

DAS KONFORMATIONSGLEICHGEWICHT VON CYCLOHEXANEN MIT 1.3-DIAXIALEN METHYLGRUPPEN

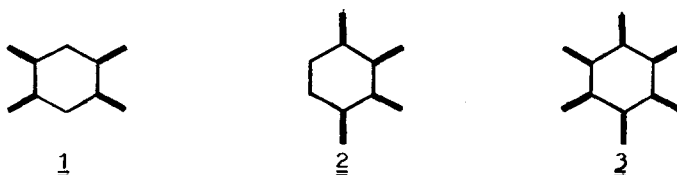
H. Werner, G. Mann, M. Mühlstädt und H.-J. Köhler

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 24 July 1970; received in UK for publication 31 July 1970)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Beziehungen zwischen Konformation und physikalischen Daten von Alkanen und Cyclanen¹ wurden Cyclohexane synthetisiert, die Methylgruppen mit 1.3-diaxialer Anordnung besitzen. In der Literatur sind Cyclohexane dieses Typs bisher nur mit geminalen Methylgruppen beschrieben²⁻⁵.

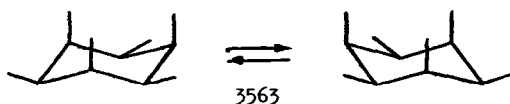
Wir synthetisierten 1r.2c.4c.5c-Tetramethylcyclohexan (1), 1r.2c.3c.4c-Tetramethylcyclohexan (2) und 1r.2c.3c.4c.5c.6c-Hexamethylcyclohexan (3).



1 und 2 wurden auf stereospezifischem Weg synthetisiert⁶, 3 konnte aus einem Gemisch von 1.2.3.4.5.6-Hexamethylcyclohexanen isoliert werden. Die Zuordnung erfolgte durch NMR-Spektren und mit Hilfe der Brechungsindizes unter Anwendung der Z_g -Beziehung⁷.

	n_D^{20} ber.	n_D^{20} gef.
<u>1</u>	1.4454	1.4455
<u>2</u>	1.4503	1.4502
<u>3</u>	1.4684	1.4690 (unterkühlte Schmelze; Fp. 27°)

1 und 2 besitzen in der Sesselform Methylgruppen mit 1.3-diaxialer Anordnung, 3 besitzt eine 1.3.5-triaxiale Anordnung.







Die beiden Alternativ-Sesselkonformationen von 1 ebenso wie von 3 sind deckungsgleich, von 2 sind sie spiegelsymmetrisch.

Für die Konformationsanalyse sind folgende Daten von Interesse:

1. Die Konformationsenthalpien ΔH° bzw. ΔG° des Übergangs einer 1.3-diäquatorialen Dimethyl-Anordnung in eine 1.3-diaxiale Anordnung.
2. Die Aktivierungsenthalpien ΔH^{\ddagger} bzw. ΔG^{\ddagger} der Sesselinversion der Verbindungen 1, 2 und 3.

Zur Bestimmung von $\Delta H_{\text{Me1a.3a-1e.3e}}^{\circ}$ wurden die 5 cis-trans-Isomere des 1.2.4.5-Tetramethylcyclohexans⁶ ausgehend von verschiedenen Zusammensetzungen bei Temperaturen zwischen 265 und 370°C ins Gleichgewicht gesetzt und die Zusammensetzung gas-chromatographisch gemessen:

	265°		300°		345°		370°		$\Delta H_{\text{Isom.}}$	$\Delta S_{\text{Isom.}}$
	56.8 %		53.2 %		49.9 %		47.8 %		0	0
	32.8 %		35.1 %		36.0 %		37.6 %		+1.9	+2.4
	8.4 %		9.3 %		11.2 %		11.4 %		+2.9	+1.5
	1.6 %		1.9 %		2.3 %		2.5 %		+3.9	+0.2
	0.36 %		0.50 %		0.60 %		0.73 %		+5.6	0.0

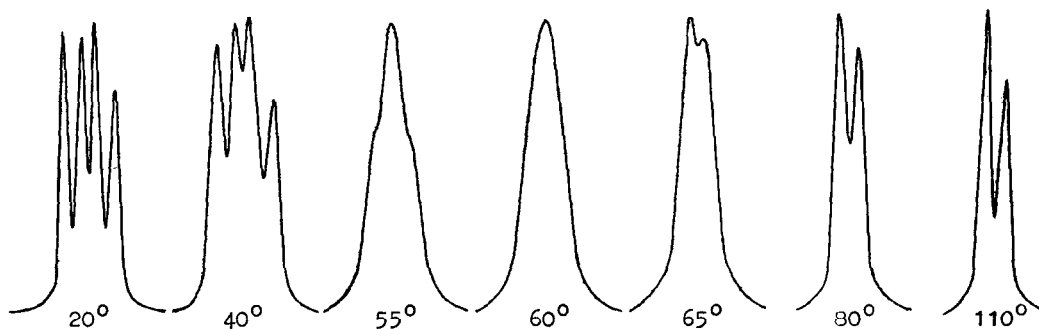
Aus den Isomerisierungsenthalpien lassen sich Rückschlüsse auf die Konformationsenthalpien ziehen. Vernachlässigt man die Unterschiede in der gegenseitigen Beeinflussung zweier Methylgruppen in 1.2-Stellung (ee und ea), so erhält man für die Konformationsenthalpie

$$\Delta H_{\text{Me1a.3a-1e.3e}}^{\circ} = 5.6 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol.}$$

Der ΔH -Wert der Konformationsumwandlung von cis-1.3-ständigen Methylgruppen ist also um 2.0 kcal/Mol größer als der doppelte Wert für eine einzelne Methylgruppe.

Die aus der Symmetrie sich ableitende Entropiedifferenz der Isomerisierung $1e.2e.4e.5e \rightleftharpoons 1a.2e.4e.5a$ beträgt 1.4 cal/Grad·Mol. Die aus der Rotationsbehinderung in der 1.3-diaxialen Anordnung resultierende Entropieerniedrigung kann auf Grund des gefundenen experimentellen Wertes ($\Delta S_{\text{Isom.}} = 0.0$) folglich mit -1.4 cal/Grad·Mol in Rechnung gesetzt werden.

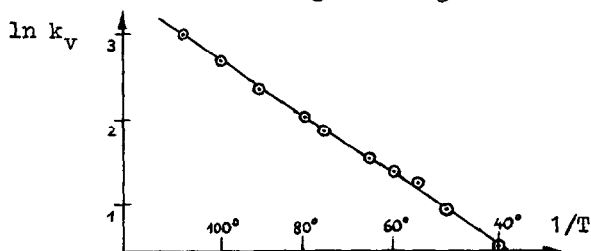
Die ΔG^* -Werte für die Sesselinversion der verschiedenen Alkylcyclohexane wurden mit Hilfe der NMR-Spektren aus der Koaleszenztemperatur bestimmt. Die Koaleszenztemperaturen von 1 und 2 liegen wie die anderer bereits untersuchter Cyclohexane^{5,8} unterhalb von -60°C . Demgegenüber ist die Sesselinversion von 3 wesentlich erschwert. Das Konformationsgleichgewicht ist bereits bei Zimmertemperatur "eingefroren". Die Temperaturabhängigkeit der Signale der Methylprotonen im NMR-Spektrum ist nachfolgend dargestellt:



Die Spektren zeigen, daß die Verbindung in einer Sesselkonformation vorliegt und daß axiale und äquatoriale Methylgruppen und Methinprotonen zu unterscheiden sind. Die Koaleszenztemperatur beträgt $+60^\circ\text{C} \pm 2^\circ$. Die chemische Verschiebung zwischen äquatorialen und axialen Methylprotonen beträgt 12 Hz bei einer Arbeitsfrequenz von 100 MHz. Unter Verwendung der Gleichung von Eyring läßt sich damit die Freie Aktivierungsenthalpie bei 60°C bestimmen:

$$\Delta G_{333}^* = 17.3 \pm 0.1 \text{ kcal/Mol}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k der Sesselinversion von 3 wurde durch Auswertung der NMR-Spektren zwischen 40° und 110° bestimmt. Die k -Werte zwischen 40° und 75° lassen sich auf Grund der Form der Methylsignale erhalten⁹, zwischen 80° und 110° kann die Bandenbreite ausgewertet werden¹⁰. Die so ermittelten Werte ergaben folgendes Arrhenius-Diagramm:



Man erhält

$$\Delta H^* = E_a - RT = 17.6 \pm 1.0 \text{ kcal/Mol}$$

Daraus ergibt sich

$$\Delta S^* = + 1.0 \pm 3.0 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$$

Die Fehlergrenze des ΔH^* -Wertes ist geschätzt.

Die hohe Aktivierungsenthalpie der Sesselinversion von **3** ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß alle Kohlenstoffatome des 6-Ringes Methylsubstituenten tragen. In der Übergangskonformation müssen sich deshalb ekliptische Anordnungen von drei benachbarten Methylgruppen ausbilden.

Für das isomere 1r.2c.3c.4c.5t.6t-Hexamethylcyclohexan eröffnet sich im Falle von einem ähnlichen ΔG^* -Wert die prinzipielle Möglichkeit, die beiden Konformeren



bei tiefen Temperaturen als optische Antipoden zu isolieren und die Kinetik des Umwandlungsprozesses mit der Mutarotation zu untersuchen.

LITERATUR:

1. G. Mann, Tetrahedron **23**, 3375 (1967).
2. N. L. Allinger und M. A. Miller, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2145 (1961).
3. G. Chiurdoglu und A. Maquestian, Bull. Soc. Chim. Belges **63**, 357 (1954).
4. R. Ya. Lewina und V. K. Daukshas, Zh. Obshch. Khim. **30**, 3207 (1960).
5. H. Friebohn, H. G. Schmid, S. Kabuß und W. Faist, Org. Magnetic Resonance **1**, 147 (1969).
6. G. Mann, H. Werner und M. Mühlstädt, in Vorbereitung.
7. G. Mann, M. Mühlstädt und J. Braband, Tetrahedron **24**, 3607 (1968).
8. H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970).
9. J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York, 1959.
10. F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, J. Am. Chem. Soc. **89**, 760 (1967).