

## STEREOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN SUBSTITUIERTEN VICINALEN DIHALOGENÄTHANEN

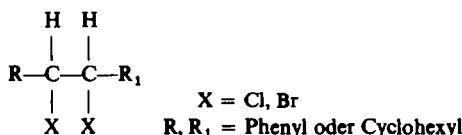
G. HEUBLEIN, R. KÜHMSTEDT und H. DAWCZYNSKI  
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

(Received in Germany 12 August 1968; Received in the UK for publication 15 August 1968)

**Zusammenfassung**—Aus den IR- und Raman-Spektren werden die konformationsabhängigen C—Cl- und C—Br-Schwingungen von substituierten vicinalen Dihalogenalkanen bestimmt und Hinweise auf die Konformerenverteilung erhalten.

**Abstract**—On the basis of IR and Raman spectra the C—Cl- and C—Br-vibrations of substituted vicinal dihalogenalkanes have been determined with respect to their dependence on the different conformations.

IN WEITERFÜHRUNG einer früheren Arbeit zur stereochemischen Untersuchung von 1,2-Halogendiphenyläthanen<sup>1</sup> werden mit Hilfe der IR- und Raman-Spektroskopie eine verfeinerte Konformationsanalyse des XC—CX-Fragments für den folgenden Verbindungstyp mitgeteilt.



Da sich im Gebiet der Kohlenstoff-Halogenschwingungen die IR- und Raman-Spektren der *trans*- und *gauche*-Konformation vicinaler Dihalogenalkane in charakteristischer Weise unterscheiden,<sup>2</sup> ist mit diesen Schwingungen eine lokale Konformationsanalyse an den Kohlenstoffatomen, die die Halogenatome tragen, durchführbar.

Blosser Frequenzvergleich führt nicht zum Ziel, da stets Konformerengemische unbekannter Verteilung vorliegen und die Frequenzverschiebungen zu sicher zugeordneten Verbindungen beträchtlich sind. Durch die Schwingungen der Phenylgruppe wird die Frequenzzuordnung der konformationsabhängigen C—Cl- und C—Br-Valenzschwingungen erschwert, da sie alle in dem Bereich von 500–750 cm<sup>−1</sup> liegen. Es muss angenommen werden, dass die Phenylschwingungen und C—X-Valenzschwingungen in gewisser Weise miteinander koppeln und es daher zu Frequenzverschiebungen der C—X-Valenzschwingungen kommen kann. Außerdem lassen sich die an den aliphatischen Dihalogenkohlenwasserstoffen getroffenen Zuordnungen nicht auf unsere untersuchten Moleküle übertragen, da der Einfluss des Phenyl- und Cyclohexyrringes auf die Frequenzlage der C—X-Valenzschwingungen

gungen erheblich ist. Folgende Verbindungen wurden als Festkörper und in Lösung schwingungsspektroskopisch untersucht:

<i>meso</i> -1,2-Diphenyl-1,2-dichloräthan	(I)
<i>erythro</i> -1-Phenyl-2-cyclohexyl-1,2-dichloräthan	(II)
<i>meso</i> -1,2-Dicyclohexyl-1,2-dichloräthan	(III)
DL-1,2-Diphenyl-1,2-dichloräthan	(IV)
<i>threo</i> -1-Phenyl-2-cyclohexyl-1,2-dichloräthan	(V)
<i>meso</i> -1,2-Diphenyl-1,2-dibromäthan	(VI)
<i>erythro</i> -1-Phenyl-2-cyclohexyl-1,2-dibromäthan	(VII)
DL-1,2-Diphenyl-1,2-dibromäthan	(VIII)
<i>threo</i> -1-Phenyl-2-cyclohexyl-1,2-dibromäthan	(IX)

Die Auswertung der IR- und Raman-Spektren führte zu einer Korrelation zwischen den Frequenzen der C—Cl- und C—Br-Valenzschwingungen und der gegensetigen Stellung der Halogenatome zueinander. Der *trans*-Konformation des XC—CX-Fragments kann die Punktgruppe  $C_{2h}$  der *gauche*-Form die Punktgruppe  $C_2$  zugeordnet werden. Aus diesen Symmetrieeigenschaften der beiden Konformeren ergeben sich die folgenden Auswahlregeln. Die symmetrische C—X-Valenzschwingung ist ramanaktiv und infrarotverboten, die antisymmetrische C—X-Valenzschwingung ist ramaninaktiv und infraroterlaubt. Die C—X-Valenzschwingungen der *gauche*-Form sind im IR- wie im Raman-Spektrum erlaubt.

Diese Auswahlregeln gelten nur für die *meso*-Verbindungen, während sie für die übrigen betrachteten Moleküle nur näherungsweise richtig sind, d.h. Schwingungen, die in diesem vereinfachten Modell verboten sind, können mit geringer Intensität auftreten. Auch in der kondensierten Phase sind die Auswahlregeln wegen der Molekülwechselwirkung nicht mehr streng gültig.

Die IR-Festkörperspektren (KBr) der *meso*- bzw. *erythro*-Dichlor- und Dibromverbindungen zeigen keine grösseren Unterschiede im C—X-Valenzschwingungsgebiet gegenüber den Lösungsspektren (CS<sub>2</sub>). Anzahl, Lage und Intensität der Banden ändern sich nicht wesentlich beim Übergang vom Festkörper zur Lösung. Man darf daher auf weitgehend gleiche Konformerenverteilung schliessen. Die Banden nahe 500 cm<sup>-1</sup> (IR, Ra) und 700 cm<sup>-1</sup> (IR, Ra) treten in allen Diphenyl- bzw. Phenyl-cyclohexyl-dihalogenäthanen auf. Sie fehlen in dem Dicyclohexyl-dihalogenäthan. Man wird daher in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>3</sup> die Bande bei 500 cm<sup>-1</sup> einer Gerüstschwingung des monosubstituierten Aromaten und die Bande bei 700 cm<sup>-1</sup> einer out-of-plane-Schwingung des Phenylringes zuordnen. Ausserdem ist in den Diphenyl- und Phenyl-cyclohexylverbindungen eine Bande zwischen 610–630 cm<sup>-1</sup>. Sie kann einer Deformationsschwingung des monosubstituierten Aromaten zugeordnet werden, da die IR-Absorption von mittlerer Intensität ist, während sie im Raman-Spektrum stärker ist.<sup>4</sup> Sie erscheint auch im 1,2-Diphenyläthan und 1-Phenyl-2-cyclohexyläthan und ebenfalls in den entsprechenden *trans*-Olefinen, dem *trans*-Stilben und *trans*-Phenyl-cyclohexyläthylen. Dagegen fehlt sie bei 1,2-Dicyclohexyläthan und *trans*-1,2-Dicyclohexyläthylen.<sup>5</sup>

Ein Spektrenvergleich der *meso*- bzw. *erythro*-Dichlorverbindungen von Diphenyl-, Phenyl-cyclohexyl- und Dicyclohexyläthan zeigt, dass die Konformation dominiert, bei der die Chloratome des ClC—CCl-Fragments *trans* stehen. Dies ergibt sich aus den Frequenzen in Tabelle 1.

TABELLE 1. KONFORMATIONSABHÄNGIGE C—Cl-VALENZSCHWINGUNGEN

Verbindung	trans-Konformation				gauche-Konformation				Schwingungen des Phenylringes			
	vs(C—Cl)	vs(C—Cl)	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
I	—	735 m	690 vs	689 m	565 s	563 m	512 m	—	630 m	620 w	—	—
II	—	736 s	685 s	680 m	580 m	595 w	517 w	705 vs	643 m	513 w	714 w	645 m
III	—	739 m	672 vs	680 w	590 s	594 m	—	—	700 vs	—	—	—
<b>meso</b> -3,4-Dichlorhexan <sup>6</sup>	675 w	675 s	653 vs	655 m	595 m	599 m	—	—	—	—	—	—
IV	—	730 w	670 m	666 w	595 vs	591 m	525 w	—	620 w	616 m	—	—
V	—	740 m	685 m	—	590 vs	583 m	520 w	705 vs	620 m	505 w	619 m	704 w
							710 s	705 vs	704 w	709 m	709 m	—

Bei  $735\text{--}740\text{ cm}^{-1}$  findet man die symmetrische C—Cl-Valenzschwingung, die antisymmetrische C—Cl-Schwingung liegt bei den Verbindungen I und II bei  $680\text{--}690\text{ cm}^{-1}$  (IR, vs; Ra, m), während sie bei Dicyclohexyl-1,2-dichloräthan (III) bei  $670\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  (IR, vs; Ra, w) ist.

Die Zuordnung der  $\nu_{\text{as(C—Cl)}}$  ist insofern schwierig, als in diesem Frequenzgebiet auch die Deformationsschwingung des Phenylringes ( $695\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ ) liegt und sich beide Schwingungen natürlich überlagern können.

Die entsprechenden *gauche*-Schwingungen findet man zwischen  $565\text{--}590\text{ cm}^{-1}$  (IR, Ra). Lage und Intensität der C—Cl-Valenzschwingungen von III sind gut mit denen des *meso*-3,4-Dichlorhexans zu vergleichen.<sup>5,7</sup> Die *trans-gauche*-Konformerenverhältnisse werden bei III und *meso*-3,4-Dichlorhexan etwa gleich sein (67% T, 33% G). Dies lässt sich aus den Intensitäten der C—Cl-Schwingungen der *trans*- und der *gauche*-Konformation ableiten.

Bei der *DL*-Dichlorverbindung IV liegt im Festkörper hauptsächlich die *gauche*-Konformation\* ( $590\text{--}595\text{ cm}^{-1}$ ; IR, vs; Ra, m) vor, während in Lösung auch ein beträchtlicher *trans*-Konformations-anteil auftritt. Dies geht aus den Intensitäten für die symmetrische C—Cl- ( $730\text{ cm}^{-1}$  Ra, w) und die antisymmetrische C—Cl- ( $670\text{ cm}^{-1}$  IR, m; Ra, w) Valenzschwingung hervor.

Das IR-Spektrum des Festkörpers und der Lösung ist bei der *threo*-Dichlorverbindung V ziemlich gleich. In beiden Aggregatzuständen liegt hauptsächlich das *gauche*-Konformere ( $585\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ ; IR, vs; Ra, m) vor.

Die *meso*- bzw. *erythro*-Dibromverbindungen zeigen ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Festkörper- und Lösungs-Spektren. Die *trans*-Konformation ist vorherrschend. Dafür sprechen die folgenden Banden (s. Tabelle 2). Die symmetrische C—Br-Valenzschwingung tritt als starke Ramanlinie bei  $670\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  auf. Die antisymmetrische C—Br-Valenzschwingung der Verbindung VI liegt bei  $610\text{ cm}^{-1}$  (IR, vs; Ra, m) und bei VII  $590\text{--}595\text{ cm}^{-1}$  (IR, vs; Ra, m). Es zeigt sich also ein leichter Frequenzabfall der antisymmetrischen Valenzschwingung, wenn man von VI zu VII übergeht. Die C—Br-Frequenzen, die für die *gauche*-Konformation charakteristisch sind, liegen bei  $555\text{--}560\text{ cm}^{-1}$  (IR, s; Ra, m). Aus den Intensitäten dieser Banden ergibt sich, dass der *gauche*-Beitrag im Konformergemisch bei VI geringer ist als bei VII. Zusammenfassend lässt sich über die *meso*-Dibromverbindungen feststellen, dass sowohl in Lösung wie im Festkörper die *trans*-Konformation des BrC—CBr-Fragments überwiegt, dennoch aber ein nicht unbeträchtlicher *gauche*-Anteil vorhanden ist.

Bei den *DL*-Verbindungen unterscheiden sich die Spektren des Festkörpers von denen der Lösung. Im Kristallpulver von VIII liegt offenbar nur die *gauche*-Konformation vor, während in Lösung auch die *trans*-Konformation auftritt. Bei VIII wird das Bandenpaar  $575\text{ cm}^{-1}$  (IR, vs) und  $570\text{ cm}^{-1}$  (Ra, m) einer C—Br-*gauche*-Frequenz zugeordnet, die C—Br-*trans*-Schwingung liegt bei  $640\text{ cm}^{-1}$  (IR, s; Ra, s). Bei der Verbindung IX liegen die für die *gauche*-Konformation charakteristischen Frequenzen bei  $555\text{ cm}^{-1}$  (IR, s; Ra, s) und bei  $595\text{ cm}^{-1}$  (IR, m; Ra, m) und für die *trans*-Konformation bei  $655\text{ cm}^{-1}$  (IR, m; Ra, m). Bei der IR-Bande  $675\text{ cm}^{-1}$  in der Verbindung VIII handelt es sich offensichtlich auch um eine C—Br-*trans*-Schwingung, da sie unterschiedliche Intensität in Lösung und im Festkörperspektrum aufweist.

\* Die Konformationsbezeichnungen beziehen sich stets auf die Stellung der Halogenatome zueinander.

TABELLE 2. KONFORMATIONSABHÄNGIGE C—Br-VALENZSCHWINGUNGEN

Verbindung	trans-Konformation				gauche-Konformation $\nu(C-Br)$				Schwingungen des Phenyrringes			
	$\nu s(C-Br)$	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
VI	—	669 vs	610 vs	609 m	555 m	—	—	—	508 w	492 s	—	—
VII	—	680 s	595 vs	588 m	555 vs	558 m	500 w	642 s	632 s	626 m	704 vw	631 m
VIII	—	—	640 s	638 s	575 vs	570 m	510 w	—	695 vs	—	—	503 m
IX	—	—	675 s	—	540 m	—	616 m	—	—	—	609 m	—
			656 m	656 m	595 m	590 m	500 vw	620 w	618 m	705 vs	707 m	—
					555 s	553 s	—	—	—	—	—	—

trum hat. Es könnte eine  $S_{CBr}$ -Schwingung sein, bei der das eine Bromatom zu einem Kohlenstoffatom des Phenylringes und dem anderen Bromatom *trans* steht.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass bei den *meso*- bzw. *erythro*-Dihalogenverbindungen sowohl im Festkörper als auch in der Lösung die *trans*-Konformation überwiegt. Bei den *DL*- bzw. *threo*-Dihalogenverbindungen treten im festen und flüssigen Zustand unterschiedliche Konformerenverteilungen auf. Im Festkörper liegt fast ausschliesslich *gauche*-Konformer vor, während in Lösung auch ein *trans*-Anteil vorhanden ist. Aus der unterschiedlichen Intensität der Banden für die *gauche*-Konformeren kann gefolgert werden, dass der *gauche*-Beitrag bei den *DL*- bzw. *threo*-Dichlorverbindungen grösser ist als bei den entsprechenden Di-bromverbindungen. Dies kann durch die grössere sterische Raumerfüllung der Bromatome gegenüber den Chloratomen plausibel gemacht werden.

Bei den Diphenyl- und Phenyl-cyclohexyl-dihalogenäthanen sind die C—X-Valenzschwingungen durch den Einfluss der Phenylgruppen im Vergleich zu den halogenierten *n*-Kohlenwasserstoffen etwas verschieden.<sup>5,6</sup>

### EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurde der Dreiprismenspektrograph des VEB Carl Zeiss Jena verwendet. Die Raman-Spektren wurden als Festkörper nach der Tablettenmethode fotografisch aufgenommen. Die Synthese der Phenyl-cyclohexyl-1,2-dihalogenäthane ist bereits beschrieben worden.<sup>8</sup>

### LITERATUR

- <sup>1</sup> G. Drefahl und G. Heublein, *J. Prakt. Chem.* **21**, 18 (1963).
- <sup>2</sup> S. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation*. Academic Press, New York (1954).
- <sup>3</sup> A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry* Vol. IX. Interscience, New York (1956).
- <sup>4</sup> N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, New York und London (1964).
- <sup>5</sup> H. Dawczynski, Diss. Uni. Jena (1968).
- <sup>6</sup> H.-H. Hörhold, R. Kühmstedt, P. Hindersin, H. Dawczynski und G. Drefahl, *Makromolekulare Chem.* im Druck.
- <sup>7</sup> B. Schneider, J. Stokr, D. Doskocilova, P. Sykora und H.-H. Hörhold, *Molecular Structure*. in Vorbereitung.
- <sup>8</sup> G. Heublein und H. Lauterbach, *J. Prakt. Chem.* im Druck.