

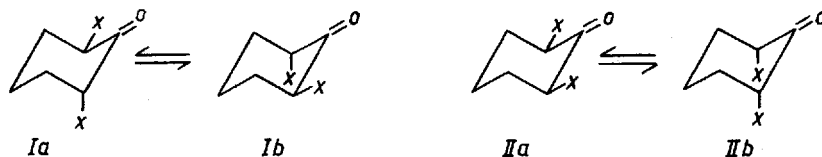
## Dipolmessungen und spektroskopische Untersuchungen an $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cycloheptanonen und -octanon

VON R. BORS DORF, W. FLAMME, H. KUMPFERT UND M. MÜHLSTÄDT

### Inhaltsübersicht

Durch spektroskopische Untersuchungen und Dipolmessungen wurde die Konfiguration und Konformation der  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-, Dibrom- und Chlor-brom-cycloheptanone sowie der entsprechenden Cyclooctanone bestimmt. Während vom 2,7-Dichlor-cycloheptanon das cis- und trans-Isomere isoliert werden konnte, ist von allen anderen vermessenen Verbindungen nur eine Form, die trans-Konfiguration, bekannt. In den  $\alpha, \alpha'$ -Chlor-brom-cycloalkanonen nimmt Brom die quasi-axiale, Chlor die quasi-äquatoriale Konformation ein.

In der Reihe der  $\alpha$ -Halogen- sowie  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cyclohexanone sind Konfigurations- und Konformationszuordnungen mit Hilfe physikalischer Methoden mehrfach vorgenommen worden<sup>1)</sup>. Danach können trans- und cis-2,6-Dihalogen-cyclohexanone in je zwei Konformationen existieren. Die trans-Form I liegt in einer äquatorial-axialen (ea) bzw. einer axial-äquatorialen (ae) Konformation, die cis-Form II in einer diäquatorialen (ee) und einer diaxialen (aa) Konformation vor.



Während sich die beiden Konformationen der trans-Form Ia und Ib als identisch erwiesen, sind die der cis-Form IIa und IIb verschieden und geben sich durch unterschiedliche physikalische Eigenschaften zu erkennen.

Die Anwendung von Dipolmessungen und spektroskopischer Untersuchungen zur Aufklärung der Konfiguration und Konformation von  $\alpha$ -Halogen-cyclohexanon gründet sich dabei auf folgende Tatsachen:

Das Gesamtdipolmoment eines Moleküls setzt sich durch vektorielle Addition aus den einzelnen Bindungsmomenten zusammen. Es ist somit nicht

<sup>1)</sup> E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL u. G. A. MORRISON, *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, New York-London-Sydney, 1965, S. 460.

nur von der Größe, sondern auch von der in verschiedenen Konfigurationen und Konformationen unterschiedlichen Richtung der Bindungsmomente abhängig. Ein Vergleich der sterischen Anordnung der Chlor- und Bromketone wird insofern erleichtert, als die Bindungsmomente der C—Cl- und C—Br-Bindung gleich sind.

Im IR-Spektrum führt die Einführung eines Halogens in  $\alpha$ -Stellung zu einer Carbonylgruppe zu folgenden Wellenzahlverschiebungen ( $\Delta\nu_{C=O}$ ) der Carbonylschwingung gegenüber dem unsubstituierten Cyclohexanon:

	Cl	Br
äquatorial $\Delta\nu_{C=O}$ =	+18–31 $\text{cm}^{-1}$	+15–22 $\text{cm}^{-1}$
axial $\Delta\nu_{C=O}$ =	+ 2–10 $\text{cm}^{-1}$	– 3–(+3) $\text{cm}^{-1}$

In  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cyclohexanonen sind die Einflüsse der beiden Halogenatome additiv.

In den UV-Spektren der Halogenketone ist die Lage des Absorptionsmaximums, besonders aber der molare Extinktionskoeffizient des  $n-\pi^*$ -Überganges konformationsabhängig. Während äquatorial angeordnetes Brom und Chlor auf die Wellenlänge des Maximums und dessen Extinktionskoeffizienten keinen bzw. nur einen sehr geringen Einfluß hat, wird durch axiale Anordnung dieser Halogene der  $n-\pi^*$ -Übergang um 15–30 nm bathochrom verschoben und der Extinktionskoeffizient beträchtlich erhöht. Im einzelnen wurden folgende Regelmäßigkeiten gefunden<sup>2) 3)</sup>:

	Cl	Br
äquatorial $\Delta\lambda$ =	– 7 nm	= – 5 nm
$\Delta\varepsilon$ =	0	= 0
axial $\Delta\lambda$ =	+14–20 nm	= +28 nm
$\Delta\varepsilon$ =	+33	= +100

Es gilt dabei  $\Delta\lambda = \lambda$  Halogenketon –  $\lambda$  Keton und  $\Delta\varepsilon = \varepsilon$  Halogenketon –  $\varepsilon$  Keton. Auch hier erweist sich der Einfluß zweier Halogenatome in den  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-Verbindungen als additiv.

Unter Verwendung dieser bekannten Daten können für  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cyclohexanone die in Tab. 1 verzeichneten spektralen Eigenschaften vorausgerechnet werden. Es ist ersichtlich, daß damit die verschiedenen Konfigurationen und Konformationen deutlich unterschieden werden können.

Der Energieinhalt der einzelnen Konfigurationen und Konformationen wird bei den Halogenketonen vor allem durch zwei Faktoren bestimmt:

1. Sterische Effekte,
2. Elektrostatische Effekte.

<sup>2)</sup> R. C. COOKSON, J. chem. Soc. (London) 1954, 282.

<sup>3)</sup> N. L. ALLINGER, J. ALLINGER, L. E. GELLER u. C. DJERASSI, J. org. Chemistry 25, 6 (1960).

Tabelle 1

Vorausberechnete spektrale Eigenschaften der  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cyclohexanone

	Chlor			Brom		
	trans ae	aa	cis ee	trans ae	aa	cis ee
$\Delta\lambda$ [nm] =	+ 7-13	+28-40	-14	+23	+56	-10
$\Delta\varepsilon$ $\left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{Millimol}} \right]$ =	+33	+66	0	+100	+200	0
$\Delta\nu_{\text{C=O}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] =	+20-41	+ 4-20	+36-62	+12-25	-6-(+6)	+30-44

	trans		cis	
	$\text{Cl}_e\text{Br}_a$	$\text{Cl}_a\text{Br}_e$	$\text{Cl}_a\text{Br}_a$	$\text{Cl}_e\text{Br}_e$
$\Delta\lambda$ [nm] =	+21	+ 9-15	+42-48	-12
$\Delta\varepsilon$ $\left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{Millimol}} \right]$ =	+100	+33	+133	0
$\Delta\nu_{\text{C=O}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] =	+15-34	+17-32	-1-(+13)	+33-53

Die Größe der elektrostatischen Abstoßung, die vor allem zwischen den Halogenatomen und dem Carbonylsauerstoff wirksam wird, kann durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst werden. In polaren Lösungsmitteln wird die elektrostatische Abstoßung vermindert. In der cis-Konfiguration ist dann beispielsweise die diäquatoriale Konformation, in der die C=O- und C-X-Bindungen annähernd planar angeordnet sind und starke elektrostatische Kräfte wirksam werden, gegenüber der diaxialen begünstigt. Somit können Gleichgewichte zwischen verschiedenen Konformationen durch Variation der Lösungsmittel verändert werden. Messungen in verschiedenen polaren Lösungsmitteln sind zu diesem Zweck auch bei unseren Untersuchungen angewandt worden.

Wir haben — nachdem in einer früheren Arbeit bereits die  $\alpha$ -Halogen-cycloheptanone und -octanone untersucht wurden<sup>4)</sup> — die am Cyclohexanon erprobten Verfahren auf den Sieben- und Achtring übertragen und die  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cycloheptanone und -cyclooctanone III—IX systematisch bearbeitet. Da auch in diesen Ringsystemen quasi-axiale bzw. quasi-äquatoriale Substituentenlagen existieren, erscheinen diese Methoden zumindest für eine qualitative Aussage durchaus geeignet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tab. 1—3 verzeichnet und sollen im folgenden diskutiert werden.

<sup>4)</sup> R. BORSORF, R. HECKEL u. M. MÜHLSTÄDT, Z. Chem. 5, 25 (1965).

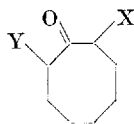
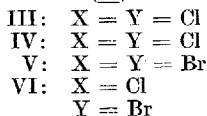
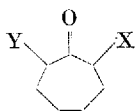


Tabelle 2

Dipolmomente der  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cycloalkanone

Lösungsmittel	Benzol	Tetra	Cyclohexan
Substanz			
I (X = Cl)		3,80 D <sup>5)</sup>	
II (X = Cl)	4,68 D	4,55 D	4,46 D
I (X = Br)	3,91 D		
II (X = Br)	4,67 D		
III	3,98 D	3,79 D	3,85 D
IV	4,37 D	4,10 D	4,09 D
V	4,00 D	4,00 D	4,01 D
VI	4,12 D	3,98 D	4,05 D
VII	3,90 D	3,90 D	3,93 D
VIII	4,25 D	4,19 D	4,24 D
IX	4,30 D	4,24 D	4,22 D

Tabelle 3

 $\Delta\nu_{C=O}$ -Werte der  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cycloalkanone in  $\text{cm}^{-1}$ 

Lösungsmittel	Acetonitril	Dioxan	Benzol	Schwefelk.	Tetra	Cyclohexan
Substanz						
III	+34,5	+31	+32,5	+33,4	+30	+29,5
V	+30	+25	+26	+26	+23	+24
VI	+29	+27	+29		+25	+24
VII	+41	+36	+37,5	+38,5	+39	+35,5
VIII	+38	+32	+37		+33	+31
IX	+31	+26	+28,5	+28	+30,5	+23,5

2,7-Dichlor-cycloheptanon: Von W. TREIBS und P. GROSSMANN<sup>6)</sup> konnten zwei 2,7-Dichlor-cycloheptanone vom Fp. 62° (III) und 75° (IV) dargestellt werden. Auf Grund der IR-Spektren vermuteten sie, daß der Verbindung III die trans-Konfiguration, IV die cis-Konfiguration zukommt. IV wurde inzwischen von uns hinsichtlich seiner Konformation näher untersucht<sup>7)</sup> und konnte eindeutig als cis-Verbindung (Konformerengemisch

<sup>5)</sup> DANG QUOC-QUAN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **252**, 2247 (1961).

<sup>6)</sup> W. TREIBS u. P. GROSSMANN, Chem. Ber. **92**, 271 (1959).

<sup>7)</sup> R. BORSDOFF, W. FLAMME, H. KUMPFERT u. M. MÜHLSTÄDT, Tetrahedron, im Druck.

Tabelle 4

 $\Delta\lambda$ [nm]- und  $\Delta\varepsilon$   $\left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{Millimol}} \right]$ -Werte der  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cycloalkanone

Lösungsmittel	Wasser	Alkohol	Dioxan	Tetra	Cyclohexan
Substanz					
III $\Delta\lambda$	+19	+ 18	+ 15	+ 10	+ 13
$\Delta\varepsilon$	*)	+ 34	+ 29	+ 22	+ 17
V $\Delta\lambda$	+30	+ 24	+ 24	+ 20	+ 21
$\Delta\varepsilon$		+128,5	+126,5	+118,5	+112
VI $\Delta\lambda$	+20	+ 20	+ 18	+ 18	+ 17
$\Delta\varepsilon$		+ 92	+ 88	+ 78,5	+ 82
VII $\Delta\lambda$	+12	+ 10	+ 7	+ 7	+ 6
$\Delta\varepsilon$		+ 25	+ 25,5	+ 27	+ 26
VIII $\Delta\lambda$	+28	+ 28	+ 25	+ 26	+ 26
$\Delta\varepsilon$		+ 95,5	+ 99	+ 93,5	+ 95
IX $\Delta\lambda$	+32	+ 32	+ 30	+ 30	+ 31
$\Delta\varepsilon$		+147,5	+145,5	+136,5	+129,5

\*) Wegen der schlechten Löslichkeit konnten die  $\Delta\varepsilon$ -Werte in Wasser nicht bestimmt werden.

zwischen einer quasi-diaxialen und quasi-diäquatorialen Halogenanordnung) erkannt werden. Die Existenz zweier Konformationen gibt sich vor allem durch zwei Carbonylabsorptionen im IR bei 1712 und 1747  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die je einer Konformation zugeordnet werden.

Die trans-Konfiguration von III läßt sich mit Hilfe der jetzt vorliegenden Ergebnisse ebenfalls klar beweisen. Das Dipolmoment von 3,98 D in Benzol, 3,79 D in  $\text{CCl}_4$  und 3,85 D in Cyclohexan stimmt gut mit den am trans-Dichlor-cyclohexanon I ( $X = \text{Cl}$ ) gemessenen Werten überein. Es liegt im IR-Spektrum nur eine Carbonylbande vor, die je nach Lösungsmittel um 34,5—29,5  $\text{cm}^{-1}$  nach größeren Wellenzahlen gegenüber Cycloheptanon verschoben ist. In I ( $X = \text{Cl}$ ) beträgt diese Veränderung gegenüber Cyclohexanon in  $\text{CCl}_4$  35  $\text{cm}^{-1}$  8), was in guter Übereinstimmung damit steht. Auch die  $\Delta\varepsilon$ -Werte in den UV-Spektren lassen III als trans-Verbindung erkennen. Die Lösungsmittelabhängigkeit der physikalischen Daten deutet auf eine gewisse Flexibilität des Moleküls hin.

2,7-Dibrom-cycloheptanon (V): V (Fp. 70°) wurde von D. LLOYD und D. R. MARSHALL<sup>9)</sup> synthetisiert und auf Grund des IR-Spektrums als cis-Isomeres interpretiert. Es wurde eine C=O-Absorption bei 1731  $\text{cm}^{-1}$  und eine kleine Bande bei 1708  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Die Autoren glaubten, aus dem Auftreten von zwei Carbonylbanden auf ein Konformationsgleichge-

8) DANG QUOC-QUAN, Dissertation, Paris 1961.

9) D. LLOYD, D. R. MARSHALL u. M. RANDALL, Chem. and Ind. 1132 (1960).

wicht zwischen einer diaxialen und einer diäquatorialen Halogenanordnung schließen zu können, was nur bei dem cis-Isomeren möglich ist. Wir konnten durch unsere Messungen nachweisen, daß es sich bei der beschriebenen Verbindung V um das trans-Isomere handeln muß. In dem von uns vermessenen IR-Spektrum war nur eine C=O-Bande zu finden. Auch bei Variation des Lösungsmittels zeigte sich keine zweite Bande oder Schulterstelle. Es ist dabei zu beachten, daß die Carbonylschwingung des 2-Brom-cycloheptanons in  $\text{CCl}_4$  bei  $1713\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist. Die von den genannten Autoren angegebene kleine Bande bei  $1708\text{ cm}^{-1}$  kann möglicherweise von einer Verunreinigung durch dieses Monobromprodukt herrühren. Für eine trans-Konfiguration spricht auch die Verschiebung der Carbonylabsorption gegenüber Cycloheptanon, die je nach Lösungsmittel mit  $23\text{--}30\text{ cm}^{-1}$  einer axial-äquatorialen Konformation entspricht. Für eine diäquatoriale Konformation — wie sie in der cis-Konfiguration vorliegen sollte — ist eine größere Verschiebung der Carbonylbande zu erwarten.

Das Dipolmoment von V beträgt unabhängig vom Lösungsmittel 4,00 bzw. 4,01 D und zeigt — wenn man es mit den Dipolmomenten der Chlorketone des Cyclohexanons und Cycloheptanons vergleicht — ebenfalls das Vorliegen einer trans-Konfiguration an. Schließlich weisen auch die  $\Delta\lambda$ - und  $\Delta\varepsilon$ -Werte im UV auf eine trans-Konfiguration hin.

Während vom 2,7-Dichlor-cycloheptanon zwei Isomere — cis- und trans-Konfiguration III und IV — erhalten werden konnten, ist von V nur eine Form — die trans-Form — isoliert worden. Dünnschicht-chromatographische Untersuchungen, die eine Trennung der cis/trans-Isomeren ermöglichen<sup>10)</sup>, zeigen jedoch die Einheitlichkeit von V an. Wir versuchten, V nach den üblichen Bedingungen mit Eisessig/HBr oder Äther/HCl zu isomerisieren. Wir erhielten jedoch entweder das Ausgangsprodukt unverändert zurück, oder es trat bei schärferen Bedingungen weitgehende Verharzung des Produktes ein.

Bei der Isomerisierung von trans-2,6-Dichlor- und trans-2,6-Dibrom-cyclohexanon (I X=Cl und I X=Br) wurden folgende Gleichgewichte erhalten:

	trans	cis
I (X = Cl) <sup>7)</sup>	55%	45%
I (X = Br) <sup>11)</sup>	85%	15%

Über die Isomerisierung von III liegen keine quantitativen Angaben vor. Die Arbeiten von P. GROSSMANN<sup>12)</sup> lassen jedoch erkennen, daß das Gleichgewicht weit auf der Seite des trans-Isomeren liegt. Offensichtlich fällt die

<sup>10)</sup> R. BORSODORF, M. MIETASCH u. M. MÜHLSTÄDT, unveröffentlicht.

<sup>11)</sup> E. J. COREY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3297 (1953).

<sup>12)</sup> P. GROSSMANN, Dissertation, Math.-Nat. Fakultät Leipzig, 1958.

Stabilität des cis-Isomeren beim Übergang von den Chlor- zu den Bromverbindungen und vom Sechs- zum Siebenring stark ab. Hieraus lassen sich auch die Mißerfolge bei der Isomerisierung von V erklären.

2,7-Chlor-brom-cycloheptanon VI: VI wurde bereits durch Bromierung von 2-Chlor-cycloheptanon dargestellt<sup>13)</sup>, ist aber weder konfiguratив noch konformativ zugeordnet.

Dünnschicht-chromatographische Untersuchungen<sup>10)</sup> zeigten die Einheitlichkeit des erhaltenen Produktes vom Fp. 60° an. Die Dipolmomente von 4,12 D in Benzol, 3,98 D in CCl<sub>4</sub> und 4,05 D in Cyclohexan lassen VI als trans-Verbindung erkennen. Die Dipolmomente für eine cis-Verbindung müßten größer und stärker lösungsmittelabhängig sein. Diese Zuordnung wird durch die gemessenen  $\Delta\nu_{C=O}$ -Werte von 24–29 cm<sup>-1</sup> bestätigt.

Eine konformative Zuordnung kann mit Hilfe der UV-Daten vorgenommen werden. Die gemessenen  $\Delta\lambda$ -Werte von 17–20 nm, besonders deutlich aber die Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten von 78,5–92 Einheiten zeigen das Vorliegen eines quasi-axialen Broms und eines quasi-äquatorialen Chlors an. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Angaben von J. ALLINGER<sup>14)</sup>, nach denen bei 2-Halogen-cyclohexanonen die axiale Anordnung des Broms stärker als die des Chlors begünstigt ist.

Isomerisierungsversuche zur Darstellung des cis-2,7-Chlor-brom-cycloheptanons scheiterten auch hier. Offensichtlich genügt die Anwesenheit eines Bromatoms, die Stabilität der cis-Verbindungen in der Reihe der 2,7-Dihalogen-cycloheptanone stark zu reduzieren.

2,8-Dichlor-cyclooctanon VII: Nach unseren Untersuchungen liegt in VII<sup>15)</sup> (Fp. 48°) die trans-Konfiguration vor.

Die Dipolmomente von 3,90 D in Benzol, 3,90 D in CCl<sub>4</sub> und 3,93 D in Cyclohexan liegen in der gleichen Größe wie in den übrigen vermessenen trans- $\alpha, \alpha'$ -Dihalogen-cycloalkanonen. Im IR-Spektrum ist nur eine Carboxylabsorption ( $\Delta\nu_{C=O}$  35,5–41 cm<sup>-1</sup>) zu finden, wie es für eine trans-Anordnung zu erwarten ist. Auch die  $\Delta\lambda$ - und  $\Delta\varepsilon$ -Werte liegen in den für die trans-Konfiguration zu erwartenden Bereichen. Die Unveränderlichkeit der gemessenen physikalischen Größen mit dem Lösungsmittel weist auf eine starre Konformation des Moleküls hin.

2,8-Chlor-brom-cyclooctanon VIII: VIII wurde erstmals dargestellt und ist eine weiße, kristalline Substanz vom Fp. 63°. Die Herstellung erfolgte analog der von VI.

Das Dipolmoment beträgt in Benzol 4,25 D, in CCl<sub>4</sub> 4,19 D und in Cyclohexan 4,24 D. Es ist damit größer als in den bisher vermessenen trans-Ver-

<sup>13)</sup> G. HESSE u. G. KREHBIEL, Liebigs Ann. Chem. **593**, 51 (1953).

<sup>14)</sup> J. ALLINGER u. N. L. ALLINGER, Tetrahedron **2**, 64 (1958).

<sup>15)</sup> G. HESSE u. F. URBANEK, Chem. Ber. **91**, 2733 (1958).

bindungen und zeigt eine Veränderung des Winkels der Bindungsdipole an. Diese Änderung ist unserer Meinung nach auf ein Herausdrängen des voluminösen Bromatoms aus der axialen Lage, die im Cyclooctanon einer stärkeren sterischen Hinderung als im Cyclohexanon unterliegt<sup>16)</sup>, zurückzuführen. Dafür sprechen auch die relativ großen Verschiebungen der Carbonylfrequenz im IR von 31–38  $\text{cm}^{-1}$ . Eine konformative Zuordnung kann ebenso wie bei VI mit Hilfe der  $\Delta\lambda$ - und  $\Delta\varepsilon$ -Werte vorgenommen werden. Die gemessenen  $\Delta\lambda$ -Werte von 25–28 nm, besonders aber die  $\Delta\varepsilon$ -Werte von 93,5–99 sind nur mit einer quasi-axialen Bromanordnung und einer quasi-äquatorialen Chloranordnung vereinbar.

2,8-Dibrom-cyclooctanon IX<sup>13)</sup>: Ebenso wie VIII weist auch IX (Fp. 82° aus Methanol) ein relativ hohes Dipolmoment von 4,30 D (Benzol), 4,24 D ( $\text{CCl}_4$ ) und 4,22 D (Cyclohexan) auf. Zusammen mit den  $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ -Werten von 23,5–31  $\text{cm}^{-1}$  deuten auch diese Ergebnisse wie bei VIII auf eine geringe Veränderung der Winkel zwischen den C–X- und C=O-Bindungen hin. Auf Grund der  $\Delta\lambda$ -Werte von 30–32 nm, der  $\Delta\varepsilon$ -Werte von 129–147 sowie der geringen Abhängigkeit der gemessenen Werte vom Lösungsmittel können wir auch dieser Verbindung die trans-Konfiguration zuordnen.

### Experimenteller Teil

Die Dipolmomente wurden mit dem Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Weilheim vermessen und in Anlehnung an die Arbeiten von G. HEDESTRAND<sup>17)</sup> berechnet. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 vom VEB Carl Zeiss Jena und die der UV-Spektren mit dem Universal-spektrophotometer USP 2 von G. GEPPERT<sup>18)</sup>.

<sup>16)</sup> N. L. ALLINGER, S. P. JINDAL u. M. A. DAROOG, J. org. Chemistry **27**, 4290 (1962).

<sup>17)</sup> G. HEDESTRAND, Z. physik. Chem. B **2**, 428 (1929).

<sup>18)</sup> G. GEPPERT, Exp. Techn. Physik **6**, 79 (1958).

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. August 1966.