

Zustand (als KBr-Pressling) tritt nur noch eine Carbonylabsorption bei 1743 cm^{-1} auf. Wir deuten dieses Verhalten als Folge eines Konformationsgleichgewichtes zwischen einer quasi-diaxialen Ia ($\nu_{\text{C=O}} = 1712\text{ cm}^{-1}$) und einer quasi-diäquatorialen Ib ($\nu_{\text{C=O}} = 1747\text{ cm}^{-1}$) Anordnung der Halogenatome zur Carbonylgruppe.

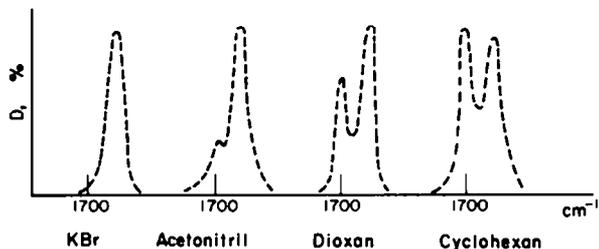


Abb. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Carbonylabsorption von I im IR.

Die Zunahme der quasi-diäquatorialen Form mit fallender Temperatur und ihre ausschliessliche Existenz im festen Zustand lässt sie als stabilere Konformation erkennen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Bandenintensitäten liess sich die Enthalpiedifferenz ΔH zwischen den Konformationen Ia und Ib zu 1.1 kcal/Mol abschätzen.

Die stärkere Bevorzugung der quasi-diäquatorialen Konformation in polaren Lösungsmitteln zeigt an, dass die in dieser Form besonders grossen elektrostatischen Abstossungskräfte zwischen den negativen Gruppen durch die höhere Dielektrizitätskonstante dieser Lösungsmittel herabgesetzt werden, so dass es zu einer Stabilisierung der quasi-diäquatorialen Konformation kommt.

Eine analoge Aufspaltung der Carbonylabsorption im IR war von Quoc-Quan⁸ am *cis*-2,6-Dichlor-cyclohexanon II gefunden und als Folge eines Konformationsgleichgewichtes zwischen zwei, zu annähernd gleichen Teilen vorhandenen Konformationen, einer diäquatorialen IIa ($\nu_{\text{C=O}} = 1787\text{ cm}^{-1}$) und einer diaxialen IIb ($\nu_{\text{C=O}} = 1751\text{ cm}^{-1}$) diskutiert worden. Kürzlich berichteten jedoch Chiurdoglu *et al.*,⁹ dass diese beiden Banden durch Fermiresonanz zwischen der Carbonylschwingung und einer Oberschwingung (Grundschiwingung bei 875 oder 885 cm^{-1}) zustandekommen und nicht durch ein Konformationsgleichgewicht bedingt sind. Die Autoren fanden, dass bei Deuterierung der tert. H-Atome in II diese Aufspaltung verschwindet und nur eine starke Carbonylabsorption bei 1760 cm^{-1} (in CCl_4) erhalten bleibt. Diese IR-Absorption bei 1760 cm^{-1} im *cis*-2,6-Dichlor-cyclohexanon (2,6-D₂) wurde der stark überwiegenderen diäquatorialen Konformation IIa zugeordnet und nur eine sehr schwache Absorption bei 1727 cm^{-1} auf einen geringen Anteil der diaxialen Konformation IIb zurückgeführt.

Für die beiden Carbonylbanden in I lässt sich eine Aufspaltung infolge Fermiresonanz, die ein Konformationsgleichgewicht vortäuschen könnte, aus folgenden Gründen ausschliessen:

1. Die Substitution eines Chloratoms in α -Stellung zur Carbonylgruppe führt bei äquatorialer Anordnung des Halogenatoms zu einer Verschiebung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung um $+18 - 31\text{ cm}^{-1}$, bei axialer Anordnung um $+2 - 10\text{ cm}^{-1}$.¹⁰ In α,α' -Dihalogenverbindungen sind die Einflüsse der beiden Halogenatome additiv. Wenn man diese am Cyclohexanring abgeleiteten Werte auf die quasi-diaxiale bzw.

quasi-diäquatoriale Konformation von I überträgt, so ist für Ia eine Verschiebung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung von $+4 - 20 \text{ cm}^{-1}$, für Ib von $+36 - 62 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Experimentell gefunden wurde für die der Konformation Ia zugeordnete Carbonylbande eine Verschiebung von $1712-1707^* = +5 \text{ cm}^{-1}$, für die der Konformation Ib zugeordnete Carbonylbande eine Verschiebung von $1747 - 1707^* = +40 \text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz zu den auf Fermiresonanz zurückzuführenden Banden von II liegen diese Absorptionen innerhalb der für zwei derartige Konformationen zu erwartenden Grenzen.

2. Die beiden Carbonylabsorptionen in I zeigen in ihrem Intensitätsverhältnis eine wesentlich ausgeprägtere Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit als das auf Fermiresonanz zurückgehende Bandenpaar in II. Abb. 2 zeigt die Lösungsmittelabhängigkeit der Carbonylabsorptionen von II. In Tabelle 2 ist das Extinktionsverhältnis dieser Banden von I und II in verschiedenen Lösungsmitteln angeführt. Die Lösungsmittelabhängigkeit in I und II ist gegenläufig. Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Carbonylbanden von I finden sich in Tabelle 4.

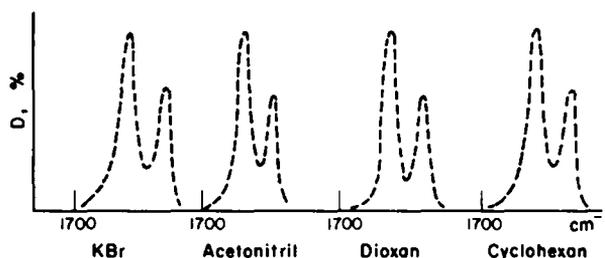


Abb. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der Carbonylabsorption von II im IR.

3. Der Abstand der beiden Banden in I ist vom Lösungsmittel abhängig. Er beträgt 28 cm^{-1} in Dimethylsulfoxyd, 30 cm^{-1} in Acetonitril, 29 cm^{-1} in Dioxan, 35 cm^{-1} in Tetra und 35 cm^{-1} in Cyclohexan. Bei Annäherung der beiden Banden ist im Falle von Fermiresonanz eine Erhöhung der Intensität der niederfrequenten zu erwarten.¹¹ In I weist die niederfrequente Bande jedoch in Cyclohexan die grösste Intensität auf.

TABELLE 1. EXTINKTIONSVERHÄLTNIS DER CARBONYLBANDEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM LÖSUNGSMITTEL

I	$\frac{E_{1712}}{E_{1747}}$	0.189	0.54	1.13	1.15
II	$\frac{E_{1751}}{E_{17}}$	2.45	2.00	1.94	1.89

Lösungsmittel: Acetonitril, Dioxan, Tetra, Cyclohexan.

* $\nu_{\text{C=O}}$ für Cycloheptanon = 1707 cm^{-1} .

4. Während die auf Fermiresonanz zurückgehende Bandenaufspaltung in II im festen Zustand (als KBr-Pressling) erhalten bleibt (s. Abb. 2), verschwindet in I (s. Abb. 1) unter diesen Bedingungen die der quasi-diaxialen Konformation zuzuordnende Bande, wie dies bei einem Konformationsgleichgewicht zu erwarten ist.

5. Ausser der Carbonylabsorption sind in I noch eine Reihe weiterer IR-Banden bei einer Aufnahme in Lösung aufgespalten, während sie im festen Zustand einfach erscheinen. Diese Banden, z. B. bei 1100 und 1142 cm^{-1} , zeigen in ihrer relativen Intensität die gleiche Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität wie die Carbonylabsorptionen. In Abb. 3 ist dies für die Bande bei 1100 cm^{-1} dargestellt.

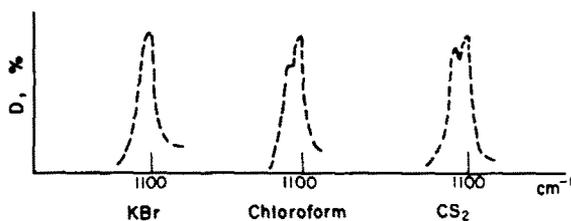


ABB. 3. Lösungsmittelabhängigkeit der IR-Absorption von I bei 1100 cm^{-1} .

6. Die Aufspaltung der Carbonylabsorption in I bleibt im Gegensatz zu II auch im α,α' -Dideuteroprodukt erhalten. Zu diesem Zweck stellten wir *cis*-2,7-Dichlorcycloheptanon-(2,7- D_2) dar, in dem in 2,7-Stellung 86 Atom% Deuterium enthalten waren.

7. Eine quantitative Abschätzung der Konformerenzusammensetzung in I durch Messungen im IR und UV führt innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen zu übereinstimmenden Ergebnissen. Die ermittelten Konformerenzusammensetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 2 verzeichnet. Dagegen ergaben sich nach Quoc-Quan¹² für II nach beiden Verfahren sehr unterschiedliche Ergebnisse. (IR 52% IIa, 48% IIb, UV 95% IIa, 5% IIb).

TABELLE 2. SPEKTROSKOPISCH ERMITTELTE KONFORMERENZUSAMMENSETZUNG VON I IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

IR	% Ib	91	79	64
	% Ia	9	21	36
UV	% Ib	96	82	71
	% Ia	4	18	29

Lösungsmittel: Acetonitril, Dioxan, Cyclohexan.

8. In konformativ einheitlichen α,α' -Dihalogen-cycloalkanonen wird im UV der $\Delta\lambda$ -Wert ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{Halogenketon}} - \lambda_{\text{Keton}}$) mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nach grösseren Werten verschoben.¹³ In I tritt dagegen—wie für ein Konformationsgleichgewicht zu erwarten—der grösste $\Delta\lambda$ -Wert in unpolaren Lösungsmitteln auf (Tab. 5).

9. Wir bestimmten die Dipolmomente von I in Benzol, Tetra und Cyclohexan.

Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die in den gleichen Lösungsmitteln gemessenen Momente von II mit angegeben. Die um 0.3–0.4 D niedrigeren Dipolmomente von I bestätigen den bereits aus IR- und UV-Messungen gefundenen grösseren Anteil der diaxialen Konformation in I gegenüber II. Die Lösungsmittelabhängigkeit gibt ebenfalls die bereits spektroskopisch ermittelte stärkere Bevorzugung der quasi-diaquatorialen Konformation in polaren Lösungsmitteln an.

TABELLE 3. DIPOLMOMENTE VON I UND II

Substanz	Benzol	Tetra	Cyclohexan
I	4.37 D	4.10 D	4.09 D
II	4.68 D	4.55 D	4.46 D

Alle diese Untersuchungen bestätigen das Vorliegen eines Konformationsgleichgewichtes in I, in dem die Halogenatome zwei verschiedene räumliche Anordnungen zur Carbonylgruppe einnehmen können. Zweifellos ist für die deutliche Fixierung dieser beiden Konformationen die unmittelbare Nachbarschaft der Halogenatome zur Carbonylgruppe verantwortlich. Der Einfluss der Ringgrösse kommt dabei nicht so zur Geltung wie bei einer nicht benachbarten Anordnung der Substituenten im Cycloheptanring. Es liegt eine analoge Situation wie im 2-Methylcycloheptanol^{6a} vor, in dem die beiden Substituenten benachbart sind und sich eine relativ grosse Ähnlichkeit mit dem 2-Methylcyclohexanol ergibt. Demgegenüber weisen die 4-tert.-Butylcycloheptanole,^{6c} in denen die Substituenten durch mehrere C-Atome getrennt sind, infolge der Beweglichkeit des Cycloheptanringes wenig Ähnlichkeit mit den konformativ fixierten 4-tert.-Butylcyclohexanolen auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

cis-2,7-Dichlor-cycloheptanon (-2,7-D₂). 10 g des bei der Chlorierung von Cycloheptanon in Methanol¹⁴ anfallenden Isomergemisches (Kp._{13 mm} 132–136°) wurden in 100 ml CH₃COOD¹⁵ gelöst und 0.5 ml mit HBr gesättigte CH₃COOD hinzugegeben. Es wird 4 Std. auf 110° erhitzt, abgekühlt und in 0.7 l. Äther gegossen. Man wäscht mit D₂O und anschliessend mit Na₂CO₃ in D₂O. Der Ätherauszug wird getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Kristallisation aus Petroläther unterworfen.⁷ Ausbeute: 2.5 g *cis*-2,7-Dichlor-cycloheptanon (-2,7-D₂); Fp.: 75°. Die Deuterierungszahl n wurde durch Verbrennung der Substanz und D-Analyse des entstandenen Verbrennungswassers nach der Schwimmermethode zu 1.7 Atome D/Mol bestimmt. Kernresonanzuntersuchungen ergaben in guter Übereinstimmung damit einen Deuterierungsgrad in 2.7-Stellung von 86%.

IR-Messungen. Die IR-Spektren wurden mit dem UR-Spektralphotometer UR 10 vom VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Die Messungen bei tiefen Temperaturen wurden mit einer Tieftemperaturkuvette nach Heintz und Stopperka¹⁶ durchgeführt. Die spektroskopische Bestimmung der Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Konformationen Ia und Ib erfolgte aus der integralen Absorption A der beiden Carbonylbanden bei zwei verschiedenen Temperaturen T₁ und T₂ nach der Beziehung.^{17, 18}

$$\Delta H = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{A_{e1} A_{a2}}{A_{a1} A_{e2}}$$

Der Index a bezeichnet dabei die Absorption der quasi-diaxialen Konformation bei 1712 cm⁻¹, der Index e die der quasi-diaquatorialen Konformation bei 1747 cm⁻¹. Die Indices 1 und 2 geben die dazugehörigen Temperaturen T₁ und T₂ an. Wir bestimmten die integrale Absorption in CCl₄ als Lösungsmittel bei 22.3 und 47.3° nach der Methode der direkten Integration von Ramsay¹⁹ gemäss Formel

$$A = K \frac{1}{c \cdot d} \ln \frac{T_0}{T} \cdot \Delta v_{\frac{1}{2}}^2$$

worin die Symbole die übliche Bedeutung haben. Es wurden 7 verschiedene Proben von I im Bereich von 1600–1800 cm^{-1} vermessen. Als Mittelwert ergab sich daraus eine Enthalpiedifferenz von 1.1 kcal/Mol zwischen der quasi-diäquatorialen und quasi-diaxialen Konformation. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse einer typischen Messung verzeichnet.

TABELLE 4. BESTIMMUNG VON H AUS IR-INTENSITÄTSMESSUNGEN

Schichtdicke d	1 cm			
Konzentration c	0.00326 Mol/l			
Temperatur T	22.3°			47.3°
Konformation	<i>aa</i>	<i>ee</i>	<i>aa</i>	<i>ee</i>
$\ln T_0/T$	1.142	0.713	1.079	0.652
$\Delta v_{\frac{1}{2}}^2$	14.0	16.0	15.4	16.0
K	1.50	1.49	1.52	1.50
A	7306	5214	7748	4804
ΔH	1.06 kcal/Mol			

Die Konformerenzusammensetzung von I wurde IR-spektroskopisch nach der von Quoc-Quan¹¹ angegebenen Methode aus den Extinktionen der beiden Carbonylbanden ermittelt. Es wurde dazu angenommen, dass der molare Extinktionskoeffizient der $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung bei 1712 cm^{-1} um 50% grösser als der der $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung bei 1747 cm^{-1} ist. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich aus dem in Tabelle 1 angegebenen Extinktionsverhältnis nach der Beziehung

$$K_{a/e} = \frac{E_a}{E_e} \frac{50}{100}$$

die Konformerenzusammensetzung in Tabelle 2 abschätzen.

UV-Messungen. Die UV-Spektren wurden mit einem Universal-Spektralphotometer USP 2 von Geppert²⁰ vermessen. Die in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Maxima mit den dazugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 5 verzeichnet. Nach der von Quoc-Quan¹² angewandten Methode ist bei einer diaxialen Chloranordnung eine Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten des $n - \pi^*$ -Überganges von $\Delta \epsilon = 66$ zu erwarten, während durch eine diäquatoriale Halogenanordnung keine Veränderung von ϵ hervorgerufen wird. Unter Verwendung dieser Werte lässt sich aus den Angaben in Tabelle 5 die angegebene Konformerenzusammensetzung ermitteln.

TABELLE 5. LICHTABSORPTION VON I IM ULTRAVIOLETT

λ_{max}	296	294	296	314
$\Delta \lambda_{\text{max}}$	+ 9	+ 8	+ 6	+ 21
ϵ_{max}	30.2	32.1	31.7	35.9
$\Delta \epsilon_{\text{max}}$	2.8	11.1	11.7	18.9

Lösungsmittel: Acetonitril, Alkohol, Dioxan, Cyclohexan; $\Delta \lambda = \lambda_{\text{max}} -$

$\lambda_{\text{max Cycloheptanon}}$; $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{max Cycloheptanon}}$

Dipolmessungen. Die Dipolmomente bestimmten wir mit dem Dipolmeter DM O 1 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Weilheim nach der Beziehung²¹

$$\mu = \frac{27kT}{4\pi N_L} \frac{1}{d_1(\epsilon + 2)^2} (\alpha_e - \alpha_n) \cdot M_2$$

Zur Auswertung dieser Gleichung wird der Gewichtsbruch ω verschieden konzentrierter Lösungen gegen die experimentell bestimmten Werte ($\varepsilon_{12} - \varepsilon_1$) bzw. ($n_{12}^2 - n_1^2$), d. h. die Differenz der DK-Werte bzw. die Differenz der Quadrate der Brechungsindices der Lösung (ε_{12} oder n_{12}) und des Lösungsmittels (ε_1 oder n_1^2) aufgetragen. Durch die Messpunkte wird eine Interpolationsgerade gezogen. Der Tangens dieser Geraden entspricht den Steigungen α_1 und α_2 in der Bestimmungsgleichung.

Danksagung—Herrn Dr. C. Weiss sind wir für Unterstützung bei den Deuterierungsversuchen zu Dank verpflichtet. Herrn cand. chem. C. Flemming danken wir für seine Mitarbeit.

LITERATUR

- ¹ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis* S. 36. Interscience, New York, London, Sydney (1965).
- ² G. Chiurdoglu, L. Kleiner, W. Masschelein und J. Reisse, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **69**, 143 (1960).
- ³ P. W. Henninger, E. Wapenaar und E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.* 1054 (1962).
- ⁴ E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2301 (1953).
- ⁵ R. Borsdorf, R. Heckel und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **5**, 26 (1965).
- ⁶ W. Hüchel und J. Wächter, *Liebigs Ann.* **672**, 62 (1964); ^b W. Hüchel und O. Honecker, *Ibid.* **678**, 10 (1964); ^c M. Mühlstädt, R. Borsdorf und F. J. Strüber, *Tetrahedron Letters* 1879 (1966).
- ⁷ W. Treibs und P. Grossmann, *Chem. Ber.* **92**, 267 (1959).
- ⁸ Dong Quoc-Quan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **252**, 2247 (1961); und 249, 426 (1959).
- ⁹ J. Reisse, P. A. Peters, R. Ottinger, J. P. Bervelt und G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Letters* 2511 (1966).
- ¹⁰ Lit. Zitat 1 S. 463.
- ¹¹ L. J. Bellamy und R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 14 (1959).
- ¹² Dong Quoc-Quan, Dissertation, Paris (1961).
- ¹³ R. Borsdorf, W. Flamme, H. Kumpfert und M. Mühlstädt, *J. Prakt. Chem.* **35**, 73 (1967).
- ¹⁴ G. Hesse und H. Krebbiel, *Liebigs Ann.* **593**, 51 (1953).
- ¹⁵ A. Murray und D. Lloyd Williams, *Organic Syntheses with Isotopes*, Part. II. Interscience, New York, London (1958).
- ¹⁶ H. Heintz und K. Stopperka, *Z. Chem.* **2**, 282 (1962).
- ¹⁷ K. Kozima und Y. Yamamouchi, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4159 (1959).
- ¹⁸ N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5876 (1960).
- ¹⁹ D. A. Ramsay, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 72 (1952).
- ²⁰ G. Geppert, *Exp. Techn. Physik* **6**, 79 (1958).
- ²¹ G. Hedestrand, *Z. Physik. Chem. (B)* **2**, 428 (1929).