

SESSEL-TWIST-KONFORMATIONSGLEICHGEWICHT
IM *cis*-1,2-DITERT.-BUTYLCYCLOHEXAN ¹⁾²⁾

Horst Kessler, Viktor Gusowski und Michael Hanack

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 3 July 1968; received in UK for publication 7 August 1968)

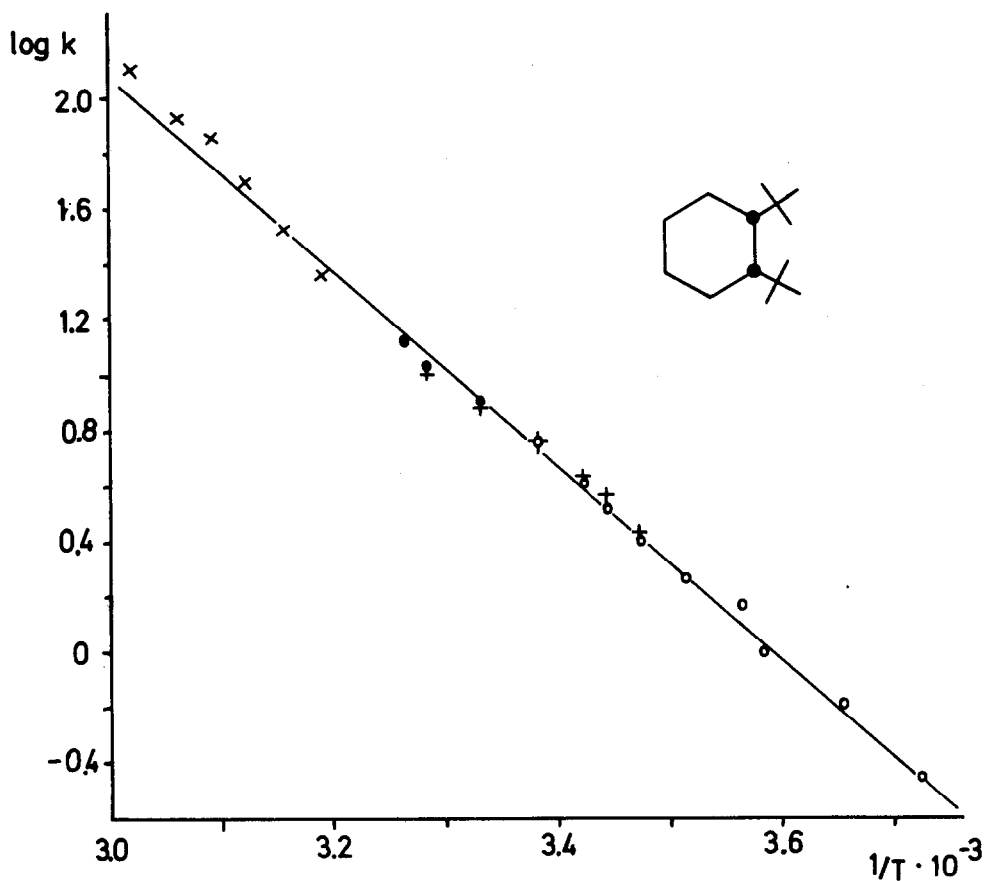
Neben der stabilen Sesselkonformation des Cyclohexanringes ist die Twist-Form wegen ihrer um etwa 5-6 kcal/Mol höheren Energie³⁾ nur zu einem geringen Prozentsatz am Konformationsgleichgewicht beteiligt⁴⁾. Der direkte NMR-spektroskopische Nachweis des Sessel-Twist-Gleichgewichtes sollte möglich sein, wenn man durch geeignete Substitution den Energieunterschied zwischen Sessel- und Twist-Form verkleinern und gleichzeitig die Pseudorotation erschweren würde. Durch Substitution des Cyclohexanringes mit tert.-Butylgruppen in *trans*-1,3-Stellung war es möglich, die Konformationsenergie der Sessel-Form so anzuheben, daß die Twist-Form energetisch stabiler ist²⁾⁵⁾. Die gleichzeitige Erschwerung der Pseudorotation gelang uns durch die Darstellung des *cis*-1,2-Ditert.-butylcyclohexans (1c).

1,2-Ditert.-butylcyclohexan fiel als *cis-trans*-Isomerengemisch (1c und 1t) bei der Synthese der stereoisomeren 3,4-Ditert.-butylcyclohexanole an, die wir für konformationsanalytische Untersuchungen dargestellt haben⁶⁾. 1 bildet sich bei der Hydrierung von 3,4-Ditert.-butylphenol oder seines Acetates⁷⁾ und kann von den ebenfalls erhaltenen stereoisomeren 3,4-Ditert.-butylcyclohexanolen leicht abgetrennt werden⁶⁾. Die Hydrierung (PtO₂/Eisessig) von 1,2-Ditert.-butylbenzol, das neben dem 1,3-Isomeren⁶⁾ aus dem Dicobalthexacarbonylkomplex⁸⁾ von Ditert.-butylacetylen⁹⁾ mit Acetylen im Autoklaven entsteht¹⁰⁾, liefert ein 24:76-Isomerengemisch von 1t und 1c. IR- und Massenspektrum (Mol. Gew. 196) waren in Übereinstimmung mit der Struktur; die Elementaranalyse ergab befriedigende Werte. Die Isomeren wurden durch präparative Gaschromatographie

an einer 4 m Polyäthylenglykol-Säule (115°C) getrennt.

Die NMR-Spektren von 1c und 1t weisen jeweils nur Banden im aliphatischen Bereich (oberhalb $\tau = 8.0$) auf. Die beiden tert.-Butylgruppen des trans-Isomeren erscheinen als scharfes bis -100° temperaturunabhängiges Singulett bei $\tau = 9.06$.

Abb. 1: Arrhenius-Gerade für die Pseudorotation im 1,2-Ditert.-butylcyclohexan*.



* Die k-Werte wurden erhalten aus:

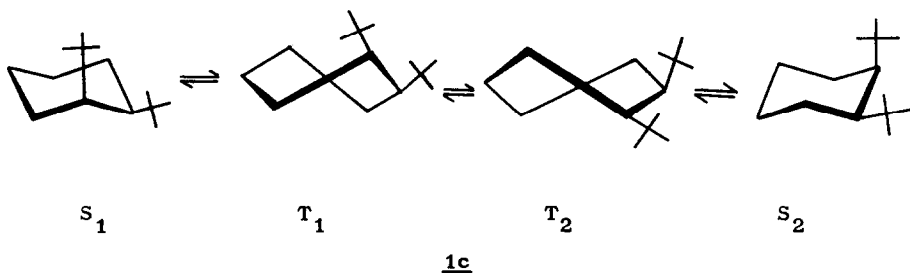
- x Halbwertsbreite im Hochtemperaturfall
- Peak-Abstand nahe der Koaleszenz
- + Verhältnis $I_{\max} : I_0$
- o Halbwertsbreite im Tieftemperaturfall

Im Spektrum des cis-1,2-Ditert.-butylcyclohexans (1c) beobachtet man bei 37° in CDCl_3 ein breites Signal bei $\tau = 8.97$ für die tert.-Butylgruppen.

Dieses Signal erweist sich als temperaturabhängig und zeigt im Bereich von 0 bis 60° das übliche Verhalten zweier Singulettts bei chemischem Austausch (Aufspaltung bei 0° $\Delta\nu = 6.8$ Hz; Koaleszenztemperatur $T_c = +35^\circ$ bei einer Messfrequenz von 60 MHz). Die Analyse der Linienformen unter Berücksichtigung der Eigenbreite¹¹⁾ ergab die Geschwindigkeitskonstanten k des Austausches bei den jeweiligen Temperaturen, deren Logarithmus gegen $1/T$ in Abb.1 aufgetragen ist. Die daraus berechneten kinetischen Daten sind¹²⁾: $E_a = (16.0 \pm 1.2)$ kcal/Mol, $\Delta H_{298}^\ddagger = (15.4 \pm 1.2)$ kcal/Mol, $\Delta G_{298}^\ddagger = (16.3 \pm 0.3)$ kcal/Mol, $\Delta S_{298}^\ddagger = -3$ cal/Grad.

Bei weiterem Abkühlen (100 MHz-Gerät, CS_2 als Lösungsmittel) spaltet das Hochfeld-Signal der tert.-Butylgruppen noch einmal auf. Bei -110° beobachtet man zwei Signale bei $\tau = 9.01$ und $\tau = 9.06$ im Intensitätsverhältnis 35:65. Aus der Koaleszenztemperatur ($T_c = -81^\circ$) und der Tieftemperaturaufspaltung ($\Delta\nu = 5.4$ Hz bei einer Messfrequenz von 100 MHz) läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie des Austauschvorganges zu $\Delta G_c^\ddagger = 10.1$ kcal/Mol abschätzen (dabei wurde das unterschiedliche Intensitätsverhältnis in erster Näherung vernachlässigt).

Zur Deutung dieser NMR-Befunde nehmen wir folgendes Gleichgewicht an:



Bei der gegenseitigen Umwandlung der beiden Twist-Konformationen $T_1 \rightleftharpoons T_2$ müssen die beiden nachbarständigen tert.-Butylgruppen die eclipsed-Lage (in der Boat-Konformation B) durchlaufen, was infolge des sterischen Effektes der tert.-Butylgruppen eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordert. Das oberhalb 0° beobachtete Austauschphänomen ist daher der Pseudorotation in den Twist-Konformationen $T_1 \rightleftharpoons B \rightleftharpoons T_2$ zuzuordnen. Die Umwandlung von Sessel- und Twist-Konformationen $S_1 \rightleftharpoons T_1$ und $S_2 \rightleftharpoons T_2$ erfordert dagegen nur die übliche Aktivierungsenergie zur Erreichung der Halbsesselkonformation (HS). Die tert.-Butylgruppen können

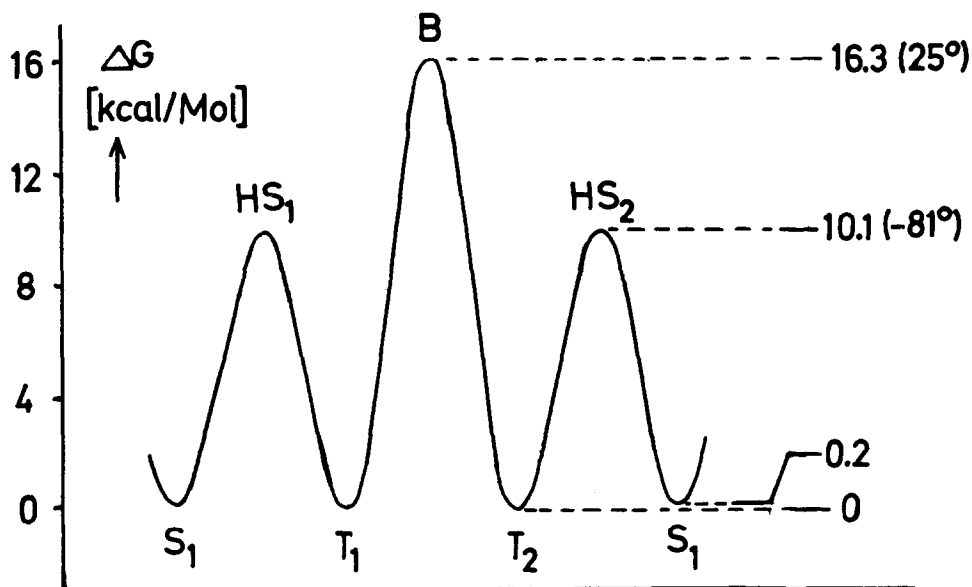
dabei die gauche-Lage beibehalten; die Aktivierungsschwelle $S \rightleftharpoons HS \rightleftharpoons T$ sollte also in erster Näherung durch die tert.-Butylgruppen nicht beeinflusst werden. Der Energiewert des beobachteten Austauschprozesses bei tiefen Temperaturen ist mit $\Delta G_{-81}^{\ddagger} = 10.1$ kcal/Mol demjenigen des Sessel-Sessel-Gleichgewichtes in Cyclohexan und vielen seiner Derivate ($\Delta G_c^{\ddagger} = 10.3$ kcal/Mol) sehr ähnlich¹⁴⁾. In letzterem nimmt man als höchste Barriere der Ringinversion die Halbsesselkonformation an. Die von uns gemessene Tieftemperaturbarriere ist daher auf das Gleichgewicht $S \rightleftharpoons T$ zurückzuführen, das damit unseres Wissens erstmals direkt beobachtet werden konnte. Dafür spricht auch das ungleiche Intensitätsverhältnis der Signale bei hohem Feld, das zeigt, daß man es mit zwei energetisch verschiedenen Konformationen des Cyclohexanringes zu tun hat. Aus dem Intensitätsverhältnis dieser Signale läßt sich der Energieunterschied ΔG_{-81}° zwischen Sessel- und Twist-Konformation zu $\Delta G_{-81}^{\circ} = 0.2$ kcal/Mol ermitteln. Die chemische Verschiebung der Hochfeldbande bei 0° ergibt bei dieser Temperatur ein Verhältnis $S:T = 32:68$, wenn man die Verschiebung der Bande für S ($\tau = 9.01$) und T ($\tau = 9.06$) bei -110° berücksichtigt. Daraus erhält man ebenfalls einen ΔG_0 -Wert von ca. 0.2 kcal/Mol. Die Konformationsenergie der Sessel-Form ist daher derjenigen der Twist-Form vergleichbar. Dies wird durch die syn-axiale-Wechselwirkung der axialen tert.-Butylgruppe in der Sessel-Konformation bewirkt, die eine beträchtliche Erhöhung der Energie des Sessels zur Folge hat. In der Twist-Konformation treten nach Modellbetrachtungen ebenfalls sterische Wechselwirkungen einer tert.-Butylgruppe mit den H-Atomen in 3- oder 4-Stellung auf.

Eine Neuberechnung der Konformationsenergie der axialen tert.-Butylgruppe in der Sessel-Form führte Allinger kürzlich zu dem Ergebnis, daß die Energien der Sessel- und der Twist-Konformation des trans-1,3-Ditert.-butylcyclohexans etwa vergleichbar sein sollte. Daraus wurde geschlossen, daß auch die Sessel-Form zu einem beträchtlichen Anteil im Gleichgewicht vorhanden sein müßte.¹⁵⁾ Im trans-1,3-Ditert.-butylcyclohexan¹⁶⁾ fehlt jedoch, ebenso wie im cis-1,4-Ditert.-butylcyclohexan¹⁷⁾ der erschwerende Einfluß der nachbarständigen tert.-Butylgruppen auf die Pseudorotation, so daß hier das Gleichgewicht $T_1 \rightleftharpoons T_2$ schnell ist. Wir können in Analogie zu den Befunden von Allinger¹⁵⁾ annehmen, daß die Twist-Konformation energetisch gegenüber dem Sessel bevorzugt und somit

die Bande bei $\gamma = 9.06$ der Twist-Form zuzuordnen ist.

Der Befund, daß die Hochfeld-Bande des intensitätsgleichen Dubletts bei 0° beim Abkühlen die größere Aufspaltung im Sessel-Twist-Gleichgewicht aufweist, ist aus Modellbetrachtungen verständlich, da der Übergang $S \rightleftharpoons T$ die axiale tert.-Butylgruppe stärker beeinflusst als die äquatoriale des Sessels. Eine Aufspaltung der Tieffeld-Bande bei $\gamma = 8.93$ ist bis -110° nicht zu beobachten.

Abb. 2: Energieschema für cis-1,2-Ditert.-butylcyclohexan



Die Einführung benachbarter tert.-Butylgruppen hat daher zwei Effekte auf die Konformation des Cyclohexanringes: Die Anhebung der Konformationsenergie der Sesselform und die Erschwerung der Pseudorotation in der Twist-Form. Diese NMR-spektroskopisch erhaltenen Befunde sind im Energieschema für das cis-1,2-Ditert.-butylcyclohexan erläutert (Abb. 2).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) IX. Mitteil. über den Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie; VIII. Mitteil.: H.Kessler und B.Zeeh, Tetrahedron, im Druck.
- 2) II. Mitteil. über Konformationsanalyse; I. Mitteil.: M.Hanack und K.-W. Heinz, Liebigs Ann.Chem. 682, 75 (1965).
- 3) J.B.Hendrickson, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4537 (1961).
- 4) M.Hanack, Conformation Theory, Academic Press, N.Y. 1965; E.L.Eliel, N.L. Allinger, S.J.Angyal und G.A.Morrison, Conformational Analysis, John Wiley, New York 1965.
- 5) N.L.Allinger und L.A.Freiberg, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2393 (1960); R.D.Stolow und M.M.Bonaventura, *ibid.*, 85, 3636 (1963); R.D.Stolow, P.M.McDonagh und M.M.Bonaventura, *ibid.* 86, 2165 (1964); N.L.Allinger, H.M.Blatter, L.A.Freiberg und F.A.Karkowski, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2999 (1966).
- 6) M.Hanack und V.Gusowski, unveröffentlichte Versuche.
- 7) A.W.Burgstahler, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5287 (1964).
- 8) Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung von Dicobaltoctacarbonyl.
- 9) G.F.Hennion und T.T.Banigan, jr., J.Amer.Chem.Soc. 68, 1202 (1946).
- 10) C.Hoogzand und W.Hübel, Angew.Chem. 73, 680 (1961); Herrn Dr. C.Hoogzand, European Research Associates Brüssel, sei auch an dieser Stelle für wichtige Informationen gedankt, die die Synthese ermöglichten.
- 11) H.G.Schmid, H.Friebolin, S.Kabuß und R.Mecke, Spectrochim.Acta 22, 623 (1966)
- 12) Der Fehler der Aktivierungsenergie E_a wurde durch die maximale und minimale Steigung der Geraden durch die Messpunkte ermittelt.
- 13) F.A.L.Anet und A.J.R.Bourn, J.Amer.Chem.Soc. 89, 760 (1967) und *loc.zit.*
- 14) S.L.Spassov, D.L.Griffith, E.S.Glazer, K.Nagarajan und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 89, 88 (1967) und *loc.zit.*
- 15) N.L.Allinger, J.A.Hirsch, M.A.Miller, I.J.Tyminski und F.A.Van-Catledge, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1199 (1968).
- 16) N.Muller und W.C.Tosch, J.Chem.Phys. 37, 1167 (1962).
- 17) W.Brügel, E.Kuss, P.Pollmann u. H.Stegemeyer, J.Mol.Structure 1, 61 (1967-68)