

STEREOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT  $^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTROSKOPIE - III.

BESTIMMUNG VON ENERGETISCHEN KONFORMATIONSPARAMETERN AN TETRA- UND HEXA-SUBSTITUIERTEN CYCLOHEXANEN

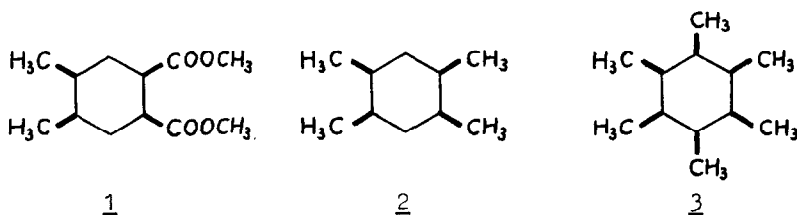
H. Werner, G. Mann\*, H. Jancke\*\* und G. Engelhardt\*\*

\*Sektion Chemie der KMU Leipzig, DDR 701 Leipzig

\*\*Zentralinstitut für Physikalische Chemie der AdW der DDR, Berlin-Adlershof

(Received in Germany 10 April 1975; received in UK for publication 25 April 1975)

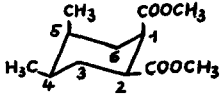
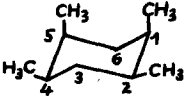
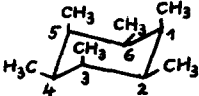
Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Substituentenzahl, Substitutionsort und Substituentenart einerseits und den Aktivierungsgrößen der Sechsringsessel-Inversion andererseits wurden 3 Cyclohexanderivate (1 bis 3) mit 1,3-diaxialen Substituenten synthetisiert (1,2).



Bisher sind Untersuchungen mit Hilfe der Protonenresonanz an 1,3-diaxial substituierten Cyclohexanen mit geminalen Methyl- und Alkoxygruppen bekannt, wobei für die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  des Inversionsprozesses Werte zwischen 8,6 und 12,0 kcal/mol bestimmt wurden (3).

Von den Verbindungen 1 und 2 wurden bei Raumtemperatur  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhalten, die für den zur NMR-Zeitskala schnellen Austausch charakteristisch sind. Dagegen zeigte das Normaltemperaturspektrum von 3 in Analogie zu den Ergebnissen der Protonenresonanzuntersuchungen an der gleichen Verbindung (2), daß bei dieser Temperatur bereits ein zur NMR-Zeitskala langsamer Austausch stattfindet. Die gemessenen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der substituierten Cyclohexane 1 bis 3.

								
C-Atom	$\delta^{13}\text{C}$ 1)		C-Atom	$\delta^{13}\text{C}$ 1)		C-Atom	$\delta^{13}\text{C}$ 1)	
	220°K	296°K		220°K	296°K		296°K	373°K
C(1)	37,85	} 41,01	C(1,5)	32,84	} 34,83	C(1,3,5)	40,05	} 41,04
C(2)	42,32		C(2,4)	36,03		C(2,4,6)	41,35	
C(3)	25,67	} 30,91	C(3)	34,64	} 37,12	$\underline{\text{C}}\text{H}_3(\text{ax})$	18,23	} 14,70
C(6)	34,50		C(6)	41,19		$\underline{\text{C}}\text{H}_3(\text{äq})$	12,23	
C(4)	34,02	} 33,58	$\underline{\text{C}}\text{H}_3(\text{ax})$	16,19	} 18,13			
C(5)	31,64		$\underline{\text{C}}\text{H}_3(\text{äq})$	20,42				
$\underline{\text{C}}\text{H}_3(4)$	19,26	} 15,62						
$\underline{\text{C}}\text{H}_3(5)$	11,25							
$\underline{\text{C}}\text{O}$	173,66	} 174,34						
	174,68							
$\underline{\text{O}}\text{C}\text{H}_3$	51,05	51,15						

1) ppm gegen TMS, positive Werte bedeuten Verschiebung nach tieferem Feld

Die Verbindungen 1 und 2 wurden in einem Temperaturintervall zwischen +23°C und -60°C untersucht. Das vermutete Temperaturintervall bei Verbindung 3 lag zwischen +23°C und +100°C. Dabei wurden die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Zur Errechnung der k-Werte wurden folgende Näherungsgleichungen benutzt:

$$T < T_{\text{Koal}}: \quad k = \pi \nu_{\text{AB}}^2 / 2\Delta\nu \quad (\Delta\nu = \text{Halbwertsbreite})$$

$$T = T_{\text{Koal}}: \quad k = \pi \nu_{\text{AB}} / \sqrt{2}$$

$$T > T_{\text{Koal}}: \quad k = \pi \Delta\nu$$

Die Freie Aktivierungsenthalpie  $G^\ddagger$  wurde nach der Gleichung

$$\Delta G^\ddagger = 4,57 T (10,32 + \log \frac{T}{k}) \quad [\text{cal/mol}]$$

errechnet (4).

Die Ergebnisse zeigen, daß für die Verbindungen 1 und 2 gegenüber den unsubstituierten bzw. 1,2-disubstituierten Cyclohexanen der Inversionsprozeß geringfügig erschwert ist. Während sich bei Disubstitution eines Cyclohexans

Tabelle 2. Aktivierungsparameter der Verbindungen 1 bis 3.

Verb.	C-Atome	Temperatur (°K)	$\nu_{AB}$ (Hz)	k (s <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
1	1,2	241 (Koaleszenz)	112,0	240	11,4
	3,6	250 ( " )	222,0	493	11,5
	4,5	237 ( " )	59,6	132	11,5
	<u>CH</u> <sub>3</sub> (4,5)	247 ( " )	203,0	448	11,6
2	1,2,4,5	261 (Koaleszenz)	80,0	178	12,4
	<u>CH</u> <sub>3</sub>	263 ( " )	106,4	263	12,5
3	1 bis 6	373		431	17,5
	"	353		127	17,4
	"	338 (Koaleszenz)	32,7	72,7	17,1
	"	333		23,6	17,5
	"	323		10,4	17,5
	<u>CH</u> <sub>3</sub>	371 (Koaleszenz)	150,9	335	17,6

in der Übergangskonformation gegenüber der unsubstituierten Verbindung keine neuen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten enthalpieerhöhend auswirken, muß bei 1,2,4,5-tetrasubstituierten Verbindungen mit dem Auftreten von ekliptischen Konformationen bzw. einer Annäherung zwischen den Substituenten gerechnet werden (5). Dabei wirken CH<sub>3</sub>-Substituenten stärker enthalpieerhöhend als COOCH<sub>3</sub>-Gruppen. Das erklärt den für 2 gefundenen etwas größeren  $\Delta G^\ddagger$ -Wert verglichen mit Verbindung 1. Aus den  $\Delta G^\ddagger$ -Werten von 1 und 2 läßt sich ableiten, daß der Einfluß der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen zwischen zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen bzw. CH<sub>3</sub>- und COOCH<sub>3</sub>-Substituenten von geringerem Einfluß auf die Freie Aktivierungsenthalpie ist als die Auswirkung der benachbarten Anordnung der Substituenten. Es ist zu erwarten, daß die entsprechenden konfigurationsisomeren 1r,2c,4t,5t-Verbindungen von 1 und 2 ohne 1,3-diaxiale Substituenten geringfügig höhere  $\Delta G^\ddagger$ -Werte aufweisen.

Die an Verbindung 3 für die nach unterschiedlichen Näherungsformeln und für die unterschiedlichen C-Atome erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß bei weiterer Substitution eine starke Erhöhung der Freien Enthalpie der Inversion zu

verzeichnen ist. Das ist um so bemerkenswerter, da durch die Zunahme der Zahl der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen die Freie Enthalpie des stabilsten Konformeren verglichen mit dem Cyclohexan oder den Verbindungen 1 und 2 stark erhöht ist. Der hohe  $\Delta G^\ddagger$ -Wert ist auf das beim Inversionsvorgang notwendige Hindurchtreten einer vormals axialen Methylgruppe durch zwei äquatoriale Substituenten zurückzuführen. Die dabei zwischen den benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen infolge der ekliptischen Anordnung verglichen mit der stabilen Sesselkonformation zusätzlich auftretenden nichtbindenden H-H-Wechselwirkungen können auf der Basis des n-Butan-Konformationsmodells mit 7 - 10 kcal/mol abgeschätzt werden. Der ermittelte  $\Delta G^\ddagger$ -Wert von  $17,3 \pm 0,2$  kcal/mol gibt der Brauchbarkeit solcher groben Abschätzungen recht.

Die Behinderung des Inversionsprozesses fehlt naturgemäß in den an anderer Stelle untersuchten und berechneten 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclohexan (3,6), bei dem infolge der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen sogar eine gegenüber dem Cyclohexan verringerte Aktivierungsenthalpie gefunden wurde.

#### LITERATUR

1. G. Mann, H. Werner, M. Mühlstädt und W. Engewald, Tetrahedron 27, 3223 (1971).
2. H. Werner, G. Mann, M. Mühlstädt und H. J. Köhler, Tetrahedron Letters 1970, 3563.
3. H. Friebolin, H. G. Schmid, S. Kabuß und W. Faißt, Org. Magn. Resonance 1, 147 (1969).
4. H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970).
5. S. Wolfe und J. R. Campbell, Chem. Comm. 1967, 874
6. H. G. Schmid, A. Jaschke, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, Org. Magn. Resonance 1, 163 (1969).