

# H<sup>1</sup>-NMR-SPEKTREN DER ALKYL-CYCLOHEPTANOLE\*

A. ZSCHUNKE

Physikalisches Institut,

und

F.-J. STRÜBER und R. BORSDORF

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx Universität Leipzig

(Received in Germany 1 January 1968; accepted for publication 12 January 1968)

**Zusammenfassung**—Die H<sup>1</sup>-NMR-Spektren der Alkylcycloheptanole erlauben eine eindeutige Konfigurationszuordnung der *cis/trans* isomeren Verbindungen. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen an der axialsymmetrischen Sesselform des Cycloheptans ist der Gleichgewichtsanteil von Konformationen mit quasiaxialer Hydroxylgruppe in den *cis*-2- und *cis*-4-Alkylcycloheptanolen grösser als in den entsprechenden *trans*-Verbindungen. In den 3-Alkylcycloheptanolen sind dagegen in der *trans*-Konfiguration die Konformationen mit quasi-axialer Hydroxylgruppe stärker als in der *cis*-Konfiguration vertreten. Bei allen monoalkylsubstituierten Cycloheptanolen (einschliesslich der *t*-Butylcycloheptanole) überwiegen jedoch in der *cis*- und *trans*-Konfiguration die Konformationen mit quasi-äquatorialer Hydroxylgruppe. Im *trans*-3,5,5-Trimethylcycloheptanol führen die geminalen Methylgruppen zu einer Erhöhung des quasi-axialen Anteils der Hydroxylgruppe auf 60%.

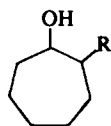
**Abstract**—The H<sup>1</sup>-NMR spectra of alkylcycloheptanols allow a clear distinction between *cis*- and *trans*-configurations to be made. In agreement with theoretical calculations on the twist-chair form of cycloheptane the percentage of conformations with quasi-axial hydroxyl-groups in the equilibrium of conformations is higher in *cis*-2- and *cis*-4-alkylcycloheptanols than in the analogous *trans* compounds. In *trans*-3-alkylcycloheptanol the proportion of conformations with quasi-axial hydroxyl-groups is higher than in the *cis*-configuration. In all monoalkylsubstituted cycloheptanols (including the *t*-butylcycloheptanols) the conformations with quasi-equatorial hydroxyl groups prevail both in *cis*- and *trans*-configurations. In *trans*-3,5,5-trimethylcycloheptanol the additional geminal methyl groups give a rise in percentage of conformations with quasi-axial hydroxyl-groups to 60%.

## EINLEITUNG

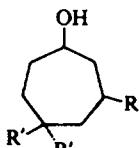
DIE Kernspinresonanzspektroskopie ist gegenwärtig eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Konformationsanalyse.<sup>1</sup> Durch Auswertung der chemischen Verschiebungen, der Kopplungskonstanten und der Bandenbreiten ist es möglich gewesen, für eine Vielzahl von Cyclohexanverbindungen eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration und Konformation vorzunehmen.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Konformation des Cycloheptanringes stellten wir erstmals *cis*- und *trans*-2-, 3- und 4-*t*-Butylcycloheptanol (Ib–VIb)<sup>2,3</sup> sowie einige weitere, teilweise bereits beschriebene Alkylcycloheptanole<sup>4–6</sup> dar. Über die kernspinresonanzspektroskopische Zuordnung der Konfiguration und Konformation dieser Verbindungen soll im folgenden berichtet werden.

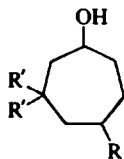
\* VII. Mitteilung über Sieben- und Achtringverbindungen. VI. Mitteilung: R. Borsdorf, H. Kasper und H.-D. Repp, *Angew. Chem.* **79**, 683 (1967).



I

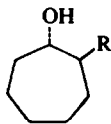


III

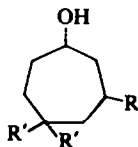


V

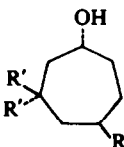
- a: R = CH<sub>3</sub>  
R' = H  
b: R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
R' = H  
c: R = CH<sub>3</sub>  
R' = CH<sub>3</sub>



II



IV



VI

*Die Konformation des Cycloheptanringes.* Die eingehendsten Vorstellungen über die Konformation des Cycloheptans und seiner einfachen Derivate sind bisher aufbauend auf Arbeiten von Allinger<sup>7</sup> sowie Pauncz und Ginsberg<sup>8</sup> durch Berechnung

TABELLE 1. STABILSTE KONFORMATIONEN DER ALKYL-CYCLOHEPTANOLE

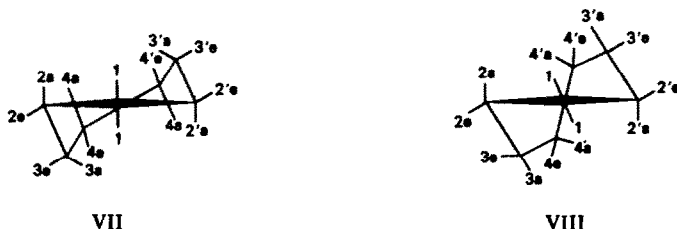
Nr.	Substanz	Stabilste Konformationen* (relative Enthalpie in Kcal/Mol)	% quasi-axiale Hydroxylanordn.
Ia	cis-2-Methyl-	2e,1(10); 1,2'e(0); 4'a,4e(1,4); 4a,3e(1,4); 3'e,4'a(0,7); 4'e,4a(0,7); 3e,2a(2,15); 1,2'a(2,15); 4e,3a(2,45); 2'e,3'a(2,45);	24%
IIa	trans-2-Methyl-	1,2'e(0); 2'e,3'e(0); 3'e,4'e(0); 4'e,4e(0); 4e,3e(0); 3e,2e(0); 2e,1(0); 1,2'a(2,15); 4'a,4a(2,1);	1%
IIIa	cis-3-Methyl-	4e,2e(0); 3e,1(0); 1,3'e(0); 2'e,4'e(0); 3'e,4e(0); 4'e,3e(1,4); 2e,2'a(2,15); 1,3'a(2,15);	1%
IVa	trans-3-Methyl-	3e,1(0); 2e,2'e(0); 1,3'e(0); 2'e,4'a(0,7); 3'e,4a(0,7); 4'a,3e(1,4); 4a,2e(1,4); 4e,2a(2,15); 4'e,3a(2,45); 1,3'a(2,45);	17%
Va	cis-4-Methyl-	4e,1(0); 3e,2'e(0); 2e,3'e(0); 1,4'e(0); 1,4'a(0,7); 2'e,4a(0,7); 4'a,2e(1,4); 4a,1(1,4); 4'e,2a(2,15); 3'e,3a(2,45);	13%
VIa	trans-4-Methyl-	4'e,1(0); 4e,2'e(0); 3e,3'e(0); 2e,4'e(0); 1,4e(0); 1,4a(0,7); 4'a,1(1,4); 3'e,2a(2,15); 2'e,3a(2,45);	6%
IIIc	cis-3,5,5-Trimethyl-	1,1,3e,4'e(0); 4e,4a,3'e,1(1,4);	0%
IVc	trans-3,5,5-Trimethyl-	1,1,3e,4'a(0,7); 4e,4a,3'e,1(1,4); 4'e,4'a,2'e,2e(1,4); TB 1,1,3e,4'e(2,5);	60%
Vc	cis-3,3,5-Trimethyl-	4e,4a,3'e,2e(1,4); 4'e,4'a,2'e,3e(1,4); 1,1,3e,3'a(2,45); TB 1,1,3'e,3a(3,25);	8%
VIc	trans-3,3,5-Trimethyl-	1,1,3e,3'e(0);	0%

\* Zur Bezeichnung der einzelnen Konformationen s. Formel VII. Die ersten Ziffern zeigen die Stellung der Alkylreste, die letzte Ziffer die Stellung der OH-Gruppe an. a = quasi-axial; e = quasi-äquatorial.

der minimalen Spannungsenergie des Moleküls von Hendrickson<sup>9</sup> entwickelt worden. Während in Cyclohexanolen die OH-Gruppe nur 2 Möglichkeiten der konformativen Anordnung—eine äquatoriale und eine axiale—hat, sind in den Cycloheptanolen 4 verschiedene quasi-äquatoriale mit gleicher und 3 verschiedene quasi-axiale Positionen mit unterschiedlicher Energie möglich. Wir haben die stabilsten im Konformerengleichgewicht vorhandenen Konformationen der verschiedenen *cis*- und *trans*-Methylcycloheptanole berechnet. Dabei wurden folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Die Konformationsenergien\* der Methylgruppe am Cycloheptan entsprechen den von Hendrickson<sup>9</sup> angegebenen.
2. Die Konformationsenergien\* der Hydroxylgruppe sind halb so gross wie die der Methylgruppe.
3. Die Substituenten am Cycloheptan beeinflussen sich nicht.
4. Alle Konformationen haben die gleiche Entropie. ( $\Delta H = \Delta G$ )

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 verzeichnet, zu deren Erläuterung einige Bemerkungen notwendig sind. Es wurden in Spalte 2 alle diejenigen Konformationen berücksichtigt, die sich um nicht mehr als  $\Delta H^* = 2.5$  Kcal/Mol von der stabilsten unterscheiden. Sie gehören entweder zur axial-symmetrischen Sesselform VII (twist-chair) oder zur axial-symmetrischen Wannensform VIII (Twist-boat) des Cycloheptans. Letztere tritt nur im Konformerengleichgewicht von *trans*-3,5,5-Trimethylcycloheptanol IVc und *cis*-3,3,5-Trimethylcycloheptanol Vc mit mehr als 1% auf und wurde mit TB gekennzeichnet.



In Spalte 3 haben wir den prozentualen Anteil der Konformationen mit quasi-axialen OH-Anordnungen angegeben. Obwohl die einzelnen quasi-axialen Positionen unterschiedlich sind, erscheint ein Zusammenfassen dieser Konformationen sehr instruktiv. Man erkennt, dass in allen Verbindungen ausser IVc die Hydroxylgruppe überwiegend quasi-äquatorial angeordnet ist, dass aber von den einzelnen Isomerenpaaren in den 2- und 4-Alkylcycloheptanolen jeweils die *cis*-Konfiguration, in den 3-Alkylcycloheptanolen die *trans*-Konfiguration den grösseren Prozentsatz quasi-axial orientierter Hydroxylgruppen aufweist. Aus diesen Gründen sollten Alkylcyclohexanole und Alkylcycloheptanole, sofern man nur die "Durchschnittskonformation" betrachtet, keine prinzipiellen sondern nur graduelle Unterschiede aufweisen.

Für die *t*-Butylcycloheptanole haben wir die Berechnungen wegen des Fehlens von Angaben über die Energie der *t*-Butylgruppe in den einzelnen Positionen des

\* Unter der Voraussetzung, dass die kinetischen Energien der verschiedenen Konformationen gleich sind, kann man für die relativen potentiellen Energien die relativen Enthalpien  $\Delta H$  setzen.

Cycloheptanringes nicht durchgeführt. Obwohl die Energieinhalte einzelner Konformationen durch die *t*-Butylgruppe verändert werden, behalten die grundsätzlichen Aussagen der obigen Überlegungen auch für die tert. Butylcycloheptanole Gültigkeit.

**Kernspinresonanzuntersuchungen.** Während die Protonensignale der CH<sub>2</sub>-Gruppen des Cycloheptanols zu einem breiten Bandenkomplex zusammenfallen, ist das Signal des tertiären Protons CHOH (Carbinol-Proton) deutlich abgesetzt, so dass die chemischen Verschiebungen und Bandenbreiten daran leicht bestimmbar sind. Daneben wurden in verd. Dimethylsulfoxid-Lösung die chemischen Verschiebungen des OH Protons<sup>11</sup> sowie die Kopplung zwischen OH und CHOH Proton<sup>12</sup> vermessen. Diese 4 Kernspinresonanzparameter sind in charakteristischer Weise von der Konfiguration und Konformation<sup>13-16</sup> der Substanz abhängig. Die von uns gemessenen Werte sind in Tabelle 2 verzeichnet.

TABELLE 2. H<sup>1</sup>-NMR-SPEKTREN DER ALKYL-CYCLOHEPTANOLE

Nr.	Substanz	$\delta_{\text{CH}}$ , (ppm)	CDCl <sub>3</sub> -Lösung <sup>b</sup>		DMSO-Lösung <sup>b</sup>	
			$\delta$ (ppm)	Bandenbr. <sup>c</sup> (Hz)	$\delta_{\text{OH}}$ (ppm)	$J_{\text{OH}}$ (Hz)
	-cycloheptanol		3.79	25 ± 2	4.26	4.0
Ib	<i>cis</i> -2- <i>t</i> -Butyl-	0.95	4.28	13 ± 1	3.89	5.0
IIb	<i>trans</i> -2- <i>t</i> -Butyl-	0.93	3.93	14.5 ± 1	3.94	4.7
IIIb	<i>cis</i> -3- <i>t</i> -Butyl-	0.86	3.67	26.5 ± 1	4.31	4.2
IVb	<i>trans</i> -3- <i>t</i> -Butyl-	0.86	3.97	24 ± 1	4.17	4.1
Vb	<i>cis</i> -4- <i>t</i> -Butyl-	0.84	3.84	26 ± 2	4.20	4.0
VIb	<i>trans</i> -4- <i>t</i> -Butyl-	0.84	3.71	30 ± 2	4.27	4.3
Ia	<i>cis</i> -2-Methyl-	0.98	3.85	15 ± 2	4.12	4.5
IIa	<i>trans</i> -2-Methyl-	1.03	3.31	21 ± 2	4.28	5.0
IIIa	<i>cis</i> -3-Methyl-	0.95	3.77		4.25	4.3
IVa	<i>trans</i> -3-Methyl-	0.95	3.95		4.20	4.1
Va	<i>cis</i> -4-Methyl-	0.88	3.85		4.24	3.95
VIa	<i>trans</i> -4-Methyl-	0.89	3.78		4.27	4.05
IIIc	<i>cis</i> -3,5,5-Trimethyl-		3.66	30 ± 5	4.32	4.4
IVc	<i>trans</i> -3,5,5-Trimethyl-		4.02	19.5 ± 2	4.18	3.7
Vc	<i>cis</i> -3,3,5-Trimethyl-		3.85	30 ± 3	4.17	4.3
VIc	<i>trans</i> -3,3,5-Trimethyl-		3.72	26 ± 3	4.17	4.0

<sup>a</sup> Die Fehler der chemischen Verschiebungen  $\delta$  betragen 0.01 ppm, die der Kopplungskonstanten 0.1 Hz.

<sup>b</sup> s. Experimenteller Teil.

<sup>c</sup> Die Bandenbreiten wurden unter Berücksichtigung der überwiegend quasi-äquatorialen Lage der OH-Gruppe in 1/4 Höhe gemessen.

**Konfigurations- und Konformationszuordnung.** Die Konfigurationszuordnung der isomeren *cis/trans* Alkylcycloheptanole ist durch Vergleich der ermittelten Parameter mit denen der entsprechenden Cyclohexanole eindeutig möglich. In Tabelle 3 sind die Differenzen der Parameter von *cis*- und *trans*-Konfiguration der Alkylcycloheptanole denen der entsprechenden Cyclohexanole gegenübergestellt. In Übereinstimmung mit den entwickelten konformativen Vorstellungen erkennt man die

prinzipiell gleichartigen Änderungen dieser Parameter in beiden Ringsystemen hinsichtlich des Vorzeichens als auch die graduellen Unterschiede hinsichtlich der Grösse dieser Änderungen.

TABELLE 3.

DIFFERENZEN DER KERNSPINRESONANZPARAMETER FÜR CIS- UND TRANS-ALKYLCYCLOHEPTANOLE UND -HEXANOLE

Parameter	Substituent	Cycloheptanol	Cyclohexanol
$\delta_{cis} - \delta_{trans}$ (Carbinol-proton)	2-t-Butyl-	+ 0.35 ± 0.02 ppm	+ 0.77 ± 0.02 ppm
	3-t-Butyl-	- 0.30 ± 0.02 ppm	- 0.62 ± 0.02 ppm
	4-t-Butyl-	+ 0.13 ± 0.02 ppm	+ 0.52 ± 0.02 ppm
	2-Methyl-	+ 0.54 ± 0.02 ppm	
	3-Methyl-	- 0.18 ± 0.02 ppm	
	4-Methyl-	+ 0.07 ± 0.02 ppm	
$B_{cis} - B_{trans}$ B = Bandenbreite des Carbinol-protons	2-t-Butyl-	- 1.5 ± 2 Hz	- 16 ± 2 Hz
	3-t-Butyl-	+ 2.5 ± 2 Hz	+ 19 ± 4 Hz
	4-t-Butyl-	- 4.0 ± 4 Hz	- 17 ± 3 Hz
$J_{cis} - J_{trans}$ (OH-Signal in DMSO)	2-t-Butyl-	+ 0.3 ± 0.2 Hz	- 1.3 Hz
	3-t-Butyl-	+ 0.1 ± 0.2 Hz	+ 1.3 ± 0.2 Hz
	4-t-Butyl-	- 0.3 ± 0.2 Hz	- 1.5 Hz
	2-Methyl-	- 0.5 ± 0.2 Hz	- 1.3 Hz
	3-Methyl-	+ 0.2 ± 0.2 Hz	+ 1.0 Hz
	4-Methyl-	- 0.1 ± 0.2 Hz	- 1.0 Hz
$\delta_{cis} - \delta_{trans}$ (OH-Signal in DMSO)	2-t-Butyl-	- 0.05 ± 0.02 ppm	- 0.22 ppm
	3-t-Butyl-	+ 0.14 ± 0.02 ppm	+ 0.28 ± 0.02 ppm
	4-t-Butyl-	- 0.07 ± 0.02 ppm	- 0.27 ppm
	2-Methyl-	- 0.16 ± 0.02 ppm	- 0.21 ppm
	3-Methyl-	+ 0.05 ± 0.02 ppm	+ 0.22 ppm
	4-Methyl-	- 0.03 ± 0.02 ppm	- 0.21 ppm

Eine quantitative Bestimmung der Konformationsgleichgewichte in den Cycloheptanderivaten aus Kernspinresonanzparametern ist insofern erschwert, als die entsprechenden Bezugswerte für die einzelnen Konformationen nicht bekannt sind. Infolge der niedrigen Energiebarrieren zwischen den einzelnen Konformationen sind bei den von uns experimentell erreichbaren Temperaturen von -100° keine Spektren von Einzelkonformationen erhältlich. Auch die t-Butylcycloheptanderivate liegen im Gegensatz zu den analogen Sechsringverbindungen nicht konformativ einheitlich vor, da die t-Butylgruppe in der Siebenringreihe nicht als Konformationsanker wirkt. Als Konformationsanker sollten jedoch zwei geminale Alkylgruppen brauchbar sein, da beide die 1,1-Stellung in VII oder in VIII bevorzugt einnehmen. Wir untersuchten deshalb Cycloheptanderivate mit geminalen Methylgruppen. Die Konformation mit der 1,1-Stellung der Methylgruppen ist jedoch nur um 1.4 Kcal/Mol gegenüber den Konformationen mit 4,4-Stellung der Methylgruppen begünstigt. Aus diesen Gründen ist nur eine qualitative Konformationsanalyse ausführbar.

**Bandenbreiten der Carbinolprotonen-Signale.** Nach Tabelle 1 ist für alle untersuchten Alkylcycloheptanole mit Ausnahme von IVc ein Überwiegen der Konformationen mit quasi-äquatorialer Hydroxylanordnung zu erwarten. Das Carbinolproton ist vornehmlich quasi-axial orientiert und zeigt besonders grosse Kopplungskonstanten mit den benachbarten Protonen.<sup>17</sup> Dabei ist allerdings zu beachten, dass im Cycloheptanring zwischen quasi-axialen Protonen nicht der Diederwinkel  $180^\circ$  vorkommt, der mit einer maximalen Kopplungskonstanten verbunden ist. Die von uns gefundenen Bandenbreiten als Summe der Kopplungskonstanten sind erwartungsgemäss gross und kommen dem Wert 30 Hz für *trans*-4-t-Butylcyclohexanol,<sup>18</sup> den man für die äquatoriale Stellung der OH-Gruppe am Cyclohexanring findet, in IIIb, IVb, Vb, VIb, Vc, VIc und IIIc ziemlich nahe. Die geringen Differenzen zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren erklären sich aus den kleinen Unterschieden der Gleichgewichtsanteile von Konformationen mit quasi-äquatorialen OH-Gruppen.

Der Anteil an Konformationen mit quasi-axialen OH-Gruppen ist im *cis*-Isomeren gegenüber dem *trans*-Isomeren nach Tabelle 1 beim 2-Methylcycloheptanol grösser als beim 4-Methylcycloheptanol. Qualitativ ähnliche Unterschiede sind auch bei den entsprechenden t-Butylverbindungen zu erwarten. Tatsächlich findet man beim 2-Methylcycloheptanol eine etwas grössere Bandenbreitendifferenz (6 Hz), wobei die Bandenbreiten selbst wegen des Fehlens einer Kopplungsmöglichkeit kleiner als bei den übrigen Verbindungen sind. Im Spektrum der 2-t-Butylcycloheptanole dagegen treten derartig vergrösserte Bandenbreitendifferenzen nicht auf. Offenbar führt die Nachbarschaft von t-Butyl- und OH-Gruppe am Siebenring zu Konformationsänderungen, die sich auch in Abnormitäten der übrigen Kernresonanzparameter äussert.

In IVa genügt die Konformationsenergie der geminalen Methylgruppen, um einen 60%igen Anteil der Konformationen mit quasixialer OH-Anordnung in 4-Stellung (s. Formel VII) zu erzwingen. Dies drückt sich in der grossen Bandenbreitendifferenz von 10.5 Hz zwischen IIIc und IVc aus. In Vc und VIc reicht dagegen die Konformationsenergie der geminalen Methylgruppen nicht aus, um einen grösseren Anteil quasi-axialer Hydroxylanordnungen in 3-Stellung zu fixieren, da die Konformationsenergie der OH-Gruppe in der 3a Stellung bedeutend grösser als in der 4a Stellung ist. Die gefundenen Bandenbreitendifferenzen zwischen Vc und VIc sind deshalb gering und liegen innerhalb der Fehlergrenze.

**Chemische Verschiebungen.** Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen des Carbinolprotons und des OH-Protons zwischen den entsprechenden *cis*- und *trans*-Konfigurationen sind recht deutlich und liegen im Gegensatz zu Differenzen der Bandenbreiten und Kopplungskonstanten deutlich ausserhalb der Fehlergrenze.

Während sich die chemische Verschiebung eines axialen Carbinolprotons in der Reihe der Alkylcyclohexanole additiv aus Substituentenparametern berechnen lässt,<sup>14</sup> ist dies bei den Cycloheptanolen wegen der Beteiligung mehrerer Konformationen mit unterschiedlichen quasi-axialen Carbinolprotonen nicht möglich. Die grösseren Differenzen in der chemischen Verschiebung des Carbinolprotons zwischen IIIc und IVc gegenüber Vc und VIc zeigen, dass am Cycloheptanring die chemischen Verschiebungen der quasi-axialen Protonen im Mittel bei höherer Feldstärke liegen als der Mittelwert der quasi-äquatorialen Protonen. Darauf deuten auch die gleichen Vorzeichen aller Verschiebungsdifferenzen zwischen analogen Konfigurationen in der Cycloheptan und Cyclohexanreihe hin.

Die chemischen Verschiebungen der Carbinol-Protonen und OH-Protonen in Ib und IIb zeigen die schon erwähnte Anomalie, während die chemischen Verschiebungen von IIIc, IVc, Vc und VIc den in Tabelle 1 verzeichneten Konformerenzusammensetzungen entsprechen.

Da die genaue Messung der chemischen Verschiebungen der Carbinolprotonen durch die Spin-Spin-Kopplungen erschwert wird, deuterierten wir die Substanzen in Nachbarstellung und erhielten jeweils ein scharfes Signal, das eine genauere Ablesung gestattete.

*Kopplungskonstante des OH-Signals.* Die Grösse dieser Kopplungskonstante ist in der Cyclohexanreihe für axial und äquatorial orientierte OH-Gruppen verschieden.<sup>11,12</sup> Die Ursache dafür liegt hauptsächlich in der bei axialer OH-Anordnung geringeren Besetzung des Rotameren mit einem Diederwinkel von 180° zwischen den koppelnden Protonen begründet.

In Übereinstimmung mit den angegebenen konformativen Zusammensetzungen finden wir für die 3- und 4-Alkylcycloheptanole Werte, die der Kopplungskonstanten  $J = 4.5$  Hz für trans-4-tert. Butylcyclohexanol näher kommen als der für cis-4-t-Butylcyclohexanol ( $J = 3$  Hz). Allerdings sind die Unterschiede zwischen den cis/trans Formen erwartungsgemäss gering.

Sowohl die 2-Alkylcycloheptanole als auch die 2-Alkylcyclohexanole, die wir vergleichsweise mit vermessen haben, weisen etwas höhere Werte auf. Die grössten Differenzen zwischen cis/trans Isomeren treten erneut zwischen IIIc und IVc ( $J = 4.4$  bzw.  $3.7$  Hz) auf, was einen weiteren Beweis für den grossen Anteil von Konformationen mit quasi-axialer OH-Gruppe in IVc darstellt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die H<sup>1</sup>-NMR-Spektren wurden mit einem Kernspinresonanzspektrometer Varian HA 100 (100 MHz/fieldsweep) bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen und Bandenbreiten der Carbinolprotonensignale erhielten wir aus den Spektren der in 1 molarer CDCl<sub>3</sub> Lösung mit TMS als innere Bezugssubstanz vermessenen Substanzen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der OH-Protonensignale wurden an 0.1 molaren Lösungen in Dimethylsulfoxid und TMS als inneren Standard vermessen. Das verwendete DMSO wurde dazu vorher über Molekularsieb "Zeosorb 4 A" getrocknet.

Die vermessenen Alkylcycloheptanole wurden wie beschrieben<sup>2,3</sup> dargestellt und waren gaschromatographisch rein.

*Danksagung*—Herrn Professor Dr. M. Mühlstädt, dem Direktor des Institutes für Organische Chemie, möchten wir für die Unterstützung danken, die er dieser Arbeit zuteil werden liess.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> H. Feltkamp und N. C. Franklin, *Angew. Chem.* **77**, 798 (1965).
- <sup>2</sup> M. Mühlstädt, R. Borsdorf und F.-J. Strüber, *Tetrahedron Letters* 1879 (1966).
- <sup>3</sup> F.-J. Strüber, Dissertation, Math.-nat. Fakultät Leipzig (1968).
- <sup>4</sup> W. Hüchel und J. Wächter, *Liebigs Ann.* **672**, 62 (1964).
- <sup>5</sup> W. Hüchel und O. Honecker, *Ibid.* **678**, 10 (1964).
- <sup>6</sup> M. Godchot und G. Cauquil, *C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci.* **190**, 642 (1930).
- <sup>7</sup> N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5727 (1959).
- <sup>8</sup> R. Pauncz und D. Ginsburg, *Tetrahedron* **9**, 40 (1960).
- <sup>9</sup> J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961), **84**, 3355 (1962) und **85**, 4059 (1963), *Tetrahedron* **19**, 1387 (1963).

- <sup>11</sup> R. J. Ouellette, D. L. Marks und D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 913 (1967).
- <sup>12</sup> O. L. Chapman und R. W. King, *Ibid.* **86**, 1256 (1964).
- <sup>13</sup> S. Brownstein und R. Miller, *J. Org. Chem.* **24**, 1886 (1959).
- <sup>14</sup> E. L. Eliel, M. H. Gianni, Th. H. Williams und I. B. Stothers, *Tetrahedron Letters* 741 (1962).
- <sup>15</sup> C. P. Rader, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1713 (1966).
- <sup>16</sup> J. J. Uebel und H. W. Goodwin, *J. Org. Chem.* **31**, 2040 (1966).
- <sup>17</sup> R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein und W. G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6098 (1958).
- <sup>18</sup> F. A. L. Anet, *Ibid.* **84**, 1053 (1962).