

CIS- UND TRANS-4-TERT.-BUTYLCYCLOHEPTANOL

M. Mühlstädt, R. Borsdorf und F.-J. Strüber

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Received 17 February 1966)

Die Wirkung einer tertiären Butylgruppe als Konformations-"Anker" und die dadurch bedingte konformative Fixierung weiterer Substituenten wurde in der Cyclohexanreihe eingehend untersucht (1). Inwieweit die tert. Butylgruppe zu einer Fixierung des beweglicheren Cycloheptansystems führt und welche Eigenschaften hieraus für cis- und trans-4-tert.-Butylcycloheptanol resultieren, war Gegenstand vorliegender Arbeit.

Zur gleichen Problematik berichtete Roberts (2) kürzlich über Versuche zur Darstellung von cis- und trans-4-tert.-Butylcycloheptanol II und III durch Reduktion von 4-tert.-Butylcycloheptanon I. Das erhaltene Isomergemisch konnte jedoch weder getrennt noch in seiner Zusammensetzung analysiert werden. Uns gelang die quantitative gaschromatographische Bestimmung der Reduktionsgemische, die Trennung der beiden Isomeren und die Bestimmung des Unterschiedes der freien Energie  $\Delta G$  durch Äquilibrierung.

Die Isomeren II und III wurden durch mehrmalige sorgfältige Fraktionierung an einer Drehbandkolonne (Rücklauf 1 : 250) als viskose Öle aus den Reduktionsgemischen (s.

(Tab. 1) erhalten. Sie weisen folgende physikalischen Daten auf:

	$d_4^{20} = 0,9203$		$d_4^{20} = 0,9160$
II		III	
	$n_D^{20} = 1,4764$		$n_D^{20} = 1,4714$

II kristallisierte nach mehreren Wochen zu einer nadelförmigen Substanz vom Fp.  $43,5^{\circ}$ . III konnte bisher nicht kristallin erhalten werden.

Die gaschromatographische Trennung von II und III ist im Vergleich zu den isomeren cis- und trans-4-tert.-Butylcyclohexanolen wesentlich erschwert. Eine 20%ige Auflösung konnte mit einer 8-m-Säule des Umsetzungsproduktes von Saccharose und Monochlorhydrin auf Sterchamol erreicht werden. Versuche mit anderen flüssigen Phasen wie Mannit, Hexapropionitriläther, Polyäthylenglykol 3000, Pentabenzoylglucose, Voranol, die die entsprechenden Sechseringalkohole glatt trennen, schlugen fehl. Zur quantitativen Analyse wurde eine mit Polyäthylenglykol 3000 imprägnierte 150-m-Cu-Kapillarsäule mit einem Mikroflammen-Ionisationsdetektor verwendet. Hiermit wurde eine 85%ige Auflösung der Peaks erreicht. II besitzt die größere Retentionszeit und erwies sich zu 100%, III zu 97% rein.

Aus I entstehen je nach dem angewandten Reduktionsverfahren unterschiedliche Mengen II und III, wenn auch die in Tabelle 1 verzeichneten Isomerenzusammensetzungen wesentlich weniger schwanken als die vergleichsweise bestimmten Werte der 4-tert.-Butylcyclohexanole, die mit Literaturangaben (3) in guter Übereinstimmung stehen.

TABELLE 1

Reduktionsversuche an 4-tert.-Butylcycloheptanon und  
-hexanon

<u>Reduktionsmittel</u>	4-tert.-Butylcyclohexanol			
	<u>%II</u>	<u>%III</u>	<u>% cis</u>	<u>% trans</u>
LiAlH <sub>4</sub>	64	36	10	90
Na/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	62	38	3	97
Ra-Ni/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	53	47	48	52
Al-Isopropyl.	65	35	26	74
PtO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	54	46	35	65
PtO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> COOH/HCl	56	44	75	25

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen II und III wurde an den angereicherten Gemischen mit Natrium in Paraffinöl bei 180°, mit Raney-Nickel und Alkohol im Autoklaven bei 180° und mit Aluminium-Isopropylat in Isopropanol bei 120° vorgenommen.

TABELLE 2

Äquilibrierungsversuche an cis- und trans-4-tert.-Butyl-  
cycloheptanol

<u>Methode</u>	<u>Ausgangsgem.</u>		<u>Gleichgewichtsgem.</u>		<u>ΔG (kcal/Mol)</u>
	<u>%II</u>	<u>%III</u>	<u>%II</u>	<u>%III</u>	
Al-Isopro- pylat	10	90	62	38	- 0,35
	95	5	60	40	
Ra-Ni	10	90	54	46	- 0,20
	95	5	57	43	
Na/Paraffin	10	90	60	40	- 0,40
	95	5	62	38	

Aus der ermittelten Zusammensetzung der Gleichgewichtsgemische (vergl. Tab. 2) wurden nach der Beziehung

$$\Delta G = - RT \ln K$$

die Unterschiede der freien Energie der beiden Isomeren berechnet. Der Energieunterschied zwischen II und III ist - wie die  $\Delta G$ -Werte der Tab. 2 zeigen - wesentlich geringer als zwischen cis- und trans-4-tert.-Butylcyclohexanol, für die  $\Delta G$  bei 89° mit Aluminium-Isopropylat zu 0,96 kcal/Mol bestimmt wurde (4).

Die Zuordnung der Konfiguration zu II und III war bisher nicht eindeutig möglich. Von beiden Isomeren besitzt II die höhere Dichte sowie den höheren Brechungsindex, aber den niedrigeren Energieinhalt, III die geringere Dichte und Brechung, aber den höheren Energieinhalt. Die Konformationsregel (5) ist also nicht anwendbar.

Wir versuchten, II und III mit Hilfe der IR-Spektren konfiguratv festzulegen. Im Gegensatz zu den Cyclohexanolen, bei denen Axial- und Äquatorialbereiche der C - O - Valenzschwingung genau definiert sind (6), fallen die entsprechenden Schwingungen von II und III zusammen und erscheinen bei 1042 cm<sup>-1</sup> im typischen Äquatorialbereich annähernd bei der gleichen Wellenzahl wie im unsubstituierten Cycloheptanol. Wir schließen daraus auf eine ähnliche Anordnung der OH-Gruppen von II und III wie im Cycloheptanol. Eine Fixierung der OH-Gruppen durch Einführung der tert. Butylgruppe erfolgt also offensichtlich nicht.

Literaturverzeichnis

- (1) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und  
G. A. Morrison: Conformational Analysis  
J. Wiley and Sons, New-York - London - Sydney, 1965.
- (2) D. D. Roberts, J. Org. Chem., 30, 4375 (1965).
- (3) E. L. Eliel und M. N. Rerick,  
J. Amer. chem. Soc., 82, 1367 (1960).
- (4) E. L. Eliel und R. S. Ro,  
J. Amer. chem. Soc., 79, 5992 (1957).
- (5) N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc., 79, 3443 (1957).
- (6) A. R. H. Cole, R. N. Jones und K. Dobriner,  
J. Amer. chem. Soc., 74, 5571 (1952).