

## ZUR KONFIGURATIONSANALYSE DER TERCYCLOHEXYLE

W. BRÜGEL,  
*BASF Hauptlaboratorium, 67 Ludwigshafen/Rh.*

E. KUSS, P. POLLMANN UND H. STEGEMEYER\*  
*Institut für Erdölforschung, Hannover*

(Eingegangen am 2. Mai 1967)

### I. EINLEITUNG

Für Untersuchungen des Viskosität-Druckverhaltens von Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Molekülstruktur<sup>1</sup> stellten wir durch Druckhydrierung des entsprechenden Terphenyls das *p*-Tercyclohexyl (1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan) dar. Von der Substanz existieren – wie von Braun<sup>2</sup> u.a.<sup>3</sup> fanden – zwei Isomere, die sich erstaunlicherweise im Schmelzpunkt um über 100° unterscheiden. Die Schmelzpunkte wurden mit 162° und 55–57° angegeben<sup>2</sup>, die Molekülstruktur der Isomere konnte damals jedoch nicht geklärt werden.

Nach heutigen Vorstellungen ist prinzipiell eine Isomeriemöglichkeit durch die unterschiedlichen Achsial- und Äquatorialstellungen am Cyclohexanring gegeben. Bei Annahme der Sesselform für einen isolierten Cyclohexanring befinden sich die Hälfte der Protonen in einer achsialen und die andere Hälfte in einer äquatorialen Lage zum Ring. Bei einer Substitution in 1- und 4-Stellung können beide Substituenten in äquatorialer Lage oder ein Substituent in achsialer und einer in äquatorialer Lage zum Cyclohexanring stehen. Alle anderen Konformationen können in eine dieser beiden Konfigurationen übergehen, da sich bei einer Inversion des Mittelringes sämtliche Achsialstellungen in Äquatorialstellungen umwandeln und umgekehrt.

Auf derselben Grundlage könnten im Prinzip auch bei 1,3- und 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan Isomere auftreten. Es wurde versucht, diese zu isolieren und zur Strukturaufklärung Kernresonanz- und IR-Spektren von diesen Isomeren aufzunehmen. Für das vorliegende Problem ist die Kernresonanzspektroskopie besonders geeignet, wie Konfigurations- und Konformationsanalysen an anderen Cyclohexanderivaten gezeigt haben<sup>4–6</sup>.

Zum Vergleich werden noch die strukturell einfacheren Verbindungen Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclohexylcyclohexan sowie das 1,4-Di-tert-butylcyclohexan hinzugezogen. Bei der letztgenannten Substanz wurden die zu erwartenden beiden Isomere bereits von Kasanski und Mitarbeitern<sup>7</sup> gefunden.

\* Jetzt Iwan N. Stranski-Institut, Institut II für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin.

Die Raman-<sup>7</sup> und IR-<sup>8,9</sup> Spektren wurden angegeben, die Kernresonanzspektren der beiden Isomere liegen jedoch nicht vor.

Über Strukturprobleme des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans trug A. Neszmélyi auf einer Tagung<sup>10</sup> vor. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Isomerentrennungen vervollständigen das Material weiterhin. Besonders das hier isolierte niedriger-schmelzende Isomere des 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexans bringt unseres Erachtens neue Hinweise für die Strukturaufklärung, da hier zwei Mittelsignale – ein temperatur-abhängiges und ein temperatur-unabhängiges – auftreten.

## II. PRÄPARATIVER TEIL

### 1. Darstellung der Substanzen

Die drei Tercyclohexyle und 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan wurden durch möglichst schonende Druckhydrierung aus den entsprechenden Aromaten dargestellt. Die Hydrierungsbedingungen waren:

Lösungsmittel: Cyclohexan.

Katalysator: Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei den drei Tercyclohexylen, Pd-BaSO<sub>4</sub> bei 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan.

Hydrierungstemperatur: 180–200°.

Druck: 250 kp cm<sup>-2</sup>.

Der Verlauf der Hydrierung wurde stets IR-spektroskopisch verfolgt. Die Endprodukte wiesen keine für die aromatischen Ausgangsverbindungen charakteristischen  $\gamma$ -CH-Schwingungen mehr auf.

### 2. Reinigung und Isomerentrennung

Die Handelsprodukte Methylcyclohexan (Fluka) und Dicyclohexyl (Fluka) wurden durch Destillation und Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm) gereinigt.

Die durch Druckhydrierung erhaltenen Cyclohexanlösungen der Tercyclohexyle und des 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexans wurden ebenfalls an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan wurde noch einer Vakuumdestillation unterzogen (Hauptfraktion 134–137°/1 Torr). Anschliessend wurden die Hydrierungsprodukte wiederholt aus Äthanol fraktioniert kristallisiert, wobei mit einigen Schwierigkeiten auch die Trennung von 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan in zwei Isomere gelang. Bei allen vier Substanzen tritt die Komponente mit dem höheren Schmelzpunkt in weitaus grösserer Ausbeute auf als das niedriger schmelzende Isomere.

Die getrennten Komponenten wurden z.T. noch mehrfach zonengeschmolzen (Semimikro-Apparatur Baird & Tatlock). Die Schmelzpunkte änderten sich

jedoch auch bei mehrfachem Durchgang nicht mehr. Bemerkenswert ist dies besonders für das niedriger schmelzende Isomere des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans, da der von uns – mit geeichtem Thermometer – gemessene Schmelzpunkt (48°) um ca 8° niedriger liegt als der von Braun angegebene Wert (55–57°).

Die Schmelzpunkte der isolierten Isomere sind in Tab. I zusammengestellt. Für die Reinheit der erhaltenen Isomere sprechen die charakteristisch-unterschiedlichen Spektren Abb. 2, 4 und 6–12.

TABELLE I

SCHMELZTEMPERATUR DER EINZELNEN KONFIGURATIONISOMERE BEI ATMOSPÄRENDRUCK IN °C

<i>Substanz</i>	<i>Isomer I</i>	<i>Isomer II</i>
1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan	96	24.5
1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan	164	48
1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan	62	20–25
1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan	47	16–19

### 3. Versuche zur Isomerenumwandlung

Bei erhöhter Temperatur konnten wir weder in verschiedenen Lösungsmitteln noch in geschmolzenem Zustand bei einem der Isomere eine Umwandlung in die andere Form feststellen. Die beiden Isomere I und II des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans wurden ferner je für sich in einer Hochdruckapparatur über ca 20 Stunden bei Temperaturen bis zu 96° einem Druck von 12 000 kp cm<sup>-2</sup> ausgesetzt. Auch unter diesen Bedingungen trat eine Isomerenumwandlung nicht auf.

### III. KERNRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem protonenstabilisierten Varian Kernresonanzspektrometer A 60 und z.T. mit einem Varian H 100 Gerät aufgenommen\*. Unter Verwendung der Seitenbandtechnik wurde die Temperatur bei den 60 MHz-Spektren aus der Lage des Hydroxyl-Protonensignals des Methanols bestimmt. Als Lösungsmittel dienten CCl<sub>4</sub> und CS<sub>2</sub>, als innerer Standard wurde Tetramethylsilan verwendet.

In Abb. 1 sind die Literaturspektren des Cyclohexans<sup>11</sup> und aus eigenen

\* Der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Hauptlaboratorium, möchten wir für den Einsatz des Varian A 60 und der Varian AG Zürich, insbesondere Herrn Dr. U. Scheidegger, für die 100 MHz-Aufnahmen unseren herzlichsten Dank aussprechen.

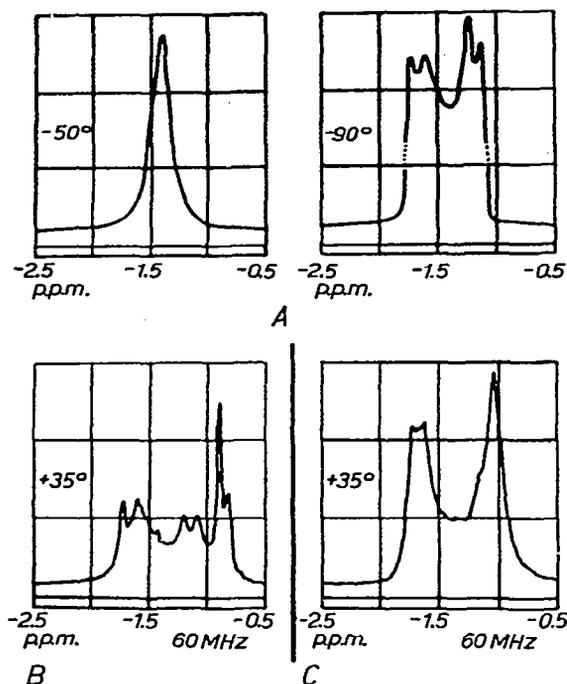


Abb. 1. Kernresonanzspektren bei 60 MHz von Cyclohexan und monosubstituierten Derivaten. (A) Cyclohexan; (B) Methylcyclohexan; (C) Cyclohexylcyclohexan.

Messungen die Spektren von Methylcyclohexan und Cyclohexyl-cyclohexan zusammengestellt.

*Cyclohexan* weist im 56.4 MHz-Protonenspektrum bis zu  $-50^\circ$  herab nur eine scharfe Linie bei ca.  $-80$  Hz ( $-1.42$  p.p.m.) auf. Der Cyclohexanring liegt in Sesselform vor. Durch die schnelle Sessel-Sessel-Inversionsschwingung erhält man von den äquatorial und den achsial am Ring sitzenden Methylenprotonen nur ein Mittelsignal, eben das bei  $-1.42$  p.p.m. Bei tieferer Temperatur ( $-90^\circ$ ; Abb. 1A) findet man dagegen vier scharfe Signale bei  $-97$  Hz,  $-90$  Hz, bei  $-69$  Hz und  $-63$  Hz, entsprechend  $-1.73$ ;  $-1.60$ ;  $-1.23$  und  $-1.12$  p.p.m. Bei tiefer Temperatur wird die Sessel-Sessel-Inversion eingefroren. Die innere magnetische Feldstärke ist am Ort der einzelnen Protonen etwas verschieden, sodass man getrennte Signale für die äquatorialen und die achsialen Ringprotonen erhält. Die Schwerpunkte der beiden Liniengruppen werden wie folgt zugeordnet<sup>12</sup>:

- $1.65$  p.p.m. den Äquatorialprotonen (*e*-Signal)
- $1.17$  p.p.m. den Achsialprotonen (*a*-Signal).

Jede dieser Gruppen wird noch einmal in ein Dublett mit einem gegenseitigen Abstand von 6–7 Hz aufgespalten. Aufgrund der gegenseitigen Kopplung macht sich die Multipllettstruktur des an demselben C-Atom sitzenden zweiten Protons bemerkbar.

Das *Methylcyclohexan*-Spektrum (Abb. 1B) ähnelt offenbar dem Tief-

temperaturspektrum des Cyclohexans. Es treten wieder die beiden Liniengruppen für die Äquatorial- und die Achsial-Methylenprotonen bei ca.  $-1.65$  und  $-1.17$  p.p.m. auf. Nach Muller und Tosch<sup>11</sup> ist bei Raumtemperatur die Ringinversion noch nicht fest eingefroren. Die durchschnittliche Verweilzeit der Methylgruppe ist aber in der Äquatoriallage sehr viel grösser als in der Achsiallage. Es finden also nur gelegentlich Übergänge von einer Sesselform in die andere statt. Somit erhält man kein zeitliches Mittelsignal sondern getrennte *a*- und *e*-Protonensignale.

Bei  $-0.9$  p.p.m. (Abb. 1B) tritt noch die scharfe Doppellinie für die Protonen der Methylgruppe auf, die sich aus energetischen Gründen eben bevorzugt in Äquatorialstellung befinden soll.

Das *Cyclohexyl-cyclohexan*-Spektrum (Abb. 1C) weist bei Raumtemperatur ebenfalls die getrennten *e*- und *a*-Signale der Methylen-Protonen auf, da die Ankerwirkung der Cyclohexylgruppe sogar noch grösser als die der eben besprochenen Methylgruppe sein dürfte. Das Achsialprotonensignal liegt deutlich bei etwas kleineren Zahlenwerten und ist nicht aufgespalten. Ferner findet man eine ganz schwache Andeutung bei  $-1.35$  p.p.m. d.h. an der Stelle, an der das Methylen-Protonensignal erwartet wird<sup>11,13</sup>.

Zur Kontrolle, ob bei höheren Temperaturen etwa eine Inversionsschwingung einsetzt und anstelle der *a*- und *e*-Signale nur noch ein Mittelsignal erscheint (analog zu Cyclohexan), nahmen wir weitere Spektren zwischen  $-100^\circ$  und  $+180^\circ$  auf. Im gesamten Temperaturbereich ergab sich aber immer wieder das Spektrum der Abb. 1C, d.h. ein Mittelsignal trat nicht auf.

*1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan*. Entsprechend den Angaben in S. 62 isolierten

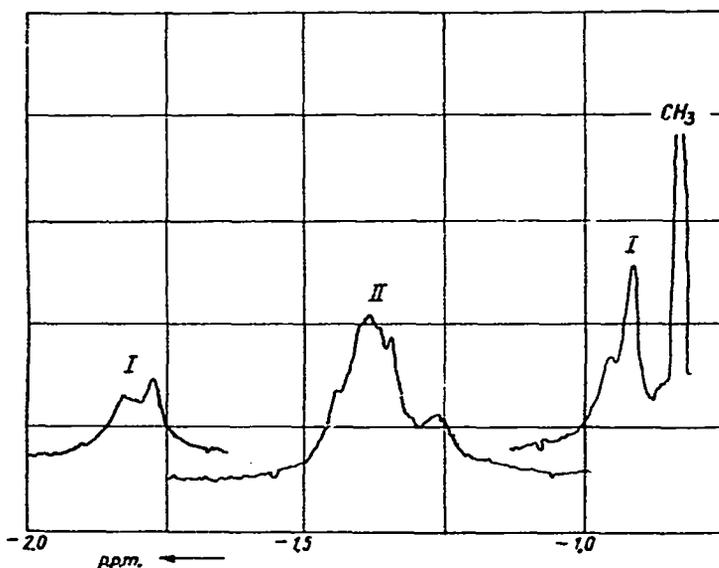


Abb. 2. 100 MHz-Kernresonanz von 1,4-Di-tert-butylcyclohexan. (I)  $F = 96^\circ$ ; (II)  $F = 24.5^\circ$ . (aufgenommen von Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich).

wir zwei Isomere. Die in der Literatur noch nicht vorliegenden Kernresonanzspektren der beiden Isomere wurden mit dem Varian H 100-Gerät aufgenommen. Sie sind in den jeweils wesentlichen Teilen in Abb. 2 wiedergegeben. Das Isomere I weist zwei Methylenprotonensignale, das Isomere II dagegen nur ein breites Mittelsignal auf.

Für beide Isomere sei zunächst die Sesselform des Cyclohexanringes angenommen, die um 6 kcal/Mol stabiler ist als die normale Wannenform. Für das hochschmelzende Isomere I ( $F = 96^\circ$ ) käme dann die EE-Konfiguration\* (beide Butylgruppen in aequatorialer Stellung zum Ring) als energetisch günstigste Form in Betracht. Nach dem Kalotten-Molekülmodell nach Stuart und Briegleb\*\* ist dieses Molekül sehr starr, sodass getrennte *a*- und *e*-Signale der Ring-Methylenprotonen zu erwarten sind. Die Achsial-Methylenprotonen des Ringes liegen räumlich sehr nahe bei den Methylprotonen der tert-Butylgruppen. Das könnte verständlich machen, dass bei dem Isomeren I die *a*-Signale stark verschoben sind ( $-0.92$  p.p.m. statt  $-1.17$  p.p.m.).

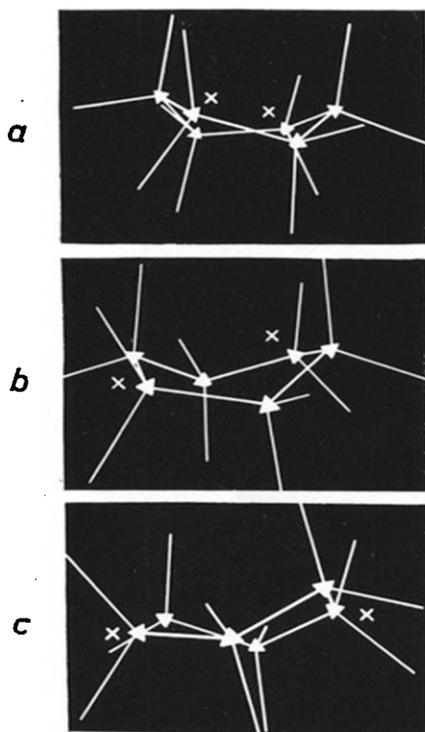


Abb. 3. Modell der Twistform des Cyclohexanringes (von mehreren Seiten gesehen).

\* Mit den grossen Buchstaben E (für Aequatorial) und A (für Achsial) soll die Stellung der Substituenten am mittleren Ring gekennzeichnet werden im Gegensatz zu den *e*- und *a*-Bezeichnungen für die Protonenlagen.

\*\* Atomkalotten nach Stuart und Briegleb, bezogen von E. Leybolds Nachf., Köln.

Für das Isomere II ist die Erklärung des Spektrums (Abb. 2) wesentlich schwieriger. Zu diskutieren wäre die EA-Konfiguration des Cyclohexanringes in Sesselform. Nach dem Kalottenmodell fällt diese Möglichkeit aus, da sich wegen sterischer Behinderung eine tert-Butylgruppe nur an einer Äquatorial- nicht aber an einer Achsialvalenz des Cyclohexanringes anbringen lässt. Nach Hanač<sup>14</sup> unterscheiden sich die freien Energien für eine tert-Butylgruppe in Äquatorial- und Achsial-Lage um 5.4 kcal/Mol. Unter der Annahme einer Sesselform für den Cyclohexanring lässt sich u.E. das Auftreten des zweiten Isomeren beim 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexans nicht erklären. Dasselbe gilt auch bei Zugrundelegung der normalen Wannenform für den Cyclohexanring.

Die Anbringung der tert-Butylgruppe ist dagegen in zwei verschiedenartigen Valenz-Stellungen bei der getwisteten Wannenform möglich. Zur Veranschaulichung dieser Form haben wir aus Tetraedern mit eingesetzten Gewindestangen ein Modell gefertigt, das in 3 charakteristischen Lagen in Abb. 3 wiedergegeben ist. Die beiden Wannenspitzen, die bei der normalen Wannenform in einer Mittelebene senkrecht zum Wannenboden liegen, sind nach vorn und hinten aus der Ebene herausgedreht. Die den Wannenboden bildenden, ursprünglich parallelen C-C-Bindungen sind, wie aus Abb. 3a zu ersehen ist, gegeneinander verdreht. An zwei gegenüberliegenden C-Atomen (die angekreuzten Stellen besonders in Abb. 3b und 3c) liegen die ursprünglichen *a*- und *e*-Valenzen dann, um ca. 45° gedreht, in einer räumlichen Mittellage zwischen der *a*- und *e*-Position. An diese Valenz in *räumlicher* Mittellage, die von dem *zeitlichen* Mittelwert zwischen *a*- und *e*-Lagen bei einer Sessel-Sessel-Umwandlung zu unterscheiden ist, lässt sich die tert-Butylgruppe ansetzen.

Eine derartige "Twist"- oder "Twist Boat"-Form wurde in der neueren Literatur schon mehrfach diskutiert<sup>5,15-17</sup>. Sie soll dann auftreten, wenn das Umklappen der Substituenten bei der Ringinversion Energien von ca. 5 kcal/Mol benötigt, was zweifellos beim 1,4-Di-tert-butylcyclohexan der Fall ist.

Auch bei der Twistform können mehrere Konformationen auftreten<sup>18</sup>, wobei beim Übergang die normale Wannenform durchlaufen wird. Dabei könnte man prinzipiell noch zwei Bewegungsmöglichkeiten unterscheiden. Eine, bei der die Spitzen der Wanne nur eine Pendelbewegung gegeneinander ausführen (kleine Twistumwandlung), und eine stärkere Bewegung, bei der nach Durchschlagen jeweils andere C-Atome die Spitze der Wanne bilden (grosse Twistumwandlung, Durchwellen des Ringes).

Befinden sich an einem getwisteten Cyclohexanring in 1- und 4-Position zwei tert-Butylgruppen, so gibt es mehrere Möglichkeiten, die als Mittellage oben-Mittellage oben, Äquatorial-Äquatorial, Mittellage unten-Mittellage unten und Mittellage oben-Mittellage unten bezeichnet werden könnten. Diese Konformationen gehen gelegentlich z.T. durch kleine und z.T. durch grosse Twistumwandlung ineinander über. Bei Zugrundelegung des getwisteten Cyclohexanringes ist somit das Auftreten des breiten Mittelsignals zwischen -1.2 und -1.5 p.p.m.

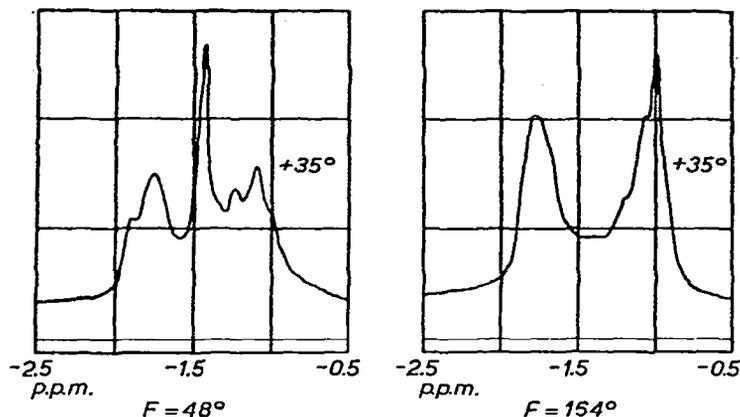


Abb. 4. Die 60 MHz-Spektren der beiden 1,4-Di-cyclohexyl-cyclohexan-Isomere bei Normaltemperatur.

und die nachgewiesene Temperatur-Unabhängigkeit des Spektrums bis  $-80^\circ$  bei dem niedriger-schmelzenden Isomeren II des 1,4-Di-tert-butylcyclohexans (Abb. 2) verständlich.

#### 1,4-Di-cyclohexyl-cyclohexan.

Bei dem 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan unterscheiden sich die Kernresonanzspektren der beiden Isomeren wiederum in sehr charakteristischer Weise.

Wenn bei dem höher-schmelzenden Isomeren I ( $F = 164^\circ$ ) die EE-Sesselform vorliegen würde, wären nur getrennte  $\alpha$ - und  $e$ -Protonensignale ohne ein Mittelsignal zu erwarten, da die EE-Form ja starr ist. Tatsächlich erhält man auch ein derartiges Spektrum.

Das in geringer Ausbeute anfallende Isomere II ( $F = 48^\circ$ ) weist dagegen die getrennten  $\alpha$ - und  $e$ -Signale *und* ein scharfes Mittelsignal bei  $-1.43$  p.p.m. auf. Das ist u.E. mit der in Abb. 5b skizzierten AE-Sessel-Konfiguration *nicht* in Einklang zu bringen. Bei einem Vergleich mit dem Cyclohexyl-cyclohexan-Spektrum (Abb. 1C), das die Mittellinie nicht aufweist, wäre nicht verständlich, wieso durch Anfügen eines weiteren Cyclohexanringes die Möglichkeit für eine Inversionsschwingung vergrößert werden sollte. Das Cyclohexyl-cyclohexan-Molekül ist ja ein Teil der in Abb. 5b angenommenen Konfiguration.

Dass das Mittelsignal beim Isomeren II des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans aller Wahrscheinlichkeit nach von einer Ringinversion herrührt, wird durch Abb. 6 bestätigt. Man erkennt deutlich, dass das Mittelsignal zu tiefen Temperaturen hin kleiner wird.

Von Interesse ist schliesslich noch die Temperaturabhängigkeit der 100 MHz-Spektren beider Isomere (Abb. 7). Ein Vergleich der Abb. 6 und 7 ergibt, dass das Mittelsignal des Isomeren II bei  $-1.43$  p.p.m. etwa zwischen  $-55$  und  $-60^\circ$  nahezu verschwindet, und dass es sich bei den aufgespaltenen  $\alpha$ - und  $e$ -Signalen des

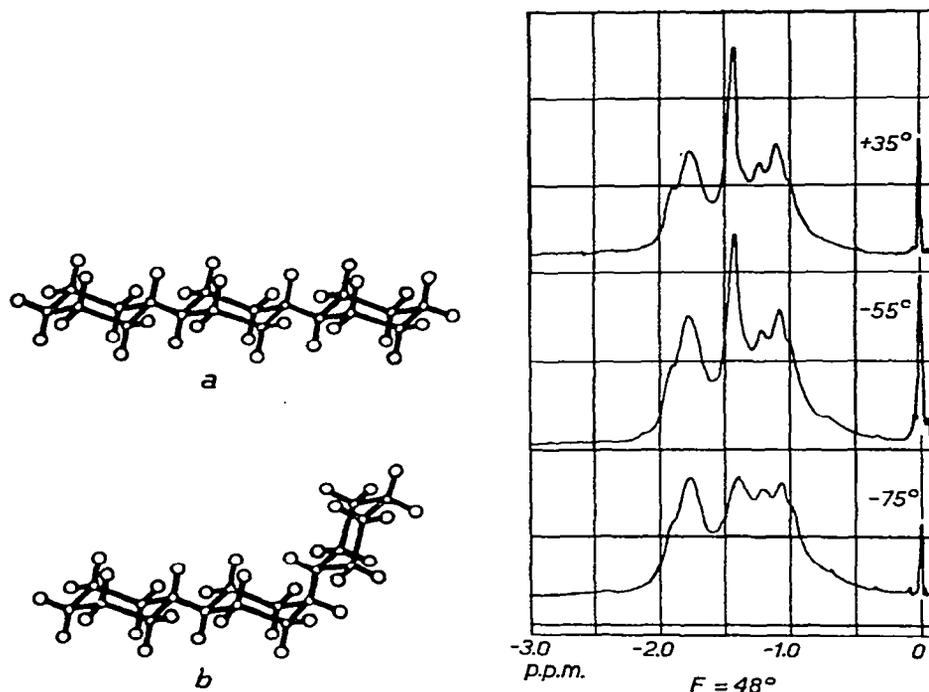


Abb. 5. 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan. (a) Vermutete Konfiguration des höher-schmelzenden Isomeren I; (b) Zu diskutierende Konfiguration des niedriger-schmelzenden Isomeren II.

Abb. 6. Die Temperaturabhängigkeit des 60 MHz-Spektrums bei dem 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan-Isomeren II.

Isomeren II vermutlich um eine Feinstruktur handelt. Die Aufspaltung beträgt 8 bzw. 10 Hz und ist frequenz-unabhängig. Bei der Darstellung in p.p.m. ist der Linienabstand im 100 MHz-Spektrum im Verhältnis 60:100 gegenüber dem 60 MHz-Spektrum verkleinert.

Für das Isomere II des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans müsste also ebenfalls eine getwistete Wannenform für den mittleren Cyclohexanring angenommen werden. Die Beweglichkeit der Endgruppen (Cyclohexyl) ist dabei nach dem Kalottenmodell merklich grösser als die der tert-Butylgruppen beim 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan. Dies steht mit Literaturdaten<sup>6</sup> im Einklang, nach denen die freie Konformationsenergie für eine Methylgruppe am Cyclohexanring bei 1.8 kcal/Mol, für eine Cyclohexylgruppe bei 2.15 kcal/Mol und für eine tert-Butylgruppe bei ca 5 kcal/Mol liegen sollte.

Die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten wie EE-, EA-, Mittellage oben-Mittellage oben, Mittellage unten-Mittellage unten, und sogar die Mittellage oben-Mittellage unten sowie die AA-Form können gegebenenfalls innerhalb getrennter Reihen durch geeignete Twistumwandlungen zum Teil ineinander umgewandelt werden. Es gibt also mehrere Konformationen, die jeweils einer Konfiguration angehören.

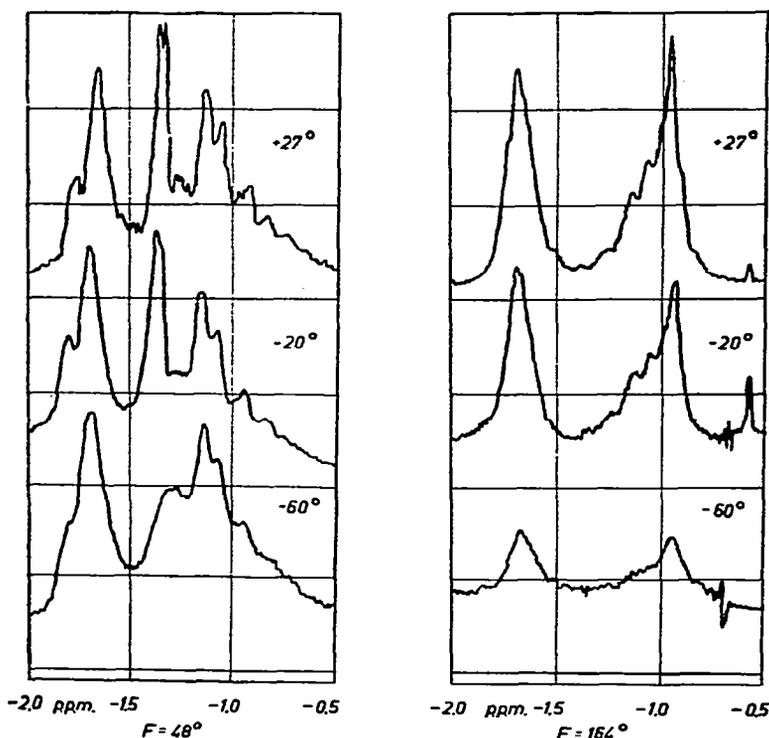


Abb. 7. Die Temperaturabhängigkeit der beiden Isomere des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans im 100 MHz-Spektrum (aufgenommen von Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich).

Nach dieser Zuordnung käme dem Isomeren I ein relativ starres, dem Isomeren II aber ein sehr bewegliches Molekül mit mehreren Konformationen zu. Die grosse innere Beweglichkeit des Moleküls erklärt vielleicht auch den auffallend niedrig-liegenden Schmelzpunkt des Isomeren II.

**1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan.** Wie aus Abb. 8 zu ersehen ist, weist das niedriger-schmelzende Isomere II ( $F = 20-25^\circ$ ) wieder ein temperatur-abhängiges Mittelsignal auf. Die Spektren sind weitgehend analog zu denen des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans, sodass auch eine analoge Zuordnung vorgenommen werden kann. Bei der getwisteten Form des Isomeren II würden natürlich etwas andere Kombinationen auftreten (z.B. anstelle von Mittellage-Mittellage etwa die Kombination Mittellage-Äquatorial), doch würde auch bei der 1,3-Substitution das getwistete Molekül recht beweglich sein und eine Reihe von Konformationen in sich einschliessen.

**1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan.** Hier erhalten wir für die Isomeren I und II im Vergleich zu den letzten beiden Substanzen Spektren mit verändertem Aussehen (vgl. Abb. 9 mit Abb. 8 und 4). Bei dem Isomeren I treten zwischen  $-1.0$  und  $-1.5$  p.p.m. zwei starke Signale auf, während die Isomere I des 1,4- und 1,3-

Dicyclohexyl-cyclohexans in dem Bereich nur ein Signal bei ca.  $-1.0$  p.p.m. haben.

Bei dem Isomeren II treten Signale an denselben zwei Stellen auf. Ferner liegt bei  $-1.50$  p.p.m. – d.h. im Abstand von 0.07 bis 0.08 p.p.m. neben dem temperatur-unabhängigen – ein temperatur-abhängiges Signal. Dass diese Signale nicht auf eine Unreinheit des Isomeren II zurückzuführen sind, geht aus dem IR-Spektrum (Abb. 12) hervor, das bei dem Isomeren II mehrere mittelstarke Banden aufweist, die bei dem Isomeren I nicht auftreten.

Für die Zuordnung ist das temperatur-unabhängige Signal bei  $-1.42$  p.p.m. von Interesse, das wir beim 1,4-Di-tert-butylcyclohexan dem getwisteten Mittelring zuschrieben. Aufgrund der Kernresonanzspektren möchten wir für beide Isomere des 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexans einen getwisteten Mittelring annehmen. Die Übergänge zwischen den einzelnen Konformationen sind gegenüber dem 1,4- und 1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan-Isomeren II zum Teil erschwert. Es kann aber – zumindest nach dem Kalottenmodell – auch beim 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan die Achsial-Achsialform auftreten, wenn die Substitution an zwei benachbarten C-Atomen des getwisteten Ringes erfolgt, an denen die Achsialvalenzen in zwei entgegengesetzte Raumrichtungen weisen. Diese AA-Form ist sehr starr und würde den höheren Schmelzpunkt bei dem Isomeren I verständlich machen. Durch die Starrheit des Moleküls würde lediglich das temperatur-unabhängige Mittelsignal bei  $-1.42$  p.p.m. auftreten.

Die Konfiguration des Isomeren II würde mehrere Konformationen umfassen, von denen einzelne Übergänge das temperatur-abhängige Mittelsignal bei

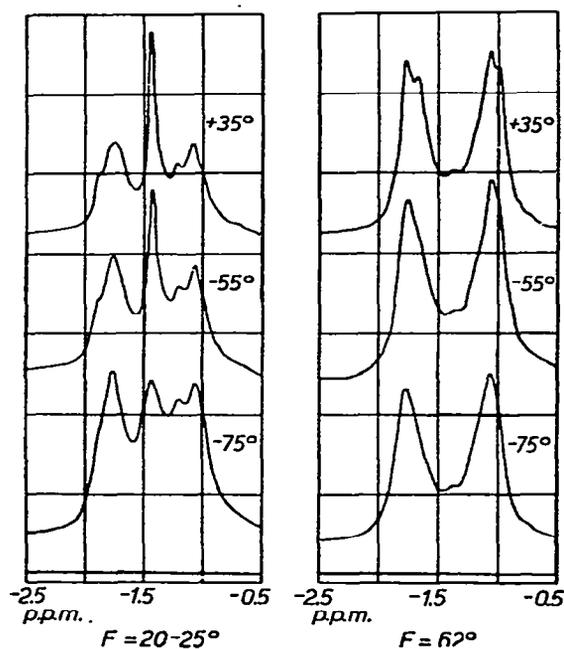


Abb. 8. Die 60 MHz-Spektren der beiden Isomere des 1,3-Dicyclohexyl-cyclohexans in Abhängigkeit von der Temperatur.

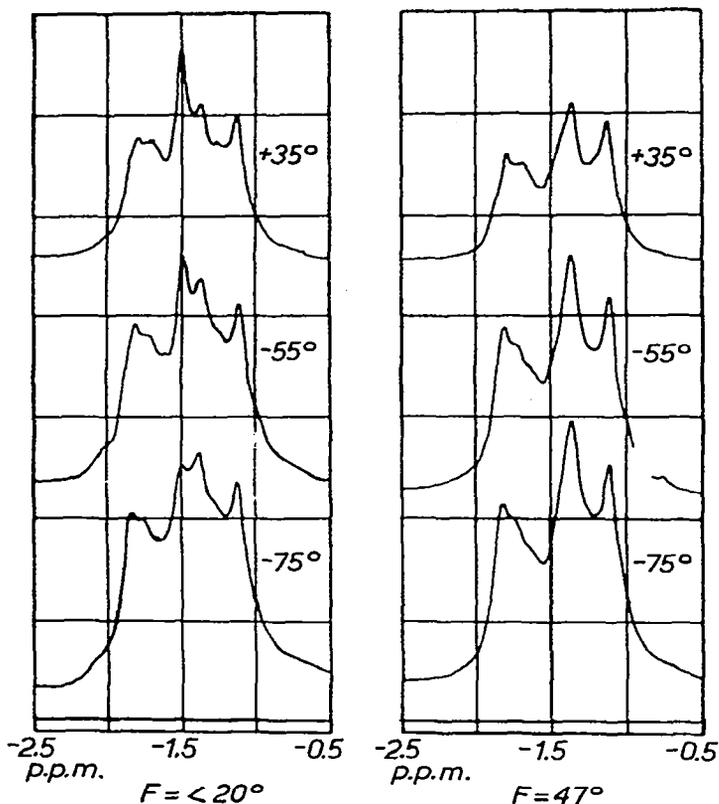


Abb. 9. Die 60 MHz-Spektren der beiden Isomere des 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexans und ihre Temperaturabhängigkeit.

—1.50 p.p.m. verursachen könnten. Zu erkennen sind in den Kernresonanzspektren dann noch die  $\alpha$ - und  $e$ -Protonensignale der Aussenringe, die vermutlich in Sesselform vorliegen.

#### IV. IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die IR-Spektren aller Substanzen wurden im flüssigen Zustand bei Schichtdicken bis zu  $500 \mu$  sowie in KBr und CsBr gepresst mit dem Perkin-Elmer Gittergerät 521 aufgenommen.

Die IR-Spektren der 1,4-, 1,3- und 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan-Isomere sind in den Abb. 10–12 wiedergegeben, einige uns besonders interessierende Banden der Substanzen sind im Vergleich zu 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan in Tabelle 2 zusammengestellt.

Allgemein ist festzustellen, dass die niedriger-schmelzenden Isomere II stets mehr Linien im IR-spektrum aufweisen als die höher-schmelzenden Isomere I. Das steht mit unserer Zuordnung im Einklang, da wir dem höher-schmelzenden Isomeren I stets eine nach dem Kalottenmodell starrere Molekül-

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-BANDEN UND BRECHUNGSINDEX DES 1,4-DI-TERT-BUTYL-CYCLOHEXANS SOWIE DER 1,4- 1,3- UND 1,2-DICYCLOHEXYL-CYCLOHEXAN-ISOMERE

Substanz	Isomer	$n_D^{80}$	Bereich 900–400 $cm^{-1}$
1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan	I	—	895; 858
	II	1.4349	829; 813; 802; 721; 631; 510
1,4-Di-cyclohexyl-cyclohexan	I	—	837; 587
	II	1.4808	802; 767; 741; 675; 650; 602; 553; 528
1,3-Di-cyclohexyl-cyclohexan	I	1.4804	575; 505
	II	1.4837	824; 675; 650; 590
1,2-Di-cyclohexyl-cyclohexan	I	1.4799	840; 650
	II	1.4830	821; 813; 680; 650; 628; 588; 514

form zuordneten als dem Isomeren II, das zumeist noch mehrere Konformationen einschliesst.

Am 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan liegen, wie bereits erwähnt, von russischen Autoren die Raman<sup>7</sup> und IR-Spektren<sup>8,9</sup> des niedriger-schmelzenden Isomeren II vor. Das Isomere wird der "cis-Form" zugeordnet. Das steht nicht mit der von uns getroffenen Zuordnung im Widerspruch, jedoch möchten wir die Bezeichnungsweise wegen mangelnder Eindeutigkeit ablehnen. Wie gezeigt, liegt der mittelständige Cyclohexanring vermutlich in Form einer getwisteten Wanne vor, wobei mehrere Konformationen nebeneinander bestehen können. Wir versuchten, sie durch die Bezeichnungen Achsial-Achsialform, Mittellage oben-Mittellage oben, Mittellage oben-Mittellage unten usw. zu charakterisieren. Die von den genannten Autoren<sup>8,9</sup> gefundene typische Bande bei 631  $cm^{-1}$  tritt auch bei unserem Isomeren II auf. Die bei anderer Substitution bis zu 650  $cm^{-1}$  verschobene Linie scheint charakteristisch für den getwisteten, mittelständigen Ring zu sein. Sie tritt nicht nur bei den Dialkyl-cyclohexanen sondern auch bei unseren Di-cyclohexyl-cyclohexanen auf.

Bei dem 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan (Abb. 10) wird dies bestätigt. Im IR-Spektrum des Isomeren II tritt im flüssigen und im festen Zustand die Linie bei 650  $cm^{-1}$  auf, bei dem Isomeren I findet man dagegen nur im festen Zustand bei 625  $cm^{-1}$  eine ähnlich starke Bande.

Am Isomeren I wurden an einem Einkristall ferner noch IR-Polarisationsmessungen mit einem AgCl-Polarisator durchgeführt.

Wenn an einem Einkristall an den verschiedenen Banden die maximale Extinktion als Funktion des Polarisationswinkels  $\varphi$  bestimmt wird, ergeben sich Gruppen von Banden mit jeweils gleichem  $\varphi_{Max}$ . Nach Mecke und Greinacher<sup>19</sup> kann aus der so erhaltenen Bandeneinteilung auf die möglichen Symmetrieklassen der Schwingungen geschlossen werden.

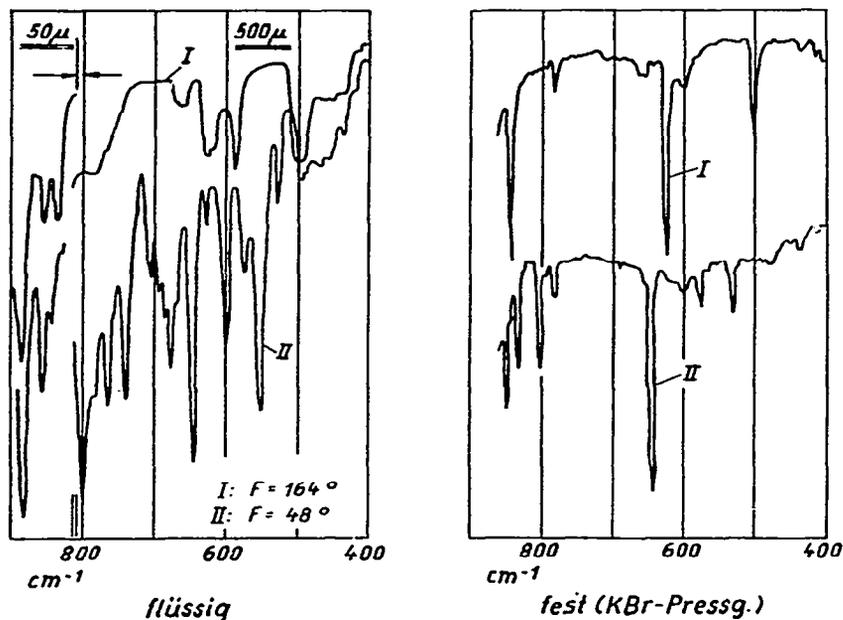


Abb. 10. IR-Spektren der beiden 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan-Isomere I und II im flüssigen und festen Zustand (KBr-gepresst) (aufgenommen mit Perkin-Elmer Mod. 521).

Das untersuchte Isomere I ergibt nun zwei Bandengruppen mit  $\varphi_{\max} = 0^\circ$  bzw.  $\varphi_{\max} = 90^\circ$ . Die nach Abb. 5a dem Isomeren I zugeordnete Konfiguration wäre der Punktgruppe  $C_{2h}$  zuzurechnen, die zwei IR-aktive Schwingungsklassen besitzen sollte. Nach Mecke und Greinacher sollten unter der Voraussetzung, dass die Symmetrie der Elementarzelle mit der Molekülsymmetrie übereinstimmt, also zwei Bandengruppen auftreten, was tatsächlich der Fall ist.

Wir erhalten so eine Bestätigung der Zuordnung für das höher-schmelzende Isomere I. Am Isomeren II, das mehrere Konformationen einschliesst, konnten die entsprechenden Untersuchungen nicht durchgeführt werden, da es auch nicht gelang, einen Einkristall geeigneter Dicke zu ziehen.

Bei dem 1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan (Abb. 11) treten erwartungsgemäss gerade im Spektrum des Isomeren II Unterschiede gegenüber dem entsprechenden Spektrum des 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexans auf, so z.B. bei  $500\text{ cm}^{-1}$ , zwischen  $670$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  und um  $800\text{ cm}^{-1}$ . Es ist verständlich, dass sich eine unterschiedliche Substitution besonders dann bemerkbar macht, wenn der mittelständige Cyclohexanring in der flexiblen gewisteten Wannenform vorliegt.

Bei dem 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan (Abb. 12) weisen beide Isomere zwischen  $450$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  eine Bandenstruktur auf, die beim 1,4- und 1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan nicht vorhanden ist.

Das Spektrum des Isomeren II ist wiederum wesentlich linienreicher als das des Isomeren I. Besonders im Bereich zwischen  $600$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  treten bei dem

Isomeren II mehrere zusätzliche Banden auf, die zur Charakterisierung dieses Isomeren gut geeignet sind.

Wertvoll für Zuordnungen dürfte die Bande bei  $650\text{ cm}^{-1}$  sein, die wir nach den Ergebnissen bei 1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan generell einem mittelständigen Cyclohexanring in *getwisteter* Form zuschreiben wollten. Beim 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan tritt sie erstmalig in beiden Isomeren – und zwar etwa gleich stark – auf, während sie bei 1,4- und 1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan nur in den Isomeren II zu finden ist. Dies bestätigt die aufgrund der Kernresonanz-Spektren vorgeschlagene Zuordnung, die nur bei 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan für *beide* Isomere die *getwistete* Wannenform annahm.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden 1,4-Di-tert-butylcyclohexan sowie 1,4-, 1,3- und 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan durch Druckhydrierung aus den entsprechenden aromatischen Verbindungen hergestellt. Die erhaltenen Verbindungen wurden durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid, durch fraktionierte Kristallisation und durch Zonenschmelzen gereinigt und in jeweils zwei Isomere zerlegt, deren Schmelzpunkte und Brechungsindizes angegeben werden.

Die Protonenresonanz-Spektren der einzelnen Isomeren wurden bei 60 und z.T. 100 MHz (Temperaturen z.T. zwischen  $+35^\circ$  und  $-75^\circ$ ) mit denen von Cyclohexan, Methylcyclohexan und Cyclohexylcyclohexan verglichen. Bei Annahme einer Sesselform für den Cyclohexanring kann bei 1,4-Di-tert-butylcy-

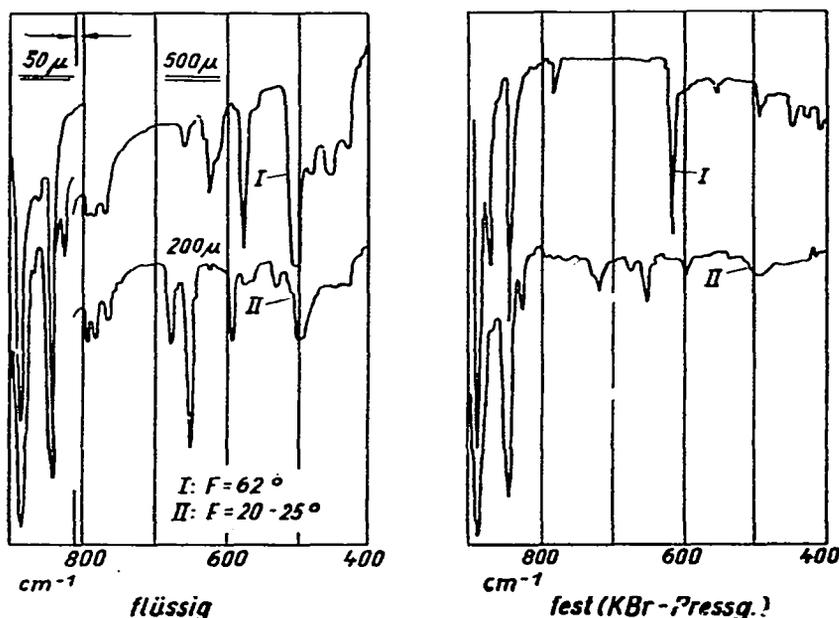


Abb. 11. IR-Spektren der beiden 1,3-Dicyclohexyl-cyclohexan-Isomere I und II im flüssigen und festen Zustand (KBr gepresst) (aufgenommen mit Perkin-Elmer Mod. 521).

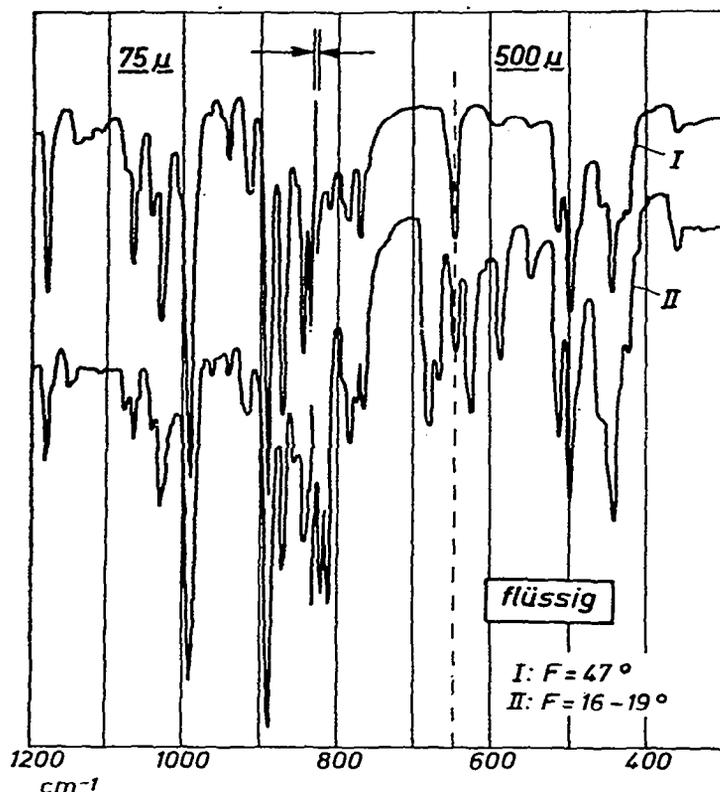


Abb. 12. IR-Spektren der beiden 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan-Isomere I und II im flüssigen Zustand (aufgenommen mit Perkin-Elmer Mod. 521).

clohexan das höher-schmelzende Isomere I zwar der Aequatorial-Aequatorial-Substitution, das niedriger-schmelzende Isomere II jedoch nicht der Aequatorial-Achsial-Substitution zugeschrieben werden, da achsiale Lagen für die tert-Butylgruppe aus sterischen Gründen nicht möglich sind. Nach dem Kernresonanzspektrum, das beim Isomeren II nur eine einzige relativ breite Linie um 1.39 p.p.m. aufweist, sollte der Cyclohexanring des Isomeren II in gewisteter Wannenform vorliegen.

Die Eigenschaften der gewisteten Wannenform werden an einem Modell dargestellt. Neben aequatorial- und achsial-ähnlichen Valenzen treten an zwei gegenüberliegenden C-Atomen Valenzen in räumlichen Mittellagen ( $45^\circ$  Stellungen) auf. Sie bedingen ein temperatur-unabhängiges Mittelsignal, während Inversionsschwingungen ein temperatur-abhängiges Mittelsignal ergeben.

Die Protonenresonanzspektren von 1,4-, 1,3- und 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan legen den Schluss nahe, dass der mittelständige Cyclohexanring bei dem jeweils niedriger-schmelzenden Isomeren II eine gewistete Wannenform hat, die nach Stuarts Kalottenmodell mehrere ineinander umwandelbare Konformationen und z.T. auch mehrere Konfigurationen zulässt.

Bei 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan wird nach dem Kernresonanzspektrum bereits für das höher-schmelzende Isomere I ein getwisteter Mittelring angenommen, der in einer starren Konfiguration vorliegen sollte, während in der Konfiguration des Isomeren II eine Reihe von Konformationen wie Äquatorial-Achsig, Äquatorial-Mittellage oben, Äquatorial-Äquatorial und weitere enthalten sein sollten. Damit wird erklärlich, dass bei 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan im Gegensatz zu 1,3- und 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan das Kernresonanzspektrum beider Isomere neben den *e*- und *a*-Signalen ein temperatur-unabhängiges Mittelsignal bei  $-1.42$  p.p.m. und das Isomere II zusätzlich noch bei  $-1.5$  p.p.m. ein temperatur-abhängiges Mittelsignal besitzt.

Die Isomeren I der verschiedenen Substanzen enthalten demnach relativ starre Moleküle, die Isomeren II beweglichere Moleküle mit mehreren Konformationen. Im Einklang damit steht, dass die Isomeren I den höheren Schmelzpunkt aufweisen und die Isomeren I und II sich gegeneinander stark im Schmelzpunkt unterscheiden.

Die IR-Spektren im Bereich  $400-800\text{ cm}^{-1}$  sowie eine IR-Polarisationsmessung am 1,4-Dicyclohexyl-cyclohexan wurden mit dem Gitterspektrometer P.E. Modell 521 aufgenommen. Die Isomeren II weisen wegen der grösseren Molekülbeweglichkeit generell linienreichere Spektren auf als die Isomeren I. Einige charakteristische Banden können zur Unterscheidung und Kennzeichnung der einzelnen Isomeren verwendet werden.

Eine Bande bei  $650\text{ cm}^{-1}$  wird dem getwisteten Mittelring zugeordnet. Diese Bande tritt bei allen Isomeren II der Tercyclohexyle und beim 1,2-Dicyclohexyl-cyclohexan zusätzlich noch bei dem Isomeren I auf. Allen diesen Isomeren waren nach den Kernresonanzspektren eine Struktur mit getwisteten Mittelring zugeschrieben worden. Danach wird die vorgeschlagene Zuordnung auch von der Seite der IR-Spektren gestützt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Perkin-Elmer Gittergerätes als Leihgabe.

#### SUMMARY

1,4-Di-tert-butylcyclohexane as well as 1,4-, 1,3- and 1,2-dicyclohexylcyclohexane were prepared by hydrogenation under pressure of the corresponding aromatic compounds. The substances obtained were purified by chromatography. Subsequent fractional crystallisation and zone melting yielded two isomers in each case. The melting points, refractive indices and NMR-spectra are listed.

The proton-resonance-spectra (60 and sometimes 100 Mc  $\text{sec}^{-1}$ ) of the isomers of each substance differ significantly from each other. The isomers with the higher melting point (isomers I) show, with the exception of 1,2-dicyclohexylcyclohexane,

only the axial and equatorial signals at  $-1.17$  and  $-1.65$  p.p.m. respectively, whereas the isomers II – having the lower melting point – show in addition a central line (e.g. at  $-1.39$  p.p.m.) between these two signals.

It is assumed that the central cyclohexane ring of the isomers II, instead of having the usual chair form, has a twisted boat form for steric reasons. A model of this form shows the possibility of several conformations. At two ring-C-atoms (in a relative 1,4-position) the C–H bonds are spatially arranged in an angle of  $45^\circ$  to the axial and equatorial position.

For the isomer I of 1,2-dicyclohexylcyclohexane the central cyclohexane ring is supposed to be in a twisted boat form too. The configuration of isomer I however should be relatively rigid, whereas the isomer II should be in a configuration with several inverting conformations. The isomer II therefore has one central line in the NMR spectrum which is independent of temperature and, in contrast to isomer I, an additional one which varies with temperature.

The relatively rigid structure of the isomers I and the more flexible form of the isomers II explain perhaps the large differences in the melting points. The IR-spectra in the region  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  support this assumption. A band at  $650\text{ cm}^{-1}$  seems to be characteristic for the twisted boat form of the cyclohexane ring.

## LITERATUR

- 1 E. KUSS, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 4 (11) (1965) 944–950.
  - 2 J. VON BRAUN, G. IRMISCH UND J. NELLES, *Ber.*, 66B (1933) 1471.
  - 3 E. B. CORSON UND V. N. IPATIEFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 645.
  - 4 E. L. ELIEL, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 784.
  - 5 H. H. LAU, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 423.
  - 6 H. FELTKAMP UND N. C. FRANKLIN, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 798.
  - 7 B. A. KASANSKI, A. L. LIBERMAN UND N. I. TJUNKINA, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 134 (1960) 93.
  - 8 G. N. ZHIZHIN, KH. E. STERIN, V. T. ALEKSANYAN, T. V. VASINA, N. I. TYUN'KINA UND A. L. LIBERMAN, *Neftekhimiya*, 5 (5) (1965) 645.
  - 9 G. N. ZHIZHIN, KH. E. STERIN, N. I. TYUNKINA UND A. L. LIBERMAN, *Zh. Strukt. Khim.*, 6 (6) (1965) 825.
  - 10 A. NESZMÉLYI, Vortrag auf dem 8. Europäischen Kongress für Molekularspektroskopie, August 1965, Kopenhagen.
  - 11 N. MULLER UND W. C. TOSCH, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 1167.
  - 12 F. R. JENSEN, D. S. NOYCE, C. H. SEDERHOLM UND A. J. BERLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1256; 84 (1962) 386.
  - 13 F. A. L. ANET, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 2262.
  - 14 M. HANACK, *Z. Anal. Chem.*, 197 (1963) 254; *Conformations Theory*, Academic Press, New York, 1963.
  - 15 H. FRIEBELIN, W. FAISST, H. G. SCHMIDT UND S. KABUSS, *Tetrahedron Letters*, 12 (1966) 1317–1321.
  - 16 W. REUSCH UND D. F. ANDERSON, *Tetrahedron Letters*, 12 (1966) 583–587.
  - 17 W. S. JOHNSON, V. J. BAUER, J. L. MARGRAVE, M. A. FRISCH, L. H. DREDGER UND W. N. HUSBAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 605.
  - 18 F. A. BOVEY, E. W. ANDERSON, F. P. HOOD UND R. L. KORNEGAY, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 3099.
  - 19 R. MECKE UND E. GREINACHER, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 530.
- J. Mol. Structure*, 1 (1967-68) 61–78