

STEREOCHEMISCHE ZUORDNUNG IN DER PINANREIHE—II*

ÜBER DIE PINANDIOLE-(2,3)

A. ZSCHUNKE, M. MÜHLSTÄDT und CHR. FLEMMING

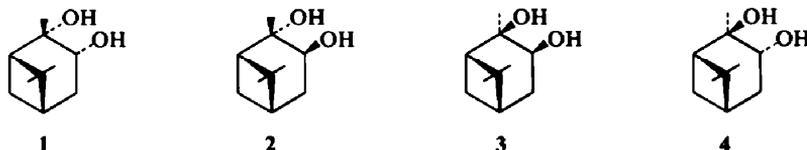
Physikalisches Institut und Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 2 May 1968; Received in the UK for publication 8 May 1968)

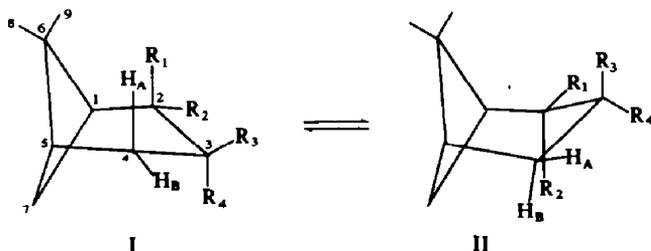
Zusammenfassung—Die Konfigurationen der vier stereoisomeren Pinandiole-(2,3) lassen sich durch die H^1 -NMR-Spektren zuordnen. *cis*-Pinan-*cis*-diol-(2,3) und *trans*-Pinan-*trans*-diol-(2,3) bevorzugen die "wannenartige" Konformation, *cis*-Pinan-*trans*-diol-(2,3) und *trans*-Pinan-*cis*-diol-(2,3) dagegen die "sesselartige" Konformation. In beiden Konformationstypen ist der Teilring aus C-1, C-2, C-3, C-4 und C-5 gegenüber der Sesselform des Cyclohexans deutlich abgeflacht.

Abstract—The configurations of the four stereoisomeric pinane-2,3-diols can be distinguished by means of the H^1 -NMR-spectra. *cis*-Pinane-*cis*-diol-(2,3) and *trans*-pinane-*trans*-diol-(2,3) prefer the boat-like conformation, *cis*-pinane-*trans*-diol-(2,3) and *trans*-pinane-*cis*-diol-(2,3) prefer the chair-like conformation. In both conformation types the ring-part of C-1, C-2, C-3, C-4 and C-5 is markedly flattened as compared with the chair of cyclohexane.

IN Fortsetzung der Arbeiten über die stereoisomeren Pinandiole-(2,3)¹ synthetisierten Schmidt *et al.*² zur endgültigen Klärung der mit diesen Verbindungen verknüpften Konfigurations- und Konformationsprobleme die zwei noch unbekanntenen Pinandiole *trans*-Pinan-*cis*-diol-(2,3) **3** und *trans*-Pinan-*trans*-diol-(2,3) **4**. Es liegen damit alle vier Stereoisomeren des Pinandiols-(2,3) vor.



Die vier Verbindungen treten jeweils in zwei Konformationen, der "sesselartigen" (I) und der "wannenartigen" (II) Konformation auf. I und II befinden sich in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht.



* I. Mitt.: M. Mühlstädt, M. Herrmann und A. Zschunke, *Tetrahedron* **24**, 1611 (1968).

TABELLE I. ^1H -NMR-SPEKTRALDATEN

Verb.	Substituenten				R_4	Chemische Verschieb. δ [ppm]						Kopplungskonst. [Hz]		
	R_1	R_2	R_3	R_4		$\text{CH}_3(8)$	$\text{CH}_3(9)$	$\text{CH}_3(10)$	$H_A(4)$	$H_B(4)$	$H_X(3)$	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
1	$\text{CH}_3(10)$	OH	H_X	OH		1.26	0.93	1.29	2.44	1.64	3.97	-13.7	+9.3	+5.3
2	$\text{CH}_3(10)$	OH	OH	H_X		1.25	0.94	1.35	2.36*	1.63*	4.18	-13.5	+10.0	+6.3
3	OH	$\text{CH}_3(10)$	OH	H_X		1.22	1.05	1.22	2.37	1.77	3.87	-13.8	+9.5	+7.0
4	OH	$\text{CH}_3(10)$	H_X	OH		1.25	1.06	1.30	2.73†	1.93†	4.35	-13.5	+9.6	+4.8

Aufnahme der 1.0M Lösungen in CDCl_3 ;

* Werte aus 1.0M Lösung in Aceton.

† Werte aus 1.0M Lösung in Pyridin.

Zur konfigurativen Einordnung der Verbindungen eignen sich die relativen chemischen Verschiebungen der geminalen Methylgruppen $\text{CH}_3(8)$ und $\text{CH}_3(9)$. Man findet, dass in der *trans*-Pinanreihe die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der geminalen Methylprotonen geringer ist, als in der *cis*-Pinanreihe. Diesen Unterschied, der auch bei den vier isomeren Pinocampeolen³ auftritt, fanden wir ebenfalls an 2-Hydroxy-*trans*-Pinan ($\delta_{\text{CH}_3(8)} = 1.22$ ppm, $\delta_{\text{CH}_3(9)} = 1.11$ ppm) und 2-Hydroxy-*cis* pinan ($\delta_{\text{CH}_3(8)} = 1.25$ ppm, $\delta_{\text{CH}_3(9)} = 0.95$ ppm).

Die Absolutwerte der chemischen Verschiebungen dürften zur sterischen Zuordnung wenig zuverlässig sein, weil im untersuchten Konzentrationsbereich Molekül-assoziate (infolge der OH-Gruppen) nicht ausgeschlossen werden können.

Die Kopplungskonstante J_{AX} (oder J_{BX}) gestatten nur dann eine Bestimmung der Konformations-Gleichgewichtskonstanten K nach $K = (J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}}^{\text{I}})/J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}}^{\text{II}}$, wenn die Kopplungskonstanten J_{AX}^{I} und $J_{\text{AX}}^{\text{II}}$ der einzelnen Konformationen I und II bekannt sind.

Die von Anet⁴ an *cis*- und *trans*-3,3,4,5,5-Pentadeutero-4-*t*-butylcyclohexanol und auch die von Lemieux und Lown⁵ an *cis*- und *trans*-Cyclohexandiol-(1,2) gemessenen Kopplungskonstanten liefern jedoch, auf die Pinandiole-(2,3) angewandt, keine sinnvollen Werte. Die Ursache dürfte in einer Abflachung des Teilringes aus C-1, C-2, C-3, C-4 und C-5 gegenüber der normalen Sesselform des Cyclohexans sowohl in I, als auch in II zu suchen sein. Die geminalen Kopplungskonstanten J_{AB} der $\text{CH}_2(4)$ -Gruppen, die sehr empfindlich für Orientierungsänderungen der β -Substituenten sind,⁶ weisen tatsächlich auf einen solchen teilweisen Einebnungseffekt hin. Die Pinandiole-(2,3) gleichen bezüglich der geminalen Kopplung der $\text{CH}_2(4)$ -Protonen mehr den schwächer gefalteten Cyclopentandiolen-(1,2) ($J = \pm 12$ –18 Hz),⁷ als den Cyclohexandiolen-(1,2) ($J = \pm 11$ –12 Hz).⁵

Ausserdem können infolge der Abflachung nur bei den Pinan-*cis*-diolen (1 und 3) intramolekulare Wasserstoffbrücken auftreten und im IR-Spektrum nachgewiesen werden.² Die Wasserstoffbrückenbindung wird sicher die Abflachung der *cis*-Verbindungen verstärken. Tatsächlich kommt das in einer geringen Änderung der geminalen Kopplungskonstanten nach grösseren Absolutwerten (bei 1 und 3) zum Ausdruck. Hiering zeigt sich, wie ausserordentlich empfindlich die geminale Kopplungskonstante J_{AB} auf die Orientierungsänderung der OH-Gruppe reagiert.

Benutzt man die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} vom Diederwinkel⁸ unter Berücksichtigung von Substituenten und Ringsystem⁹ nur qualitativ, dann sind die relativ grossen Kopplungskonstanten ($J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} \geq 14.4$ Hz) nur so zu erklären, dass in allen vier Stereoisomeren die Konformationen mit quasiäquatorialer OH-Gruppe am C-3 im Gleichgewicht dominieren. Vergleichsweise dazu sind in allen bekannten Verbindungen mit axialer OH-Gruppe die Kopplungen des α -Protons mit den β -Protonen (J_{AX} und J_{BX}) wesentlich kleiner.^{4, 10}

Auch wenn man die Änderung des Diederwinkels infolge der Abflachung berücksichtigt, sind bei quasiaxialer OH-Gruppe nicht so grosse Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} denkbar.

Entscheidend für die Lage des Konformationsgleichgewichtes eines Pinanderivates ist demnach ein Substituent in 3-Stellung, der sich wahrscheinlich infolge der Wechselwirkung mit der $\text{CH}_3(9)$ - oder $\text{CH}_2(7)$ -Gruppe bevorzugt quasiäquatorial einstellt.

Folglich bevorzugen **1** und **4** die "wannenartige" (II), **2** und **3** die "sesselartige" Konformation (I).

Diese Zuordnung wird durch gewisse spektrale Gemeinsamkeiten von **1** und **4** gegenüber **2** und **3** gestützt, die aus nachfolgender Tabelle 2 ersichtlich sind.

TABELLE 2

Verb	$J_{AX} + J_{BX}$	$J_{H_A - H_{(7)}}$	$J_{H_A - H_{(5)}}$	$J_{H_B - H_{(5)}}$
1	14.6 Hz	2.5 Hz	3.0 Hz	2.3 Hz
4	14.4 Hz	2 Hz	3.5 Hz	2.0 Hz
2	16.3 Hz	0 Hz	3.8 Hz	0 Hz
3	16.5 Hz	0 Hz	4.5 Hz	1.5 Hz

Die weitreichende Kopplung zwischen dem Proton H_A am C-4 und einem Proton am C-7 tritt nur in den Verbindungen **1** und **4** auf. Offenbar ist nur in der "wannenartigen" Konformation die für eine Kopplung über vier σ -Bindungen günstige W-Struktur gegeben.¹¹ Auch die näherungsweise bestimmten Kopplungskonstanten zwischen den Protonen H_A und H_B mit dem Proton am Brückenkopf-(C-5)-Atom stimmen mit der obigen Zuordnung überein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die 100 MHz-Protonenmagnetischen Resonanzspektren wurden mit dem Spektrometer Varian HA-100 bei 30° (Frequency sweep) aufgenommen. Alle Kopplungskonstanten und die chemischen Verschiebungen δ_{H_A} und δ_{H_B} wurden durch Doppelresonanz bestimmt. Dabei wurde auf jede einzelne Linie des H_X -Signals eingestrahlt und jeweils das INDOR-Spektrum aufgenommen. (Siehe Abb. 1).

LITERATUR

- ¹ H. Schmidt, *Chem. Ber.* **93**, 2485 (1960).
- ² H. Schmidt, M. Mühlstädt und Chr. Flemming, Publ. in Vorbereitung.
- ³ P. Teisseire, A. Galfré, M. Plattier und B. Corbier, *Recherches* **16**, 51 (1966).
- ⁴ F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1053 (1962).
- ⁵ R. U. Lemieux und J. W. Lown, *Tetrahedron Letters* 1229 (1963); *Canad. J. Chem.* **42**, 893 (1964).
- ⁶ A. A. Bothner-By, *Advances in Magnetic Resonance* Vol. 1: S. 198. Academic Press (1965).
- ⁷ H. Z. Sable, W. M. Ritchey und J. E. Nordlander, *J. Org. Chem.* **31**, 3771 (1966).
- ⁸ M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
- ⁹ N. S. Bhacca und D. H. Williams, *Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry* S. 145. Holden-Day (1964).
- ¹⁰ D. H. Williams und N. S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2742 (1964).
- ¹¹ A. Rassat, C. W. Jefford, J. M. Lehn und B. Waegell, *Tetrahedron Letters* 233 (1964).