

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

V.Mitteilung: Die Konformation des ungesättigten
Siebenringes im Benzocyclohepten ¹⁾

von S.Kabuß, H.Friebolin und H.Schmid
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg und
Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i.Br.

(Received 9 January 1965)

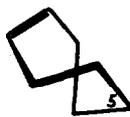
Bei ungesättigten siebengliedrigen Ringsystemen sind infolge unterschiedlicher Symmetrie von Sessel- und Twist-Form Konformationsbestimmungen mit der Protonenresonanzspektroskopie möglich ¹⁾:

In der Sesselform (a) sollten bei Temperaturen, bei denen die Häufigkeit der Ringinversion hinreichend klein ist ($k < \tau \triangleq \sqrt{1/2}$), die Signale der Protonen am C-Atom 5 eine chemische Verschiebung aufweisen (AB-Quartett).

In der Twist-Form (b) verläuft durch C-5 die 2-zählige Symmetrieachse, die Protonen an diesem C-Atom dürfen daher nur ein Signal ergeben.



a

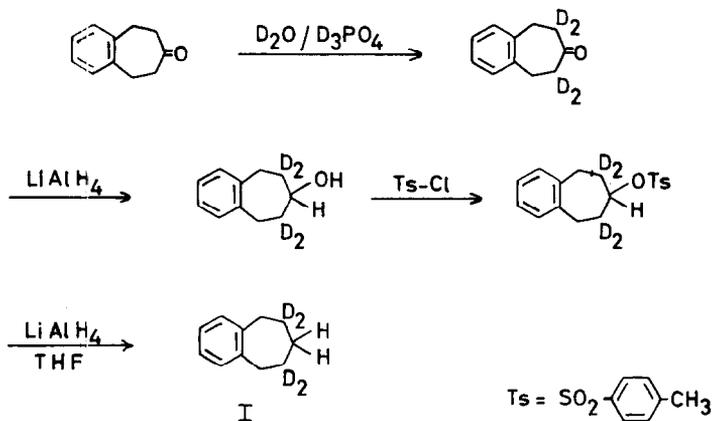


b

1) IV.Mitt.: H.Friebolin, R.Mecke, S.Kabuß, A.Lüttringhaus,
Tetrahedron Letters 1929 (1964)

Liegen beide Formen in nachweisbaren Mengen im Gleichgewicht vor, so kann aus der relativen Intensität der Signale der Protonen an C-5 in den Tieftemperatur-Spektren das Gleichgewicht zwischen den Konformeren a und b quantitativ bestimmt werden ¹⁾.

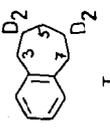
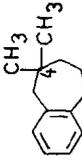
Zur Konformationsanalyse des Cycloheptenringes im Benzocyclohepten haben wir 4,4,6,6-Tetradeuterium-1,2-benzocyclohepten- (1) (I) aus Benzocycloheptenon- (5) ²⁾ auf folgendem Wege synthetisiert:



Die deuterierte Verbindung I zeigt im PR-Spektrum bei Zimmertemperatur im Bereiche der aliphatischen Protonen zwei (infolge H-D-Kopplung verbreiterte) Signale, die unterhalb -57° zu AB-Quartetten aufgespalten werden (τ -Werte und Größe der Aufspaltung s. Tabelle). A- und B-Teil des Quartetts der Protonen an C-5 sind innerhalb der Fehlergrenzen der Integration ($\pm 5\%$) von gleicher Intensität. Zusätzliche Signale sind nicht nachweisbar.

Diese Befunde zeigen, dass der ungesättigte Siebenring des Benzocycloheptens bei mindestens 95% der Molekeln in der Sesselform vorliegt.

2) D.S.Tarbell, B.Wargotz, J.Amer.chem.Soc. **76**, 5761 (1954)
N.L.Allinger, W.Szkrybalo, J.org.Chem. **27**, 722 (1962)

Substanz	beob. Signale	τ [ppm]	T_a [°C]	T_{min} [°C]	$\Delta\nu_{\infty}$ [Hz]	k_a [sec ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kcal/Mol]
 I	CH ₂ (3,7) CH ₂ (5)	7,34 8,25	-57	-87	< 6 26,0	58	10,9
 II	CH ₃ (5)	9,03	-45	-79	12,5	28	11,8
 III	CH ₃ (4) CH ₂ (3)	9,18 7,45	-45 ~ -40	-101	28 39	62 87	11,4 11,5

τ = Chem. Verschiebung ($\tau_{TMS} = 10$); Lösungsmittel: CS₂

T_a = Aufspaltungstemperatur

T_{min} = tiefste Meßtemperatur

$\Delta\nu_{\infty}$ = maximale Aufspaltung

k_a = Geschwindigkeitskonstante bei der Aufspaltungstemperatur

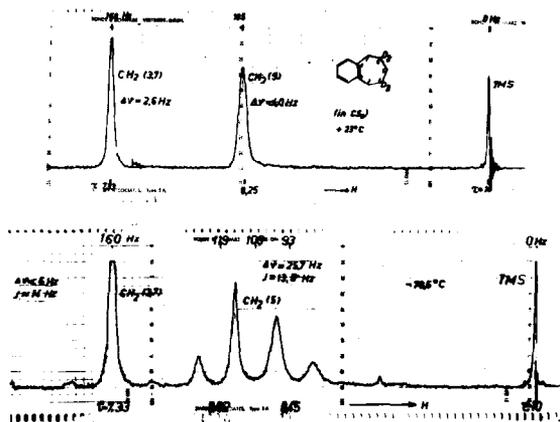
ΔG^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie

E_a = Aktivierungsenergie

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

Aus der Temperaturabhängigkeit der Signale der Protonen an C-5 wurde mit der von Gutowsky und Mitarbeitern ³⁾ angegebenen Linienform nach einer verfeinerten Methode ⁴⁾ die Aktivierungsenergie der Ringinversion zu $E_a = 13,0 \pm 1,5$ kcal/Mol bestimmt.

Die Werte der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger liegen bei den gem.-Dimethyl-benzocycloheptenen-II und III nur wenig höher als beim unsubstituierten Grundkörper I (Einzelheiten s.Tabelle). Das Umklappen des ungesättigten Siebenringes wird durch die Methylsubstituenten also offensichtlich nicht wesentlich erschwert. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien der substituierten Verbindungen II und III wird z.Zt. durchgeführt.



Ausschnitt aus dem PR-Spektrum des 4,4,6,6-Tetradeuterium-1,2-benzocycloheptens-(1), aufgenommen bei $+23^\circ\text{C}$ und $-78,5^\circ\text{C}$.

3) H.S.Gutowsky, D.W.McCall, C.P.Slichter, *J.chem.Phys.*21, 279 (1953)

4) Bei dieser Methode wird die mit der Temperatur sich ändernde "Eigenbreite" der Signale berücksichtigt. Unter Eigenbreite soll derjenige Anteil der Breite verstanden werden, der durch Addition der Beiträge aller linienverbreiternden Effekte mit Ausnahme des Beitrages der Ringinversion erhalten wird. Teil der Dissertation von H.Schmid, Freiburg i.Br., Publikation in Vorbereitung