

Konformative Beweglichkeit flexibler Ringsysteme.
 Untersuchungen mit Hilfe der Protonenresonanz-
 Spektroskopie

IX. Mitteilung: 1,1-Dimethylcyclohexan und davon
 abgeleitete Verbindungen ¹⁾

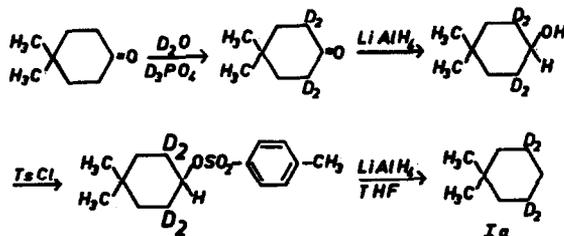
H.Friebolin, W.Faist, H.G.Schmid
 Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-
 Gesellschaft, Freiburg/Brsg.

S.Kabus
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

(Received 24 December 1965)

Bei Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die konformative Beweglichkeit sechsgliedriger Ringsysteme ^{2,3)} haben wir im Gegensatz zu anderen Autoren ⁴⁾ gefunden, dass bei 1,1-Dimethylcyclohexan (I) das "Einfrieren" der Ringinversion mit der Protonenresonanz- (PR)-Spektroskopie verfolgt werden kann: Unterhalb -60°C werden die Signale der Ringmethylengruppen zu einem komplizierten Linienspektrum aufgespalten, lediglich das Signal der geminalen Methylgruppen bleibt unverändert. ¹⁰⁾

Zur Bestimmung der Aktivierungsgrößen haben wir 1,1-Dimethyl-3,3,5,5-tetra-deuterium-cyclohexan (Ia) synthetisiert:



Das PR-Spektrum von Ia zeigt bei Zimmertemperatur die erwarteten drei Linien der Methylenprotonen in 4- bzw. in 2- und 6-Stellung sowie der Methylprotonen im Intensitätsverhältnis 2:4:6; unterhalb -60° werden die Signale der Ringmethylengruppen zu AB-Quartetten aufgespalten (s. Abb.1).

	Substanz	beob. Signale	T_a [°C]	$\Delta\nu$ [Hz]	ΔG^\ddagger [kcal/Mol]
Ia		CH ₃ H(4) H(2,6)	~ -55 ~ -60	55 21,4	10,5 10,4
II		OCH ₃	~ -70	2,7	11,0
III		CH ₃	~ -53	6	11,6

I, III gemessen bei 100 MHz

 T_a = Aufspaltungstemperatur

II gemessen bei 60 MHz

 $\Delta\nu$ = Chemische VerschiebungLösungsmittel: CS₂ ΔG^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie (bei T_a)

Die freie Aktivierungsenthalpie der Ringinversion ΔG^\ddagger wurde nach der Näherungsmethode von Gutowsky und Holm zu 10,4 kcal/Mol bestimmt ⁵⁾ (Cyclohexan: 10,3 kcal/Mol ⁶⁾); das Umklappen des Cyclohexanringes wird also durch die geminalen Methylgruppen weder erschwert noch erleichtert.

Das "Einfrieren" der Ringinversion kann in demselben Temperaturbereich auch an den von I abgeleiteten Verbindungen II und III beobachtet werden. Bei der Dimethoxy-Verbindung II ist unterhalb -70°C außer den Signalen der Ringmethylengruppen auch das der Methoxygruppen aufgespalten ($\Delta\nu = 2,7$ Hz bei 100 MHz), nicht jedoch das der Methylgruppen. Hingegen weisen im 1,1,4,4-Tetramethylcyclohexan (III) auch die Signale von axialen und Äquatorialen Methylgruppen eine chemische Verschiebung auf (6 Hz bei 100 MHz).

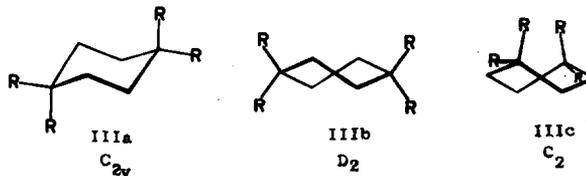
Diese Beobachtungen zeigen, dass es nicht ausreicht, die Ringinversion methylsubstituierter Cyclohexane nur an Hand der Methylsignale zu untersuchen, da die chemische Verschiebung der PR-Signale von axialem und Äquatorialem Methyl offenbar vielfach so gering ist, dass (selbst bei einer Meßfrequenz von 100 MHz) keine meßbare Signalaufspaltung erfolgt.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen an II und III sind in der Tabelle zusammengestellt.

In den Tieftemperaturspektren von I, II und III finden wir jeweils nur die Signale einer einzigen Molekülform. Auf Grund der Ergebnisse der Konformationsanalyse an substituierten Cyclohexanen ⁷⁾ ist es wahrscheinlich, dass es sich dabei um die Sesselform handelt.

Neben den bisherigen Methoden der Konformationsbestimmung, die sich ausschließlich auf Energiebetrachtungen gründen, erlaubt schon das Heranziehen bloßer Symmetriebetrachtungen zur Deutung der PR-Signale gewisse Aussagen darüber, welche der möglichen Konformationen realisiert ist. Dies sei am Beispiel des Tetramethylcyclohexans III erläutert:

Bei III ist zwischen der Sesselform IIIa und der Twistform IIIb zu entscheiden. Die konformere Twistform IIIc ist wegen der starken 1,4-Abstoßung energetisch ungünstig und kann daher, ebenso wie die Wannformen, von der Diskussion ausgeschlossen werden. IIIa und IIIb unterscheiden sich durch ihre Symmetrie:



Symmetrie:

Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen:

- 1) In der Sesselform gibt es zwei sterisch ungleichwertige Arten von Methylgruppen (axial und Äquatorial), deren PR-Signale bei verschiedenen Frequenzen auftreten können.
- 2) In der Twist-Form IIIb sind alle vier Methylgruppen symmetrie-äquivalent, ihr PR-Signal muß also bei derselben Frequenz erscheinen.

Die Art der beobachteten Signalaufspaltung in dem Tieftemperaturspektrum von III (s. Abb. 2) ist mit den Symmetrieeigenschaften der Sesselform vereinbar, nicht jedoch mit denen der Twist-Form IIIb. Diese kann daher ausgeschlossen werden.

Analoge Betrachtungen lassen sich auch für die Verbindungen I und II durchführen; in diesem Falle haben die Twist-Formen die Symmetrie C_2 oder C_1 , die Sesselform hingegen C_{1v} .

Die Sesselform dürfte bei den geminalen Dimethylcyclohexanen - wie bei den von Feltkamp und Franklin untersuchten tert.-Butylmentholen⁸⁾ - infolge der 1,3-Abstoßung zwischen axialen Methylgruppen und Protonen eine gewisse Deformation aufweisen. Diese Deformation ist vermutlich dafür verantwortlich, dass beim Dimethylcyclohexan I die freie Aktivierungsenthalpie der Ringinversion nicht höher ist als beim unsubstituierten Grundkörper⁹⁾.

Die Autoren danken Herrn R. Cruse für viele wertvolle Anregungen.

Anmerkungen und Literaturhinweise:

- 1) VIII. Mitteilung: S. Kabuß, A. Lüttringhaus, H. Friebolin, R. Mecke, Z. Naturf., z. Zt. im Druck.
- 2) II. Mitteilung: A. Lüttringhaus, S. Kabuß, W. Maier, H. Friebolin, Z. Naturf. 16b, 761 (1961).
- 3) III. Mitteilung: H. Friebolin, S. Kabuß, W. Maier, A. Lüttringhaus, Tetrahedron Letters 1962, 638.
- 4) R. K. Harris, N. Sheppard, Proc. Chem. Soc. London 1961, 418.
- 5) H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. chem. Phys. 25, 1228 (1956).
- 6) F. A. L. Anet, M. Ahmad, L. D. Hall, Proc. Chem. Soc. London 1964, 145; F. A. Bovey, F. P. Hood III, E. W. Anderson, R. L. Kornegay, J. Chem. Phys. 41, 2041 (1964).
- 7) Letzte Zusammenfassung: E. L. Eliel, Angew. Chemie 77, 734 (1965).
- 8) H. Feltkamp, N. C. Franklin, Tetrahedron 21, 1541 (1965); s. auch Angew. Chemie 77, 798 (1965).
- 9) ΔG^\ddagger der Ringinversion wird bei (formaler) Einführung von Substituenten erhöht, wenn die ursprüngliche Konformation des Ringes in der substituierten Verbindung erhalten bleibt, kann jedoch erniedrigt werden, wenn (durch die Substituenten verursachte) Abstoßungskräfte eine starke Deformation des Ringsystems bewirken (s. dazu Zit. 2).
- 10) s. dazu auch N. Müller, W. C. Tosch, J. Chem. Phys. 1962, 37, 1167.

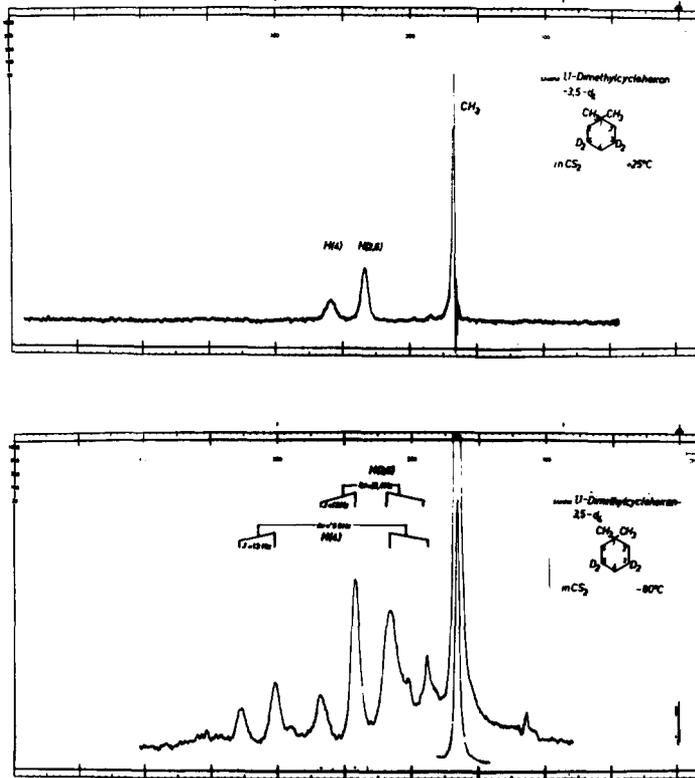


Abb.1: PM-Spektren von 1,1-Dimethyl-3,3,5,5-tetradeuteriumcyclohexan, aufgenommen bei +25°C (oben) und -80°C (unten).

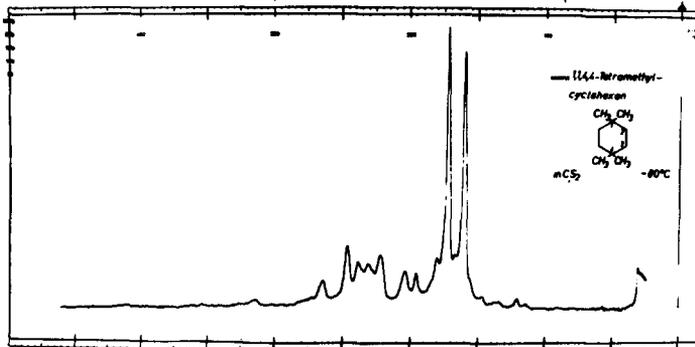


Abb.2: PM-Spektrum von 1,1,4,4-Tetramethylcyclohexan, aufgenommen bei -80°C.