

KONFORMATIVE BEWEGLICHKEIT FLEXIBLER RINGSYSTEME.
UNTERSUCHUNGEN MIT HILFE DER PROTONENRESONANZ-
SPEKTROSKOPIE

IV. Mitteilung: Ungesättigte Siebenringe ¹

H. Friebolin und R. Mecke

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg / Brsg.

und

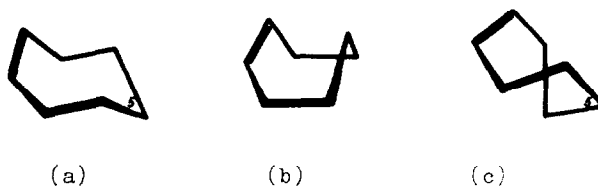
S. Kabuß und A. Lüttringhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg / Brsg.

(Received 29 May 1964)

FÜR den ungesättigten Siebenring lassen sich wie für den gesättigten Sechsring im Modell zwei Konformationen einstellen ², die starre Sesselform (a) und die flexible Wannenform, deren energieärmste Anordnung nach Hendrickson ³ nicht die "normale" Wanne (b), sondern die tordierte Form ("Twist"-Form) (c) ist. Bei Konformationsbetrachtungen sind daher die Konformeren (a) und (c) zu berücksichtigen ⁴.

-
- ¹ Vorhergehende Mitteilung: H. Friebolin, S. Kabuß, W. Maier und A. Lüttringhaus, Tetrahedron Letters 683 (1962).
- ² a) R. Pauncz und D. Ginsberg, Tetrahedron 9, 40 (1960).
b) N. L. Allinger und W. Szkrybalo, J. org. Chem. 27, 722 (1962).
- ³ J. B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4537 (1961).
- ⁴ Die energieärmste Konformation des Cycloheptens ist nach Hendrickson die tordierte Wanne (c). Im 4,5-Benzocycloheptenon soll nach ²b) der ungesättigte Siebenring die Sesselform bevorzugen. Der Wert dieser Konformationsbestimmung (mittels des Dipolmomentes) ist jedoch zweifelhaft, da die Autoren die Twist-Form vernachlässigten. Diese muss nahezu das gleiche Dipolmoment besitzen wie der Sessel.



Diese weisen charakteristische Unterschiede auf, die eine Konformationsbestimmung mit der Protonenresonanz-Spektroskopie möglich erscheinen lassen.

1.) Die Inversion des Sessels in die andere, energiegleiche Sesselform ist nur über die Wanne, d.h. unter Valenzwinkeldeformation möglich.

Die beiden spiegelbildlichen "Twist"-Formen können hingegen durch Pseudorotation⁵ über die "normale" Wanne (b) ohne Winkeldeformation ineinander übergeführt werden. Für die Inversion des Sessels ist daher ein hohes, für die Pseudorotation der Wanne ein relativ niedriges Behinderungspotential zu erwarten⁵.

2.) In der Sesselform unterscheiden sich die Protonen an C-5 durch quasi-axiale und quasi-äquatoriale Lage; sie müssen daher im PR-Spektrum bei Temperaturen, bei denen die Häufigkeit des Umklappens kleiner wird als etwa das Doppelte der chem. Verschiebung $\Delta \nu_{\infty}$ (in Hz) ($k < \pi \Delta \nu_{\infty} / \sqrt{2}$), getrennte Signale aufweisen⁵. In der Twist-Form verläuft durch C-5


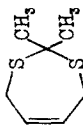

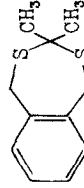

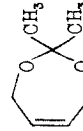
⁵ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1026 (1956).


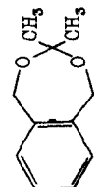

die zweizählige Symmetrieachse; die PR-Signale der Protonen an diesem C-Atom müssen daher auch in der "eingefrorenen" Wanne bei derselben Frequenz liegen.

Die Messungen zur Konformationsbestimmung von ungesättigten Siebenringen haben wir an 1,3-Dithiopenen-(5) (I - IV) und 1,3-Dioxepenen-(5) (V - VIII) durchgeführt. Diese Verbindungen liefern im Gegensatz zu Cyclohepten leicht auswertbare Spektren ⁶. Die Protonenresonanzen wurden zwischen +25° und -140°C aufgenommen; aus den Spektren bestimmten wir die Aufspaltungstemperatur T_a (coalescence temperature) sowie die maximale Aufspaltung $\Delta\nu_\infty$ der beobachteten Signale bei sehr grosser Lebensdauer der Konformeren. Aus diesen Werten wurde nach der Näherungsmethode von Gutowsky und Holm ⁵ die der Temperatur T_a zugehörige Geschwindigkeitskonstante k sowie mittels der Eyring-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der betreffenden Molekeln bestimmt ⁷. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

⁶ Am Beispiel des 1,3-Dioxans und 1,3-Dithians haben wir gezeigt, dass sich beim gesättigten Sechsring die freie Aktivierungsenthalpie für das Umklappen des Sessels beim Austausch von CH_2 -Gruppen gegen Heteroatome nicht wesentlich ändert ¹.

⁷ Weitere Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie werden z. Zt. durchgeführt.

| | beob. Signale | τ_{mittel} [ppm] | T_a [°C] | $T_{\text{min.}}$ [°C] | $\Delta\nu_{\text{obs}}$ [Hz] | k [sec ⁻¹] | ΔG^\ddagger [kcal/Mol] | Lösungsmittel |
|-----|---|------------------------------|--------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--|
| I |  H(2) H(4,7) | 6,02 6,57 | -100 | -114 | 30(2) 36(4,xx) | 66,7 | 8,5 | C ₂ H ₅ Cl ₂ / CHCl ₃ |
| II |  CH ₃ (2) H(4,7) | 8,35 6,73 | -110 -105 | -119 | 20(D) 38(4,xx) | 44,4 84 | 8,2 8,2 | CS ₂ CS ₂ |
| III |  H(2) H(4,7) | 6,20 6,13 | -55 | -88 | 29(2) | 64 | 10,9 | CHCl ₃ / m-T-Toluol |
| IV |  CH ₃ (2) H(4,7) | 8,23 6,06 | -33 -26 | -72 | 25,7(D) 39,8(2) | 57 88 | 12,1 12,2 | CH ₂ Cl ₂ |
| V |  H(2) H(4,7) | 5,33 5,93 | <-120 | -120 | Spektrum unverändert | | | CS ₂ / Toluol |
| VI |  CH ₃ (2) H(4,7) | 8,7 5,98 | <-128 | -128 | Spektrum unverändert | | | CS ₂ / CH ₂ Cl ₂ / Toluol |

| | | | | | | | |
|------|---|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--|---|
| VII |  | H(2) H(4,7) | 4,98 5,14 | <-139 | -139 | Signale verbreitert | Vinylchlorid |
| VIII |  | H(4,7) CH ₃ (2) | 5,21 8,55 | -76 <-127 | -112 -127 | 35(Q) CH ₃ -Signal verbreitert | CHCl ₃ / m-F-Toluol CH ₂ Cl ₂ / Toluol ^{xxx} |
| IX |  | H(3,4,5,6,7) | | | -103 | Spektrum stark verändert | CS ₂ |

Q = AB-Quartett;

D = Dublett der CH₃-Gruppen;

x) Für die Messungen bei T < -100°C waren meist nur noch Lösungsmittelgemische brauchbar.

xx) Durch zusätzliche Spin-Kopplung von Methyl- und olefinischen Protonen sind die einzelnen Linien des Quartetts noch weiter aufgespalten (s. Abb. 1).

xxx) Das Signal der Protonen H(4,7) wird vom CH₂Cl₂-Signal überlagert.

τ = Chem. Verschiebung (in ppm)

T_a = Aufspaltungs-(coalescence)temperatur

T_{min} = tiefste gemessene Temperatur

Δν_∞ = maximale Aufspaltung

k = Geschwindigkeitskonstante bei der Aufspaltungstemperatur

ΔG[‡] = freie Aktivierungsenthalpie

Die Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer DP 60 aufgenommen.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse:

1.) Sämtliche S-Heterocyclen (I - IV) zeigen in dem angegebenen Bereich temperaturabhängige Protonenresonanzen; die ΔG^\ddagger -Werte sind relativ hoch (> 8 kcal/Mol). Die Signale der Substituenten R am C-2^x weisen bei tiefen Temperaturen eine chemische Verschiebung auf; man erhält ein Dublett für R = CH₃ bzw. ein AB-Quartett für R = H. Die energieärmste Konformation dieser Verbindungen ist daher die Sesselform.

2.) Das Tieftemperaturspektrum des 2,2-Dimethyl-1,3-dithiepens-(5) (II) weist zusätzlich zu dem erwarteten AB-Quartett der Methylengruppen eine fünfte Linie auf, im Bereich der Methyl-Resonanzen liegen drei Signale (s. Abb. 1). Dieser Befund lässt sich durch Annahme eines Gleichgewichts zwischen den beiden möglichen Konformationen, der "starren" Sesselform und der "flexiblen" Wanne, zwanglos deuten. Aus dem Intensitätsverhältnis der verschiedenen CH₃-Signale (ca. 2:1) errechnet sich der Unterschied der molaren freien Enthalpien bei -120° zu $\Delta G \approx 0,2$ kcal/Mol zugunsten der Sesselform.

Im Spektrum der entsprechenden Benzoverbindung IV sind die Signale der Wannenform dagegen nicht nachweisbar (s. Abb. 2). Unterhalb der Aufspaltungstemperatur müssen also mehr als 99 % der Molekeln in der Sesselform vorliegen. Der Unterschied der freien Enthalpien von Sessel- und Twist-Form beträgt daher

^x Entspricht C-5 des Cycloheptens.

bei IV mindestens 2 kcal/Mol ⁸.

3.) Die Benzoverbindungen III und IV haben höhere ΔG^\ddagger - Werte als die entsprechenden monocyclischen Olefine I und II. Die Erhöhung beträgt bei III 2,4 kcal/Mol, bei IV sogar 4 kcal/Mol. Vermutlich ist die Versteifung darauf zurückzuführen, dass der schwer deformierbare Benzolring den Valenzwinkeldeformationen, die im Übergangszustand auftreten müssen, erhöhten Widerstand entgegensetzt. Es ist schwer abzuschätzen, inwieweit die Änderung der Energie des Grundzustandes, die durch den ankondensierten Benzolring verursacht wird (s.o.), zu dieser Erhöhung beiträgt.

4.) Als einziger O-Heterocyclus weist die Dimethylverbindung VIII im Tieftemperaturspektrum für die Protonen an C-4 und C-7 ein AB-Quartett auf; die Aufspaltung erfolgt bei -76° . Das Signal der Methylprotonen ist jedoch selbst bei -127° noch nicht aufgespalten, sondern nur leicht verbreitert; die Methylgruppen müssen also auch im "starren" Ring gleiche oder zumindest sehr ähnliche magnetische Abschirmung erfahren. Auf Grund dieser Befunde halten wir es für möglich, dass diese Verbindung in der Twist-Form vorliegt ⁹.

⁸ Die Begünstigung der Sesselform im Gleichgewicht zwischen Wanne und Sessel durch den ankondensierten Benzolring konnte bisher noch nicht zufriedenstellend gedeutet werden.

⁹ Der hohe ΔG^\ddagger -Wert könnte in diesem Falle seine Ursache in der starken Pressung von Methylgruppe und Benzolring im Übergangszustand der "normalen" Wanne haben. Nach Messungen am Dreiding-Modell beträgt der Abstand zwischen CH_3 -Gruppe und Ringebene weniger als 0,6 Å. Die Pseudorotation der Twist-Form dürfte daher nur unter beträchtlicher Winkeldeformation möglich sein.

Die Bevorzugung dieser Konformation bei VIII lässt sich an Hand von Modellen deuten. Im Sessel beträgt der Abstand zwischen der axialen Methylgruppe und den axialen Protonen an C-4 und C-7 nicht mehr als $1,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$, es müssen also starke Abstossungskräfte auftreten. In der Twist-Form beträgt der Abstand mindestens $2 \overset{\circ}{\text{Å}}$, die Wechselwirkung ist also bedeutend geringer.

5.) Die Spektren der O-Heterocyclen V und VI sind bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen (-120° bzw. -128°) unverändert. An der Benzoverbindung VII ist unterhalb -110° eine deutliche Verbreiterung der Methylensignale zu beobachten. Die Aufspaltungstemperatur konnte nicht mehr erreicht werden. Sie liegt unter -139°C . In diesen Verbindungen bleibt der ungesättigte Siebenring also bis zu den angegebenen Temperaturen "beweglich". Für die Annahme, dass der Dioxepening wie in der Dimethylverbindung VIII die Wannenform bevorzugt, liegt bisher kein eindeutiger experimenteller Beweis vor.

Die freie Aktivierungsenthalpie des carbocyclischen ungesättigten Siebenringes scheint zwischen der des Dithiepens und der des Dioxepens zu liegen, denn am Benzo-cyclohepten (IX) erfolgt zwischen -90° und -100° eine weitgehende Ver-

¹⁰ Bestimmt am Dreiding-Modell der Fa. Bichi, Flawil/Schweiz.

änderung im PR-Spektrum. Wir untersuchen z.Zt. deuterierte und substituierte Benzo-cycloheptene.

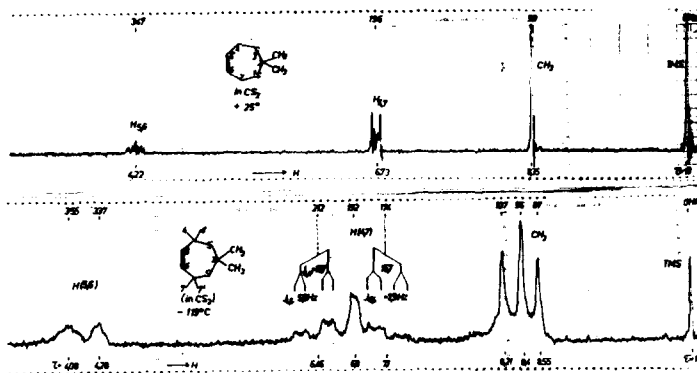


Abb. 1: PR-Spektrum des 2,2-Dimethyl-1,3-dithiepens-(5) (II), aufgenommen bei +25°C und -119°C.

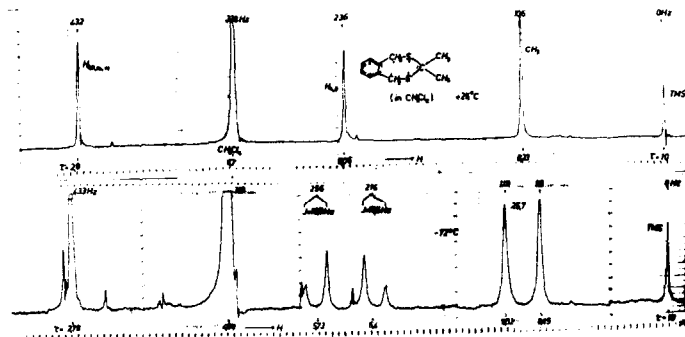


Abb. 2: PR-Spektrum des 2,2-Dimethyl-5,6-benzo-1,3-dithiepens-(5) (IV), aufgenommen bei +25°C und -72°C.