

Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx., 22, 33-42 (1970).

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EN LA DETERMINACION DE ESTRUCTURAS. VI.—ESTRUCTURA Y CONFORMACION DE VARIOS 1,3-DIOXANOS, ANALOGOS A DERIVADOS DIBENCILICOS DE LA DIMEDONA.

*María Cristina Rock,\* Fernando Walls y Harold Kwart.*

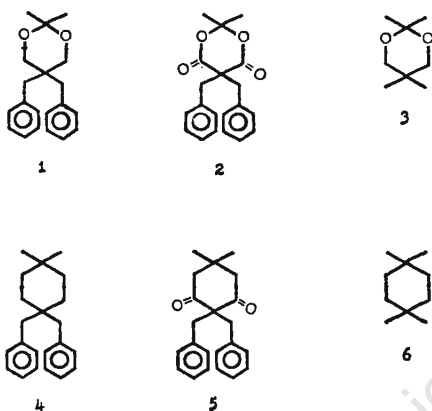
Contribución conjunta del Instituto de Química No. 323 y el Departamento de Química de la Universidad de Delaware.  
Recibido, Octubre 8 de 1970.

En un artículo anterior de esta serie,<sup>1</sup> se describieron las preparaciones y las propiedades poco usuales de un número de derivados del 1,1-dimetil-4,4-dibencilciclohexano. En ese trabajo se recalca el hecho de que una variedad de sustituyentes en los carbonos del anillo alicíclico, ejercen una fuerte influencia en la flexibilidad de ese anillo. Esto es, se hizo notar en forma cualitativa, que la sustitución tiene una influencia sensible en la movilidad de distintas conformaciones, de manera que algunos derivados del 1,1-dimetil-4,4-dibencilciclohexano, prefieren la conformación de bote torcido mientras que otros prefieren la de silla.<sup>2-4</sup>

En este trabajo deseamos dar a conocer los estudios sobre el efecto de la sustitución de átomos de carbono por oxígeno en el anillo del ciclohexano. Para este fin, se prepararon los compuestos 1 y 2, análogos del 1,3-dioxano, para medir sus propiedades en forma cuantitativa, respecto a los derivados 4 y 5 del ciclohexano, descritas anteriormente.

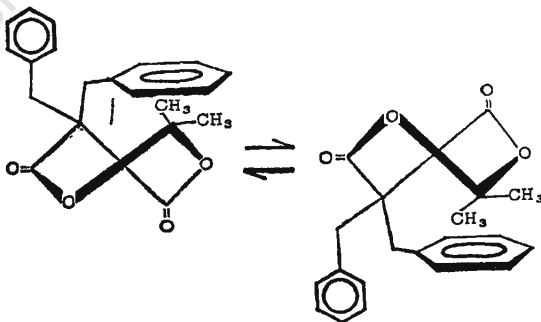
Las estructuras 1 y 2 —cuyas preparaciones y propiedades se encuentran descritas en la parte experimental— fueron comproba-

\* Tomado en parte de una tesis que presentará a la Facultad de Química de la UNAM para obtener el grado de Doctor en Química. Con una beca de la Dirección del Profesorado de la UNAM.



das por medio de sus *rmn*, que aparecen en la Tabla I. Además, por medio de estos datos se establece que 1, a temperatura ambiente existe en forma de silla, que se interconvierte rápidamente, entre un número de conformaciones. Este fenómeno se inhibe al enfriar la cámara en la que se encuentra la muestra, manifestándose, primero, en el ensanchamiento de algunas de las señales hasta llegar, a  $-97^{\circ}$ , a la escisión de la señal del metilo (a 79 Hz) para formar dos picos claramente discernibles.

En contraste, se le puede asignar a la estructura 2 la configuración de bote torcido, de gran flexibilidad por medio de los datos de la Tabla I, y por comparación de los desplazamientos químicos del grupo metilo con los correspondientes a los 1,3-dioxanos sustituidos y ciclohexanos, que se encuentran en la Tabla II.



T A B L A 1

Compuesto	Posición de la señal, (Hz)	Integración aproximada	Multiplicidad de la señal	Asignado a
1	434.5	10	Simple <sup>b</sup>	2 anillos bencénicos equivalentes
	215	4	Simple <sup>a</sup>	2 metilenos bencílicos equivalentes
	164	4	Simple <sup>a</sup>	2 metilenos equivalentes en el anillo
	79.5	6	Simple <sup>c</sup>	2 metilos equivalentes
2	434	10	Simple <sup>b</sup>	2 anillos bencénicos equivalentes
	207	4	Simple <sup>a</sup>	2 metilenos bencílicos equivalentes
	39	6	Simple <sup>c</sup>	2 metilos equivalentes

a) Disolvente  $\text{CDCl}_3$ , TMS referencia a temperatura ambiente.

b) Picos angostos que no muestran multiplicidad a temperatura ambiente.

c) Picos angostos que no muestran multiplicidad a temperatura ambiente, pero anchos a muy bajas temperaturas.

El hecho de que los metilos de 2 se encuentren a campo tan alto ( $\delta = 39$  Hz), se puede atribuir, claramente, a los conos de protección de los anillos bencénicos, que quedan en posición adecuada debido a la gran flexibilidad del movimiento de barrido asociado a la interconversión rápida de sus conformaciones de bote torcido. Este efecto es más marcado si se comparan con los desplazamientos químicos de los 2 metilos en el dioxano 1 ( $\delta = 83.4$  Hz). Se nota además, al comparar los datos de 1 y de 4 de que los anillos bencénicos *trans* anulares ejercen cierta protección aun en las conformaciones de silla que se les ha asignado a estos compuestos. Se puede correlacionar esta conclusión, con el hecho de que la interconversión de formas de silla, requiere pasar por una aproximación a una forma de bote, en la que los anillos bencénicos pueden ejercer su influencia protectora. La magnitud de este efecto de protección en el dioxano 1  $[\Delta\nu(4 - 2) = 83.4 - 39$

T A B L A 2

Comparación de los desplazamientos químicos de los metilos en los correspondientes ciclohexanos y 1,3-dioxanos, sustituidos

Dioxano	Señal (Hz) de los 2 grupos metilo	Ciclohexano	Señal (Hz) de los 2 grupos metilo
1	79.5	4	55.8-61.8 <sup>a</sup>
2	39	5	14.4
3	83.4 <sup>b</sup>	6	52.2 <sup>a,10</sup>

a) Gama de valores de grupos CH<sub>3</sub> no equivalentes.

= 44.4 Hz] es, si acaso, ligeramente mayor que en la del ciclohexano correspondiente [ $\Delta\nu$  (6 - 5) = 52.2 - 14.4 = 37.8 Hz], que puede corresponder a una flexibilidad mayor en la conformación preferida de 2, en comparación con la de 5, para la cual se le asignó previamente una forma de bote torcido a temperatura ambiente. Se corrobora esta conclusión mediante la determinación de las barreras de interconversión.

La única diferencia marcada que se notó en la energía de activación para la interconversión conformacional, fue entre el ciclohexano y los anillos del 1,3-dioxano (Tabla III). El hecho de que las barreras del propano<sup>6</sup> y el éter dimetilico<sup>7</sup> son casi iguales, hace suponer que el reemplazar carbonos por oxígenos no altera en forma significativa la libertad rotacional.

Claramente se ve que esto es cierto en todos los casos, con excepción del anillo del ciclohexano de 4 en comparación con el anillo de dioxano de 1. La rigidez mucho mayor del anillo 4, como se notó previamente,<sup>8</sup> no puede ser atribuida a interacciones poco usuales del anillo bencénico que restringen la movilidad, en comparación con las propiedades normales que, en este sentido tiene el 1,3-dioxano 1 correspondiente.

T A B L A 3

Energías libres de Activación para la interconversión conformacional .  
de los correspondientes ciclohexanos y 1,3-dioxanos sustituidos.

Compuesto	Referencia	$\Delta G^\ddagger$ a la temperatura de coalescencia Kcal/Mol		Referencia	Compuesto
Ciclohexano	11	10.2	9.0	5	1,3-dioxano
6	9,10	11.5	8.2	5	3
4	este trabajo	> 25	$\sim 8^b$	este trabajo	1
5	este trabajo	< 4 <sup>a</sup>	< 4 <sup>a</sup>	este trabajo	2

a) Valor estimado. La forma de bote no pudo congelarse aun a  $-125^\circ$

b) La precisión de este valor está en duda por la insolubilidad de la muestra y fue estimada de la temperatura de coalescencia.

### PARTE EXPERIMENTAL\*

*Acido de Meldrum.*—Se siguió el procedimiento descrito por Davison y Bernhard.<sup>12</sup> P. f. 94-95d. IR, Fig. 1; rmn, Fig. 2.

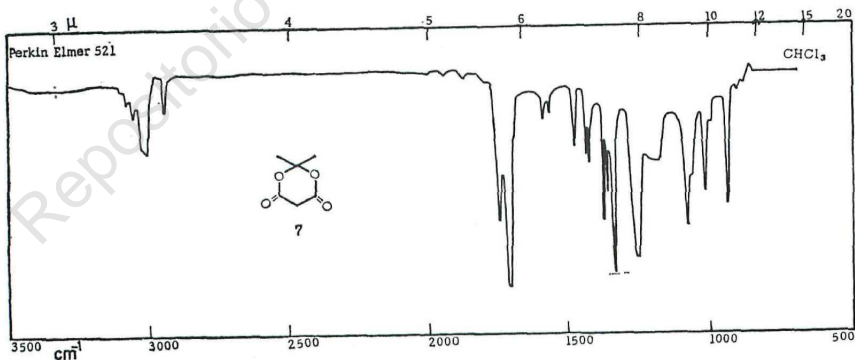


Figura 1

\* Ver nota en la página 24.

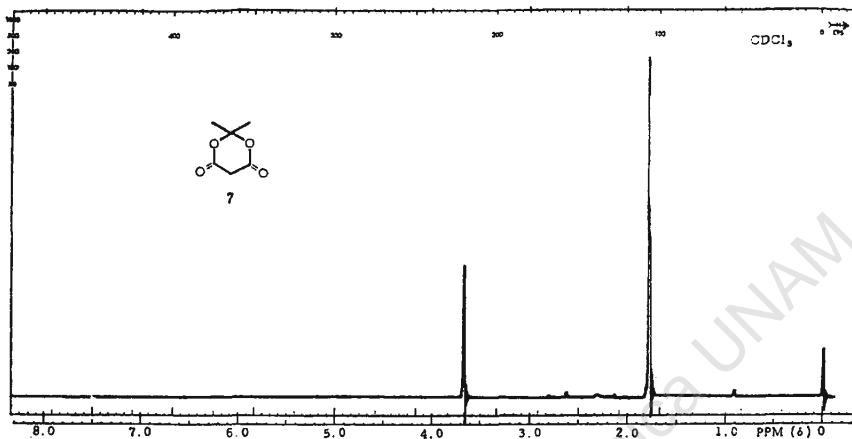


Figura 2

*2,2-Dimetil-4,6-dioxo-5,5-dibencil-1,3-dioxaciclohexano 2.* A una solución de 9 g de  $\text{KHCO}_3$  (0.09 mol) en 30 ml de agua se agregaron 3.2 g de ácido de Meldrum (0.02 mol) y 8.85 g de cloruro de bencilo (0.07 mol) y la mezcla se calentó a ebullición durante 6 horas; se extrajo con acetato de etilo, se lavó con agua, se secó y evaporó, obteniéndose 1.3 g (21%) de cristales (acetona-hexano) de 2; p. f. 234.5-235.5°. IR, Fig. 3; rmn, Fig. 4.

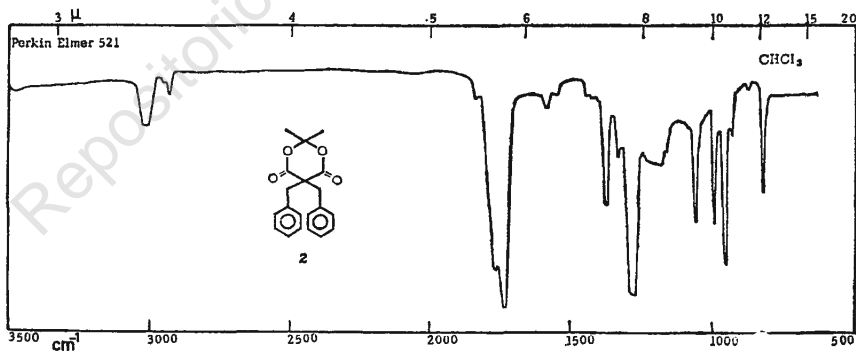


Figura 3

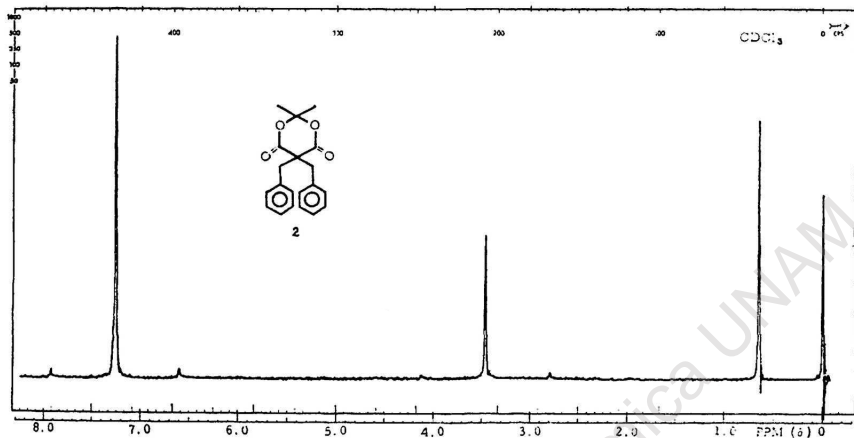


Figura 4

*2,2-Dibencil-1,3-propandiol* 8. A una mezcla de 1 g de  $\text{LiAlH}_4$  en 30 ml de THF se le agregó lentamente 1 g de 2 disuelto en 30 ml de THF. Se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas; se agregaron 3 ml de solución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 3 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se agitó hasta que todo el sólido se volvió completamente blanco. Se filtró y evaporó. El aceite resultante se purificó por cromatografía en alúmina. De las fracciones eluidas con B-AcOEt85-15 se obtuvieron 200 mg (79%) del diol, p. f. 83-84°, IR, Fig. 5; rmn, Fig. 6; EM, Fig. 7.

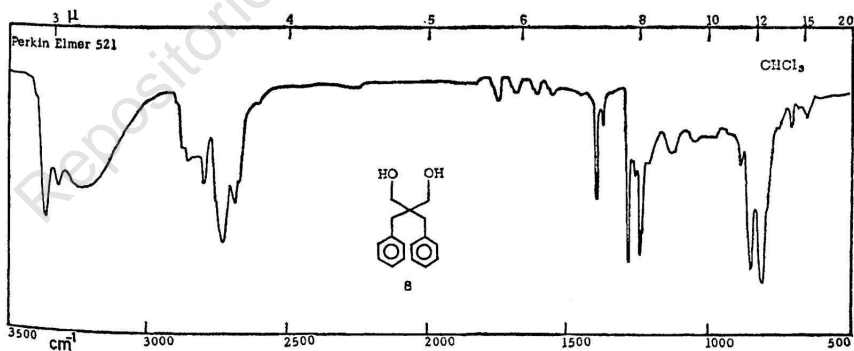


Figura 5

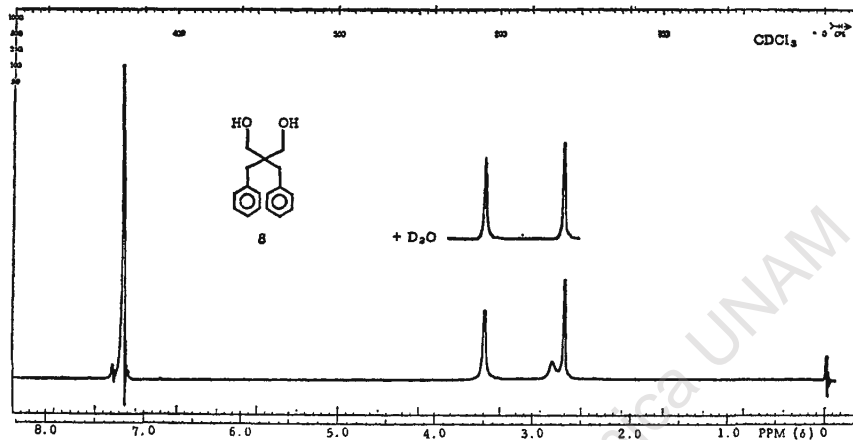


Figura 6

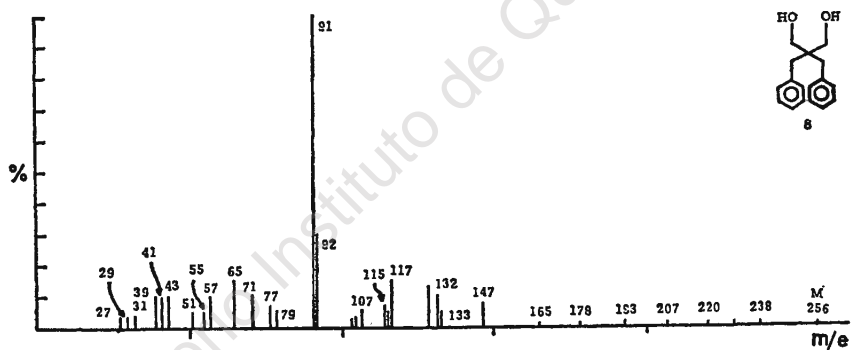


Figura 7

*2,2-Dimetil-5,5-dibencil-1,3-dioxaciclohexano* I. A 50 mg de 2,2-dibencil-1,3-propandirol en 40 ml de acetona, se les agregaron 50 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 5 mg de ácido p-toluensulfónico y la mezcla se calentó a ebullición. Se siguió la reacción por medio de cromatoplasmas y cuando ya no se observó materia prima, se filtró y purificó en una cromatoplasma preparativa de sílice, eluyendo con B100, obteniéndose 30 mg de I puro. P. f. 99-100°. IR, Fig. 8; rmn, Fig. 9; EM, Fig. 10.



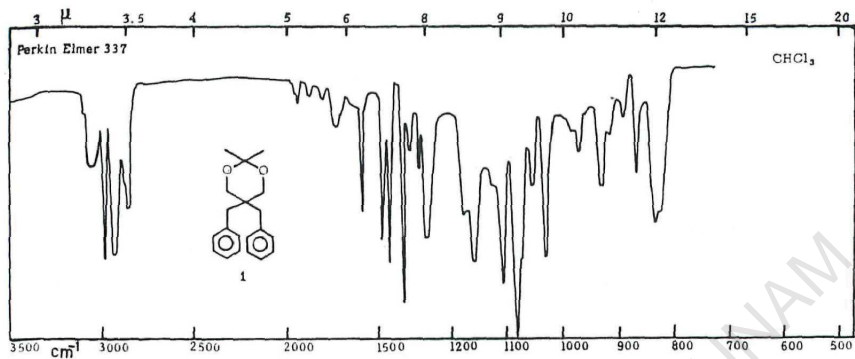


Figura 8

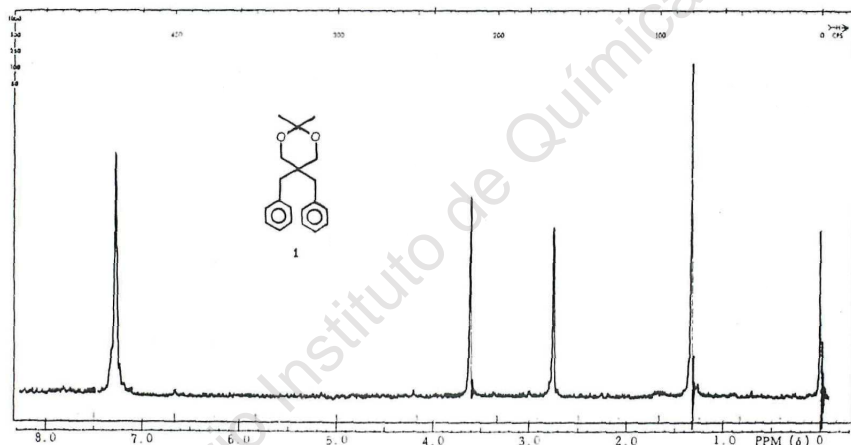


Figura 9

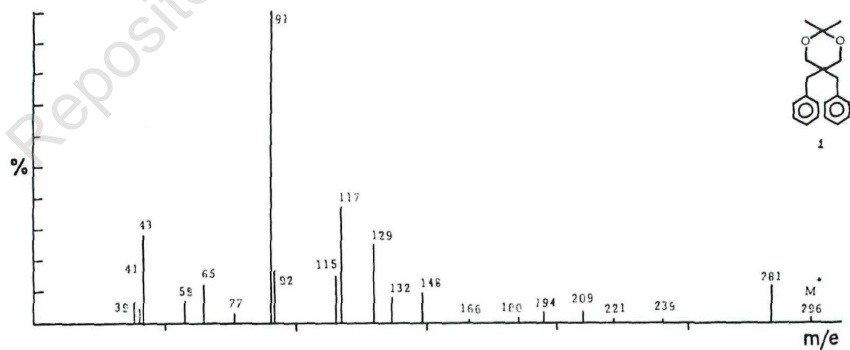


Figura 10

## RESUMEN

Se midieron y compararon las energías de activación de la interconversión conformacional de varios ciclohexanos sustituidos y los de los anillos del 1,3-dioxano correspondientes. Solamente en un caso se encontró una diferencia notable: la barrera del 1,1-dimetil-4,4-dibencilciclohexano 4 es cuando menos 17 Kcal más alta que en la del 2,2-dimetil-5,5-dibencil-1,3-dioxano 1.

## ABSTRACT

The activation energies for conformational interconversion in several (corresponding) substituted cyclohexane and 1,3-dioxan rings have been measured and compared. In only one case is a significant difference noted; namely, the barrier in 1,1-dimethyl-4,4-dibenzylcyclohexane 4 is at least 17 Kcal higher than in 2,2-dimethyl-5,5-dibenzyl-1,3-dioxan 1.

## BIBLIOGRAFIA

1. M. C. Rock, F. Walls y H. Kwart, *este Boletín*, **21**, 97 (1969).
2. J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4537 (1961).
- 3a. N. L. Allinger y L. A. Freiberg, *Ibid.*, **82**, 2393 (1960).
- b. H. E. Simmons y J. K. Williams, *Ibid.*, **86**, 3222 (1964).
4. W. S. Johnson, V. J. Bauer, J. L. Margrave, M. A. Frisch, L. H. Dreger y W. N. Hubbard, *Ibid.*, **83**, 606 (1961).
5. J. E. Anderson y J. C. D. Brand, *Trans. Farad. Soc.*, **39** (1965).
6. D. R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1514 (1960).
7. P. H. Kasai y R. J. Myers, *Ibid.*, **30**, 1096 (1959).
8. M. C. Rock, F. Walls y H. Kwart, *manuscrito en preparación*.
9. P. W. Murray y M. L. Kaplan, *Tetrahedron*, **23**, 1575 (1967).
10. H. Frieholen, W. Faisst, H. G. Schmid y S. Kabries, *Tetrahedron Lett.*, 1317 (1966).
11. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson y R. L. Kornegay, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2041 (1964).
12. D. Davison y S. A. Bernhard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3426 (1948).