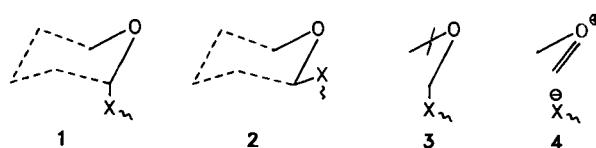


## Lösungsmittelpolarität und anomerer Effekt\*\*

Von *Benzion Fuchs\*, Aviyakar Ellencweig, Evgeny Tartakovsky und Pinchas Aped*

Der anomere Effekt ist eines der am häufigsten untersuchten Phänomene in der modernen Organischen Chemie<sup>[2, 3]</sup>. Er wurde bei Kohlenhydraten entdeckt<sup>[4]</sup> und durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Dipolen erklärt, z. B. den C-X- und COC-Dipolen in **1** und **2**. Die geringere Stabilität von **2** wurde dabei der Abstoßung zwischen parallel angeordneten Dipolen oder einsamen Elektronenpaaren zugeschrieben. Eine später vorgeschlagene<sup>[5c]</sup> und theoretisch untermauerte<sup>[5-7]</sup> Interpretation



führte die Stabilisierung von **1** gegenüber **2** auf die Delokalisierung eines einsamen Elektronenpaares ( $n_s$ ) von Sauerstoff in das  $\sigma^*$ -Orbital (siehe 3) der benachbarten C-X-Bindung von **1** zurück. Während die zweite (MO-)Interpretation und ihr Valenzbindungsgegenstück („double bond-no bond resonance“, **3**  $\leftrightarrow$  **4**) zunehmend akzeptiert wurden, konnte das Problem, in welchem Ausmaß jedes dieser Phänomene zum anomeren Effekt beitragen könnte, noch nicht systematisch untersucht, geschweige denn gelöst werden.

Das stärkste Argument zugunsten der ursprünglichen elektrostatischen Erklärung des anomeren Effekts war seine offensichtliche Zurückdrängung durch polare Lösungsmittel, denn diese stabilisieren die äquatorialen Formen von Kohlenhydraten<sup>[3a, b, h, j]</sup> oder einfacheren Verbindungen<sup>[8]</sup>. Wir berichten nun über Befunde, die anscheinend diesem Trend zuwiderlaufen und nahelegen, daß polare Solventien den anomeren Effekt verstärken.

Wie wir früher fanden<sup>[9, 10a]</sup>, bevorzugen *trans*-2,3- und *trans*-2,5-Dimethoxy-1,4-dioxane **5a** bzw. **6a** sowie die analogen Diphenoxy- und Diacetoxyderivate ( $R = Ph, Ac$ ) weit überwiegend die diaxiale Konformation, was vor allem auf dem anomeren Effekt beruht, der noch durch *gauche*-Effekte verstärkt wird. Die Begünstigung dieser Konformation ist so stark, daß sie sich experimentell weder durch Änderung der Temperatur noch der Lösungsmittelpolarität beeinflussen läßt. Die entsprechenden Bis(trimethylsiloxy)- **5b**, **6b** und Di(*tert*-butoxy)derivate **5c**, **6c**<sup>[11a]</sup> liegen dagegen als Mischungen von diaxialer und diäquatorialer Form vor. Wir haben nun eine detaillierte  $^1H$ -NMR-spektroskopische Analyse des  $CH_2 - CH_2(AA'BB')$ -Systems in **5b** und **5c** und des  $CH_2 - CHOR$ -Systems in **6b**, **6c** und **7a** in mehreren Lösungsmitteln durchgeführt und anschließend die Konformationsverhältnisse mit der Beziehung

$$J_{exp} = X J_{aa} + (1 - X) J_{ee} \quad [10b]$$

bestimmt. Tabelle 1 enthält repräsentative Daten für Lösungen in  $CDCl_3$ ; die berechneten Konformationen in fünf Lösungsmitteln sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

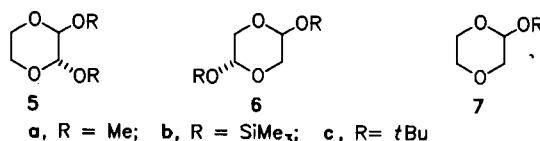


Tabelle 1. Ausgewählte  $^1H$ -NMR-Daten substituierter 1,4-Dioxane vom Typ **5**, **6** und **7** [a].

Muster [b]	<b>5a</b> [c]	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>6a</b> [c]	<b>6b</b>	<b>6c</b>	<b>7b</b>
$C^5H_2$	$^2J(gem)$	-11.52	-11.78	-11.85	-11.50	-12.15	-11.62
	$^3J(trans)$	11.30	6.63	6.51	1.45	5.66	6.35
	$^3J(trans')$	1.47	5.92	6.08			5.65
	$^3J(cis)$	2.99	2.86	2.89	1.85	2.25	2.50
$C^6H_2$	$\delta(A(A'))$	3.41	3.34	3.55	3.46	3.94	3.85
	$\delta(B(B'))$						3.88
$C^2HOR$	$\delta(B(B'))$	4.06	3.79	3.96	4.02	3.39	3.40
$C^3H_2$	$\delta(X)$				4.51	4.88	4.79
							4.73

[a] 90 MHz-NMR-Spektren in ca. 10%  $CDCl_3$ -TMS.  $J$  in Hz. [b] AA'BB'-Spektren von **5** (durch Simulationstechniken ausgewertet); ABX-Spektren von **6** und **7** (durch direkte Analyse ausgewertet). [c] Aus [10a], zum Vergleich.

Tabelle 2. Anteil [%] an diaxialen oder axialen Konformatoren bei flexiblen 1,4-Dioxanen vom Typ **5**, **6** und **7** in ausgewählten Lösungsmitteln [a].

Solvans ( $E_T$ ) [b]	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>	<b>7b</b>	<b>7a</b> [d]
$CCl_4$ (32.5)	63	64 [e]	25	26	28	60 [f]
$CDCl_3$ (39.1) [c]	53	51	32	23	32	70
$(CD_3)_2CO$ (42.2)	60	62	41	31	29	
$CD_3CN$ (46.0)	60		46	32	36	67 [g]
$CD_3OD$ (55.5) [c]	50	50			31	

[a] Aus  $^1H$ -NMR-Daten abgeleitet ( $\pm 5\%$ ); vgl. Tabelle 1 [10b]. [b]  $E_T$ -Werte entnommen aus C. Reichardt, *Angew. Chem.* 77 (1965) 30; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 29. [c] Nach Lemieux [3f] fällt auch Chloroform in Systemen mit anomeren Effekt aus der Reihe der Lösungsmittel mit H-Brücken. [d] Aus Abb. 14 in [3f] entnommen. [e] In  $[D_8]Toluol$  (33.9). [f] In Carbonylsulfid (32.6). [g] In Dimethylsulfoxid (45.0).

Die aufgeführten Literaturwerte für 2-Methoxy-1,4-dioxan **7a**<sup>[3f]</sup> veranlaßen übrigens diese Untersuchung.

Aus Tabelle 1 und 2 ergibt sich ein aufschlußreiches Bild: Zunehmende Polarität des Lösungsmittels stabilisiert bei den *trans*-2,3-disubstituierten Derivaten die diäquatoriale Konformation, während bei den mono- und 2,5-substituierten Analoga das Umgekehrte zutrifft. Dies ist nur im Zusammenhang mit den Dipolmomenten verständlich, die wir für 2-Methoxy- **7a**, *trans*-2,3- **5a** und *trans*-2,5-Dimethoxy-1,4-dioxan **6a** mit einfachen Vektoradditions-techniken<sup>[13, 14]</sup> sowie mit Molekülmechanik-Rechnungen, z. B. dem Programm MM2, das kürzlich unter Einbeziehung des anomeren Effekts parametrisiert wurde<sup>[1, 11, 12]</sup>, ermittelten (Tabelle 3).

Aus Tabelle 2 und 3 folgt zwingend, daß nur bei denjenigen *trans*-2,3-Dialkoxy- oder Disiloxo-1,4-dioxanen die diäquatoriale Formen durch polare Solventien stabilisiert werden, bei denen  $\mu(\text{diäquatorial}) > \mu(\text{diametal})$  ist. Dies gilt z. B. für die 2-Alkoxy- oder Siloxytetrahydropyrane<sup>[8, 15]</sup>. Wenn jedoch die  $\mu$ -Werte sehr ähnlich sind, wie bei den 2,5-Dialkoxy- oder Disiloxo-1,4-dioxanen, nimmt der Anteil an diaxialen oder axialen Spezies zu. Da dies in allen Fällen mit  $\mu_{ax} = \mu_{eq}$  zutrifft, sowohl bei  $\mu = 0$  und  $\mu \neq 0$  als auch bei einer Auswahl von Substituenten (Me, *t*Bu,  $SiMe_3$ ), und solange keine Solvatationsenergien bekannt sind<sup>[16]</sup>, können wir nur eine Erklärung anbieten: Die wohlbekannte Stabilisierung der äquatorialen Form durch polare Medien bei Komponenten mit anomeren Effekt beruht darauf, daß die molekularen Dipolmomente ( $\mu_{eq} > \mu_{ax}$ )

[\*] Prof. Dr. B. Fuchs, Dr. A. Ellencweig, E. Tartakovsky, P. Aped  
School of Chemistry, Tel-Aviv University  
Ramat-Aviv, 69978 Tel-Aviv (Israel)

[\*\*] Structure and Conformation of Heterocycles, 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung: [1].

Tabelle 3. Dipolmomente  $\mu$  der beiden energieärmsten Konformationen ((di)axial und (di)äquatorial) von **5a**, **6a** und **7a**; berechnet durch Vektoraddition (VA) und Molekülmekanik (MM2 – parametrisiert für den anomeren Effekt). R = Me.

	$\mu$ [D]		$\Delta\mu$ [D]	
	VA	MM2	VA	MM2
<b>5a</b>	0.2	0.5		
	1.7	1.3	1.5	0.8
<b>6a</b>	0.0	0.0		
	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>7a</b>	1.5	1.3		
	1.5	1.1	0.0	-0.2

und die *lokalen* Gruppenmomente (in R–X–C–Y–R') zufällig gleichgerichtet sind. Wenn jedoch  $\mu_{eq} \approx \mu_{ax}$  (trotz lokaler Gruppenelemente), ist das Gegenteil der Fall: Der diaxiale Beitrag nimmt zu, das heißt, *polare Lösungsmittel steigern den anomeren Effekt*, wie man aus der Resonanz **3** ↔ **4** ableiten könnte; es ist naheliegend, daß die hyperkonjugative Elektronen delokalisierung ( $n_p - \sigma^*$ )<sup>[3c,5]</sup> die Hauptquelle des sogenannten anomeren Effekts ist.

Eingegangen am 12. September 1985 [Z 1459]

- [1] B. Fuchs, L. Schleifer, E. Tartakovsky, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 275.
- [2] a) W. A. Szarek, D. Horton (Hrsg.): *ACS Symp. Ser.* 87 (1979); b) A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983; c) P. Deslongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1983.
- [3] a) R. U. Lemieux in P. de Mayo (Hrsg.): *Molecular Rearrangements*, Vol. 2, Interscience, New York 1964, S. 709; b) S. J. Angyal, *Angew. Chem.* 81 (1969) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 157; c) C. Romers, C.

Altona, H. R. Buys, E. Havinga, *Top. Stereochem.* 4 (1969) 39; siehe auch C. Altona, *Ph. D. Thesis*, University of Leiden 1964; d) E. L. Eliel, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 1; *Angew. Chem.* 84 (1972) 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 739; *Kem. Tidskr.* 81 (1969) 22; e) J. C. Martin, *Ann. Chim.* 6 (1971) 205; f) R. U. Lemieux, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 527; g) N. S. Zefirov, N. M. Schechtman, *Usp. Khim.* 40 (1971) 593; h) J. F. Stoddart: *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley, New York 1971, S. 72; i) S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 102; j) H. Paulsen, *Starch* 27 (1975) 397; k) L. Radom in I. D. Csizmadia (Hrsg.): *Molecular Structure and Conformation*, Elsevier, Amsterdam 1982, Kap. 1.

- [4] a) J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* 1955, 102; b) R. U. Lemieux, N. J. Chü, *Abstr. Am. Chem. Soc. Meeting* 133 (1958) 31 N.
- [5] a) S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3806; b) O. Eisenstein, N. T. Anh, Y. Jean, A. Devaquet, J. Cantacuzene, L. Salem, *Tetrahedron* 30 (1974) 1717.
- [6] a) G. A. Jeffrey, J. A. Pople, L. Radom, *Carbohydr. Res.* 38 (1974) 81; b) G. A. Jeffrey, J. A. Pople, S. Brinkley, S. Vishwesha, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 373.
- [7] S. Wolfe, M.-H. Whangbo, D. J. Mitchell, *Carbohydr. Res.* 69 (1979) 1.
- [8] Vgl. Tabelle in [2b], S. 9, und zit. Lit.
- [9] B. Fuchs, A. Ellencweig, U. Burkert, *Tetrahedron* 40 (1984) 2011.
- [10] a) B. Fuchs, A. Ellencweig, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 145; b) die  $J_{aa}$ - und  $J_{ee}$ -Werte wurden an Systemen mit einheitlicher Konformation ermittelt [10a]. Für die 2,3-disubstituierte Reihe **5** (AA'BB'-Spektren) gilt  $J_{aa} = 11.3$  und  $J_{ee} = 1.47$  Hz, für die 2,5-disubstituierte Reihe **6** (ABX-Spektren) gilt  $J_{aa} = 7.7$  und  $J_{ee} = 1.2$  Hz.
- [11] a) P. Aped, Y. Apeloig, A. Ellencweig, I. Goldberg, M. Karni, B. Fuchs, E. Tartakovsky, noch unveröffentlicht; b) L. Norskov-Lauritsen, N. L. Allinger, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 326.
- [12] Da das von uns verwendete Kraftfeld weder für SiMe<sub>3</sub> noch für tBu parametrisiert ist, können ihre Derivate mit dieser Methode nicht zuverlässig berechnet werden [11a]. Die Derivate zeigen aber anscheinend die gleichen Trends, und die Daten in Tabelle 2 und 3 können wie beschrieben kombiniert und interpretiert werden.
- [13] F. Borremans, M. Anteunis, *J. Chem. Ed.* 53 (1976) 23.
- [14] A. L. McLellan: *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, London 1963, S. 95, 125, 156.
- [15] a) A. J. de Hoog, H. R. Buys, C. Altona, E. Havinga, *Tetrahedron* 25 (1969) 3365; b) A. J. de Hoog, H. R. Buys, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4175.
- [16] Wir wissen natürlich, daß das Problem der Solvationsenergien sehr kompliziert ist [17a-c] und daß möglicherweise Quadrupol- und sogar Oktopol-Terme berücksichtigt werden müssen [17d]. Wir halten das beschriebene Phänomen jedoch für zu wichtig, um es zu ignorieren, bis die Solvationsenergien berechnet werden können.
- [17] a) R. J. Abraham, T. M. Sivers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1587; b) R. J. Abraham, Z. L. Rosetti, *ibid.* 1973, 582; c) R. J. Abraham in B. Pullman (Hrsg.): *Environmental Effects on Molecular Structure and Properties*, D. Reidel, Dordrecht 1976, S. 41; d) M. L. Stien, M. Claessens, A. Lopez, J. Reisse, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5902 und andere Beiträge dieser Reihe.

## NEUE BÜCHER

**Olefin Metathesis.** Von K. J. Ivin. Academic Press, New York 1984. X, 399 S., geb. \$ 66.00. – ISBN 0-12-377050-5  
Die Metathese von Olefinen wird erst ungefähr zwanzig Jahre intensiv bearbeitet und ist damit eine relativ neue chemische Reaktion. Umso wichtiger erscheint es, die in diesem Zeitraum gewonnenen Erkenntnisse in straffer Form und dennoch sehr detailliert in einer Monographie zusammenzufassen. Intention des Autors ist es, „jeden, der herausfinden will, was mit einem bestimmten Olefin bereits erarbeitet wurde“, schnell zur Originalliteratur zu führen. Dank des sehr sorgfältig und vollständig erarbeiteten Literaturüberblicks (bis 1982) kann man dieses Ziel als erreicht ansehen; hilfreich ist auch die erfreulich klare und streng logische Gliederung.

Einer kurzen Einleitung, die auch eine Auflistung der wichtigsten Sekundärliteratur enthält, folgt ein Überblick über Katalyzatorsysteme in der Olefinmetathese. Breiten Raum nimmt die Diskussion des Übergangsmetall-Carbenkomplex-Mechanismus ein, abgerundet durch ein Kapitel über verwandte metallorganische Reaktionen.

Der substratorientierte zweite Teil des Buches beginnt mit der Besprechung der Metathesereaktion acyclischer Olefine, unterteilt in Kapitel über acyclische Monoene, Diene und funktionelle Gruppen enthaltende ungesättigte Verbindungen. Die Behandlung der Olefinmetathese von Acetylenen schafft eine nicht unwesentliche Brücke zur Chemie der Polyacetylene.

Der Bedeutung gemäß ist die ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen via Metathese breit dargestellt. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß der Autor auf diesem Gebiet in den letzten Jahren sehr aktiv war. Den Kapiteln über die Polymerisation mono-, bi- und tricyclischer Olefine sowie über Copolymeren ist eine kurze Einleitung vorangestellt, die die dafür wichtigen thermodynamischen Phänomene behandelt, eine Domäne des Autors.

Eine Beschreibung der großtechnischen Anwendungen der Olefinmetathese rundet den Text ab. Etwas überflüssig erscheint ein Anhang, der sehr detailliert die Historie der Reaktion beschreibt.