

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

VII. Mitteilung ¹⁾: Experimentelle Unterscheidung
von Version und Pseudorotation, zwei verschiedenen
Möglichkeiten der konformativen Umwandlung des
ungesättigten Siebenringes

S. Kabuß, A. Lüttringhaus
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.
und
H. Friebolin, H.G. Schmid, R. Mecke
Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesell-
schaft Freiburg/Brsg.

(Received 3 September 1965)

Unter den zahlreichen möglichen Konformationen des ungesättigten Siebenringes, die sich ohne Deformation von Valenzwinkeln einstellen können, sind die folgenden durch ihre Symmetrie besonders ausgezeichnet:

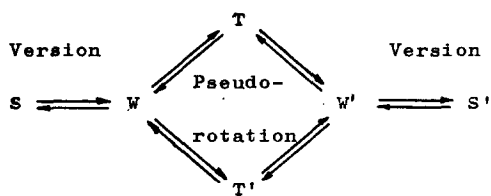


Sesselform (S) Wannenform (W) Twistform (T)

Symmetrie: C_{1v} C_{1v} C_2

Zu jeder dieser Konformationen gibt es eine zweite, energiegleiche (mit S', W' und T' bezeichnete), in der die beiden Substituenten an jedem sp^3 -hybridisierten C-Atom vertauscht erscheinen; T und T' sind infolge ihrer Symmetrie zudem enantiomorph.

Wie aus Modellen leicht ersichtlich ist, kann für die Umwandlung dieser Konformationen folgendes Schema angegeben werden:

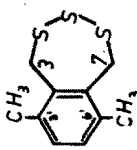

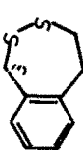


Die Umwandlung der beiden Sesselkonformationen ineinander ($S \rightleftharpoons S'$) - die sogenannte Ringinversion - umfaßt somit zwei verschiedene Umwandlungsmöglichkeiten:

1. Die Version²⁾, d.h. das Umklappen zwischen Sessel- und Wannenform, die nur unter Valenzwinkeldeformation erfolgen kann,
2. die Pseudorotation³⁾, d.h. die Umwandlung von Wannen- und Twistform ineinander, die - zumindest im Modell- ohne Winkeldeformation möglich ist.

Mittels der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzen ist es bisher in einigen Fällen gelungen, Aktivierungsenergie und freie Aktivierungsenthalpie von konformativen Umwandlungen des ungesättigten Siebenringes zu bestimmen^{1,4)}. Die Protonenresonanz- (PR-) Spektren zeigten in diesen Fällen jedoch nur die Signale solcher Moleküle, die in der Sesselform vorliegen, d.h. die Lebensdauer der Molekeln muß in der Wannen- oder Twistform bedeutend kleiner sein als in der Sesselform. Daher waren in diesen Fällen lediglich die Aktivierungsgrößen der Ringinversion zu erhalten.

An drei Beispielen, den Verbindungen I, II und III (Formeln s. Tab.), ist es uns nunmehr gelungen, Version und Pseudorotation des ungesättigten Siebenringes experimentell zu unterscheiden; bei I konnten wir für beide Umwandlungen die Aktivierungsgrößen ermitteln.

	Desetzungs- verhältnis S : (T bzw. V)	ΔG [kcal/Mol]	$T_a(V)$ [$^{\circ}C$]	$\Delta G^{\ddagger}(V)$ [kcal/Mol]	$T_a(P)$ [$^{\circ}C$]	$\Delta G^{\ddagger}(P)$ [kcal/Mol]
I 	45 : 55 (bei +25 $^{\circ}C$)	-0,1	+114 $^{\circ}C$	19,8	-45 $^{\circ}C$	11,5
II 	85 : 15 (bei +25 $^{\circ}C$)	+1,0	+83 $^{\circ}C$	17,4	\sim -80 $^{\circ}C$	$\sim 10^*$
III 	70 : 30 (bei -35 $^{\circ}C$)	+0,5	0 $^{\circ}C$	13,5	-60 $^{\circ}C$	10,4

ΔG = Differenz der freien Enthalpien von Sesselform und "flexibler" Form

$T_a(V)$ = Aufspaltungstemperatur (Version)

$T_a(P)$ = Aufspaltungstemperatur (Pseudorotation)

$\Delta G^{\ddagger}(V)$ = freie Aktivierungsenthalpie (Version) bei der Aufspaltungstemperatur $T_a(V)$

$\Delta G^{\ddagger}(P)$ = freie Aktivierungsenthalpie (Pseudorotation) bei der Temperatur $T_a(P)$

Lösungsmittel oberhalb von +25 $^{\circ}C$: C_6Cl_6 ; unterhalb von +25 $^{\circ}C$: CS_2

*Abgeschätzt mit $\Delta v = 20$ Hz

Experimentelle Befunde und Diskussion der Ergebnisse:

Das PR-Spektrum des 1,2-Benzo-3', 6'-dimethyl-4,5,6-trithia-cycloheptens-(1) (Verbindung I) zeigt bei +165°C drei scharfe Linien, die den Signalen der Phenyl-, Methylen- und Methylprotonen zuzuordnen sind. (Spektren siehe Abbildung).

Unterhalb dieser Temperatur werden alle drei Signale verbreitert und aufgespalten. Bei Zimmertemperatur finden wir in den Bereichen der Phenyl- und der Methylprotonen jeweils zwei Linien mit dem Intensitätsverhältnis 45:55, im Bereich der Methylenprotonen ein AB-Quartett ($\Delta\nu = 31,0 \text{ Hz}$ ⁵), $J = 15,1 \text{ Hz}$) und eine zusätzliche scharfe Linie bei $\tau = 6,1 \text{ ppm}$, die zueinander in demselben Intensitätsverhältnis (45:55) stehen. Unterhalb -45°C wird das bei Zimmertemperatur scharfe Signal bei $\tau = 6,1$ ebenfalls zu einem AB-Quartett aufgespalten ($\Delta\nu = 19,3 \text{ Hz}$ ⁵), $J = 12 \text{ Hz}$).

Wir deuten diese Befunde wie folgt:

Bei hohen Temperaturen ($T > 120^\circ\text{C}$) wandeln sich alle Konformeren des Siebenringes sehr rasch ineinander um, das PR-Spektrum zeigt daher nur einfache Signale. Bei Zimmertemperatur ist die Version hinreichend verlangsamt, im Spektrum erscheinen die Signale zweier verschiedener Formen. Das AB-Quartett und das einfache scharfe Signal im Bereich der Methylenprotonen lassen schließen, daß eine "starre" und eine "flexible" Form vorliegen. Wir ordnen das AB-Quartett der Sesselform zu, dagegen das scharfe Signal der durch Pseudorotation noch beweglichen zweiten Form. Im Gleichgewicht überwiegt die "flexible" Form (55%). Sie ist daher in diesem Fall, zumindest bei Zimmertemperatur, die stabilste Form. Die freie Konformationsenthalpie der Sesselform beträgt bei Zimmertemperatur $\Delta G = 0,12 \text{ kcal/Mol}$. Unterhalb -45°C wird die Pseudorotation ebenfalls "eingefroren", so daß auch die Methylenprotonen der "flexiblen" Form des Trisulfidringes ein AB-Quartett ergeben. Wir können bisher nicht eindeutig entscheiden, ob dieses zweite, im Spektrum beobachtbare (unterhalb -45°C "einfrierbare") Konformerenpaar in der Wannenform oder in der Twistform vorliegt. Die Aktivierungsenergie E_a (V) der Version bestimmten wir aus der Temperaturabhängigkeit der Resonanzlinien der Phenylprotonen, deren Signale bei hohen

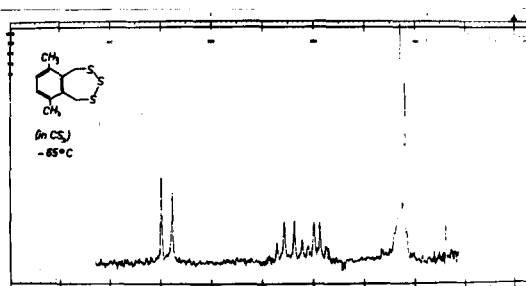
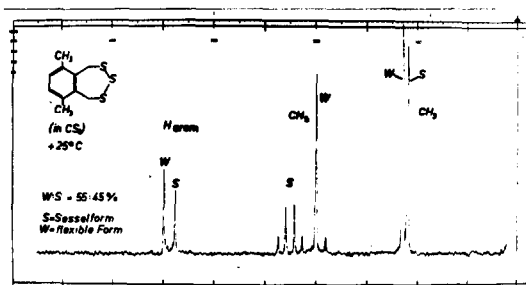
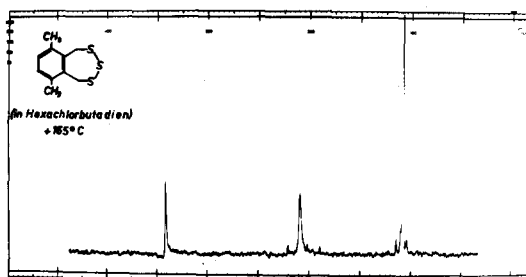
Temperaturen zu einer Linie zusammenfließen; sie beträgt ca. 20 kcal/Mol ⁶⁾.

Die Aktivierungsenergie der Pseudorotation $E_a(P)$ wurde zu 14 kcal/Mol ermittelt ⁷⁾, und zwar aus der Temperaturabhängigkeit des Signals der CH_2 -Gruppen der "flexiblen" Form. Die freien Aktivierungsenthalpien wurden mit der Eyring'schen Gleichung zu $\Delta G^\ddagger(V) = 19,8$ kcal/Mol und $\Delta G^\ddagger(P) = 11,5$ kcal/Mol berechnet.

Beim unsubstituierten 1,2-Benzo-4,5,6-trithia-cyclohepten-(1) (Verbindung II) finden wir im Spektrum ⁸⁾ (bei + 25°C) im Bereich der Methylenprotonen wie bei I fünf Signale, ein AB-Quartett, das wir den in der Sesselform vorliegenden Molekülen zurechnen, und eine weitere scharfe Linie, die den in der "flexiblen" Form vorliegenden Molekülen zukommt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Dimethylverbindung (I) ist bei II jedoch die Sesselform die stabilste Konformation; bei Zimmertemperatur liegen ca. 85% der Moleküle in dieser Form vor. Die freie Konformation⁵enthalpie der "flexiblen" Form beträgt $\Delta G = 1,0$ kcal/Mol.

Die freie Aktivierungsenthalpie der Version wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Linienform des AB-Quartetts zu $\Delta G^\ddagger(V) = 17,4$ kcal/Mol berechnet ($\Delta\nu = 68,2$ Hz ⁵⁾; $J = 14,6$ Hz ⁸⁾). Die Aufspaltungstemperatur des noch bei - 45°C scharfen Signals der "flexiblen" Form konnte in Ermangelung eines geeigneten Lösungsmittels bisher nicht erreicht werden, sie liegt vermutlich bei ca. - 80°C, da bei - 70°C ⁹⁾ schon eine sehr starke Verbreiterung des CH_2 -Signals der "flexiblen" Form erfolgt. $\Delta G^\ddagger(P)$ wurde zu ca. 10 kcal/Mol abgeschätzt (s.Tab.)

Die in den ankondensierten Benzolring eingeführten CH_3 -Gruppen erhöhen also die freie Aktivierungsenthalpie sowohl der Version als auch der Pseudorotation um etwa 2 kcal/Mol. Zudem verschieben sie das konformative Gleichgewicht zwischen Sesselform und "flexibler" Form weiter zugunsten der letzteren ¹⁰⁾. Die Abhängigkeit dieser Effekte von der Größe der in den ankondensierten Benzolring eingeführten Substituenten wird z.Zt. von uns eingehend untersucht.



PR-Spektren von 1,2-Benzo-3',6'-dimethyl-4,5,6-trithia-cyclohepten-(1), aufgenommen bei +165°, +25° und -65°C.

Die Spektren wurden mit einem Varian Spektrometer IIA-100 bei 100 MHz aufgenommen.

Die Unterscheidung von Version und Pseudorotation läßt sich auch bei dem analogen cyclischen Disulfid, dem 1,2-Benzothio-4,5-dithia-cyclohepten-(1) (Verbindung III) treffen. Bei III erfolgt schon bei Zimmertemperatur sehr rasche Umwandlung aller Konformer. Erst bei 0°C wird die Version "eingefroren", unterhalb von -60°C die Pseudorotation. Stabilste Form ist die Sesselform; die freie Konformationseenthalpie der "flexiblen" Form beträgt $\Delta G = 0,5$ kcal/Mol.

Die freien Aktivierungsenthalpien wurden mittels der Aufspaltungen des Signals der Protonen am C-(3) zu $\Delta G^\ddagger(V) = 13,5$ kcal/Mol ($\Delta\nu = 41,5$ Hz⁵); $J = 14,5$ Hz) und $\Delta G^\ddagger(P) = 10,4$ kcal/Mol ($\Delta\nu = 40$ Hz⁵); $J = 12,6$ Hz) bestimmt. $\Delta G^\ddagger(V)$ und $\Delta G^\ddagger(P)$ unterscheiden sich bei III also weit weniger als bei den Trisulfiden I und II (s.Tab.).

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Pseudorotation $E_a(P)$ war bei III bisher nicht möglich, da die PR-Signale der Moleküle in der "starrten" Sesselform sich z.T. mit denen der "flexiblen" Form überlagern.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Version $E_a(V)$ ist die von Gutowsky, McCall und Slichter entwickelte Theorie¹⁰⁾ nicht ausreichend, weil es sich bei III nicht um einen einfachen "Protonenaustausch" zwischen zwei Positionen handelt, sondern um einen Wechsel zwischen drei verschiedenen Stellungen, den axialen und äquatorialen Positionen in der Sesselform und den (durch Pseudorotation äquivalenten) Positionen der "flexiblen" Form. Die exakte Bestimmung wird nach den Ergänzungen der Theorie durchgeführt.

Anmerkungen und Literaturhinweise.

- 1) VI. Mitteilung: H.G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß, R. Mecke, Spectrochimica Acta, im Druck.
- 2) Diese Bezeichnung wurde von Dreiding während der Tagung des Schweizer Chemiker-Verbandes 1964 in Bern vorgeschlagen.
- 3) J.B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4537 (1961).
- 4) IV. Mitt.: H. Friebolin, R. Mecke, S. Kabuß, A. Lüttringhaus. Tetrahedron Letters 1964 1929.
V. Mitt.: S. Kabuß, H. Friebolin, H.G. Schmid, Tetrahedron Letters 1965 469.

- 5) Gemessen mit einem Varian-Spektrometer HA-100 bei 100 MHz; Lösungsmittel CS_2 .
- 6) Zur Vereinfachung der Rechnung wurde näherungsweise gleiche Intensität der Linien, d.h. gleiche Besetzungszahl der Konformationen (statt 55:45), angenommen. Genauere Bestimmungen werden z.Zt. durchgeführt.
- 7) Die überraschend hohe Aktivierungsenergie der Pseudorotation ist vermutlich durch die hohe Rotationsbarriere für die Drehung um die S-S-Bindung bedingt; s. dazu auch Zit. 8).
- 8) VIII. Mitteilung: S.Kabuß, A.Lüttringhaus, H.Friebolin, R.Mecke, Z. Naturf., im Druck.
- 9) Tiefste Meßtemperatur.
- 10) Anhand von Modellen scheinen diese Befunde - zumindest in qualitativer Hinsicht - verständlich.
- 11) H.S.Gutowsky, D.W.McCall, C.P.Slichter, J.chem.Phys.21, 279 (1953), H.S.Gutowsky, C.H.Holm, J.chem.Phys.25, 1228 (1956), H.M.McConnell, J.chem.Phys.28, 430 (1958).