

KONSTELLATIONSANALYSE MIT HILFE
DER KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE -IV¹⁾.

KERNRESONANZSPEKTREN UND KONSTELLATIONEN DER DREI
STEREISOMEREN 3,5-DI-TERT.-BUTYLCYCLOHEXANOLE-(1)²⁾

Herbert Feltkamp und Norman C. Franklin

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
und

Michael Hanack und Karl-Wolfgang Hein

Chemisches Institut der Universität

Tübingen, Deutschland

(Received 25 September 1964)

In der vorliegenden Arbeit wird über kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an den drei stereoisomeren 3,5-Di-tert.-butylcyclohexanolen-(1) A, B und C⁺) berichtet.

Im Isomeren A stehen die beiden tert.-Butylgruppen cis zueinander und die OH-Gruppe trans zu den Alkylresten, während das Isomere C die cis-cis-Verbindung ist, in der alle Substituenten die äquatoriale Lage einnehmen können. Das Isomere B trägt die tert.-Butylgruppen in trans-Stellung zueinander. Die OH-Gruppe steht daher in jedem Fall zu einer der tert.-Butylgruppen in cis-, zur anderen in trans-Stellung. Da eine tert.-Butylgruppe an einem beweglichen Cyclohexanring nicht die axiale Lage einnehmen kann³⁾, beim Vorliegen des Isomeren B in der Sesselform aber stets eine der beiden tert.-Butylgruppen die Axiallage einnehmen müßte, so muß das

+) Die Isomeren sind in der Reihenfolge mit Buchstaben bezeichnet, wie sie bei der säulenchromatographischen Trennung eluiert werden.

Isomere B in der Twist- bzw. Wannenform vorliegen. Mit dieser Annahme stehen alle bisherigen experimentellen Ergebnisse in Einklang²⁾.

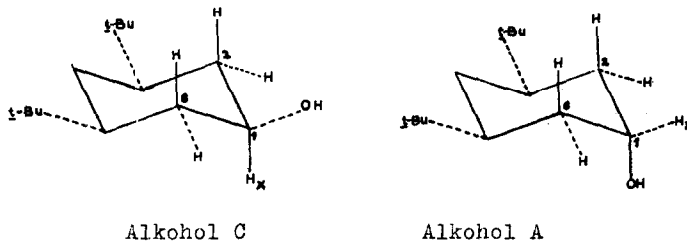


Abbildung 1

Der X-Teil des A_2B_2X -Systems, das von den fünf Protonen an den C-1, C-2 und C-6 Atomen gebildet wird, sollte bei dem Isomeren C zweimal die Kopplung J_{aa} und zweimal die Kopplung J_{ea} enthalten. Anet⁴⁾ hat an einem sehr ähnlichen Molekül, dem trans-4-tert.-Butylcyclohexanol für J_{aa} 11,2 und für J_{ea} 4,2 Hz gefunden. Das Signal des X-Protons im Alkohol C sollte daher eine Breite von 30,8 Hz aufweisen. Der gemessene Wert von 30 Hz steht damit in guter Übereinstimmung. Dagegen ist die Aufspaltung des X-Signals zu einem Septett mit einem Abstand der einzelnen Maxima von 5 Hz, was für J_{aa} 10 Hz und für J_{ea} 5 Hz ergibt, nur schwierig zu erklären. Für das X-Signal des Isomeren A erwartet man eine Bandenbreite von 11,4 Hz, da es sich aus zweimal J_{ea} und zweimal J_{ee} zusammensetzt, und Anet⁴⁾ am cis-4-tert.-Butylcyclohexanol für J_{ea} 3,0 Hz und für J_{ee} 2,7 Hz fand. Der im Spektrum des Alkohol A gemessene Wert von 12 Hz steht damit in Übereinstimmung. Die Kernresonanzspektren bestätigen also die auf andere Weise²⁾ getroffene Zuordnung.

Es ist ein wesentliches Merkmal für einen Cyclohexanring in der Twistform, daß er keine bevorzugten Konstellationen besitzt. Er kann aber sehr wohl durch die Art seiner Substituenten in seiner Beweglichkeit gehindert sein. Dadurch können Grenz-Konstellationen entstehen, die ohne wesentlichen

Energiebedarf ineinander übergehen, aber nicht überschritten werden können, ohne daß der Ring in energetisch sehr ungünstige Konstellationen kommt.

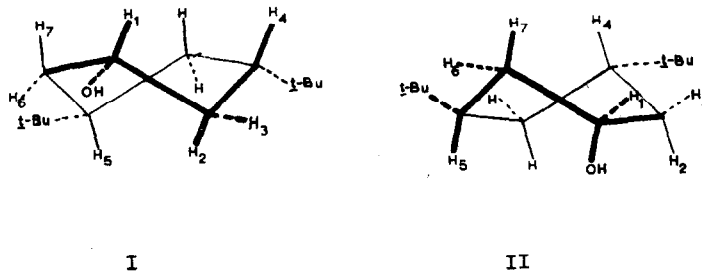


Abbildung 2

Grenz-Konstellationen des Alkohol B

Überschreitet das Molekül diese Konstellationen, so gerät die eine oder die andere tert.-Butylgruppe zunehmend in eine quasi-Axiallage während zwischen den beiden Grenz-Konstellationen stets beide tert.-Butylgruppen eine quasi-Äquatoriallage einnehmen. Die OH-Gruppe steht in der einen Grenz-Konstellation quasi-äquatorial (I), in der anderen quasi-axial (II).

Im Spektrum des Alkohol B werden folgende τ -Werte gemessen: X-Proton (H_1 in Abb.2) 6,04 τ , OH-Proton 8,03 τ , CH_2 -Protonen 8,04-9,0 τ , tert.-Butylgruppen 9,12 und 9,16 τ . Die Breite des Signals des X-Protons, gemessen in 1/4 der Bandenhöhe, beträgt 17 Hz.

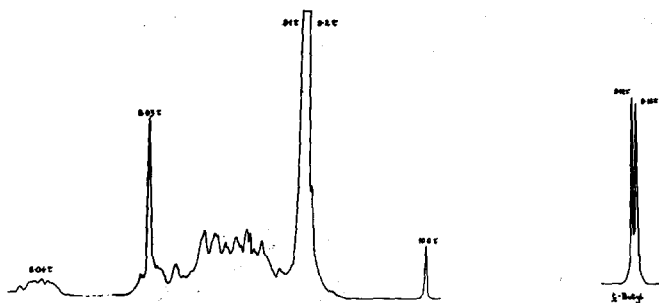


Abbildung 3

Kernresonanzspektrum des Alkohols B

Will man feststellen, ob dieses Spektrum in Übereinstimmung mit der Twist-Konstellation ist, so muß man vor allem die Breite des X-Signals in der angenommenen Twist-Konstellation berechnen. Hierbei hat man mit allen Konstellationen zu rechnen, die zwischen den beiden Extrem-Konstellationen liegen. Da nur wenig Energie für die Überführung der einzelnen Konstellationen ineinander erforderlich ist, kann man in erster Näherung annehmen, daß alle Konstellationen in ungefähr gleichem Anteil am Gleichgewicht beteiligt sind. Außerdem folgt aus der Karplus-Gleichung⁵⁾, daß die Änderung der Summe der beteiligten Kopplungskonstanten zwischen den Extrem-Konstellationen ungefähr linear verläuft. Zur Abschätzung der Bandenbreite kann man sich daher der Methode bedienen, die auch bei Sessel-Sessel-Gleichgewichten angewendet wird⁶⁾.

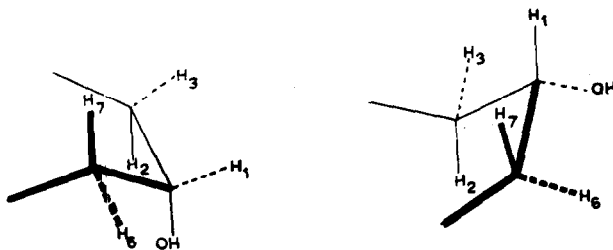


Abbildung 4

Stellung der OH-Gruppe in den Grenz-Konstellationen

In der quasi-Axiallage der OH-Gruppe setzt sich die Breite des Signals aus J_{ea} , J_{ee} , $J_{0^{\circ}}$ und $J_{120^{\circ}}$ zusammen, in der quasi-Äquatoriallage aus J_{aa} , J_{ea} , $J_{0^{\circ}}$ und $J_{120^{\circ}}$. Die Werte für $J_{120^{\circ}}$ und $J_{0^{\circ}}$ wurden durch Messungen an Cyclopentanderivaten ermittelt⁷⁾. Nimmt man an, daß die Energie, die erforderlich ist, eine OH-Gruppe aus der quasi-Äquatorial- in die quasi-Axiallage zu bringen, ungefähr 0,8 Kcal/Mol beträgt, so ergibt sich unter Anwendung der Gleichungen

$$K = \frac{w(a) - w}{w - w(e)} \quad (1) \quad \Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (2)$$

eine berechnete Bandenbreite des X-Signals von ungefähr 16 Hz, was mit der gefundenen Bandenbreite in guter Übereinstimmung ist. Würde man die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß auch die Sesselform mit einer axialen tert.-Butylgruppe am Gleichgewicht beteiligt wäre, so müßte die Sesselform mit äquatorialem OH sehr begünstigt sein. Diese besitzt aber eine Bandenbreite des X-Signals von 30 Hz. Eine merkliche Beteiligung dieser Konstellation würde daher zu einer starken Verbreiterung des X-Signals führen.

Auch das Auftreten von zwei Signalen für die beiden tert.-Butylgruppen bei unterschiedlichem Feld steht in Einklang mit der Twistform des Ringes. In jeder der Extrem-Konstellationen des Moleküls steht die eine tert.-Butylgruppe in einer Umgebung, die der Konstellation eines Cyclohexanringes in der Sesselform entspricht. Die andere tert.-Butylgruppe hat diese Cyclohexangruppierung nur auf der einen Seite, während die andere Seite des Ringes der Konstellation eines Cyclopentans entspricht (vgl. Abb.2). Durch den Übergang des Moleküls aus der einen in die andere Extrem-Konstellation vertauschen sich für die tert.-Butylgruppen diese Umgebungen. Der Unterschied wird durch die OH-Gruppe bewirkt. Immer wenn die eine der tert.-Butylgruppen in der "Cyclohexanumgebung" steht, befindet

sich die OH-Gruppe in der Äquatoriallage. Wenn dagegen die andere tert.-Butylgruppe in die "Cyclohexanumgebung" gerät, steht die OH-Gruppe axial. Daß dies sehr wahrscheinlich die Ursache für den Unterschied in der chemischen Verschiebung der Signale ist, geht aus den Spektren der Alkohole A und C hervor, die sich ja nur durch die Stellung der OH-Gruppe unterscheiden. Sie zeigen jeweils nur ein Signal für die tert.-Butylgruppen, deren τ -Werte genau mit denen der beiden tert.-Butylgruppen des Alkohols B übereinstimmen. Das Kernresonanzspektrum des Alkohols B läßt sich damit nur mit der Annahme einer Twist- bzw. Wannenform für den im Molekül enthaltenen Cyclohexanring befriedigend erklären.

LITERATUR

- 1) H.Feltkamp, N.C.Franklin, W.Kraus und W.Brügel, Liebigs Ann.Chem., im Druck (3.Mitteilung).
- 2) M.Hanack und K.-W. Heinz, ibid., im Druck.
- 3) a) S.Winstein und N.J.Holness, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5562(1955).
b) R.D.Stolow und M.Bonaventura, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3636(1963).
- 4) F.A.L.Anet, J.Amer.Chem.Soc. 84, 1053(1962).
- 5) M.Karplus, J.Chem.Phys. 30, 11(1959).
- 6) H.Feltkamp, N.C.Franklin und K.D.Thomas, Liebigs Ann. Chem. im Druck
- 7) H.Feltkamp und N.C. Franklin; unveröffentlichte Versuche.