

## Bestimmung der integralen molaren Extinktionskoeffizienten im IR für äquatoriale und axiale C—Halogen-Valenzschwingungen

Rolf Borsdorf\*, Siegfried Ferner und Reiner Salzer

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-7010 Leipzig,  
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 30. Dezember 1981. Angenommen 28. Januar 1982)

### *Determination of the Integrated Molar Extinction Coefficients for Equatorial and Axial Carbon—Halogen Stretching Vibrations in IR*

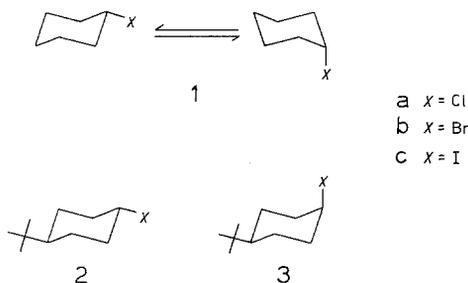
Using the population ratios of the different conformations measured by NMR peak area method at low temperatures we determined the integrated molar extinction coefficients of the C—X stretching vibrations in the IR spectra of cyclohexyl-chloride, -bromide and -iodide under the same conditions. The obtained values are compared with the integrated molar extinction coefficients of the conformationally homogeneous *cis*- and *trans*-4-*tert*-butyl-cyclohexyl derivatives, which are assumed to reflect the spectroscopic properties of the axial and equatorial conformations of the monosubstituted cyclohexanes.

(*Keywords: 4-tert-Butylcyclohexyl-bromide; 4-tert-Butylcyclohexyl-chloride; Conformational Analysis; Cyclohexyl-bromide; Cyclohexyl-chloride; Cyclohexyl-iodide*)

### Einführung

Die Infrarotspektroskopie gehört zu den Standardmethoden der Konformationsanalyse. Da die Zeitkonstante für die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung aus dem IR-Bereich mit einem molekularen Dipol in der Größenordnung von  $10^{13}$  s<sup>-1</sup> liegt, die Lebensdauer der einzelnen Konformationen meist um mehrere Zehnerpotenzen größer ist, können unterschiedliche Konformere schon bei Zimmertemperatur getrennt im IR-Spektrum beobachtet werden. Obwohl im allgemeinen die Frequenzen zahlreicher Banden der verschiedenen Konformeren zusammenfallen, beobachtet man einige Absorptionen, deren Frequenzen sich in Abhängigkeit von der Konformation deutlich unterscheiden. Insbesondere werden für eine Anzahl von Substituenten

$X$  am Cyclohexan getrennte C— $X$ -Valenzschwingungen für die konformativ unterschiedlichen äquatorialen und axialen Substituentenordnungen gefunden<sup>1</sup> (siehe Formel 1). Damit lassen sich leicht qualitativ Konformerengleichgewichte nachweisen.



Problematischer ist dagegen die quantitative IR-spektroskopische Bestimmung von Konformerengleichgewichten, die auf eine Ermittlung der Gleichgewichtskonstante  $K$  hinausläuft.

$$K = \frac{c_e}{c_a} \quad (1)$$

$c_e$  und  $c_a$ : Konzentrationen des äquatorialen bzw. axialen Konformeren.

Setzt man für  $c$  den aus dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* folgenden Ausdruck  $E/\epsilon$  ein, so erhält man Gl. (2),

$$K = \frac{E_e \epsilon_a}{E_a \epsilon_e} \quad (2)$$

bzw. unter Verwendung der Bandenflächen  $F$  Gl. (3).

$$K = \frac{F_e \epsilon_{\text{int. a}}}{F_a \epsilon_{\text{int. e}}} \quad (3)$$

Integraler molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{\text{int.}} = \frac{1}{c_{\text{Konf.}} d} \int \epsilon d\tilde{\nu}$

Eine exakte Auswertung dieser Gleichungen scheidet daran, daß die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_a$  und  $\epsilon_e$  bzw.  $\epsilon_{\text{int.a}}$  und  $\epsilon_{\text{int.e}}$  für die reinen, nicht isolierbaren Konformere unbekannt sind. Häufig wird deshalb das folgende Näherungsverfahren angewandt. Die unbekannt Extinktionskoeffizienten werden an konformativ einheitlichen Modellsubstanzen vergleichbarer Struktur ermittelt. Als Modellsubstanzen werden vorwiegend *tert*-Butylcyclohexanderivate verwendet, in denen die *tert*-Butylgruppe auf Grund ihrer Größe ausschließlich die äquatoriale Konformation einnimmt. Im *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexylhalogenid (**2**) liegt deshalb das Halogenatom nur in der äquatorialen, im *cis*-4-*tert*-Butylcyclohexylhalogenid (**3**) ausschließlich in der axialen Konformation vor. Da **2** und **3** isolierbare Substanzen sind, lassen sich an ihnen die Extinktionskoeffizienten und das Verhältnis  $\epsilon_e/\epsilon_a$  bzw.  $\epsilon_{\text{int.e}}/\epsilon_{\text{int.a}}$  bestimmen. Aus der Literatur können solche Werte für 4-*tert*-Butylcyclohexylchlorid zu  $\epsilon_{\text{int.e}}/\epsilon_{\text{int.a}} = 1,24^2$  bzw.  $\epsilon_{\text{int.e}}/\epsilon_{\text{int.a}} = 1,50^3$  entnommen werden. Die dabei auftretenden Unterschiede dürften subjektiv bedingt sein. Für 4-*tert*-Butylcyclohexylbromid wurde das Verhältnis  $\epsilon_e/\epsilon_a = 1,85$  angegeben<sup>4</sup>. Setzt man diese Extinktionskoeffizientenverhältnisse in Gl. (2) bzw. Gl. (3) ein, so läßt sich damit die Gleichgewichtskonstante  $K$  berechnen. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß die an den Modellsubstanzen ermittelten Extinktionskoeffizienten auf die unsubstituierten Cyclohexylverbindungen übertragbar sind.

Um dies zu überprüfen sowie um für die Cyclohexylbromide und -jodide überhaupt das Verhältnis der integralen Extinktionskoeffizienten zu ermitteln, haben wir diese an den unsubstituierten Cyclohexylhalogeniden **1a—1c** für die einzelnen Konformationen bestimmt. Dazu mußte der Anteil der einzelnen Konformationen im Gleichgewicht zunächst durch eine unabhängige Methode ermittelt werden.

### Ergebnisse und Diskussion

Als genaueste Methode zur Bestimmung von Konformationsgleichgewichten gilt gegenwärtig die Peakflächenmethode in der NMR-Spektroskopie, die es gestattet, die Konformerenzusammensetzung aus der Fläche der bei tiefen Temperaturen getrennten Protonensignale der einzelnen Konformeren zu ermitteln<sup>5</sup>. Für die Cyclohexylhalogenide **1a—1c** liegen solche Messungen vor, die bei  $-81^\circ\text{C}$  in  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel vorgenommen wurden. Unter Verwendung der durch diese Messungen gegebenen Konformerenzusammensetzung konnten aus IR-Intensitätsmessungen, die ebenfalls bei  $-81^\circ\text{C}$  im gleichen Lösungsmittel erfolgten, die molaren integralen Extinktionskoeffizien-

Tabelle 1. *Integrale molare Extinktionskoeffizienten der äquatorialen und axialen C—Halogen-Valenzschwingungen in Cyclohexylhalogeniden gemessen in CS<sub>2</sub> bei —81 °C*

Substanz	G-Wert <sup>11, a</sup>	$\tilde{\nu}_e^b$	$\epsilon_{\text{int. e}}^c$	$\tilde{\nu}_a^b$	$\epsilon_{\text{int. a}}^c$	$\epsilon_{\text{int. e}}/\epsilon_{\text{int. a}}$
<b>1 a</b>	2,21	730	1 552	683	1 257	1,24
<b>1 b</b>	1,99	685	2 145	656	1 079	1,99
<b>1 c</b>	1,96	655	1 623	639	680	2,39

<sup>a</sup> In kJ/mol aus Tieftemperatur NMR-Messungen; <sup>b</sup> in cm<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> in l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>.

Tabelle 2. *Gaschromatographisch bestimmte Reinheit bzw. Zusammensetzung der synthetisierten 4-tert-Butylcyclohexylhalogenide*

Substanz	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Verunreinigung
4-tert-Butylcyclohexylchlorid	42,7%	55,0%	2,3%
4-tert-Butylcyclohexylbromid	97,6%	—	2,4%
	42,1%	22,2%	35,7%
4-tert-Butylcyclohexyljodid	31,0%	50,3%	18,7%

ten  $\epsilon_{\text{int. e}}$  und  $\epsilon_{\text{int. a}}$  für die äquatoriale und axiale C—Halogen-Valenzschwingung bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Es zeigt sich, daß in allen untersuchten Verbindungen der Extinktionskoeffizient der axialen C—Halogen-Valenzschwingung kleiner als der der äquatorialen ist. Das Verhältnis  $\epsilon_{\text{int. e}}/\epsilon_{\text{int. a}}$  nimmt dabei in der Reihenfolge vom Chlorid zum Jodid hin zu, was vor allem auf den in dieser Reihenfolge stark abnehmenden integralen molaren Extinktionskoeffizienten der axialen C—Halogen-Valenzschwingung zurückzuführen ist.

Um einen Vergleich dieser Befunde mit dem Verhalten von Modellverbindungen bei völlig gleichen Meßbedingungen zu erhalten, synthetisierten wir die isomeren 4-tert-Butylcyclohexylhalogenide. Wie bereits in der Literatur vermerkt<sup>6</sup>, ist die Reindarstellung dieser Verbindungen mit Schwierigkeiten verbunden. Die gaschromatographische Überprüfung unserer Produkte zeigte (Tab. 2), daß in reiner Form lediglich ein Isomerengemisch von *cis*- und *trans*-4-tert-Butylcyclohexylchlorid **3 a/2 a** sowie *cis*-4-tert-Butylcyclohexylbromid **3 b** synthetisiert werden konnte. Das erhaltene Gemisch von *cis*- und *trans*-4-tert-Butylcyclohexylbromid **3 b/2 b** und -jodid **3 c/2 c** wies größere

Beimengungen isomerer Halogenverbindungen auf, die eine exakte Auswertung der C—Halogen-Valenzschwingungen in den IR-Spektren verhinderten. Auf eine Untersuchung dieser Proben mußte deshalb verzichtet werden. Die am Gemisch **3 a**/**2 a** sowie an **3 b** bei  $-81^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CS}_2$  bestimmten integralen molaren Extinktionskoeffizienten der C—Halogen-Valenzschwingung (Tab. 3) erlauben nun einen unmittelbaren Vergleich mit den Werten der unsubstituierten Cyclohexylhalogenide.

Tabelle 3. *Integrale molare Extinktionskoeffizienten in  $1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-2}$  der tert-Butylcyclohexylhalogenide gemessen in  $\text{CS}_2$  bei  $-81^{\circ}\text{C}$*

Substanz	
<b>3 a</b>	$\epsilon_{\text{int. a}} = 870$
<b>2 a</b>	$\epsilon_{\text{int. e}} = 1394$
<b>3 b</b>	$\epsilon_{\text{int. a}} = 792$

Es zeigt sich, daß sowohl die Extinktionskoeffizienten in ihrer absoluten Größe als auch das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten zwischen den *tert*-Butylverbindungen und den unsubstituierten Cyclohexylhalogeniden beträchtliche Unterschiede aufweisen. Die Methode, Extinktionskoeffizienten von Modellsubstanzen zu übertragen, weist deshalb erhebliche Fehler auf und kann nur als halbquantitative Näherung angesehen werden.

### Experimenteller Teil

*IR-Messungen:* Die IR-Spektren wurden mit einem Zweistrahl-Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Typ 621, in sechs verschiedenen Konzentrationen vermessen und über ein Meßwerterfassungssystem digital auf Lochstreifen gespeichert. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe von Computerprogrammen nach Jones<sup>7</sup>. Die Tieftemperaturmessungen wurden mit einer Spezialküvette<sup>8</sup> vorgenommen, die es gestattete, ausgehend von flüssigem Stickstoff mit einem regelbaren Stickstoffstrom die Küvette zu temperieren. Mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes konnte die Temperatur mit einer Genauigkeit von  $0,2^{\circ}$  abgelesen werden.

*Gaschromatographische Untersuchungen:* Die Reinheit bzw. die Zusammensetzung der *cis/trans*-4-*tert*-Butylcyclohexylhalogenide wurden mit einem Gaschromatographen Varian 2700 unter den folgenden Bedingungen bestimmt: 60 m Glaskapillare (Innendurchmesser 0,24 mm) belegt mit Dimethylpolysiloxan (OVI) nach Vorbehandlung mit Hexamethyldisiloxan; Trägergas Stickstoff. Druck 45,6 kPa, Säulentemperatur  $130-150^{\circ}$ , Flammenionisationsdetektor.

*4-tert-Butylcyclohexylchloride*: Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von *4-tert-Butylcyclohexanol* (Isomerengemisch 72% *trans*, 28% *cis*) mit Phosgen und Spaltung des erhaltenen Chlorkohlensäureesters<sup>6</sup>.

*4-tert-Butylcyclohexylbromide*: Durch Umsetzung von *4-tert-Butylcyclohexanol* mit  $\text{PBr}_5$  wurde ein Isomerengemisch von *cis*- und *trans-4-tert-Butylcyclohexylbromid* erhalten, aus dem durch Ausfrieren das reine *cis-4-tert-Butylcyclohexylbromid* abgetrennt werden konnte<sup>9</sup>.

*4-tert-Butylcyclohexyljodid*: *4-tert-Butylcyclohexanol* wurde mit *o*-Phenylphosphormonochlorid verestert und der Ester in Methylenchlorid mit Jod gespalten<sup>10</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Eliel E. L., Allinger N. L., Angyal S. J., Morrison A. A.*, Conformational Analysis. New York-London-Sydney: Wiley. 1965.
- <sup>2</sup> *Allinger N. L., Liang C. D.*, J. Org. Chem. **32**, 2391 (1967).
- <sup>3</sup> *Hall R. J., Kent-Wilson M.*, Spectrochim. Acta **22**, 1729 (1966).
- <sup>4</sup> *Jensen F. R., Gale L. H.*, J. Org. Chem. **25**, 2075 (1960).
- <sup>5</sup> *Jensen F. R., Bushweller C. H.*, Advances in Alicyclic Chemistry, Vol. 3. New York: Academic Press. 1971.
- <sup>6</sup> *Eliel E. L., Martin R. J. C.*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 689 (1968).
- <sup>7</sup> *Jones R. N.*, Nat. Res. Counc. Can. Bull. **11** (1968), **12** (1968) und **13** (1969).
- <sup>8</sup> *Müller R.*, Dissertation A, Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, 1980.
- <sup>9</sup> *Eliel E. L., Haber R. G.*, J. Org. Chem. **24**, 143 (1959).
- <sup>10</sup> *Cory E. J., Andersen J. E.*, J. Org. Chem. **32**, 4160 (1967).
- <sup>11</sup> *Jensen F. R., Bushweller G. H., Beck B. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 344 (1969).