HEUBLEIN und S. LOCHNER

Mit 14 Abbildungen

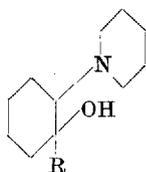
**Inhaltsübersicht**

An Hand der IR-Spektren werden die Konstellationsverhältnisse an 1-substituierten 2-Piperidino-cyclohexanolen-1 untersucht.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über cyclische 1,2-Aminoalkohole konnte nachgewiesen werden, daß das bei geeigneter Substitution, insbesondere bei tertiären Aminoalkoholen, durch die Ringkonversion des Cyclohexans verursachte Konstellationsgleichgewicht weitgehend oder völlig zugunsten einer der möglichen Konstellationen verschoben ist<sup>2) 3)</sup>.

Derartige Zwangskonstellationen sollten bereits auftreten, wenn im cyclischen 1,2-Aminoalkohol eine der beiden funktionellen Gruppen erheblich vergrößert wird.

Dieser Forderung entsprechen die 2-Piperidino-cyclohexanole-1 des folgenden Formelbildes.



R = H bzw. Kohlenwasserstoffreste  
(siehe Aminoalkohole XX, vorstehend)

Von besonderem Interesse erschien uns die Untersuchung der vorgenannten Verbindungsklasse bei Variation von Größe und Raumerfüllung des 1-Substituenten (R), da hierbei die Konkurrenz zweier großvolumiger Reste um die bevorzugte äquatorial-Stellung besonders gut verfolgbar sein sollte.

<sup>1)</sup> XX. Mitteilung: G. DREFAHL, G. HEUBLEIN u. S. LOCHNER, J. prakt. Chem. **32**, 69 (1966).

<sup>2)</sup> G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, Chem. Ber. **94**, 915, 922 (1961).

<sup>3)</sup> G. DREFAHL, G. HEUBLEIN u. PAK THÄ DIN, J. prakt. Chem. **25**, 39 (1964).

Aus diesen Gründen wurde eine Reihe 1-substituierter cis- und trans-2-Piperidino-cyclohexanole-1 in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellt<sup>1)</sup>.

Die 1-substituierten 2-Piperidino-cyclohexanole-1 boten auch gegenüber den bisher untersuchten Aminoalkoholen einige Vorteile. Bei der Anwendung der Infrarot-Spektroskopie zur Konstellationsanalyse traten häufig erhebliche Schwierigkeiten auf, da sich die 1,2-Aminoalkohole als stark polare Substanzen in den zur Verwendung kommenden unpolaren Lösungsmitteln schwer oder gar nicht lösten. Die Piperidino-cyclohexanole waren dagegen gut löslich und konnten im Gegensatz zu primären und sekundären Aminoalkoholen in Schwefelkohlenstoff unter Ausschluß einer Reaktion mit dem Lösungsmittel IR-spektrophotometrisch untersucht werden.

Wie an anderer Stelle bereits gezeigt wurde<sup>4) 5) 2) 3)</sup>, dienen die IR-Spektren dazu, aus dem Vorliegen und der Stärke einer H-Brücken-Bindung Rückschlüsse zu ziehen, aus denen sich Aussagen über die Konstellationsverhältnisse der betreffenden Aminoalkohole ableiten lassen. Aus diesem Grunde wurden auch die Ultrarotspektren der 1-substituierten 2-Piperidino-cyclohexanole-1 aufgenommen. Unsere Betrachtungen bezogen sich auf den 3- $\mu$ -Bereich (2800—3700  $\text{cm}^{-1}$ ), da sich hier die charakteristischen OH-Valenzschwingungen befinden. In diesem Bereich waren außerdem die Banden, die einer H-Brücken-Bindung zuzuordnen sind, zu erwarten. Das Vorliegen einer OH...N-Brücken-Bindung äußert sich in dem Auftreten einer meist sehr breiten und starken Bande, die gegenüber der Lage der freien OH-Bande nach kleinen Wellenzahlen verschoben ist. Da bei den verwendeten Konzentrationen von 0,005 Mol/Liter die Aminoalkohole monomer vorliegen, war nur mit dem Erscheinen intramolekularer H-Brücken-Bindungen zu rechnen. Die Frequenzdifferenz  $\Delta\nu$  zwischen der freien und gebundenen OH-Bande und die Intensität der Banden sind ein Maß für die Stärke der vorliegenden H-Brücken-Bindung, deren Ausbildung bei den Aminoalkoholen von der Entfernung der OH- und N-Gruppierung abhängig ist. Aus dem Grad der vorliegenden H-Brücken-Bindung kann man auf die Konstellationsverhältnisse, zumindest qualitativ auf die Konstellationsverteilung im Gleichgewicht schließen.

Wie die Betrachtung der Spektren zeigt, treten besonders bei den cis-Piperidino-cyclohexanolen Bandenüberlagerungen auf. In diesen Fällen war nur eine ungefähre Angabe der Wellenzahl möglich. Zur genaueren Ermittlung der Grundabsorption mußte eine zeichnerische Trennung der Banden

<sup>1)</sup> T. KANZAWA, Bull. chem. Soc. Japan **29**, 398, 478, 604 (1956); Chem. Abstr. **51**, 15276f, 16104i (1957).

<sup>5)</sup> J. SICHER u. a., Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2727 (1959).

vorgenommen werden. Bei einer Reihe von Aminoalkoholen weisen die Spektren nur gebundene OH-Banden auf. Daraus geht hervor, daß diese Substanzen in einer Zwangskonstellation vorliegen müssen. Um auch hier die Frequenzdifferenz bestimmen zu können, wurde die Lage der freien OH-Bande, die im IR-Spektrum des entsprechenden Konfigurationsisomeren auftritt, als  $\nu_0$  zugrunde gelegt.

In der folgenden Tabelle sind die Lage der gebundenen ( $\nu_g$ ) und der freien ( $\nu_f$ ) OH-Banden, sowie die zugehörigen maximalen Extinktionswerte ( $E_g$  bzw.  $E_f$ ) und die sich daraus ergebenden Frequenzdifferenzen ( $\Delta\nu$ ) der untersuchten cis- und trans-1-R-2-Piperidino-cyclohexanole-1 zusammengestellt.

Wie sich aus den infrarot-spektroskopischen Untersuchungen ergab, traten auch bei den 2-Piperidino-cyclohexanolen-1 starke H-Brückenbindungen auf. Dadurch wurde es möglich, bei einer Reihe von Verbindungen dieses Typs nachzuweisen, daß im Konstellationsgleichgewicht bevorzugte Formen vorliegen. Der stark basische Piperidin-Stickstoff ist infolge seiner erhöhten Akzeptorwirkung bezüglich der OH-Gruppe bestrebt, eine möglichst ebene Anordnung der an der H-Brücke beteiligten Atome und damit die günstigste Form zu ihrer Ausbildung zu erreichen. Hinzu kommt eine bevorzugte äquatorial-Anordnung des großvolumigen Piperidinrestes. Hierdurch wird die Ringkonversion in den meisten Fällen stark eingeschränkt, teilweise sogar vollständig verhindert. Die Spektren der beiden unsubstituierten 2-Piperidino-cyclohexanole-1 (Abb. 1 u. 2) zeigen das deutlich. Sowohl beim cis-I

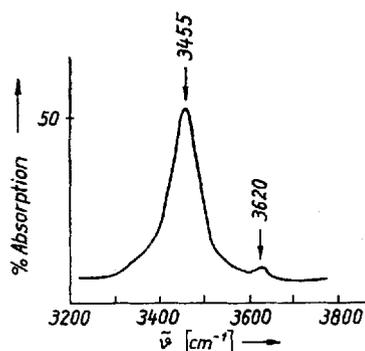


Abb. 1. trans-2-Piperidino-cyclohexanol-1 (I)

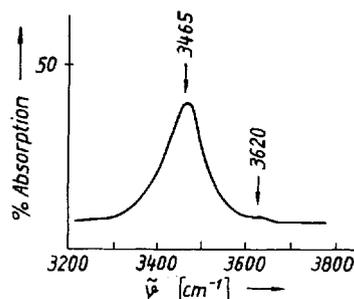


Abb. 2. cis-2-Piperidino-cyclohexanol-1 (I)

Abb. 1–2. Infrarotspektren der 2-Piperidino-cyclohexanole-1

(H), als auch beim trans-I (H) treten fast nur gebundene OH-Banden auf. Daraus kann man schließen, daß das trans-Isomere weitgehend in der bi-äquatorial-Form und das cis-Isomere in der äquatorial-axial-Form mit axialer OH-Gruppe vorliegt.

Tabelle 1

Substanz- Bezeichnung	Rest R	$\nu_g$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_g$	$\nu_t$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_t$	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
cis-I	-H	3465	0,186	3620	0,005	155
trans-I	-H	3455	0,292	3620	0,014	165
cis-II	-Methyl	3530	0,029	3615	0,083	85
trans-II	-Methyl	3492	0,217	(~3615)	0,000	~123
cis-III	-Äthyl	~3538	0,025	3618	0,111	~80
trans-III	-Äthyl	3490	0,223	(~3618)	0,000	~128
cis-IV	-n-Propyl	~3540	0,027	3616	0,090	~76
trans-IV	-n-Propyl	3488	0,186	(~3616)	0,000	~128
cis-V	-n-Butyl	~3545	0,024	3615	0,102	~70
trans-V	-n-Butyl	3488	0,218	(~3615)	0,000	~127
cis-VI	-n-Amyl	3550	0,024	3615	0,099	65
trans-VI	-n-Amyl	3488	0,203	(~3615)	0,000	~127
cis-VII	-Isopropyl	3550	0,022	3623	0,132	73
trans-VII	-Isopropyl	3526	0,142	3618	0,061	92
cis-VIII	-Isobutyl	3545	0,024	3615	0,080	70
trans-VIII	-Isobutyl	3488	0,191	3620	0,007	132
cis-IX	-Isoamyl	3547	0,029	3614	0,113	67
trans-IX	-Isoamyl	3488	0,224	(~3614)	0,000	~126
cis-X	-tert. Butyl	—	0,000	3620	0,114	0
trans-X	-tert. Butyl	—	0,000	3620	0,149	0
cis-XI	-Cyclopentyl	~3550	0,017	3618	0,123	~68
trans-XI	-Cyclopentyl	3510	0,029	3613	0,158	103
cis-XII	-Cyclohexyl	~3550	0,015	3620	0,109	~70
trans-XII	-Cyclohexyl	3523	0,130	3613	0,056	90
cis-XIII	-Phenyl	3420	0,084	3600	0,043	180
trans-XIII	-Phenyl	3450	0,144	3600	0,020	150
cis-XIV	-Benzyl	~3490	0,015	3603	0,114	~113
trans-XIV	-Benzyl	3478	0,252	3623	0,012	145
cis-XV	- $\beta$ -Phenyläthyl	~3550	0,024	3610	0,094	~60
trans-XV	- $\beta$ -Phenyläthyl	3482	0,208	(~3610)	0,000	~128
cis-XVI	-p-Tolyl	3420	0,086	3600	0,042	180
trans-XVI	-p-Tolyl	3440	0,272	3590	0,007	150
cis-XVII	-p-Cumyl	3425	0,091	3605	0,051	180
trans-XVII	-p-Cumyl <sup>a)</sup>	3440	0,055	3600	0,190	160
cis-XVIII	-p-Biphenyl	3418	0,075	3600	0,040	182
trans-XVIII	-p-Biphenyl <sup>b)</sup>	—	—	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

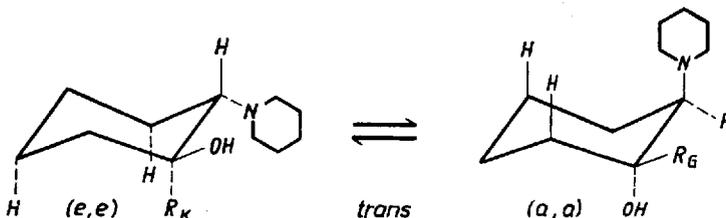
Substanz Bezeichnung	Rest R	$\nu_g$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_g$	$\nu_t$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_t$	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
cis-XIX	-o-Tolyl	3420	0,093	3595	0,040	175
trans-XIX	-o-Tolyl	3395	0,062	3600	0,136	205
cis-XX	- $\alpha$ -Naphthyl	3375	0,146	3600	0,019	225
trans-XX	- $\alpha$ -Naphthyl	3375	0,047	3600	0,193	225

Anmerkungen (siehe XX. Mitteilung):

- a) Der Aminoalkohol war durch wenig Diol verunreinigt.  
b) Der Aminoalkohol konnte nicht dargestellt werden.

Eine grundlegende Änderung der Konstellationsverhältnisse tritt ein, wenn man die 2-Piperidino-cyclohexanole-1 in der 1-Stellung substituiert. Der eingeführte Rest wird, je nach Größe und Raumerfüllung, mit dem großvolumigen Piperidinring um die energetisch bevorzugte äquatorial-Lage konkurrieren und so die Gleichgewichtseinstellung bestimmen. Wird dabei das Ringkonversionsgleichgewicht vollständig nach einer Seite verschoben, so müßte in einem solchen Extremfall eine Zwangskonstellation resultieren.

Am eindeutigsten sind die Verhältnisse bei den trans-1-R-2-Piperidino-cyclohexanolen-1. Hier ist im Gegensatz zu den cis-Verbindungen die Bildung einer H-Brücke nur in der biäquatorialen Form möglich, da die beiden polaren Substituenten in der biaxialen Form einen Valenzwinkel von 180° bilden. Tritt im IR-Spektrum eines solchen trans-Aminoalkohols eine gebundene OH-Bande auf, ist dies gleichbedeutend damit, daß am Konstellationsgleichgewicht die Form mit dem Piperidinring in der bevorzugten äquatorialen Lage beteiligt ist und der Substituent (R) trotz der auftretenden 1,3-Hinderung in die ungünstigere Axial-Stellung gedrängt wird. Weist das Spektrum nur die freie OH-Bande auf, so befinden sich OH-Gruppe und Piperidinrest in der biaxialen Anordnung.



Wie die Betrachtung der Spektren zeigt (Abb. 3—7), liegt beim trans-X (tert. Butyl) der eine Extremfall vor, bei dem die tert. Butyl-Gruppe in der 1-Stellung als Substituent mit der größten Raumerfüllung die Basizität und den Raumerfüllungseffekt des Piperidins völlig überspielt. Der Aminoalkohol zeigt im IR-Spektrum nur noch eine freie OH-Bande. Daraus ergibt sich, daß

ausschließlich die Zwangskonstellation mit der biaxialen Stellung der beiden polaren Gruppen auftritt. Auch beim *trans*-XI (Cyclopentyl) ist, wahrscheinlich auf Grund des wenig flexiblen Fünfringes, im Spektrum die freie OH-Bande und damit im Konstellationsgleichgewicht die biaxial-Form vorherrschend. Wird die 1-Stellung in den *trans*-Piperidino-cyclohexanolen durch den Isopropylrest oder durch den Cyclohexyl-Rest, dessen Beweglichkeit

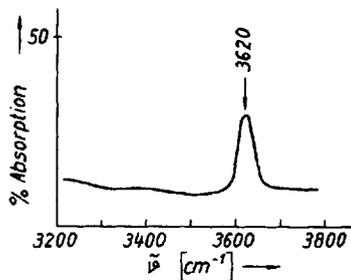


Abb. 3. *trans*-1-*tert*-Butyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (X)

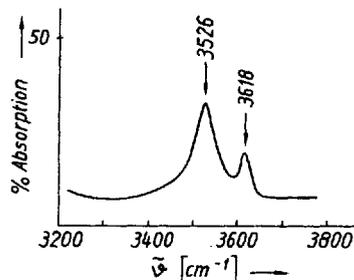


Abb. 4. *trans*-1-Isopropyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (VII)

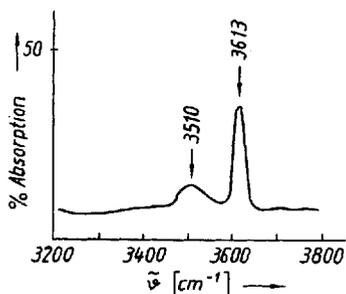


Abb. 5. *trans*-1-Cyclopentyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (XI)

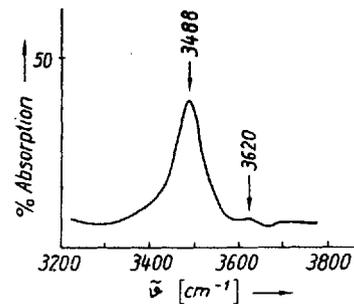


Abb. 6. *trans*-1-Isobutyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (VIII)

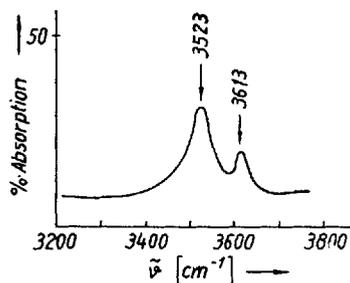


Abb. 7. *trans*-1-Cyclohexyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (XII)

Abb. 3–7. Infrarotspektren der *trans*-2-Piperidino-cyclohexanole-1 (R = aliphatisch oder alicyclisch)

gegenüber dem starren Cyclopentanring erheblich größer ist, ersetzt, so zeigen die IR-Spektren dieser Aminoalkohole (Abb. 3—7) freie und gebundene OH-Banden, wobei die letzteren jetzt überwiegen. In den Konstellationsgleichgewichten des trans-XII (Cyclohexyl) und des trans-VII (Isopropyl) ist demnach schon die biäquatoriale Form der Gruppen vorherrschend. Wird die seitliche Verzweigung am Verknüpfungs-C-Atom um 1 bzw. 2 C-Atome vom Ring entfernt verlagert, dominiert die Raumerfüllung des Piperidinrestes und das Konstellationsgleichgewicht wird vollständig auf die Seite der biäquatorialen Form, in der der eingeführte Substituent axial angeordnet ist, verschoben. Das Spektrum des trans-VIII (Isobutyl) läßt gerade noch eine kleine freie OH-Bande erkennen, während das des trans-IX (Isoamyl) ausschließlich eine starke gebundene OH-Bande aufweist und mit den IR-Spektren der trans-1-n-Alkyl-Verbindungen übereinstimmt. Völlig analog sind die Verhältnisse beim Übergang vom Phenyl- zum  $\beta$ -Phenyläthyl-Rest (Abb. 8—10). Während man aus dem Spektrum des trans-XIII (Phenyl),

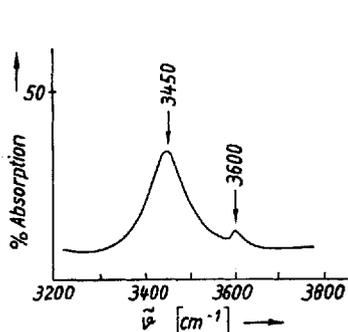


Abb. 8. trans-1-Phenyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (XIII)

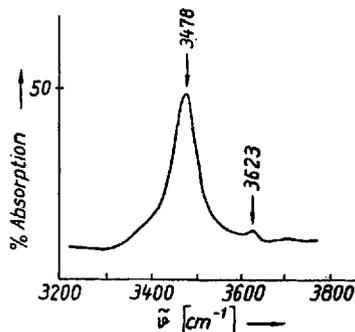


Abb. 9. trans-1-Benzyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (XIV)

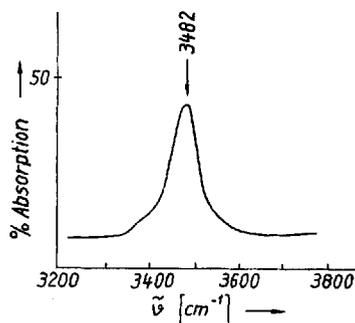


Abb. 10. trans-1- $\beta$ -Phenyläthyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (XV)

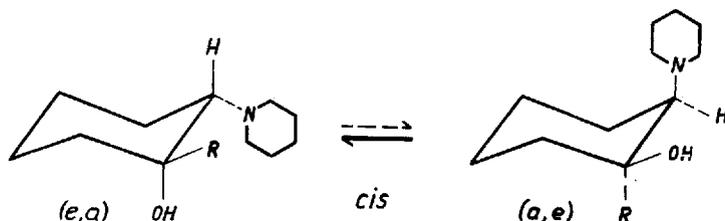
Abb. 8—10. Infrarotspektren der trans-2-Piperidino-cyclohexanol-1  
(R = aromatisch oder aliphatisch-aromatisch)

das dem des *trans*-VII (Isopropyl) qualitativ entspricht, auf die Anwesenheit eines kleinen Teiles der *biaxial*-Form bezüglich der beiden polaren Gruppen im Gleichgewicht schließen kann, ist das bei dem *trans*-XIV (Benzyl) noch weit weniger der Fall. Das *trans*-XV ( $\beta$ -Phenyl-äthyl) liegt dann wieder vollständig in der *biäquatorialen* Zwangskonstellation vor, wie das auch beim *trans*-IX (Isoamyl) der Fall ist. Bei den *trans*-2-Piperidino-cyclohexanolen-1, die in der 1-Stellung einen *n*-Alkyl-Substituenten (Methyl bis *n*-Amyl) tragen, findet man das Konstellationsgleichgewicht völlig zur *biäquatorialen* Form hin verschoben. Das kann aus dem alleinigen Auftreten einer gebundenen OH-Bande in den IR-Spektren geschlossen werden. Bei diesen Aminoalkoholen nimmt der 1-Substituent die energetisch ungünstigere *axial*-Anordnung ein.

Die Spektren der 1-arylsubstituierten *trans*-2-Piperidino-cyclohexanole-1 sind denen der bisher beschriebenen Aminoalkohole ähnlich. Auffallend ist dabei, daß diese Verbindungen eine relativ große Frequenzdifferenz zwischen der freien und gebundenen OH-Bande zeigen, die in einigen Fällen sogar die Frequenzdifferenz des unsubstituierten Grundkörpers übertrifft.

Während bei den *trans*-substituierten 2-Piperidino-cyclohexanolen-1 die Auswertung der IR-Spektren eindeutige Schlüsse auf das Konstellationsgleichgewicht zuläßt und insbesondere die beschriebenen Zwangskonstellationen gut charakterisiert, liegen die Verhältnisse für die analogen *cis*-Verbindungen wesentlich komplizierter.

Da bei beiden Konstellationen der *cis*-1,2-Aminoalkohole die polaren Gruppen einen Winkel von etwa  $60^\circ$  einschließen, sollte man erwarten, daß sowohl in der 1*a*, 2*e*- als auch in der 1*e*, 2*a*-Form die Bildung einer H-Brücke möglich ist. Das Auftreten des 1*e*, 2*a*-Isomeren bei den 1-substituierten *cis*-2-Piperidino-cyclohexanolen-1 ist jedoch unwahrscheinlich, da sich dann die beiden größten Substituenten in der energetisch ungünstigen *biaxialen* Stellung befinden müßten. Deshalb besteht die berechtigte Annahme, daß die *cis*-Verbindungen dieser Substanzklasse, unabhängig von der Größe des Restes in der 1-Stellung, nahezu vollständig in einer Zwangskonstellation vorliegen, in der die Hydroxyl-Gruppe *axial* und der Piperidinring *äquatorial* zugeordnet sind. Die großvolumigen Substituenten könnten so die bevorzugten *biäquatorialen* Anordnungen einnehmen.



Auf Grund dieser Betrachtungen sollte man erwarten, daß die IR-Spektren der entsprechenden Aminoalkohole vorwiegend gebundene OH-Banden aufweisen.

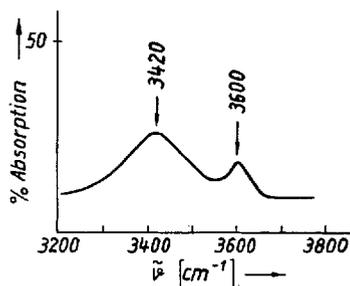


Abb. 11. cis-1-Phenyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (XIII)

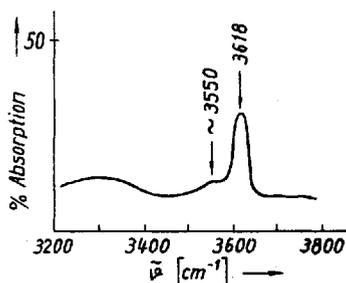


Abb. 12. cis-1-Cyclopentyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (XI)

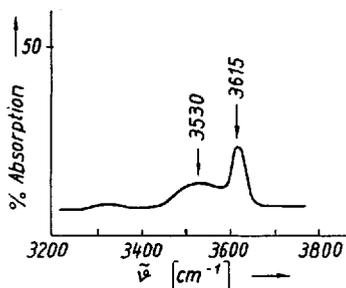


Abb. 13. cis-1-Methyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (II)

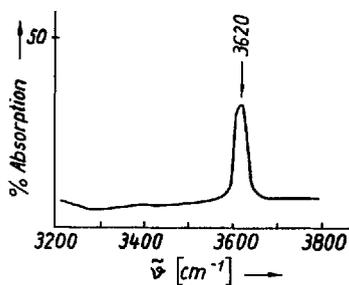


Abb. 14. cis-1-tert.-Butyl-2-piperidino-cyclohexanol-1 (X)

Abb. 11–14. Infrarotspektren einiger cis-1-R-2-Piperidino-cyclohexanole-1

Die Untersuchungen ergaben jedoch, daß das bei den cis-2-Piperidino-cyclohexanol-1 nur dann angenähert der Fall ist, wenn der H der 1-Stellung durch einen aromatischen Rest substituiert wurde. Aber auch dann treten in den Spektren dieser Verbindungen nicht nur gebundene OH-Banden auf, sondern diese werden begleitet von freien OH-Banden geringerer Intensität, wie aus dem Beispiel der cis-XIII [Phenyl] (Abb. 11) hervorgeht. Die vorliegenden H-Brücken-Bindungen müssen von beträchtlicher Stärke sein, da die auftretenden Frequenzdifferenzen zwischen 175 und 225  $\text{cm}^{-1}$  betragen. Die IR-Spektren der cis-2-Piperidino-cyclohexanole-1 mit aliphatischen und cycloaliphatischen Substituenten in der 1-Stellung weisen in der Hauptsache freie OH-Banden auf, wie das Beispiel des cis-II (Methyl) zeigt (Abb. 13). Die daneben auftretenden gebundenen OH-Banden sind unscharf und von geringer Intensität. Außerdem werden sie von den freien OH-Banden teilweise überlagert. Die cis-Aminoalkohole mit stark raumerfüllendem

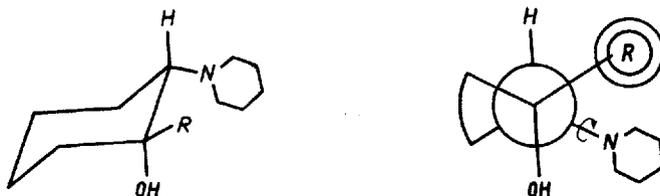
1-Substituenten wie Isopropyl-, Cyclohexyl- und Cyclopentyl-Rest zeigen praktisch nur freie OH-Banden (Abb. 12). Die gebundenen OH-Banden sind nur noch andeutungsweise enthalten. Die zwischen 60 und 85  $\text{cm}^{-1}$  liegenden  $\Delta\nu$ -Werte zeigen gleichzeitig eine geringe O—H...N-Wechselwirkung in Relation zu den vorher betrachteten Aminoalkoholen. Daraus kann man entnehmen, daß die Voraussetzungen zur Ausbildung einer H-Brücke bei diesen Verbindungen offensichtlich nur ungenügend erfüllt sind. Schließlich tritt im IR-Spektrum des cis-X (tert. Butyl) nur noch eine freie OH-Bande auf (Abb. 14), da bei dieser Verbindung der Substituent in der 1-Stellung die größte Raumerfüllung am Verknüpfungs-C-Atom aufweist.

Im folgenden wird versucht, mögliche Ursachen für das abweichende Verhalten der cis-Aminoalkohole zu finden. Der hypothetische Charakter dieser Schlußfolgerungen soll jedoch besonders hervorgehoben werden.

Es wird die Annahme gemacht, daß an der Verknüpfungsstelle des 1-Substituenten eine mehr oder weniger starke sterische Hinderung durch großvolumige Reste eintritt, die eine Störung der H-Brücken-Bindung verursacht. Verständlich wird diese Tatsache, wenn man bedenkt, daß die Ausbildung einer H-Brücken-Bindung das Auftreffen der OH-Valenzrichtung auf das freie Elektronenpaar des Akzeptoratoms unter einem ganz bestimmten Winkelverhältnis voraussetzt. Da es sich bei den hier vorliegenden Untersuchungen um solche innerhalb einer Aminoalkoholklasse handelt, somit die Volumina der funktionellen Gruppen konstant bleiben, wird der Grad der Störung hauptsächlich durch die Atomanordnung des 1-Substituenten, seine Größe und Raumerfüllung, im Bereich der Verknüpfungsstelle bestimmt.

Bei den cis-1-R-2-Piperidino-cyclohexanolen-1 ist zwar die Bildung einer H-Brücke bei beiden Konstellationen theoretisch möglich, die Form, bei der die beiden großvolumigen Reste biaxial angeordnet sind, kann jedoch aus energetischen Gründen außer acht gelassen werden, da der Energiebedarf, die beiden Substituenten in dieser Stellung zu fixieren, durch die H-Brücken-Bindung nicht aufgebracht werden kann.

Daher ist bei diesen Aminoalkoholen eine Zwangskonstellation mit äquatorialem Piperidinrest und äquatorialem R zu erwarten, deren Raumerfüllung eine Behinderung der Drehung des Piperidinrestes um die C—N-Bindung zur Folge hat und so offenbar Rotationslagen schafft, die nicht mehr zur Ausbildung einer H-Brücke führen.



Daß die bei den cis-2-Piperidino-cyclohexanolen-1 zunächst erwartete H-Brückenbindung nur dann auftritt, wenn das H-Atom in der 1-Stellung durch einen aromatischen Rest substituiert wurde, läßt vermuten, daß die in der äquatorial-Anordnung vorhandenen aromatischen Substituenten möglicherweise auf Grund ihres relativ flachen Molekülbaues in der Lage sind, sich so einzustellen, daß an der Verknüpfungsstelle in geringerem Maße eine gegenseitige Behinderung der großvolumigen Reste eintritt. Damit ist die Voraussetzung zur Ausbildung einer H-Brücken-Bindung günstiger, als bei sterisch stärker behindernden Gruppierungen. Auch die Möglichkeit einer  $\pi$ -Elektronenbeteiligung an diesem Effekt bleibt nicht ausgeschlossen.

Bei den trans-2-Piperidino-cyclohexanolen-1 ist die Bildung einer H-Brücke dagegen nur in der biäquatorial-Form bezüglich der beiden polaren Gruppen möglich. Wie die IR-Spektren der betreffenden Verbindungen erkennen lassen, wird die Bindung durch kleinere Substituenten nicht wesentlich behindert. Sind dagegen Reste größerer Raumerfüllung in der 1-Stellung vorhanden, so sollte eine stärkere Störung der H-Brücken-Bindung zu erwarten sein. Da aber die trans-Aminoalkohole infolge der Ringkonversion in die konstellationsisomere Form ausweichen — ein großer Substituent ist bei den trans-Verbindungen immer axial angeordnet — entzieht sich eine eventuelle Störung der Erkennung. Daher ist auch nicht zu entscheiden, ob die auftretende freie OH-Bande allein aus einer trans-biaxialen-Form bezüglich der polaren Gruppen resultiert, oder ob eine biäquatoriale Konstellation mit einer gestörten H-Brücken-Bindung beteiligt ist. Hier zeichnen sich die Grenzen der IR-Spektroskopie in ihrer Anwendung zu konstellationsanalytischen Untersuchungen ab.

### Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Als Lösungsmittel diente ausschließlich Schwefelkohlenstoff. Die Konzentrationen lagen bei 0,005 mol/Liter. Alle Messungen wurden bei 25 °C ausgeführt. Für den interessierenden Bereich zwischen 2800 und 3700  $\text{cm}^{-1}$  wurde, der sehr guten Auflösung wegen, das LiF-Prisma benutzt. Um die Lage und Intensität der freien OH-Bande genauer beurteilen zu können, nahmen wir das Spektrum des Aminoalkohols außerdem im Bereich um 3600  $\text{cm}^{-1}$  trotz der geringen Auflösung, mit dem NaCl Prisma auf, da an dieser Stelle das LiF-Prisma eine Eigenabsorption besitzt. Die Schichtdicke wurde der Konzentration entsprechend mit 1 cm gewählt.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1965.