

CONFORMATIE EN FYSISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN ENIGE
VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN

A. ADRIAANSE

Universiteit Leiden



2 056 433 7

Bibliotheek
Gorlaeus Laboratoria
Universiteit Leiden
Postbus 9502
NL-2300 RA LEIDEN

CONFORMATIE EN FYSISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN ENIGE
VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN

INHOUD

1. CONFORMATIE VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
2. FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
3. CONFORMATIE VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
4. FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
5. CONFORMATIE VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
6. FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
7. CONFORMATIE VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
8. FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
9. CONFORMATIE VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN
10. FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN DE ENIGE VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN

1957

ALBERT ADELAARDI

ALBERT ADELAARDI

1957

ALBERT ADELAARDI

CONFORMITE EN PASCHE BEZICHTENDE
VAN ENIGE
VIGTIGE DIRECTIARE BEPALINGEN

CONFORMATIE EN FYSISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN ENIGE
VICINALE DITERTIAIRE DIHALOGENIDEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DE RECTOR MAGNIFICUS DR P. MUNTENDAM,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 13 DECEMBER 1967
TE 16 UUR

DOOR

ALBERT ADRIAANSE

geboren te Winschoten in 1938

1967

"BRONDER-OFFSET" - ROTTERDAM

CONFORMITE BI FYSISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN ENIGE
VIGNALE DIETETISCHE DIHALOGENIDEN

Promotor: Prof. Dr E. Havinga

DE VERVOLGERS VAN DE ONDERZOEKINGEN
IN HET VERBODEN TOEGEBRACHT VAN
DE WERKEN IN HET VERBODEN TOEGEBRACHT VAN
DE WERKEN IN HET VERBODEN TOEGEBRACHT VAN
DE WERKEN IN HET VERBODEN TOEGEBRACHT VAN
DE WERKEN IN HET VERBODEN TOEGEBRACHT VAN
DE WERKEN IN HET VERBODEN TOEGEBRACHT VAN

ALBERT ABRAMS

DE WERKEN IN HET VERBODEN TOEGEBRACHT VAN

INHOUD

SYNOPSIS	1
HOOFDSTUK I OVERZICHT OVER DE GEWONE SYNTHESE METHODEN	11
HOOFDSTUK II VERBODEN ISOMERIS-TRANSFORMATIES	24
HOOFDSTUK III VERBODEN ISOMERIS-TRANSFORMATIES	24
HOOFDSTUK IV VERBODEN ISOMERIS-TRANSFORMATIES VAN CYCLOPENTANEN	24
HOOFDSTUK V VERBODEN ISOMERIS-TRANSFORMATIES	24
VERBODEN ISOMERIS-TRANSFORMATIES	24

Aan mijn ouders
Aan Joop

Journal of the Royal Society

London

1850

INHOUD

	pag.
HOOFDSTUK I INLEIDING	9
HOOFDSTUK II OVERZICHT OVER DE GEBRUIKTE FYSISCHE METHODEN	13
HOOFDSTUK III VICINALE DIHALOGEEN-TRANSDEKALINES	24
HOOFDSTUK IV VICINALE DIHALOGEEN-BUTAAN-, -CYCLOPENTAAN- EN -CYCLOHEXAANDERIVATEN	44
HOOFDSTUK V EXPERIMENTELE GEGEVENS	79
SUMMARY	88

INDEX

100	APPENDIX I
101	APPENDIX II
102	APPENDIX III
103	APPENDIX IV
104	APPENDIX V
105	APPENDIX VI
106	APPENDIX VII
107	APPENDIX VIII
108	APPENDIX IX
109	APPENDIX X
110	APPENDIX XI
111	APPENDIX XII
112	APPENDIX XIII
113	APPENDIX XIV
114	APPENDIX XV
115	APPENDIX XVI
116	APPENDIX XVII
117	APPENDIX XVIII
118	APPENDIX XIX
119	APPENDIX XX
120	APPENDIX XXI
121	APPENDIX XXII
122	APPENDIX XXIII
123	APPENDIX XXIV
124	APPENDIX XXV
125	APPENDIX XXVI
126	APPENDIX XXVII
127	APPENDIX XXVIII
128	APPENDIX XXIX
129	APPENDIX XXX
130	APPENDIX XXXI
131	APPENDIX XXXII
132	APPENDIX XXXIII
133	APPENDIX XXXIV
134	APPENDIX XXXV
135	APPENDIX XXXVI
136	APPENDIX XXXVII
137	APPENDIX XXXVIII
138	APPENDIX XXXIX
139	APPENDIX XL
140	APPENDIX XLI
141	APPENDIX XLII
142	APPENDIX XLIII
143	APPENDIX XLIV
144	APPENDIX XLV
145	APPENDIX XLVI
146	APPENDIX XLVII
147	APPENDIX XLVIII
148	APPENDIX XLIX
149	APPENDIX L
150	APPENDIX LI
151	APPENDIX LII
152	APPENDIX LIII
153	APPENDIX LIV
154	APPENDIX LV
155	APPENDIX LVI
156	APPENDIX LVII
157	APPENDIX LVIII
158	APPENDIX LIX
159	APPENDIX LX
160	APPENDIX LXI
161	APPENDIX LXII
162	APPENDIX LXIII
163	APPENDIX LXIV
164	APPENDIX LXV
165	APPENDIX LXVI
166	APPENDIX LXVII
167	APPENDIX LXVIII
168	APPENDIX LXIX
169	APPENDIX LXX
170	APPENDIX LXXI
171	APPENDIX LXXII
172	APPENDIX LXXIII
173	APPENDIX LXXIV
174	APPENDIX LXXV
175	APPENDIX LXXVI
176	APPENDIX LXXVII
177	APPENDIX LXXVIII
178	APPENDIX LXXIX
179	APPENDIX LXXX
180	APPENDIX LXXXI
181	APPENDIX LXXXII
182	APPENDIX LXXXIII
183	APPENDIX LXXXIV
184	APPENDIX LXXXV
185	APPENDIX LXXXVI
186	APPENDIX LXXXVII
187	APPENDIX LXXXVIII
188	APPENDIX LXXXIX
189	APPENDIX LXXXX
190	APPENDIX LXXXXI
191	APPENDIX LXXXXII
192	APPENDIX LXXXXIII
193	APPENDIX LXXXXIV
194	APPENDIX LXXXXV
195	APPENDIX LXXXXVI
196	APPENDIX LXXXXVII
197	APPENDIX LXXXXVIII
198	APPENDIX LXXXXIX
199	APPENDIX LXXXXX
200	APPENDIX LXXXXXI
201	APPENDIX LXXXXXII
202	APPENDIX LXXXXXIII
203	APPENDIX LXXXXXIV
204	APPENDIX LXXXXXV
205	APPENDIX LXXXXXVI
206	APPENDIX LXXXXXVII
207	APPENDIX LXXXXXVIII
208	APPENDIX LXXXXXIX
209	APPENDIX LXXXXXX
210	APPENDIX LXXXXXXI
211	APPENDIX LXXXXXXII
212	APPENDIX LXXXXXXIII
213	APPENDIX LXXXXXXIV
214	APPENDIX LXXXXXXV
215	APPENDIX LXXXXXXVI
216	APPENDIX LXXXXXXVII
217	APPENDIX LXXXXXXVIII
218	APPENDIX LXXXXXXIX
219	APPENDIX LXXXXXXX
220	APPENDIX LXXXXXXXI
221	APPENDIX LXXXXXXXII
222	APPENDIX LXXXXXXXIII
223	APPENDIX LXXXXXXXIV
224	APPENDIX LXXXXXXXV
225	APPENDIX LXXXXXXXVI
226	APPENDIX LXXXXXXXVII
227	APPENDIX LXXXXXXXVIII
228	APPENDIX LXXXXXXXIX
229	APPENDIX LXXXXXXXI
230	APPENDIX LXXXXXXXII
231	APPENDIX LXXXXXXXIII
232	APPENDIX LXXXXXXXIV
233	APPENDIX LXXXXXXXV
234	APPENDIX LXXXXXXXVI
235	APPENDIX LXXXXXXXVII
236	APPENDIX LXXXXXXXVIII
237	APPENDIX LXXXXXXXIX
238	APPENDIX LXXXXXXXI
239	APPENDIX LXXXXXXXII
240	APPENDIX LXXXXXXXIII
241	APPENDIX LXXXXXXXIV
242	APPENDIX LXXXXXXXV
243	APPENDIX LXXXXXXXVI
244	APPENDIX LXXXXXXXVII
245	APPENDIX LXXXXXXXVIII
246	APPENDIX LXXXXXXXIX
247	APPENDIX LXXXXXXXI
248	APPENDIX LXXXXXXXII
249	APPENDIX LXXXXXXXIII
250	APPENDIX LXXXXXXXIV
251	APPENDIX LXXXXXXXV
252	APPENDIX LXXXXXXXVI
253	APPENDIX LXXXXXXXVII
254	APPENDIX LXXXXXXXVIII
255	APPENDIX LXXXXXXXIX
256	APPENDIX LXXXXXXXI
257	APPENDIX LXXXXXXXII
258	APPENDIX LXXXXXXXIII
259	APPENDIX LXXXXXXXIV
260	APPENDIX LXXXXXXXV
261	APPENDIX LXXXXXXXVI
262	APPENDIX LXXXXXXXVII
263	APPENDIX LXXXXXXXVIII
264	APPENDIX LXXXXXXXIX
265	APPENDIX LXXXXXXXI
266	APPENDIX LXXXXXXXII
267	APPENDIX LXXXXXXXIII
268	APPENDIX LXXXXXXXIV
269	APPENDIX LXXXXXXXV
270	APPENDIX LXXXXXXXVI
271	APPENDIX LXXXXXXXVII
272	APPENDIX LXXXXXXXVIII
273	APPENDIX LXXXXXXXIX
274	APPENDIX LXXXXXXXI
275	APPENDIX LXXXXXXXII
276	APPENDIX LXXXXXXXIII
277	APPENDIX LXXXXXXXIV
278	APPENDIX LXXXXXXXV
279	APPENDIX LXXXXXXXVI
280	APPENDIX LXXXXXXXVII
281	APPENDIX LXXXXXXXVIII
282	APPENDIX LXXXXXXXIX
283	APPENDIX LXXXXXXXI
284	APPENDIX LXXXXXXXII
285	APPENDIX LXXXXXXXIII
286	APPENDIX LXXXXXXXIV
287	APPENDIX LXXXXXXXV
288	APPENDIX LXXXXXXXVI
289	APPENDIX LXXXXXXXVII
290	APPENDIX LXXXXXXXVIII
291	APPENDIX LXXXXXXXIX
292	APPENDIX LXXXXXXXI
293	APPENDIX LXXXXXXXII
294	APPENDIX LXXXXXXXIII
295	APPENDIX LXXXXXXXIV
296	APPENDIX LXXXXXXXV
297	APPENDIX LXXXXXXXVI
298	APPENDIX LXXXXXXXVII
299	APPENDIX LXXXXXXXVIII
300	APPENDIX LXXXXXXXIX
301	APPENDIX LXXXXXXXI
302	APPENDIX LXXXXXXXII
303	APPENDIX LXXXXXXXIII
304	APPENDIX LXXXXXXXIV
305	APPENDIX LXXXXXXXV
306	APPENDIX LXXXXXXXVI
307	APPENDIX LXXXXXXXVII
308	APPENDIX LXXXXXXXVIII
309	APPENDIX LXXXXXXXIX
310	APPENDIX LXXXXXXXI
311	APPENDIX LXXXXXXXII
312	APPENDIX LXXXXXXXIII
313	APPENDIX LXXXXXXXIV
314	APPENDIX LXXXXXXXV
315	APPENDIX LXXXXXXXVI
316	APPENDIX LXXXXXXXVII
317	APPENDIX LXXXXXXXVIII
318	APPENDIX LXXXXXXXIX
319	APPENDIX LXXXXXXXI
320	APPENDIX LXXXXXXXII
321	APPENDIX LXXXXXXXIII
322	APPENDIX LXXXXXXXIV
323	APPENDIX LXXXXXXXV
324	APPENDIX LXXXXXXXVI
325	APPENDIX LXXXXXXXVII
326	APPENDIX LXXXXXXXVIII
327	APPENDIX LXXXXXXXIX
328	APPENDIX LXXXXXXXI
329	APPENDIX LXXXXXXXII
330	APPENDIX LXXXXXXXIII
331	APPENDIX LXXXXXXXIV
332	APPENDIX LXXXXXXXV
333	APPENDIX LXXXXXXXVI
334	APPENDIX LXXXXXXXVII
335	APPENDIX LXXXXXXXVIII
336	APPENDIX LXXXXXXXIX
337	APPENDIX LXXXXXXXI
338	APPENDIX LXXXXXXXII
339	APPENDIX LXXXXXXXIII
340	APPENDIX LXXXXXXXIV
341	APPENDIX LXXXXXXXV
342	APPENDIX LXXXXXXXVI
343	APPENDIX LXXXXXXXVII
344	APPENDIX LXXXXXXXVIII
345	APPENDIX LXXXXXXXIX
346	APPENDIX LXXXXXXXI
347	APPENDIX LXXXXXXXII
348	APPENDIX LXXXXXXXIII
349	APPENDIX LXXXXXXXIV
350	APPENDIX LXXXXXXXV
351	APPENDIX LXXXXXXXVI
352	APPENDIX LXXXXXXXVII
353	APPENDIX LXXXXXXXVIII
354	APPENDIX LXXXXXXXIX
355	APPENDIX LXXXXXXXI
356	APPENDIX LXXXXXXXII
357	APPENDIX LXXXXXXXIII
358	APPENDIX LXXXXXXXIV
359	APPENDIX LXXXXXXXV
360	APPENDIX LXXXXXXXVI
361	APPENDIX LXXXXXXXVII
362	APPENDIX LXXXXXXXVIII
363	APPENDIX LXXXXXXXIX
364	APPENDIX LXXXXXXXI
365	APPENDIX LXXXXXXXII
366	APPENDIX LXXXXXXXIII
367	APPENDIX LXXXXXXXIV
368	APPENDIX LXXXXXXXV
369	APPENDIX LXXXXXXXVI
370	APPENDIX LXXXXXXXVII
371	APPENDIX LXXXXXXXVIII
372	APPENDIX LXXXXXXXIX
373	APPENDIX LXXXXXXXI
374	APPENDIX LXXXXXXXII
375	APPENDIX LXXXXXXXIII
376	APPENDIX LXXXXXXXIV
377	APPENDIX LXXXXXXXV
378	APPENDIX LXXXXXXXVI
379	APPENDIX LXXXXXXXVII
380	APPENDIX LXXXXXXXVIII
381	APPENDIX LXXXXXXXIX
382	APPENDIX LXXXXXXXI
383	APPENDIX LXXXXXXXII
384	APPENDIX LXXXXXXXIII
385	APPENDIX LXXXXXXXIV
386	APPENDIX LXXXXXXXV
387	APPENDIX LXXXXXXXVI
388	APPENDIX LXXXXXXXVII
389	APPENDIX LXXXXXXXVIII
390	APPENDIX LXXXXXXXIX
391	APPENDIX LXXXXXXXI
392	APPENDIX LXXXXXXXII
393	APPENDIX LXXXXXXXIII
394	APPENDIX LXXXXXXXIV
395	APPENDIX LXXXXXXXV
396	APPENDIX LXXXXXXXVI
397	APPENDIX LXXXXXXXVII
398	APPENDIX LXXXXXXXVIII
399	APPENDIX LXXXXXXXIX
400	APPENDIX LXXXXXXXI

HOOFDSTUK I

INLEIDING

De conformatieanalyse van cyclische verbindingen vormt reeds geruime tijd een onderwerp van studie op het Laboratorium voor Organische Chemie te Leiden. De resultaten van deze studies, die gekarakteriseerd worden door combinatie van meerdere fysische methoden van onderzoek en systematische variatie van de molecuul-structuur, zijn in een reeks proefschriften¹⁻¹² en een aantal publicaties neergelegd.

Tot het in dit proefschrift beschreven onderzoek van de geometrische structuur en de eigenschappen van een aantal vicinale ditertiaire dihalogeniden (verderop vaak kortweg tert-tert systemen genoemd) werd besloten om twee redenen.

Allereerst werd bij de door Hageman¹¹ gemaakte studie van vicinale dihalogeencyclohexanen van de typen sec-sec en sec-tert voor het enige bestudeerde tert-tert systeem, 1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan, een sterk afwijkend gedrag gevonden. In een ramanspectrum van een oplossing van de verbinding in tetrahydrofuran zijn twee sterke banden aanwezig bij 710 en 548 cm^{-1} , welke beide kunnen worden aangezien voor de symmetrische koolstof-broomrekvibratie. In combinatie met de asymmetrische koolstof-broomrekvibratie (521 cm^{-1}) geven de beide ramanbanden twee mogelijkheden voor $\Delta \nu$ (het verschil in cm^{-1} tussen de waarden van de symmetrische en asymmetrische koolstof-halogeenrekvibraties) van 162 resp. 27 cm^{-1} . De twee waarden wijken sterk af van de waarden 107 en 115 cm^{-1} , welke door Hageman¹¹ als gemiddelden werden gevonden voor de $\Delta \nu$ -waarden van een aantal cyclische bromiden van de typen sec-sec resp. sec-tert. Het door Cleveland en Lamport¹³ opgenomen raman-spectrum van 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan (eveneens een verbinding van het

type tert-tert), opgelost in tetrachloorkoolstof, toont ook twee sterke ramanbanden (bij 728 en 567 cm^{-1}); hier vindt men in combinatie met de asymmetrische koolstof-broomrekvibratie (531 cm^{-1}) de twee mogelijkheden $\Delta \nu = 197$ resp. 36 cm^{-1} . De beschikbare gegevens waren niet toereikend om voor beide verbindingen met zekerheid uit te kunnen maken, welke van de twee banden de symmetrische koolstof-broomrekvibratie is.

In de tweede plaats was door Shipman, Folt en Krimm¹⁴ gevonden, dat in de waarden van de koolstof-chloor-rekvibraties van één bepaald type rotatie-isomeer van tertiaire alkylmonochloriden (die van de bij de verbindingen voorkomende rotatie-isomeren zijn van de typen T_{HHH}^* en T_{CHH}^*) veel meer spreiding optreedt dan het geval is bij primaire en secundaire alkylmonochloriden; de auteurs achten verder onderzoek noodzakelijk ten einde te trachten om de rekvibraties in verband te brengen met de afzonderlijke geometrische structuren van de verschillende tertiaire chloriden.

In verband met het bovenstaande zijn verschillende typen tert-tert verbindingen gesynthetiseerd en bestudeerd ten einde een mogelijk verband tussen de geometrische structuur van de verbindingen en hun koolstof-halogeonrekvibraties op te sporen.

Meer in het algemeen kon men verwachten, dat door de bestudering van de vicinale ditertiaire dihalogeniden het systematisch onderzoek op dit gebied zo al niet afgerond, dan toch op enkele essentiële punten aangevuld zou worden.

De indeling van dit proefschrift is als volgt:

In hoofdstuk II wordt uiteengezet op welke wijze de bij het onderzoek gebruikte fysische methoden (bepaling van dipoolmomenten, infrarood- en ramanspectroscopie en kernspinresonantie) zijn toegepast.

In hoofdstuk III wordt het verband behandeld tussen de moleculaire bouw (die reeds was onderzocht door J. A. van der Linden³ en die in sommige gevallen bij daartoe geschikte verbindingen kon worden bevestigd met behulp van uit NMR-spectra verkregen gegevens) en de fysische eigenschappen van enige vicinale dihalogeon-transdekalinines.

Van de in hoofdstuk IV voorkomende vicinale dihalogeon-butaaen-, cyclopentaaen- en -cyclohexaanderivaten (alle van het type tert-tert) werden in een zo groot mogelijk aantal gevallen dipoolmomenten bepaald; hieruit kon worden geconcludeerd, dat er zich bij de verbindingen conformatie-evenwichten voordoen.

* Voor een uitleg van de betekenis van deze notaties wordt verwezen naar hoofdstuk II.

Nadat voor iedere verbinding was bepaald, welke conformeren er voorkomen (in een aantal gevallen werd hierbij gebruik gemaakt van modellen van de verbindingen en van reeds bekende gegevens omtrent verbindingen, die in essentie in moleculaire bouw overeenkomen), werden de verbindingen onderworpen aan een infrarood- en ramanonderzoek.

In hoofdstuk V worden de syntheses der onderzochte verbindingen vermeld; de identiteit en zuiverheid werd gecontroleerd door middel van NMR-spectra en halogeenanalyses. Vervolgens zijn aan het einde van dit hoofdstuk tabellen met gegevens voor de bepalingen der dipoolmomenten opgenomen.

Het proefschrift wordt besloten met een samenvatting in het engels.

LITERATUUR:

1. G. Dallinga, Dissertatie Leiden 1951.
2. W. Kwestroo, Dissertatie Leiden 1954.
3. J. A. van der Linden, Dissertatie Leiden 1958.
4. E. C. Wessels, Dissertatie Leiden 1960.
5. H. M. van Dort, Dissertatie Leiden 1963.
6. A. Mossel, Dissertatie Leiden 1963.
7. H. J. V. H. Geise, Dissertatie Leiden 1964.
8. C. Altona, Dissertatie Leiden 1964.
9. H. F. van Woerden, Dissertatie Leiden 1964.
10. H. T. Kalff, Dissertatie Leiden 1964.
11. H. J. Hageman, Dissertatie Leiden 1965.
12. M. C. Planje, Dissertatie Leiden 1966.
13. F. F. Cleveland en J. E. Lamport, J. Chem. Phys. 18, 1320 (1950).
14. J. J. Shipman, V. L. Folt en S. Krimm, Spectrochim. Acta 18, 1603 (1962).

HOOFDSTUK II

OVERZICHT OVER DE GEBRUIKTE FYSISCHE METHODEN

Bij ons onderzoek naar de moleculaire bouw en fysische eigenschappen der vicinale ditertiaire dihalogeniden is voornamelijk gebruik gemaakt van de volgende methoden: 1) bepaling van dipoolmomenten, 2) infrarood- en ramanspectroscopie en 3) kernspinresonantie.

II. 1 DIPOOLMOMENTEN

Reeds bij de eerste onderzoeken over het conformatie-evenwicht bij vicinale cyclohexaan-dihalogeniden speelde de bepaling van dipoolmomenten een grote rol. Zoals bekend is het zeer moeilijk, zoal niet ondoenlijk om van moleculen in opgeloste toestand "absolute" dipoolmomenten te bepalen. Men gebruikt dan ook meestal benaderingsmethoden zoals die van Halverstadt en Kumler¹, welke gebaseerd is op de oorspronkelijke formule van Debye. Deze methode, die ook in ons onderzoek werd toegepast, levert goed reproduceerbare waarden, welke met succes toegepast kunnen worden, wanneer het gaat om vergelijkingen tussen gelijksoortige moleculen. De grootte van het dipoolmoment is een - voorzichtig te hanteren - maat voor de elektrische polariteit van de betreffende moleculen. Het totale moleculaire moment kan dikwijls benaderd worden door vectoriële additie van karakteristieke groepsmomenten. Hierdoor heeft men een sleutel tot het leren kennen van de geometrische structuur der moleculen.

Van groot belang voor de conformatieanalyse is het bepalen van dipoolmomenten in meerdere oplosmiddelen (veel gebruikte oplosmiddelen hiervoor zijn tetrachloorkoolstof en benzeen). Treedt bij de overgang van het ene naar het andere oplosmiddel een variatie in het moment op die groter is dan circa 0,05 D,

dan wijst dit meestal op de aanwezigheid van twee of meerdere conformeren met verschillend moment, die ieder voor een niet te verwaarlozen percentage in het evenwicht voorkomen. Dit evenwicht pleegt bij vicinale dihalogeniden te verschuiven in de richting van het sterker polaire conformeer, wanneer men tetrachloorkoolstof als oplosmiddel vervangt door benzeen. In ons onderzoek hebben wij de bepaling van dipoolmomenten goed kunnen gebruiken, omdat bij de in hoofdstuk IV behandelde vicinale ditertiaire dihalogeniden er een aanzienlijk verschil bestaat tussen het moment van de anti-vorm c. q. het diaxiale conformeer (μ circa 0,5 D) en de gauche-vormen c. q. het diequatoriale conformeer (μ 3,0-3,3 D).

De molfractie, die in de anti-vorm voorkomt, werd berekend volgens de formule:

$$\mu^2 = x_a \cdot \mu_a^2 + (1-x_a) \cdot \mu_g^2$$

ΔG_{g-a}^0 , het verschil tussen de vrije enthalpie van de gauche- en de anti-vorm, werd berekend volgens:

$$\Delta G_{g-a}^0 = -RT \ln \left\{ \frac{\mu_{\text{gemeten}}^2 - \mu_a^2}{\mu_g^2 - \mu_{\text{gemeten}}^2} \right\}$$

Doordat bij elk bij tert-tert systemen voorkomend anti-gauche-evenwicht de anti-vorm in evenwicht is met één der twee spiegelbeeldelijke gauche-vormen, zijn de ΔG_{g-a}^0 waarden gecorrigeerd (weergegeven door het symbool $\Delta G_{g-a}^{0,c}$) door ze met de factor $RT \ln 2$ (0,41 kcal/mol bij 25°C) te verhogen¹⁴.

Verder is berekend: $\delta \Delta G_{g-a}^0 = (\Delta G_{g-a}^{0,c})_{\text{tetra}} - (\Delta G_{g-a}^{0,c})_{\text{benzeen}}$.

II.2 INFRAROOD- EN RAMANSPECTRA

De frequenties in het met de huidige commerciële infrarood-apparaten goed toegankelijke gebied (van omstreeks 400-4000 cm^{-1}) corresponderen met trillingen van de atomen en atoomgroepen in moleculen ten opzichte van elkaar. Deze frequenties zijn ook in het ramanspectrum waar te nemen, waarbij veelal absorpties, die zwak zijn in het infrarood ("symmetrische" trillingen) in het ramanspectrum als banden met een sterke intensiteit zijn te vinden en omgekeerd ("asymmetrische" trillingen).

Bij de onderzoeken van halogeenderivaten van niet-aromatische ringsystemen is vooral de studie van koolstof-halogeenevibraties van groot belang gebleken^{2,3,4,5}. Hierbij zijn enige regelmatigheden gevonden, die bij het vast-

stellen van de geometrische structuur steun kunnen verlenen. Wij willen hiervan een korte samenvatting geven, omdat ons eigen onderzoek voor een gedeelte een voortzetting vormt van vroegere studies in dit gebied (zie de vraagstelling in hoofdstuk I).

Voortgaande op het werk van Brown en Sheppard^{6,7,8} bepaalden Mizushima en zijn medewerkers⁹ de karakteristieke absorptiefrequenties van de koolstof-halogenekvibraties van een aantal rotatie-isomeren van alkylchloriden; de absorptiefrequenties, die bij de verschillende typen rotatie-isomeren van de chloriden behoren, worden als afzonderlijke frequenties gezien en zijn in verband te brengen met de aanwezige geometrische structuur rond de koolstof-halogeneband.

Bij primaire halogeniden wordt de frequentie van een bepaald rotatie-isomeer beïnvloed door het atoom, dat gebonden aan het vicinale koolstofatoom, in de anti-positie zit ten opzichte van het halogeenatoom; bij secundaire en tertiaire halogeniden zijn de anti-substituenten aan beide resp. de drie koolstofatomen, die verbonden zijn met de koolstof-halogeneband, bepalend voor de waarde van de frequentie, die een bepaald type rotatie-isomeer vertoont. Bij primaire en secundaire halogeniden is deze waarde steeds nagenoeg dezelfde en onder meer onafhankelijk van het feit, of men met alifatische dan wel cyclische verbindingen te maken heeft. Hierdoor is het mogelijk om door middel van infrarood- en ramanspectroscopie vast te stellen welke rotatie-isomeren voorkomen en zo nadere gegevens te verkrijgen omtrent conformatie-evenwichten.

Het hierboven aangehaalde onderzoek had tot gevolg, dat Mizushima en zijn medewerkers⁹ een nomenclatuur ontwikkelden, die ook bij ons onderzoek zal worden gebruikt: P, S of T wil zeggen een primair, secundair dan wel een tertiair halogenide; een index H resp. C wijst op een H- resp. C-atoom als anti-substituent ten aanzien van het halogeenatoom.

Voor de drie identieke staggered-conformeren van ethylchloride (zie ook fig. II. 1) vindt men de notatie P_H ; de verbinding is een primair chloride en steeds bezet één der waterstofatomen van de methylgroep de anti-positie ten aanzien van het chlooratoom.

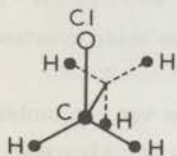


Fig. II. 1. Voor alle conformeren, waarin ethylchloride kan voorkomen krijgt men de notatie P_H .

Voor n-propylchloride vindt men voor de verschillende rotatie-isomeren verschillende notaties: in fig. II. 2a is het koolstofatoom van de methylgroep de anti-substituent van het chlooratoom; dit rotatie-isomeer krijgt de notatie P_C .

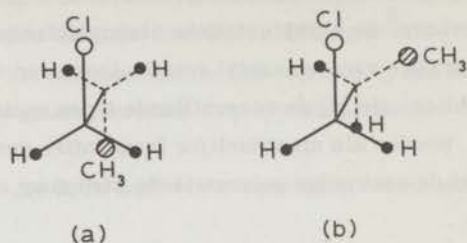


Fig. II. 2 Voor de conformeren van n-propylchloride, afgebeeld in figuur 2a en 2b vindt men de notaties P_C resp. P_H .

Na interne rotatie kan het molecuul het in fig. II. 2b afgebeelde conformeer (of zijn spiegelbeeld, afhankelijk van de richting, waarin de rotatie plaats vindt) aannemen. Dit rotatie-isomeer krijgt de notatie P_H , omdat het chlooratoom een waterstofatoom in de anti-positie heeft.

Zoals uit fig. II. 3 blijkt, bestaan er voor tertiaire halogeniden in principe vier typen rotatie-isomeren, die veroorzaakt worden door de rotatie om de drie C-C banden. Voor de koolstof-chloor-reekvibraties van de vier mogelijke vormen vindt men de notaties T_{CCC} , T_{CCH} , T_{CHH} en T_{HHH} . Tengevolge van sterische hindering is het voorkomen van de vormen T_{CCC} en T_{CCH} meestal onwaarschijnlijk.

De koolstof-halogeenvibraties (op de studie hiervan valt bij ons infrarood- en ramanonderzoek het accent) zijn niet als vrijwel ongemengde groepsfrequenties te beschouwen; er zitten allerlei andere trillingen ingemengd. Als gevolg hiervan variëren de betreffende frequenties, al naar gelang de moleculaire bouw van de halogeenvibraties, nogal sterk. Colthup, Daly en Wiberley¹⁰ geven voor de gebieden, waarin infrarood-actieve C-Cl- en C-Br-reekvibraties van alifatische verbindingen voorkomen 830-560 resp. 680-515 cm^{-1} ; bij in moleculaire bouw overeenkomende verbindingen wordt van beide soorten de C-Cl-reekvibratie steeds bij het hoogste golfgetal gevonden.

In het algemeen zijn de symmetrie-eigenschappen van een molecuul bepalend voor het al dan niet actief zijn van een vibratie in het infrarood- resp. ra-

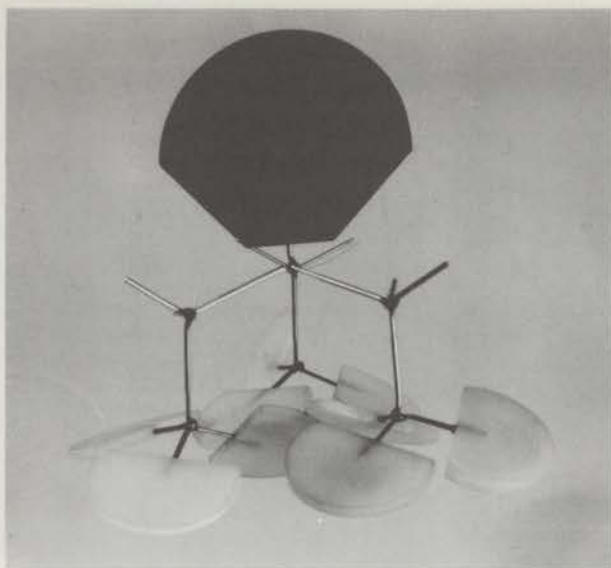


Fig. II. 3a. Het T_{CCC} -conformeer van triëthylmethylbromide.

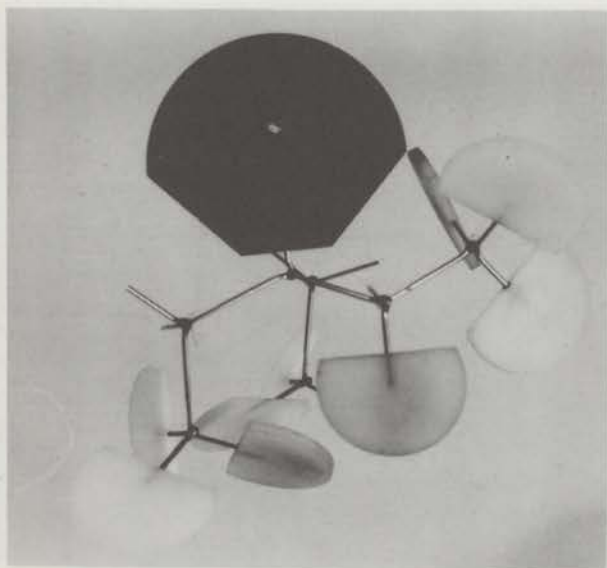


Fig. II. 3b. Het T_{CCH} -conformeer van triëthylmethylbromide.

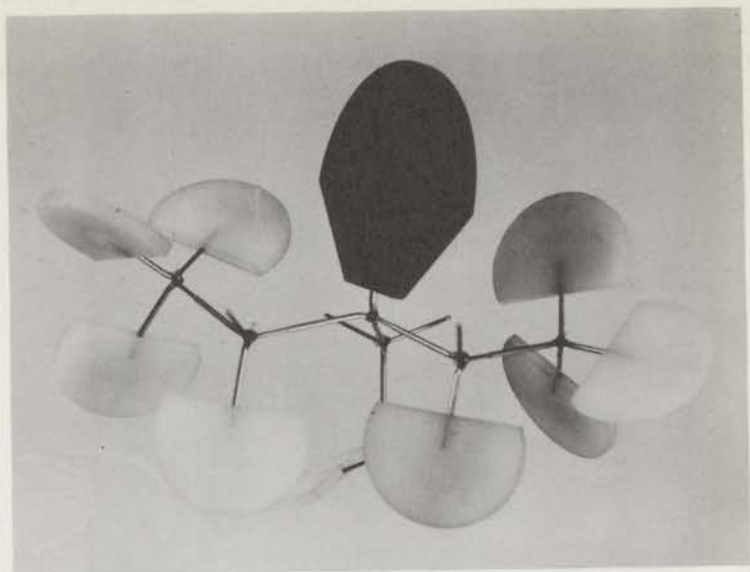


Fig. II.3c. Het T_{CHH} -conformeer van triëthylmethylbromide.

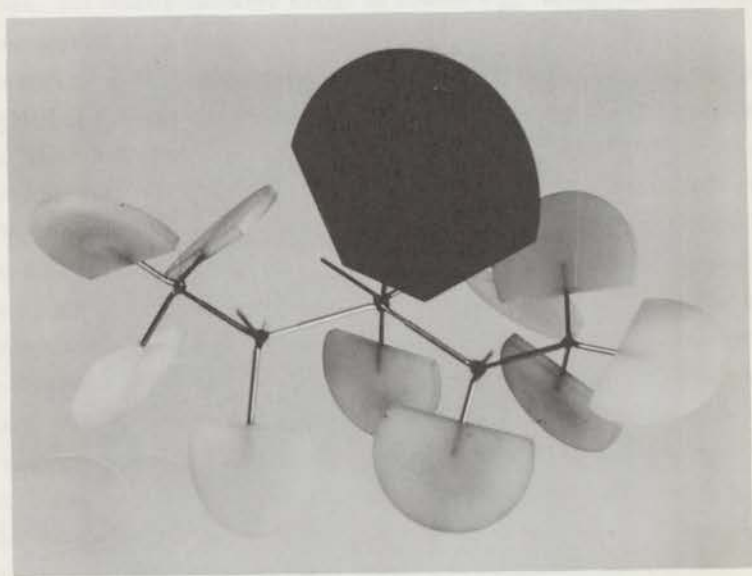


Fig. II.3d. Het T_{HHH} -conformeer van triëthylmethylbromide.

manspectrum^{11,12}. De anti-vormen c. q. diaxiale conformeren, die bij de bestudeerde dihalogeenverbindingen voorkomen, bezitten meestal een pseudo-symmetriecentrum (slechts enkele verbindingen, zoals $9_a 10_a$ -dibroomtransdekalin, bezitten een echt centrum van symmetrie); de bijbehorende koolstof-halogeenrekvibraties komen voor als "symmetrische" (zichtbaar in het ramanspectrum en verboden in het infrarood) en "asymmetrische" (zichtbaar in het infrarood- en verboden in het ramanspectrum) rekvibraties. Voor de infrarood-actieve asymmetrische en de raman-actieve symmetrische vibraties (die beide verschillend van aard zijn) signaleerde Kohlrausch¹³ reeds een verhoging in golfgetal van de hoogste frequentie en een verlaging van de laagste.

De gauche-banden komen in infrarood- en ramanspectra bij vrijwel éénzelfde golfgetal voor, omdat de gauche-vormen geen pseudo-symmetriecentrum hebben en men daardoor niet van symmetrische en asymmetrische vibraties kan spreken.

In overeenstemming met de door Mizushima c. s.⁹ gevonden regels (voor de 1,2-dihalogenethanen), is door Altona en Hageman^{3,4} gevonden, dat de koolstof-halogeenrekvibraties van een aantal dihalogeen-cyclohexaanderivaten van de typen sec-sec en sec-tert regelmatigheden vertonen. De symmetrische koolstof-halogeenrekvibraties van de sec-tert dibromiden resp. dichloriden worden gevonden bij 640-660 resp. 690-710 cm^{-1} ; de asymmetrische bij 530-550 resp. 610-640 cm^{-1} ; de corresponderende waarden van ν_{gem} (het gemiddelde van de waarden in cm^{-1} van de symmetrische en asymmetrische koolstof-halogeenrekvibraties), 590-600 resp. 650-655 cm^{-1} , vertonen weinig spreiding. De gemiddelden van de $\Delta \nu$ -waarden bedragen 115 resp. 85 cm^{-1} .

Als voorbeeld, hoe de nomenclatuur van Mizushima en zijn medewerkers bij de door ons onderzochte tert-tert verbindingen wordt toegepast, moge hier het 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan behandeld worden: bij het beschouwen van het molecuulmodel blijkt de verbinding in drie conformeren te kunnen voorkomen (zie fig. II.4). In de anti-vorm zijn de halogeenatomen bij een anti-parallelle stand zover mogelijk van elkaar verwijderd; voor de koolstof-broomrekvibraties van deze vorm vindt men de notatie: $T_{\text{XHH}}^{\text{Br}^*}$ (zie fig. II.5a). Na interne rotatie kan het molecuul één der beide spiegelbeeldelijke gauche-vormen aannemen: voor beide vindt men éénzelfde notatie, namelijk $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$ (zie ook fig. II.5b).

* Hierin is X: Br of Cl, terwijl Br er op duidt, dat men met een koolstof-broomrekvibratie te doen heeft.

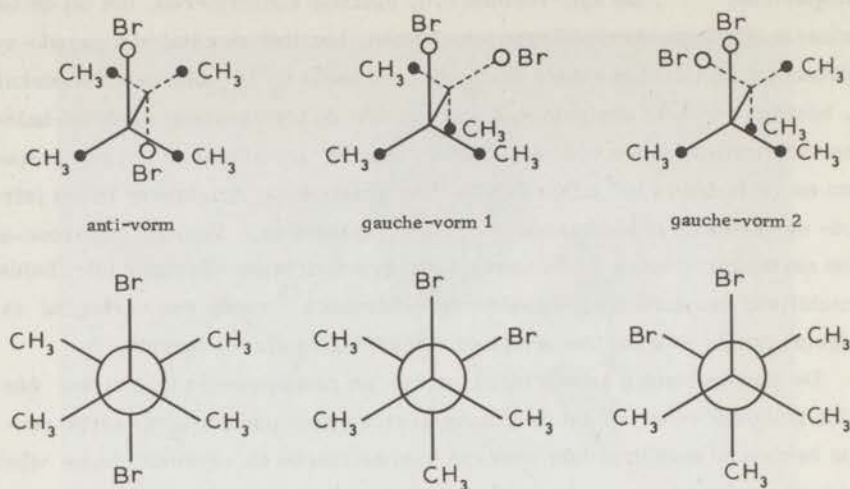


Fig. II.4. De drie conformeren, waarin 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan kan voorkomen.

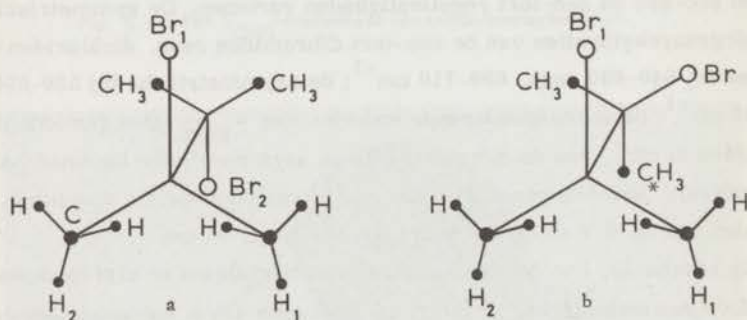


Fig. II.5. Het broomatoom 1 (Br_1) heeft in figuur 5a als anti-substituenten: Br_2 , H_1 en H_2 ; in figuur 5b C^* , H_1 en H_2 ; dit leidt resp. tot de notaties T_{XHH}^{Br} en T_{CHH}^{Br} .

Voor de koolstof-broomrekvibraties van de anti-vorm T_{XHH}^{Br} vindt men: 568(symm.) en 531(asymm.) cm^{-1} , zodat men voor $\nu_{gem.}$ komt tot de waarde 550 cm^{-1} . Als waarden voor de koolstof-broomrekvibraties van de gauche-vormen T_{CHH}^{Br} worden gevonden: 548 (in het I.R.) en 546 (in het ramanspectrum) cm^{-1} .

Aangezien het volgens ervaring weinig verschil maakt of men een Br-, Cl- dan wel een C-atoom als anti-substituent heeft⁴, krijgt men de volgende

interne controle: bij tert-tert dibromiden, waarbij een anti-gauche-evenwicht optreedt, vertonen de anti-vormen twee C-Br-rekvibraties, waarbij het golfgetal van ν_{gem} ongeveer dezelfde waarde moet hebben als de C-Br-rekvibraties van de gauche-vormen, zoals die in de infrarood- en ramanspectra worden gevonden.

De infrarood- en ramanspectra van de halogeenverbindingen werden in een zo groot mogelijk aantal gevallen vergeleken met de spectra van de overeenkomstige koolwaterstofverbindingen (bijv. de spectra van 9,10-dibroomtrans-dekaline met trans-dekaline en 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan met 2,2,3,3-tetramethylbutaan), ten einde de koolstof-halogeenrekvibraties niet te verwarren met banden, die toegeschreven moeten worden aan andere vibraties.

De infraroodspectra werden opgenomen met behulp van een Unicam Infra-red Double-beam spectrofotometer, model SP 100. Bij de van oplossingen van de verbindingen in zwavelkoolstof opgenomen spectra werd steeds een concentratie van 30 mg/ml aangehouden. Het infraroodapparaat werd geïjkt door middel van een polystyreenplaatje met een standaardspectrum.

De ramanspectra werden gemeten met een fotoëlectrische Hilger and Watts Ramanspectrometer, toegerust met een scanning-apparatuur en een recorder². De opgenomen spectra hebben betrekking op oplossingen in tetrahydrofuran. Vele ramanspectra waren matig van kwaliteit, doordat de betrokken verbindingen slechts een geringe oplosbaarheid in tetrahydrofuran hebben. In een aantal gevallen treedt vanwege een geringe stabiliteit zeer spoedig kleuring van de oplossing op, die de detectie van het ramanspectrum zeer bemoeilijkt. Bij de ramanspectra werd de maximale piekhoogte van de band, die tetrahydrofuran vertoont bij 914 cm^{-1} , als interne standaard gebruikt.

De reproduceerbaarheid van de waarden van de koolstof-halogeenrekvibraties bedraagt 2 cm^{-1} .

II.3 NMR-spectra

De NMR-spectra van de vicinale ditertiaire dihalogeniden dienden om de identiteit en de zuiverheid van de verbindingen te controleren; de spectra werden niet nader geïnterpreteerd.

De NMR-spectra van de in hoofdstuk III voorkomende vicinale dihalogeen-transdekalines van de typen sec-sec en sec-tert konden wel worden geïnterpreteerd; hiervoor wordt verwezen naar hoofdstuk III.

In de meeste gevallen werden de NMR-spectra opgenomen met een Varian

A-60, in een aantal gevallen echter met een Varian HA-100 kernspinresonantie-apparaat. Alle spectra hebben betrekking op oplossingen van de verbindingen in tetrachloorkoolstof, waarbij gebruik werd gemaakt van het tetramethylsilaan-sig-naal als interne standaard ($\delta\text{TMS} = 0$).

LITERATUUR:

1. J. F. Halverstadt en W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2988 (1942).
2. C. Altona, *Dissertatie Leiden* 1964.
3. H. J. Hageman, *Dissertatie Leiden* 1965.
4. C. Altona, H. J. Hageman en E. Havinga wordt gepubliceerd.
5. H. R. Buys, C. Altona en E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 85, 998 (1966).
6. J. K. Brown en N. Sheppard, *Trans Faraday Soc.* 48, 128 (1952).
7. J. K. Brown en N. Sheppard, *Trans Faraday Soc.* 50, 535 (1954).
8. J. K. Brown en N. Sheppard, *Trans Faraday Soc.* 50, 1164 (1954).
9. S. Mizushima, T. Shimanouchi, K. Nakamura, M. Hayashi en S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* 26, 970 (1957).
10. N. B. Colthup, L. H. Daly en S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York 1964.
11. J. Brandmüller en H. Moser, *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Dr Steinkopff Verlag, Darmstadt 1962.
12. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, Londen. Deel I 1963, deel II 1962.
13. K. W. F. Kohlrausch, *Ramanspektren; Hand und Jahrbuch der chemischen Physik* 9, VI (1943).
14. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal en G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Wiley & Sons, New York 1965.

H O O F D S T U K I I I

VICINALE DIHALOGEEN-TRANSDEKALINES

III. 1 INLEIDING

Gelet op de aard van de koolstofatomen (secundair dan wel tertiair), die met een halogeenaatoom zijn verbonden, kan men de bestudeerde dihalogeentransdekalinines verdelen in drie soorten (zie tabel III. 1).

TABEL III. 1.

De bestudeerde vicinale dihalogeentransdekalinines en hun dipoolmomenten.

naam van de verbinding	soort	gemeten dipoolmoment (in D)	
		benzeen	tetra
9 ^a 10 ^a -dibroomtransdekalinine	tert-tert	0,44 ^{1,+}	0,24 ^{1,+}
9 ^a 10 ^a -broomchloor-	tert-tert		
9 ^a 10 ^a -dichloor-	tert-tert		0,79 ⁼
1 ^a 9 ^a -dibroom-	sec-tert	0,90 ¹	0,86 ¹
2 ^a 3 ^a -dibroom-	sec-sec	1,13 ¹	1,09 ¹
2 ^e 3 ^e -dibroom-	sec-sec		

+ Bepalingen van dipoolmomenten met een waarde kleiner dan 0,5 D zijn onnauwkeurig.

¹ Waarden, bepaald door van der Linden¹.

⁼ Bepaald volgens de methode van Higasi².

Het onderzoek naar de koolstof-halogenekvibraties van vicinale ditertiaire dihalogeniden werd begonnen met de vergelijkende studie van de koolstof-halogenekvibraties van de verbindingen $2 \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroom-(sec-sec), $1 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroom-(sec-tert) en $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline (tert-tert). Dit geschiedde om twee redenen:

1: van deze verbindingen waren er reeds gegevens bekend omtrent hun moleculaire bouw en eigenschappen.

Het molecuul trans-dekaline kan men opgebouwd denken uit twee, via equatoriale valenties gecondenseerde stoelvormige cyclohexaanringen. Een molecuulmodel laat zien, dat het molecuul niet in een andere tweestoel conformatie kan omklappen. Dit werd experimenteel voor de drie bovenstaande dibroomtransdekalines bevestigd door de onderzoeken van van der Linden¹ en Hückel en Waiblinger³. Van der Linden concludeerde, dat men op grond van de symmetrie van het molecuul voor $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline een dipoolmoment nul moet verwachten; de zeer lage gevonden waarden (zie tabel III, 1) zijn hiermede in overeenstemming. De dipoolmomenten van $1 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroom- en $2 \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline (zie eveneens tabel III, 1) hebben kleine, doch duidelijk van nul verschillende waarden; van der Linden verklaarde deze waarden in eerste instantie door aan te nemen, dat de ruimtelijke wisselwerking van de axiale substituenten afwijkingen (tot ongeveer 10^0) van de tetraëdrische valentiehoecken ten gevolge heeft.

Het bovenstaande had twee consequenties voor het te verrichten infrarood- en ramanonderzoek: a) dit onderzoek wordt bij de dibroomtransdekalines vanwege hun starre structuur in zoverre vereenvoudigd, dat de koolstof-halogenekvibraties slechts afkomstig kunnen zijn van één bepaald rotatie-isomeer; b) in verband met een nadere bestudering van de in hoofdstuk I gestelde twee problemen moet men als eis stellen, dat de koolstof-halogenekvibraties van de tert-tert systemen werkelijk vergelijkbaar zijn; voor alle koolstof-halogenekvibraties van de anti-vormen c. q. diaxiale conformeren (alle in hoofdstuk III en IV voorkomende halogeniden komen overwegend voor in anti-vormen c. q. diaxiale conformeren) vindt men de karakterisering T_{XHH} ($X = \text{Br}$ of Cl).

2: de wens om inzicht te verkrijgen in de typerende gedragingen van koolstof-halogenekvibraties van tert-tert systemen.

De drie gesubstitueerde dekalines vertonen een aantal overeenkomsten in moleculaire bouw en eigenschappen; door aan deze verbindingen een infrarood- en ramanonderzoek te verrichten kon inzicht worden verkregen in twee problemen: enerzijds in hoeverre de koolstof-broomekvibraties van $2 \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroom-

(sec-sec) en $1 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline (sec-tert) overeenkomst vertonen met die van andere, door Hageman⁴ bestudeerde sec-sec en sec-tert systemen; (die dezelfde notaties (volgens Mizushima) bezitten); anderzijds in hoeverre de infrarood- en ramanspectra van het tert-tert systeem $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline vergelijkbaar zijn met die van $2 \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 3 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroom- en $1 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline en in hoeverre de verschillen in de gedragingen van de koolstof-broomrekvibraties typerend zijn voor tert-tert dibromiden in het algemeen.

III.2 TERT-TERT SYSTEMEN (groep A)

De infrarood- en ramanbanden in het gebied van $400-800 \text{ cm}^{-1}$ van de drie in tabel III.1 voorkomende $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dihalogeentransdekalines zijn vermeld in tabel III.2.

Ten einde bij $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline te komen tot toekenning van de symmetrische en de asymmetrische koolstof-halogenrekvibratie, werden er eveneens infrarood- en ramanspectra opgenomen van $8 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroombicyclo[4.3.0]-nonaan, van $9 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -broomtransdekaline en van zuiver transdekaline: zie hiervoor tabel III.3.

Met behulp van de in de tabellen III.2 en III.3 vermelde gegevens kon worden afgeleid, dat bij $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline de banden bij 540 en 507 cm^{-1} moeten worden aangezien voor resp. de symmetrische en de asymmetrische koolstof-broomrekvibratie. De toekenning vond plaats op de volgende gronden: 1). Aangezien de symmetrische en asymmetrische koolstof-halogenrekvibraties van gehalogeneerde cyclopentaan- en cyclohexaanderivaten verschijnen als banden met een sterke intensiteit in resp. raman- en infraroodspectra^{4,5,6,7}, moet bij $8 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroombicyclo[4.3.0]nonaan de enige in het gebied van $400-800 \text{ cm}^{-1}$ voorkomende sterke ramanband, bij 542 cm^{-1} , worden aangezien voor de symmetrische koolstof-broomrekvibratie (van het type T_{XHH}^{Br}). In het ramanspectrum van $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline komen, evenals bij 1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan en 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan (zie hoofdstuk I), twee sterke banden voor (in dit geval bij 713 en 540 cm^{-1} , zie tabel III.2), die voor de symmetrische koolstof-broomrekvibratie zouden kunnen worden aangezien. Daar $8 \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroombicyclo[4.3.0]nonaan overeenkomst in moleculaire bouw vertoont met $9 \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 10 \\ a \end{smallmatrix}$ -dibroomtransdekaline, pleit het bij de eerste verbinding gevondene voor toekenning van de band bij 540 cm^{-1} als symmetrische koolstof-broomrekvibratie.

TABEL III. 2.

Vibratiespectra ($400-800\text{ cm}^{-1}$) van $9_{\text{a}}10_{\text{a}}$ -dibroom-,
 $9_{\text{a}}10_{\text{a}}$ -broomchloor- en $9_{\text{a}}10_{\text{a}}$ -dichloortransdekaline.

	$9_{\text{a}}10_{\text{a}}$ -dibroom- transdekaline		$9_{\text{a}}10_{\text{a}}$ -broomchloor transdekaline		$9_{\text{a}}10_{\text{a}}$ -dichloor- transdekaline	
	Ra(THF)	I. R. (CS_2)	Ra(THF)	I. R. (CS_2)	Ra(THF)	I. R. (CS_2)
400-420	414(m)				417(m)	406(vs)
420-440						
440-460			452(s)			
460-480			471(m)			
480-500				493(s)		
500-520	502(vw)	507(s)	506(m)			
520-540						526(w)
540-560	540(s)	551(s)	543(s)	540(s)		562(vw)
560-580			569(s)	566(m)	570(vs)	580(m)
580-600			592(m)			594(vs)
600-620						
620-640				620(w)		
640-660						652(m)
660-680			667(s)			
680-700			690(m)	695(vw)		
700-720	713(s)	714(vw)	712(s)			
720-740					733(s)	
740-760						
760-780						
780-800						795(vw)

In alle tabellen van vibratiespectra zijn de intensiteiten door middel van de volgende afkortingen weergegeven:

vw: very weak; w: weak; m: medium; s: strong en vs: very strong.

De vermelde ramanspectra betreffen opnamen van oplossingen van de verbindingen in tetrahydrofuran, hetgeen is weergegeven door Ra(THF). De infraroodspectra hebben betrekking op oplossingen van de verbindingen in zwavelkoolstof (weergegeven door I. R. (CS_2)), terwijl in enkele gevallen de opnamen van stoffen in KBr-plaatjes zijn vermeld (weergegeven door I. R. (KBr)).

TABEL III. 3.
 Vibratiespectra ($400-800\text{ cm}^{-1}$) van $8,9$ -dibroom-
 bicyclo [4.3.0]nonaan, 9 -broomtransdekalin en zuiver trans-dekalin

	$8,9$ -dibroom- bicyclo[4.3.0]nonaan		9 -broom- transdekalin		trans-dekalin	
	Ra(THF)	I. R. (CS_2)	Ra(THF)	I. R. (CS_2)	Ra	I. R.
400-420					412(vs)	400(m)
420-440			421(vs)			
440-460	442(vw)		456(m)	446(m)		
460-480		479(s)				
480-500					497(vs)	493(w)
500-520		501(vs)	503(vw)	517(s)		
520-540	542(vs)		523(s)			522(s)
540-560						
560-580			576(w)	568(w)	564(w)	
580-600	591(w)					
600-620		600(s)				617(w)
620-640						
640-660				647(s)		
660-680	661(m)	668(m)	676(vs)			
680-700				687(w)	699(w)	
700-720						
720-740				730(s)		
740-760	749(m)	746(s)	759(m)		756(vs)	
760-780				760(w)		
780-800			794(w)	797(m)		

De hier vermelde infrarood- en ramanspectra van trans-dekalin zijn opnamen van de zuivere vloeistof.

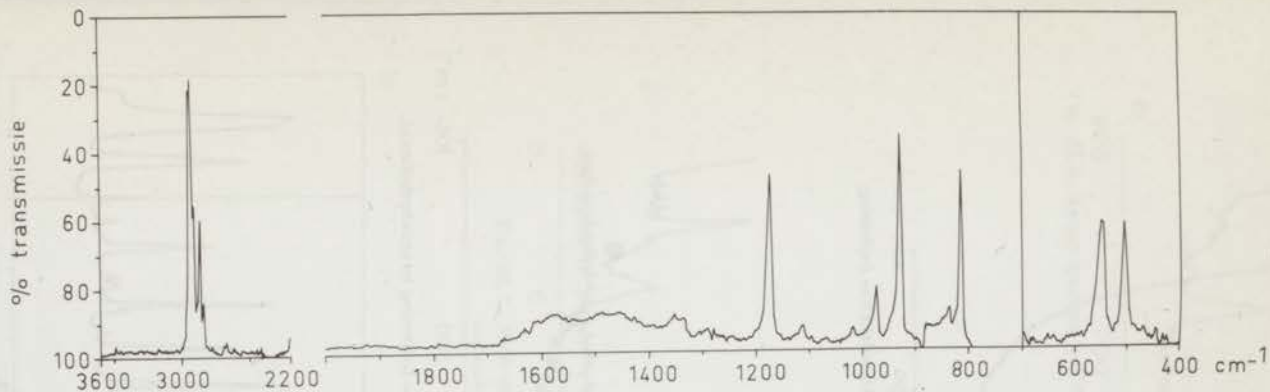


Fig. III.1. Infrarood spectrum* van 9,10-dibroomtransdekaline (oplossing in zwavelkoolstof).

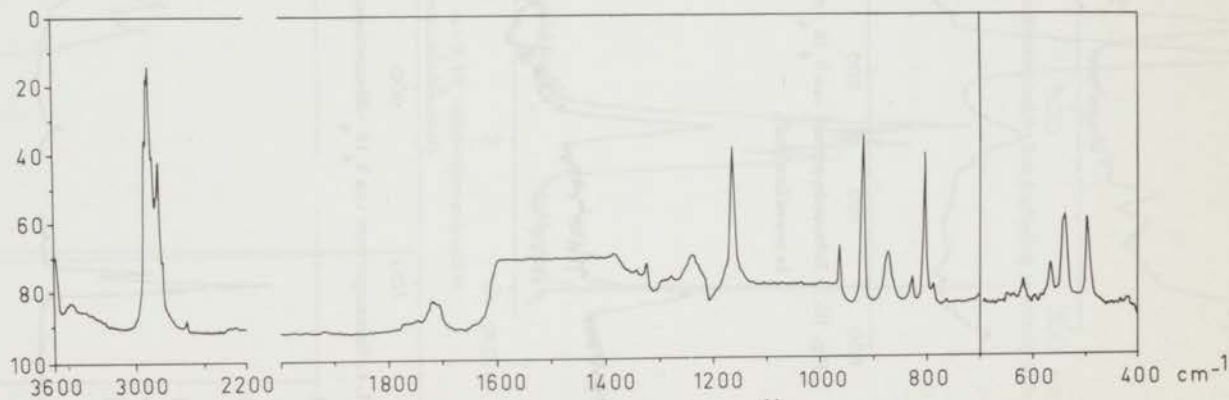


Fig. III.2. Infrarood spectrum** van 9,10-broomchloortransdekaline (oplossing in zwavelkoolstof).

* Het opnemen van de infrarood-spectra werd verzorgd door Mejuffrouw J.J. Hartman.

** Bij de infrarood-spectra, die op dat van 9,10-dibroomtransdekaline volgen, wordt de uitdrukking % transmissie niet steeds herhaald.

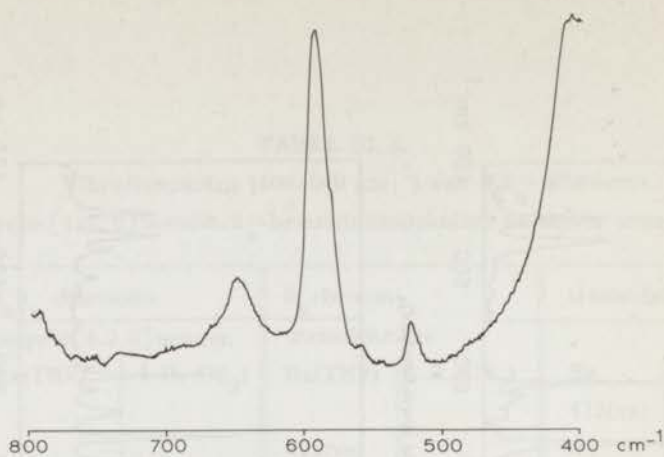


Fig. III.3. Infraroodspectrum van 9,10-dichloortransdecaline (oplossing in zwavelkoolstof).

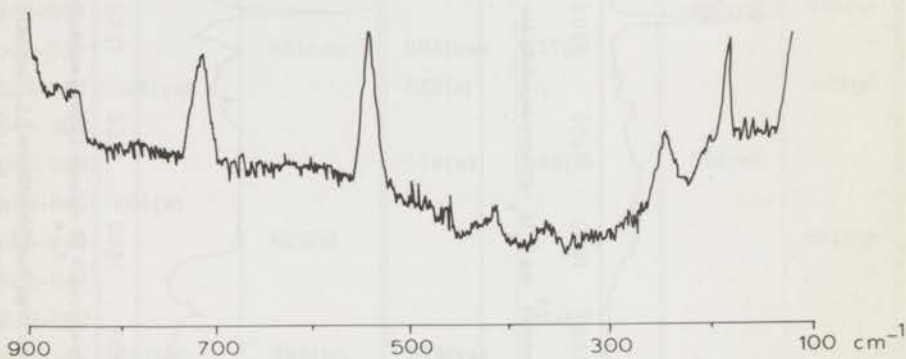


Fig. III.4. Ramanspectrum van 9,10-dibroomtransdecaline (oplossing in tetrahydrofuran).

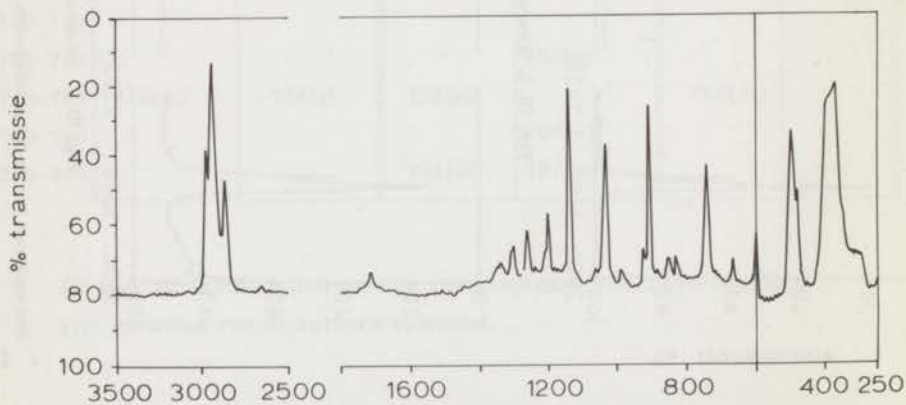


Fig. III.5. Infrarood spectrum van 8,9-dibroombicyclo[4.3.0]nonaan (oplossing in zwavelkoolstof).

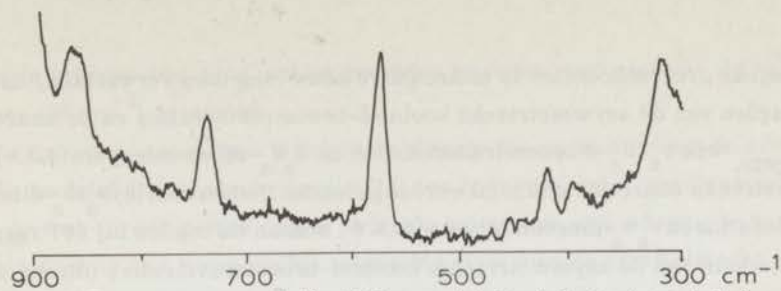


Fig. III. 6. Raman spectrum van 9^a 10^a -dichloortransdekaline (oplossing in tetrahydrofuran).

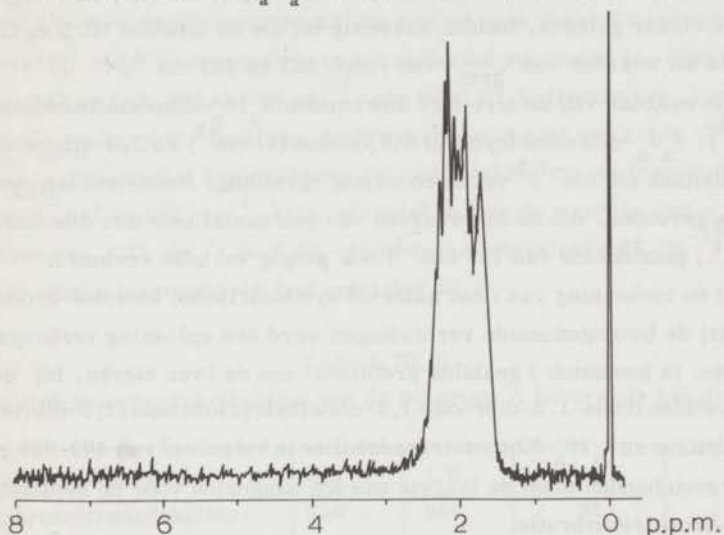


Fig. III. 7. NMR-spectrum van 9^a 10^a -dibroomtransdekaline (oplossing in tetrachloorkoolstof).

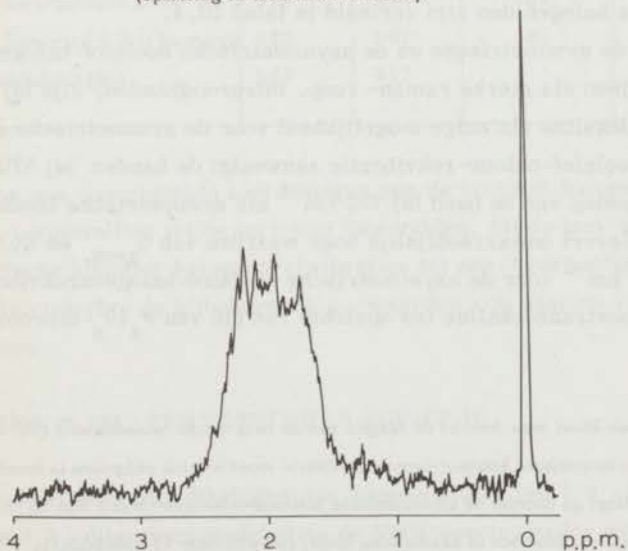


Fig. III. 8. NMR-spectrum van 9^a 10^a -broomchloortransdekaline (oplossing in tetrachloorkoolstof).

2). Wegens overeenkomsten in moleculaire bouw mag men verwachten, dat ook de waarden van de asymmetrische koolstof-broomrekvibraties en de waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ van $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin en $8_{\text{a}} 9_{\text{a}}$ -dibroombicyclo [4.3.0]nonaan bij omstreeks éézelfde golfgetal worden gevonden. Indien men bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin en $8_{\text{a}} 9_{\text{a}}$ -dibroombicyclo [4.3.0] nonaan de banden bij 507 resp. 501 cm^{-1} toekent aan de asymmetrische koolstof-broomrekvibraties (uit de infraroodspectra van beide verbindingen blijkt, dat er geen ander paar sterke, in de buurt van elkaar gelegen, banden aanwezig is; zie de tabellen III. 2 en III. 3), komt men tot waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ van resp. 523 en 521 cm^{-1} .

3). De $\Delta\nu$ -waarden van de tert-tert dibromiden $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin (33 cm^{-1}), $8_{\text{a}} 9_{\text{a}}$ -dibroombicyclo [4.3.0]nonaan (41 cm^{-1}) en 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan (36 cm^{-1})* vertonen weinig spreiding. Reeds eerder was door Hageman gevonden, dat de $\Delta\nu$ -waarden van een aantal sec-tert dibromiden (110-125 cm^{-1} ; gemiddelde van 115 cm^{-1}) ook weinig variatie vertonen.

Met de toekenning van (met name de symmetrische) koolstof-broomrekvibraties bij de bovengenoemde verbindingen werd een oplossing verkregen voor het eerste, in hoofdstuk I gestelde probleem: van de twee sterke, bij de tert-tert dibromiden trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan, 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan en $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin in het gebied van 400-800 cm^{-1} aanwezige ramanbanden moet de laagste worden aangezien voor de symmetrische koolstof-broomrekvibratie.

De door ons voorgestelde koolstof-halogenrekvibraties van de in groep A voorkomende halogeniden zijn vermeld in tabel III. 4.

Omdat de symmetrische en de asymmetrische koolstof-halogenrekvibraties verschijnen als sterke raman- resp. infraroodbanden, zijn bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekalin als enige mogelijkheid voor de symmetrische en de asymmetrische koolstof-chloor-rekvibratie aanwezig: de banden bij 570 resp. 594 cm^{-1} (toekenning van de band bij 733 cm^{-1} als symmetrische koolstof-halogenrekvibratie levert onwaarschijnlijk hoge waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ en $\Delta\nu$). Het verschil van 87 cm^{-1} voor de asymmetrische koolstof-halogenrekvibratie van $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekalin ten opzichte van die van $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin

* Tot deze waarde komt men doordat de laagste van de twee sterke ramanbanden (567 cm^{-1} , zie hoofdstuk I) voor de symmetrische koolstof-broomrekvibratie moet worden aangezien (evenals bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin) en doordat de asymmetrische koolstof-broomrekvibratie ligt bij 531 cm^{-1} (er is geen andere band, die hiervoor in aanmerking komt; zie referentie 13 hoofdstuk I).

line is in overeenstemming met de gevonden waarden voor sec-tert (84 cm^{-1}) en sec-sec (86 cm^{-1}) systemen.

In de regel verschijnen bij vicinale dibromiden en dichloriden de symmetrische koolstof-halogenekvibraties bij een hoger golfgetal dan de asymmetrische; de tert-tert chloriden echter schijnen hierop een uitzondering te vormen. Volgens de door ons voorgestelde toewijzing vindt men de symmetrische trilling van $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekalinen bij een lager golfgetal dan men zou verwachten.

Bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -broomchloortransdekalinen zijn er twee ongelijke halogenatomen aanwezig, zodat de symmetrie in het molecuul verstoord is. Men vindt hier vier (540 en 543 ; 566 en 569 cm^{-1} ; zie tabel III. 4) frequenties, die weliswaar een T_{XHH} -karakter bezitten, doch waarbij men niet van echte $T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ - resp. $T_{\text{XHH}}^{\text{Cl}}$ -frequenties kan spreken. De gemiddelden van de frequenties van beide paren, 541 en 567 cm^{-1} , zijn, vergeleken met de waarden van ν_{gem} van $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroom- (523 cm^{-1}) en $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekalinen (567 cm^{-1}) als het ware naar elkaar toegeschoven (zie ook tabel III. 4).

TABEL III. 4.

De koolstof-halogenekvibraties van de tot groep A behorende halogeniden.

Naam van de verbinding	Ra	I. R.	$\Delta\nu$	ν_{gem}
$9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalinen	540	507	33	523
$9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -broomchloortransdekalinen	569, 543	566, 540		
$9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekalinen ¹	570	594	-24	582
$8_{\text{a}} 9_{\text{a}}$ -dibroombicyclo[4.3.0]nonaan	542	501	41	521
9_{a} -broomtransdekalinen	523	517		520

1: bij de door ons voorgestelde toekenningen van de koolstof-halogenekvibraties zijn, in tegenstelling tot de tert-tert dibromiden, bij de tert-tert chloriden de symmetrische koolstof-halogenekvibraties bij een lager golfgetal gelegen dan de asymmetrische; de bijbehorende $\Delta\nu$ -waarden zijn daarom voorzien van een min-teken.

III.3 SEC-SEC en SEC-TERT SYSTEMEN (GROEP B)

Van alle bestudeerde dihalogeniden kunnen alleen van $1_{\text{a}} 9_{\text{a}}$ -dibroom-, $2_{\text{a}} 3_{\text{a}}$ -dibroom- en $2_{\text{e}} 3_{\text{e}}$ -dibroomtransdekalinen de NMR-spectra nader worden geïnter-

preteerd; de NMR-spectra leveren voor ieder van de verbindingen een structuurbewijs op. Dit bestaat uit twee delen:

1) De tertiaire protonen H_x en $H_{x'}$, (zie fig. III. 9) absorberen bij lager veld dan de methyleenprotonen (en zijn daarom geschikt om te worden betrokken bij conformatieonderzoekingen). Lemieux, Kullnig en Moir⁸ hebben vastgesteld, dat in gefixeerde cyclohexaanderivaten equatoriale protonen in het NMR-spectrum een grotere chemische verschuiving vertonen dan axiale protonen. Voor 2_3^3 -dibroom- en 1_9^9 -dibroomtransdekalineline enerzijds en 2_e^3 -dibroomtransdekalineline anderzijds vindt men in overeenstemming hiermede de signalen bij resp. 4,6 en 4,4 ppm.

2) In het systeem $H_x-C-C-H_{x'}$, is de koppelingsconstante tussen de vicinale protonen een functie van de tweevlakshoek, die de vlakken H_x-C-C en $H_{x'}-C-C$ met elkaar maken; deze functie is theoretisch⁹ en experimenteel^{10,11,12} uitvoerig onderzocht. Het signaal van het H_x -proton is op te vatten als het X-deel van een ABX-systeem^{13,14,15}; de afstand tussen de beide buitenste pieken levert $J_{AX} + J_{BX}$. Hierbij wijzen de waarden 5,0 en 5,5 cps, gevonden bij 2_3^3 -dibroom- resp. 1_9^9 -dibroomtransdekalineline op een diequatoriale stand en de waarde 15,6 cps voor 2_e^3 -dibroomtransdekalineline op een diaxiale stand der beide H_x -protonen.

De sec-tert verbinding 1_9^9 -dibroomtransdekalineline

Van deze verbinding zijn de infraroodfrequenties van 400-800 cm^{-1} vermeld in tabel III. 5. De asymmetrische koolstof-broomrekvibraties van sec-tert dibromiden⁴ liggen in het gebied van 530-550 cm^{-1} ; bij 1_9^9 -dibroomtransdekalineline is de band bij 551 cm^{-1} daarom waarschijnlijk de asymmetrische rekvibratie; de band bij 585 cm^{-1} lijkt hiervoor te hoog.

Van 1_9^9 -dibroomtransdekalineline is geen ramanspectrum opgenomen.

De sec-sec verbindingen 2_3^3 -dibroom- en 2_e^3 -dibroomtransdekalineline

Van beide verbindingen zijn de in het gebied van 400-800 cm^{-1} voorkomende infrarood- en ramanbanden vermeld in tabel III. 5.

De koolstof-broomrekvibraties van 2_3^3 -dibroom- en 2_e^3 -dibroomtransdekalineline zijn vergeleken met die van 1_2^2 -dibroom- en 1_e^2 -dibroom-4-tert. butylcyclohexaan⁴: zie tabel III. 6. Bij 2_3^3 -dibroomtransdekalineline werd door ons de band bij 541 cm^{-1} toegekend als de asymmetrische koolstof-broomrekvibratie (en niet de band bij 562 cm^{-1}). Dit geschiedde om twee redenen: 1) bij 2_3^3 -dibroomtransdekalineline vindt men dan voor de waarde van $\nu_{gem.}$: 600 cm^{-1} (de

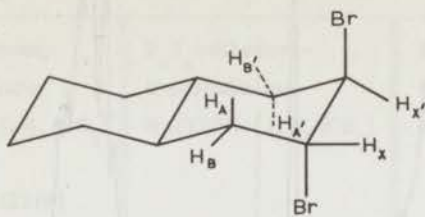


Fig. III.9. De tertiaire H_x-protonen bij
2,3-dibroomtransdekalin.

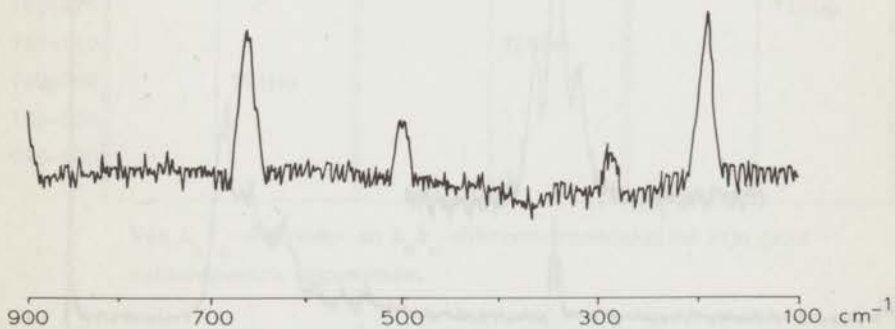


Fig. III.10. Raman spectrum van 2,3-dibroomtransdekalin (oplossing in tetrahydrofuran).

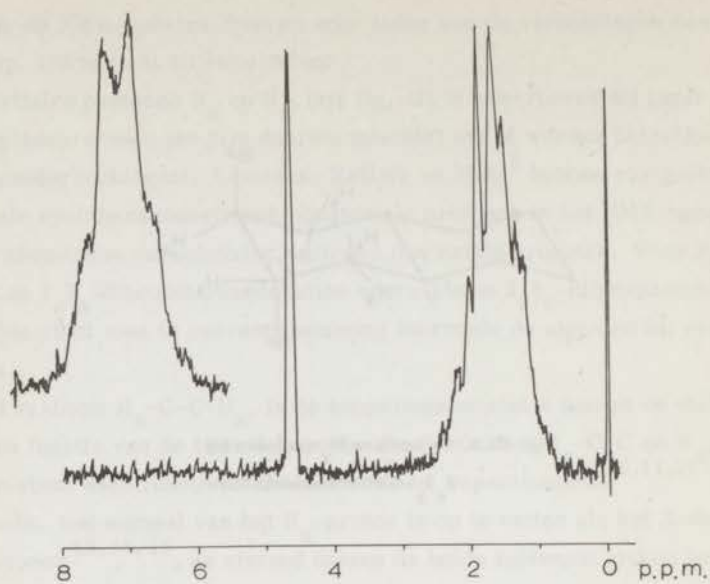


Fig. III.11. NMR-spectrum van 2,3-dibroomtransdekalin (oplossing in tetrachloorkoolstof).

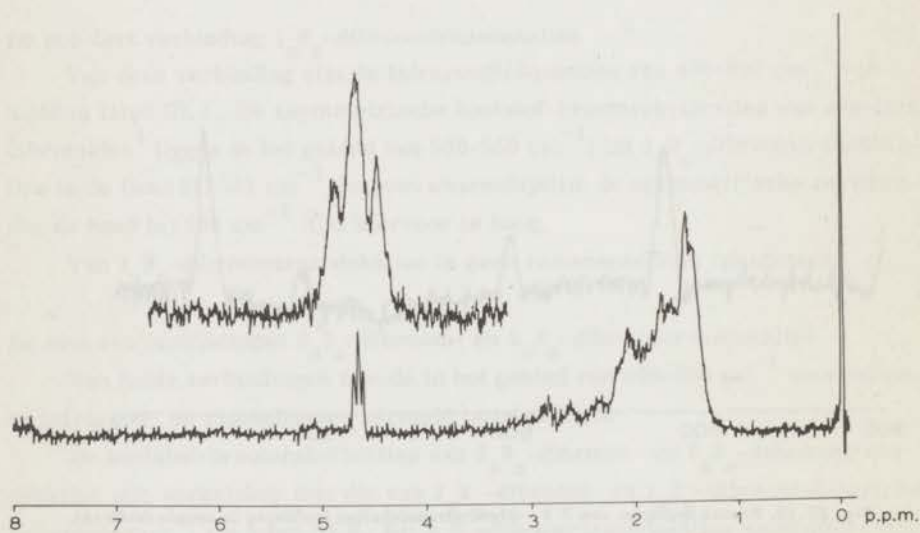


Fig. III.12. NMR-spectrum van 1,9-dibroomtransdekalin (oplossing in tetrachloorkoolstof).

TABEL III. 5.

Vibratiespectra ($400-800\text{ cm}^{-1}$) van $1_{a a}^9$ -dibroom-,
 $2_{a a}^3$ -dibroom- en $2_{e e}^3$ -dibroomtransdekalinene.

$1_{a a}^9$ -dibroom- transdekalinene		$2_{a a}^3$ -dibroom- transdekalinene		$2_{e e}^3$ -dibroom- transdekalinene	
Ra	I. R. (CS_2)	Ra(THF)	I. R. (CS_2)	Ra	I. R. (KBr)
400-420					
420-440	425(w)				
440-460	450(w)				
460-480					
480-450		494(m)	495(vw)		
500-520					510(m)
520-540	538(m)	536(vw)	541(s)		
540-560	551(s)	559(vw)	562(s)		
560-580					568(s)
580-600	585(s)				
600-620					
620-640					
640-660		658(s)	659(m)		
660-680	663(w)				677(s)
680-700					
700-720					718(s)
720-740			728(w)		
740-760	751(s)				
760-780					
780-800					

Van $1_{a a}^9$ -dibroom- en $2_{e e}^3$ -dibroomtransdekalinene zijn geen
ramanspectra opgenomen.

sterke ramanband bij 658 cm^{-1} wordt aan de symmetrische vibratie toegekend).

Voor $1_{a a}^2$ -dibroom-4-tert. butylcyclohexaan ligt $\nu_{\text{gem.}}$ bij 597 cm^{-1} . Er wordt zo overeenstemming bereikt met de regels van Mizushima en Altona en Hageman*, die doen verwachten, dat de waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ vrijwel identiek

* Zie referentie 4 van hoofdstuk II.

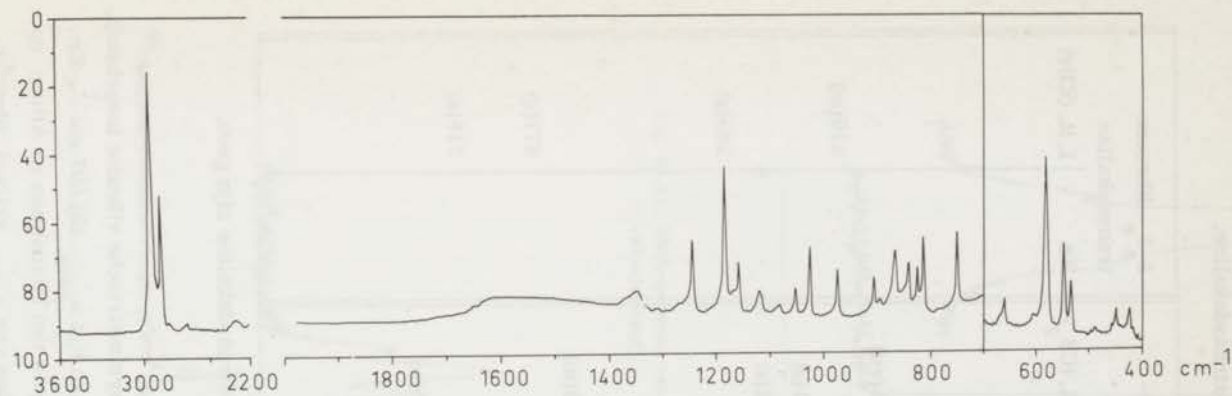


Fig. III. 13. Infrarood spectrum van 1,9-dibroomtransdecaline (oplossing in zwavelkoolstof).

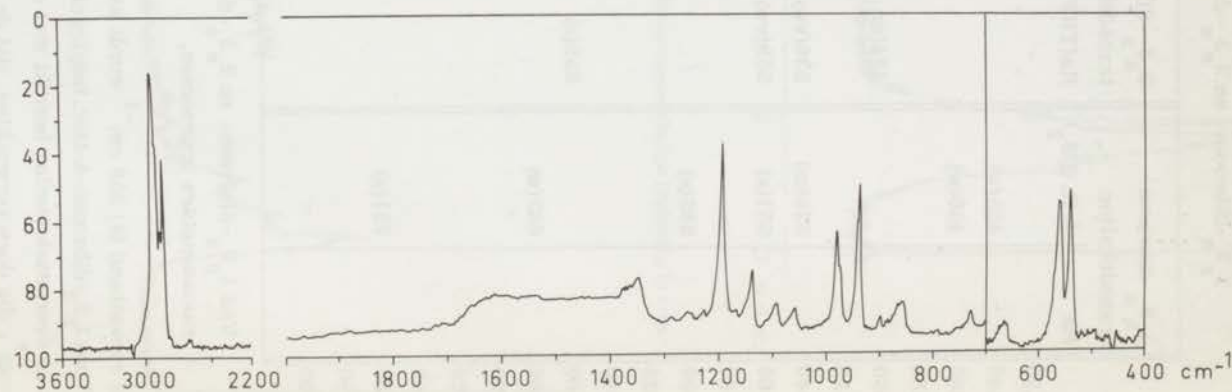


Fig. III. 14. Infrarood spectrum van 2,3-dibroomtransdecaline (oplossing in zwavelkoolstof).

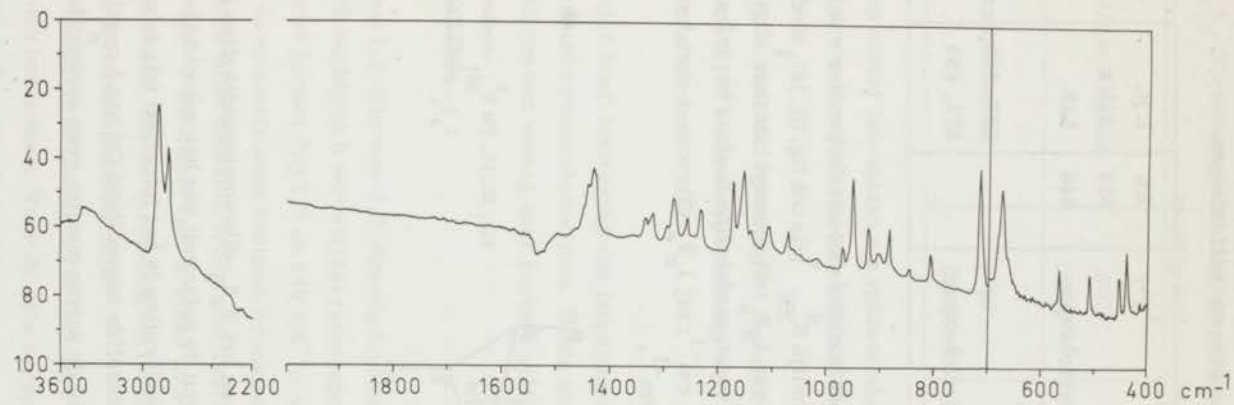


Fig. III.15. Infrarood spectrum van 2,3-dibroomtransdecaline (KBr-opname).

TABEL III. 6.

De koolstof-halogeenrekvibraties van de tot groep B behorende sec-sec verbindingen.

Naam van de verbinding	Ra	I.R.	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{gem.}}$
2 ³ _{a a} -dibroomtransdekaline	658	541	117	599
1 ² _{a a} -dibroom-4-tert. butylcyclohexaan	646	548	98	597
2 ³ _{e e} -dibroomtransdekaline		677, 718		
1 ² _{e e} -dibroom-4-tert. butylcyclohexaan		678, 699		

zullen zijn, omdat men voor de koolstof-broomrekvibraties van beide verbindingen éénzelfde notatie, namelijk S_{XH}^6 * (zie ook fig. III. 16), vindt; 2) de infraroodactieve S_{XH}^6 -frequentie van 1²_{a a}-dibroomcyclohexaan ligt bij 542 cm^{-1} .

De verbinding 2³_{e e}-dibroomtransdekaline heeft in het infraroodspectrum een ee-doublet bij 677 en 718 cm^{-1} ; bij 1²_{e e}-dibroom-4-tert. butylcyclohexaan vindt men dit bij 678 en 699 cm^{-1} .

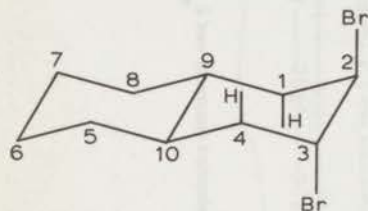


Fig. III. 16. De S_{XH}^6 -conformatie van 2³_{a a}-dibroomtransdekaline.

III. 4 Bij het 9¹⁰_{a a}-dibroom- en het 2³_{a a}-dibroomtransdekaline is de invloed nagegaan van een verhoging van de polariteit van het oplosmiddel op de frequenties van de koolstof-broomrekvibraties in het infrarood (zie tabel III. 7). Bij beide isomeren werd steeds dezelfde hoeveelheid (30 mg.) opgelost; voor de afzonderlijke banden konden in de series spectra geen verschillen in intensiteit worden gemeten.

* Het cijfer 6 duidt er op, dat men met een zesring te maken heeft (zie referentie 4 van hoofdstuk II).

TABEL III, 7.

De asymmetrische koolstof-broomrekvibraties van $9_{a}^{10}_{a}$ -dibroom- en $2_{a}^{3}_{a}$ -dibroomtransdekaline in mengsels van iso-oktaan en isopropanol.

	$1/0^1$	$10/1^2$	$5/1^3$
$9_{a}^{10}_{a}$ -dibroomtransdekaline	507 (551)	507 (552)	507 (553)
$2_{a}^{3}_{a}$ -dibroomtransdekaline	540 (561)	540 (562)	540 (563)

- 1: $1/0$ wil zeggen zuiver iso-oktaan als oplosmiddel.
- 2: $10/1$ wil zeggen een mengsel van tien volumedelen iso-oktaan en één volume-deel isopropanol.
3. naarmate de polariteit van het mengsel toeneemt, zijn de verbindingen slechter oplosbaar; bij $5/1$ zijn de spectra nog wel, maar bij $2/1$ niet meer nauwkeurig te interpreteren.

Zoals men ziet heeft toevoeging van isopropanol geen invloed op de waarden van beide koolstof-broomrekvibraties. Beide andere, in tabel III, 7 vermelde banden verschuiven een weinig naar kortere golflengte.

III. 5. SAMENVATTING.

Evenals trans-1, 2-dibroom-1, 2-dimethylcyclohexaan en 2, 3-dibroom-2, 3-dimethylbutaan (zie hoofdstuk I) vertoont het ramanspectrum van $9_{a}^{10}_{a}$ -dibroomtransdekaline twee sterke banden (bij 713 en 540 cm^{-1}): van deze twee moet de band bij 540 cm^{-1} als de symmetrische koolstof-broomrekvibratie worden aangemerkt. De asymmetrische koolstof-broomrekvibratie geeft een sterke infrarood-absorptie bij 507 cm^{-1} . Dit kwam vast te staan door de overeenkomsten in infrarood- en ramangegevens, die de verbinding vertoont met $8_{a}^{9}_{a}$ -dibroombicyclo-[4.3.0]nonaan en 9_{a} -broomtransdekaline.

De koolstof-halogeenvibraties van tert-tert systemen moeten als een aparte groep worden beschouwd. Voor de drie verschillende $9_{a}^{10}_{a}$ -dihalogeentransdekalines treden de volgende hoofdpunten naar voren:

- 1) Bij $9_{a}^{10}_{a}$ -dibroomtransdekaline. Vergeleken met de koolstof-broomrekvibraties van $2_{a}^{3}_{a}$ -dibroom- (sec-sec) en $1_{a}^{9}_{a}$ -dibroomtransdekaline (sec-tert)

vertonen die van $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin een duidelijk afwijkend gedrag. Zo bedraagt de $\Delta\nu$ -waarde van $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin 33 cm^{-1} ; dit is zeer klein vergeleken met een gemiddelde waarde van 115 cm^{-1} , die door Hageman⁴ is gevonden voor de $\Delta\nu$ -waarden bij diaxiale conformeren van een aantal dibroomcyclohexaanderivaten van het type sec-tert.

2) Bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekalin. Deze verbinding vormt, evenals de in hoofdstuk IV voorkomende tert-tert dichloriden, een uitzondering op de regel, dat bij vicinale dibromiden en dichloriden de symmetrische koolstof-halogeenerkivibraties bij een hoger golfgetal worden gevonden dan de asymmetrische. De negatieve $\Delta\nu$ -waarde is in absolute waarde nog kleiner dan die van het dibromide.

3) Bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -broomchloortransdekalin. Bij deze verbinding verschijnen vier koolstof-halogeengebannen, waarbij het paar bij het laagste golfgetal in zekere mate een $T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ -karakter en het paar bij het hoogste golfgetal in zekere mate een $T_{\text{XHH}}^{\text{Cl}}$ -karakter heeft.

De NMR-spectra van $2_{\text{a}} 3_{\text{a}}$ -dibroom- (sec-sec), $2_{\text{e}} 3_{\text{e}}$ -dibroom- (sec-sec) en $1_{\text{a}} 9_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin (sec-tert) leveren voor ieder van de verbindingen een structuurbewijs op. De infrarood- en ramangegevens zijn in overeenstemming met die, welke door Hageman⁴ voor andere sec-sec en sec-tert systemen werden gevonden.

Aan het einde van hoofdstuk IV worden verdere, op het gehele onderzoek betrekking hebbende conclusies gegeven.

HOOFDSTUK IV

VICINALE DIHALOGEENBUTAAN-, -CYCLOPENTAAN- EN -CYCLOHEXAAN- DERIVATEN.

IV.1 INLEIDING

Terwijl in hoofdstuk III een duidelijk antwoord werd verkregen op het eerste, valt in hoofdstuk IV het accent op het tweede in hoofdstuk I gestelde probleem: het bestuderen van verschillende typen tert-tert verbindingen om een mogelijk verband op te sporen tussen de afzonderlijke geometrische structuren van de verbindingen en hun koolstof-halogeenvibraties.

Om een inzicht te verkrijgen in de geometrische structuur van de verbindingen, werden in een zo groot mogelijk aantal gevallen dipoolmomenten bepaald. Uit de resultaten blijkt, dat er zich conformatie-evenwichten voordoen en dat de verbindingen overwegend voorkomen in een anti-vorm of een diaxiaal conformeer.

Ten einde de resultaten omtrent de koolstof-halogeenvibraties te kunnen vergelijken met de in hoofdstuk III van het type T_{XHH} verkregen gegevens, werd het infrarood- en ramanonderzoek beperkt tot verbindingen, waarvan door middel van dipoolmetingen was komen vast te staan, dat de koolstof-halogeenvibraties van de anti-vormen c.q. diaxiale conformeren eveneens van het type T_{XHH} zijn.

In een aantal infraroodspectra van oplossingen van dibromiden (die een anti-gauche-evenwicht vertonen) in zwavelkoolstof zijn de koolstof-halogeenvibraties van de gauche-vormen (notatie: T_{CHH}) gevonden; de banden van dit type hebben een zeer zwakke intensiteit en zijn moeilijk waarneembaar.

De bestudeerde verbindingen worden in vier groepen ingedeeld:

groep

- C 1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclopentyl
 1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclohexyl
- D 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaaan
 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaaan
- E trans-1,2-dibroom-1, 2-dimethylcyclopentaaan
 trans-1,2-dibroom-1, 2-dimethylcyclohexaaan
 trans-1,2-broomchloor-1, 2-dimethylcyclohexaaan
 trans-1,2-dichloor-1, 2-dimethylcyclohexaaan
 trans-4,5-dibroom-4, 5-dimethylcyclohexaaan-1, 2-dicarbonzuuranhydride
- F 2, 3-dibroom-2, 3-dimethylbutaan
 2, 3-broomchloor-2, 3-dimethylbutaan
 2, 3-dichloor-2, 3-dimethylbutaan
 meso-2, 3-dibroom-2, 3-difenylobutaan

De in hoofdstuk III besproken vicinale dihalogeen-transdekalinen zijn zeer stabiele verbindingen; de in hoofdstuk IV voorkomende tert-tert verbindingen zijn alle slechts beperkt houdbaar en ontleden in sommige gevallen zelfs snel.

Bij de bereiding van de in groep C en D vermelde verbindingen¹⁻⁵ verlopen de eigenlijke halogeneringsreacties met een kleine opbrengst^{3,5} doordat naast de beoogde tert-tert verbindingen hun 1, 2-dibroomisomeren³ (voor gemiddeld 35%) worden verkregen.

Terwijl 2, 3-dibroom-2, 3-dimethylbutaan in de vaste fase geheel in de anti-vorm voorkomt^{13,14}, worden er in een spectrum van de stof, geperst in een KBr-plaatje nieuwe banden gevonden, veroorzaakt door de vibratie-frequenties van de *gauche*-vorm. Park en Wyn-Jones¹² geven als verklaring, dat er een polymorfe verandering in de kristalstructuur plaats heeft, die vergezeld wordt van een interne rotatie in een gedeelte van de moleculen. Door Saga en zijn medewerkers¹⁵ werd geconstateerd, dat 2, 3-dibroom-2, 3-dimethylbutaan een overgang in kristalstructuren vertoont.

Voor een aantal ditertiaire dihalogeniden werden spectra opgenomen van de stoffen in KBr-plaatjes en als suspensies in nujol; dit ten einde de effecten na te gaan, die bij het persen van KBr-plaatjes kunnen optreden.

TABEL IV. 1.

Dipoolmomenten, molfracties en verschillen in vrije energie tussen gauche- en anti-conformereren van de tot groep C behorende verbindingen.

verbinding	tetrachloorkoolstof			benzeen			$\delta \Delta G^0$
	u^+	x_a	$\Delta G_{g-a}^{0,c} =$	u^+	x_a	$\Delta G_{g-a}^{0,c}$	
1, 1'-dibroom- 1, 1'-dicyclopentyl	1,45	0,81	1,3	1,94	0,65	0,8	0,5
1, 1'-dibroom- 1, 1'-dicyclohexyl	1,19	0,88	1,6	1,68	0,74	1,0	0,6

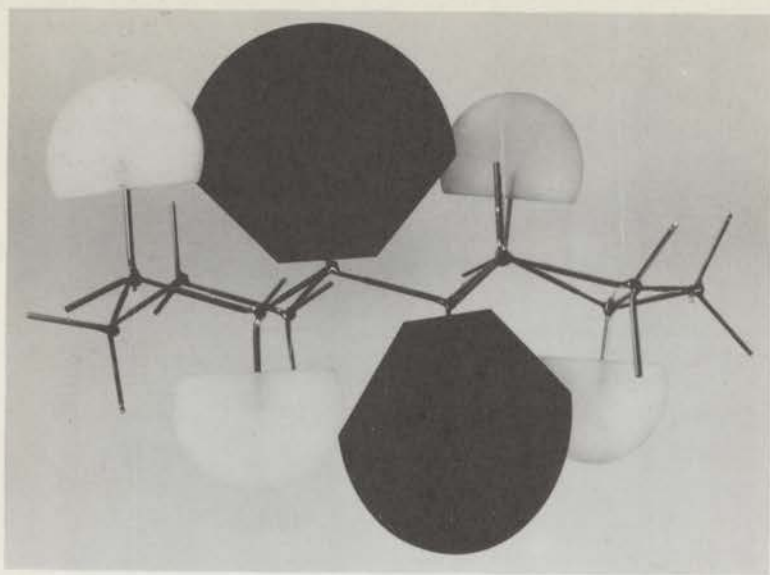
+ : in Debye-eenheden

= : in kcal/mol.

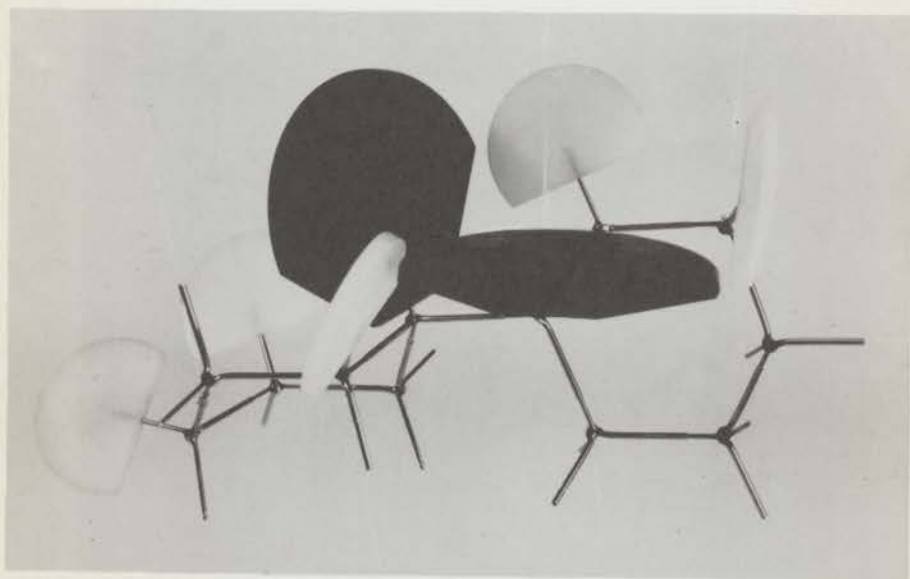
Bij de berekening van x_a en ΔG^0 bij 1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclopentyl is uitgegaan van een situatie, waarbij er slechts een evenwicht bestaat tussen de conformeren A' en B' en waarbij de overige conformeren (C' en E') niet voorkomen. Voor beide verbindingen is voor het dipoolmoment van de anti-vorm 0,5 D genomen (vgl. ^{8,9,10}) en voor het dipoolmoment van de gauche-vorm de waarde 3,2 D ¹¹.

Uit de in tabel IV. 1 vermelde dipoolmomenten blijkt, dat er zich bij beide verbindingen conformatie-evenwichten voordoen. In het geval van 1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclohexyl zijn er als mogelijke conformeren onder andere de in figuur IV. 1 aangegevene; in figuur IV. 1a zijn foto's afgebeeld van Dreiding-modellen; in figuur IV. 1b zijn de conformeren schematisch weergegeven.

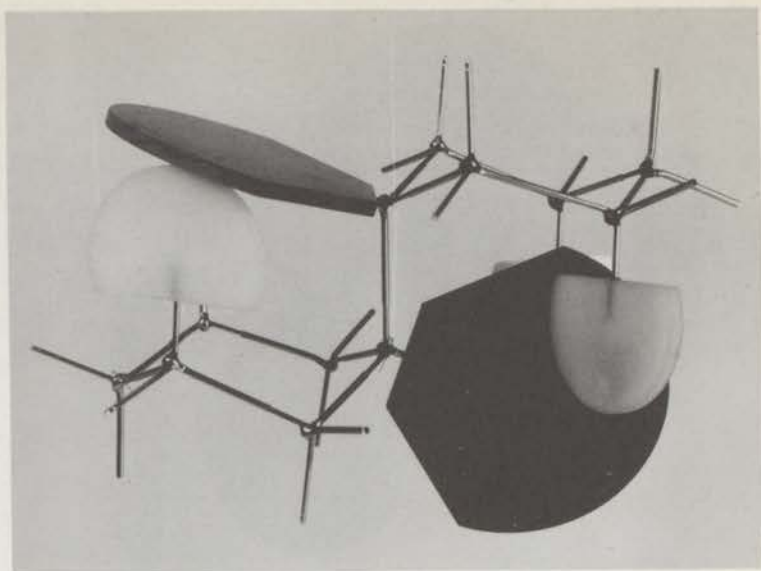
Fig. IV. 1^a. Foto's van Dreiding-modellen van 1,1'-dibroom-1;1'-dicyclohexyl.



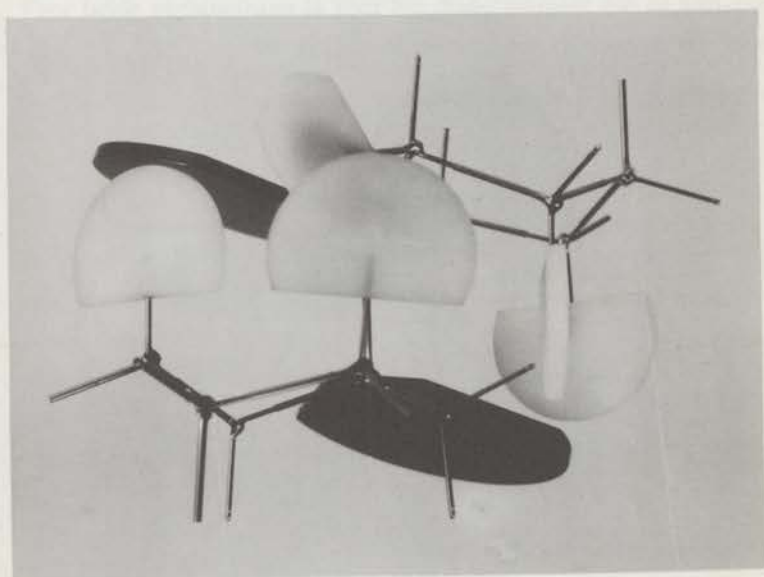
conformeer A: de anti-vorm met een e-e binding tussen de beide zesringen.



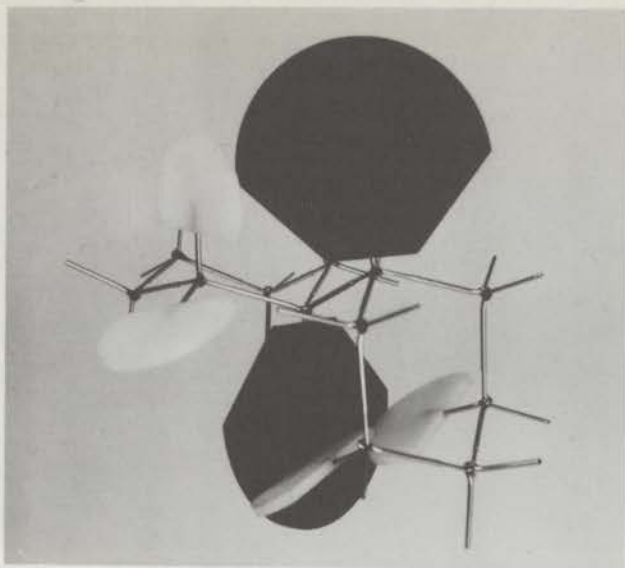
conformeer B: één der beide spiegelbeeldelijke gauche-vormen, die uit A ontstaat door interne rotatie om de $C_1-C_{1'}$ -band als as.



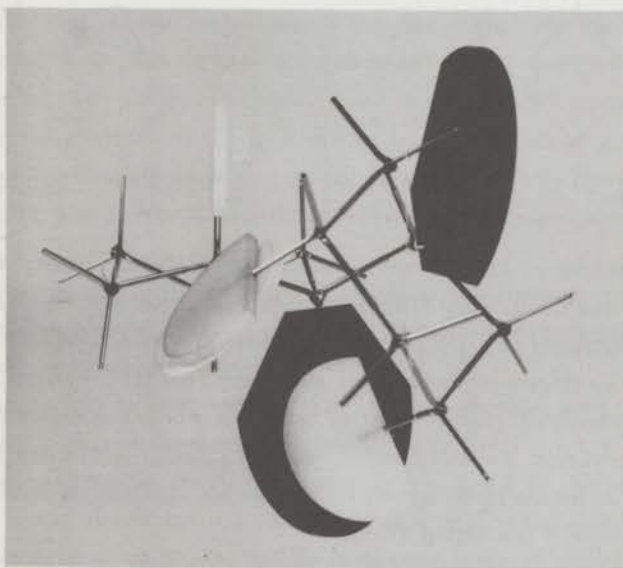
conformeer C: de anti-vorm met een a-a binding tussen de beide zesringen.



conformeer D: één der beide spiegelbeeldelijke gauche-vormen, die uit C ontstaat door interne rotatie om de $C_1-C_{1'}$ -band als as.

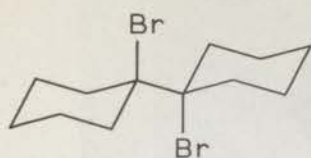


conformeer E: de anti-vorm met een $e-a$ binding tussen de beide zezingen.

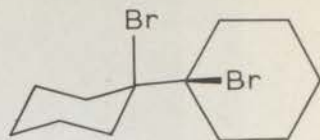


conformeer F: één der beide spiegelbeeldelijke gauche-vormen, die uit E ontstaat door interne rotatie om de $C_1-C_{1'}$ -band als as.

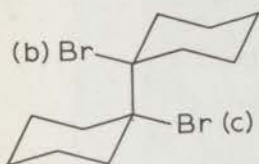
Fig. IV. 1^b. Conformeren van 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl.



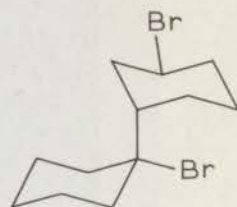
conformeer A



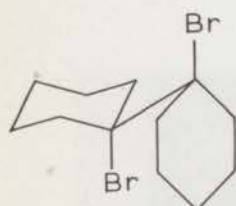
conformeer B



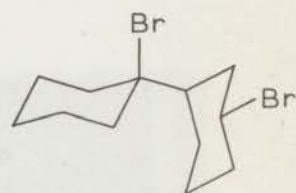
conformeer C



conformeer D



conformeer E



conformeer F

De Dreiding-modellen* van 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl tonen aan, dat de conformeren C, D, E en F vanwege optredende sterische interactie ongunstig zijn. Rotatie om de $C_1-C_{1'}$ -band is vrijwel niet meer mogelijk.

Altona en Hageman⁷ hebben geconstateerd, dat bij 1-broom-1-methylcyclohexaan het conformeer, waarbij het broomatoom een axiale stand inneemt, voor 90% voorkomt. Kennelijk is het reeds ongunstig, indien één der waterstofatomen van de axiale methylgroep zich boven het vlak van de zesring bevindt (het conformeer H van figuur IV. 2).

* De van der Waals-stralen van enkele waterstofatomen en van de broomatomen zijn volgens Kooyman⁶ aangegeven met schijfjes.

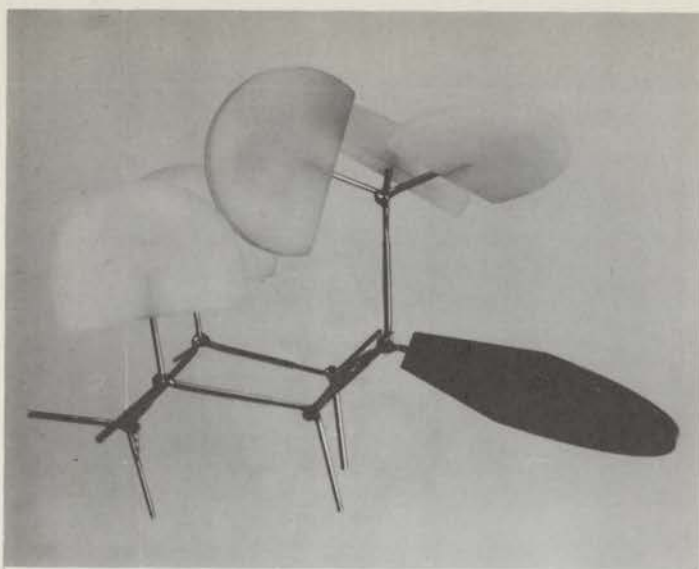


Fig. IV.2. Het conformeer H van 1-broom-1-methylcyclohexaan.

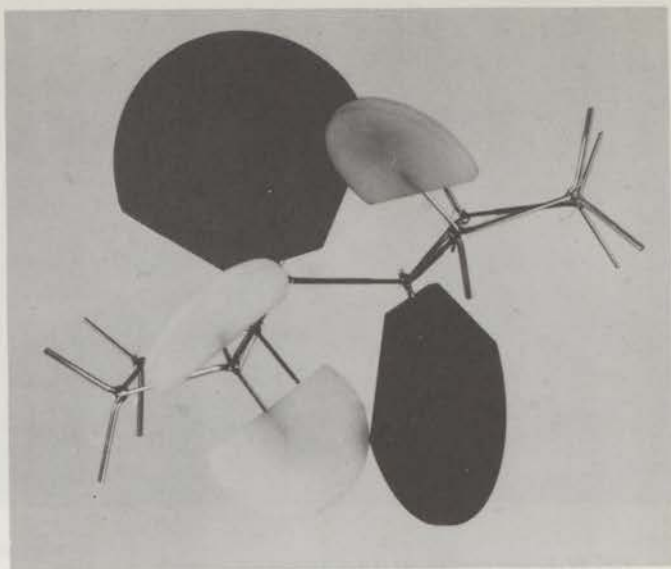
Vergeleken met het conformeer H ondervindt het linker, naar beneden gerichte broomatoom van het conformeer E van figuur IV.1 een aanzienlijk grotere sterische hindering van de naar links stekende axiale waterstofatomen van de rechter zesring. Een analoge situatie, maar dan voor beide broomatoomen, doet zich voor bij het conformeer C, dat hierdoor beslist ongunstig is.

Bij Dreiding-modellen van de conformeren D en F is de sterische repulsie zodanig, dat zij niet zonder aanzienlijke deformaties tot stand kunnen worden gebracht.

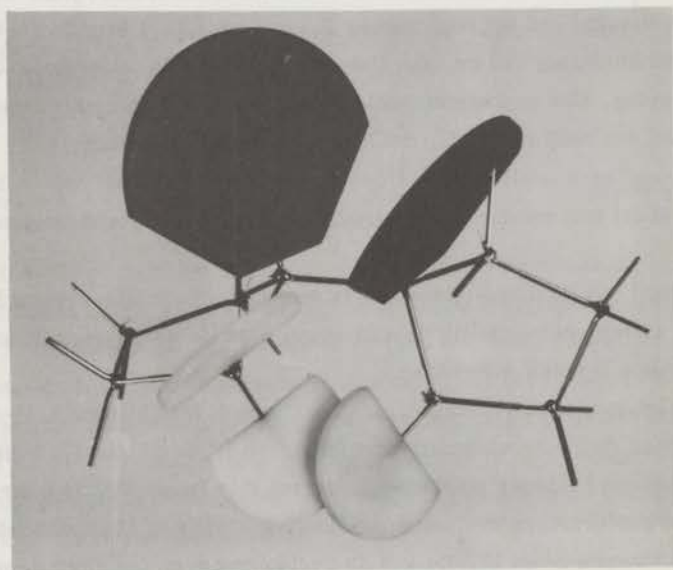
Op grond van de dipoolmomenten is er een conformatie-evenwicht aanwezig; hierin zullen vermoedelijk de anti-vorm A en de beide spiegelbeeldelijke gauche-vormen B sterk overwegen.

Vergeleken met de conformeren E en C van 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl vertonen de overeenkomstige conformeren E' en C' van 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclopentyl minder sterische hindering (zie figuur IV.3): waarschijnlijk komen deze conformeren dan ook voor naast de stellig in het evenwicht dominerende conformeren A' en B'. De van de verbinding gemeten dipoolmomenten, die vergeleken met die van 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl hoger zijn, vormen hiervoor een aanwijzing.

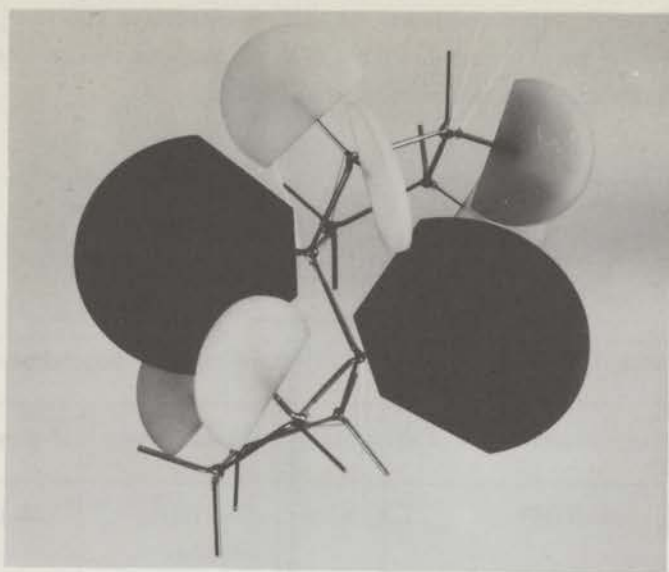
Fig. IV.3. Conformeren van 1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclopentyl



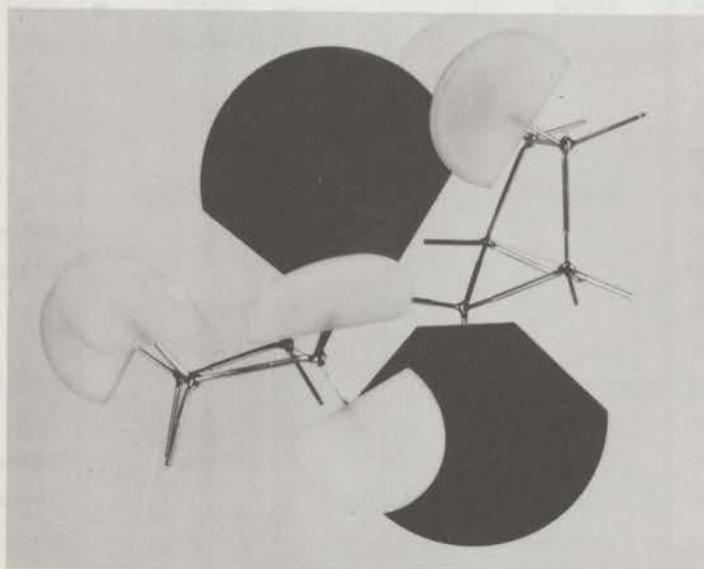
conformeer A': de anti-vorm met een e-e binding tussen de beide vijfringen.



conformeer B': één der beide spiegelbeeldelijke gauche-vormen, die uit A' ontstaat door interne rotatie om de $C_1-C_{1'}$ -band als as.



conformeer C': de anti-vorm met een a-a binding tussen de beide vijfringen.



conformeer E': de anti-vorm met een e-a binding tussen de beide vijfringen.

De infrarood- en ramanbanden van beide verbindingen zijn voor het gebied van 400-800 cm^{-1} vermeld in tabel IV.2; de door ons voorgestelde koolstof-halogeenvibraties zijn te vinden in tabel IV.3.

TABEL IV.2.
Vibratiespectra (400-800 cm^{-1}) van
1,1'-dibroom-1,1'-dicyclopentyl en 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl.

	1,1'-dibroom-1,1'-dicyclopentyl		1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl	
	Ra(THF)	I. R. (KBr)	Ra(THF)	I. R. (CS_2)
400-420			415(m)	
420-440				
440-460				452(vs)
460-480	467(vs)	486(s)	468(vs)	
480-500	499(w)	499(m)		484(s)
500-520		505(vw)		517(vw)
520-540	522(s)		520(m)	524(m)
540-560			544(vs)	
560-580				
580-600				
600-620				
620-640	638(m)			
640-660				657(m)
660-680				666(s)
680-700		682(w)	683(m)	
700-720			702(m)	
720-740				
740-760	757(m)			
760-780			770(s)	767(w)
780-800		797(w)		791(m)

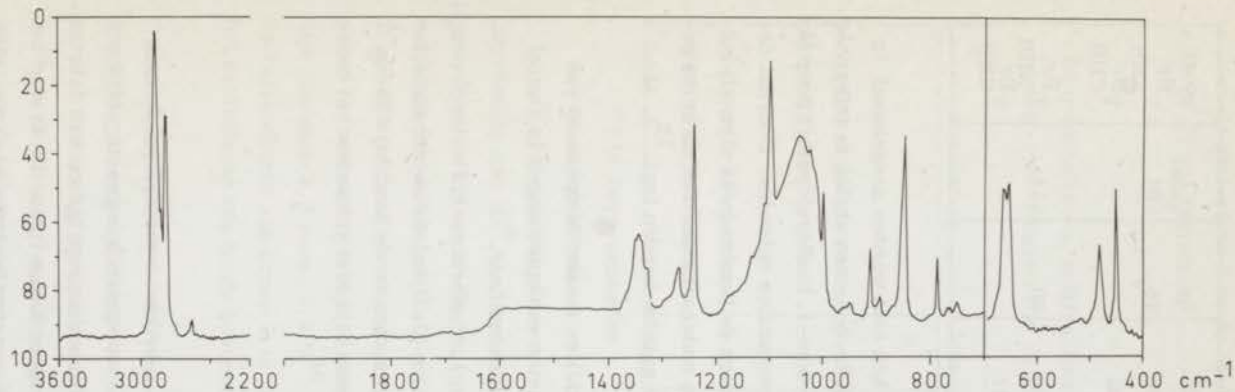


Fig. IV.4. Infraroodspectrum van 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl (oplossing in CS_2).

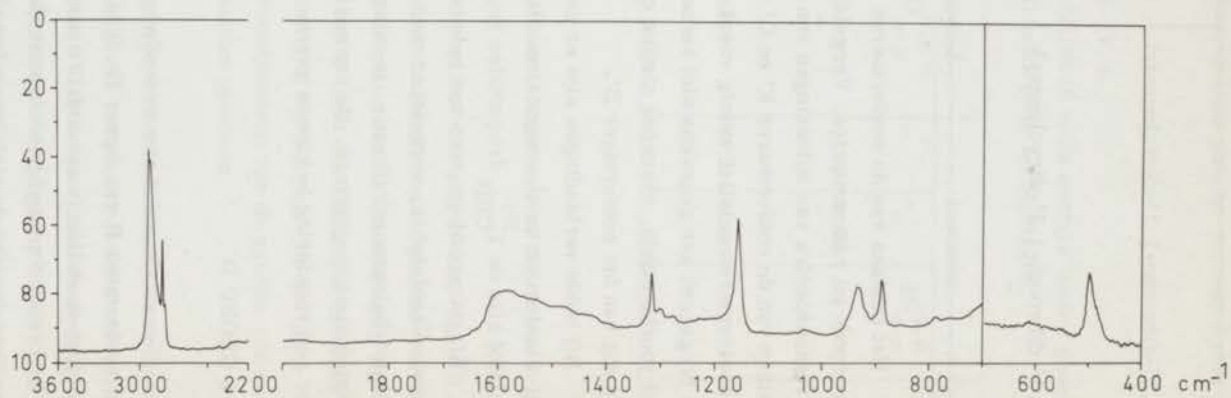


Fig. IV.5. Infraroodspectrum van 1,1'-dibroom-1,1'-dicyclopentyl (oplossing in CS_2).

TABEL IV. 3.

De koolstof-halogenekvibraties van de tot groep C behorende verbindingen.

	Ra	I. R.	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{gem.}}$	soort
1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclopentyl	522	486 505	36	504	$T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$
1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclohexyl	544	484 517	60	514	$T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$

Het bestaan van de conformeren E' en C' kon niet worden aangetoond in infrarood- en ramanspectra. Vergeleken met KBr-opnamen zullen in infrarood- en ramanspectra van oplossingen van 1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclopentyl door het bestaan van de conformeren E' en C' nieuwe frequenties optreden. Doordat deze conformeren relatief weinig voorkomen, zullen de banden zwak zijn; zij zullen bij gebrek aan gegevens niet kunnen worden onderscheiden van de in dit gebied voorkomende, eveneens nieuwe en zwakke gauche-banden (vgl. ¹²), afkomstig van het conformeer B'.

Bij beide verbindingen zijn er geen verschillen tussen de opnamen van KBr-plaatjes en nujol-suspensies. Bij de opnamen van oplossingen in zwavelkoolstof zijn de $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$ -frequenties nog juist waarneembaar.

Bij infraroodopnamen van oplossingen van 1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclopentyl in zwavelkoolstof is, vergeleken met die van KBr-plaatjes, de asymmetrische koolstof-halogenekvibratie in intensiteit afgenomen en de band bij 499 cm^{-1} in intensiteit toegenomen. De aanwezige gegevens zijn niet voldoende om hiervoor een verklaring te kunnen geven.

IV. 3 GROEP D

Een axiale stand van de methylgroep van 1-broom-1-methylcyclohexaan (het conformeer H van figuur IV. 2) blijkt reeds energetisch ongunstig; blijkens Dreiding-modellen is een axiale stand van de broomisopropylgroep van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan (het conformeer K van figuur IV. 6) nog ongunstiger doordat de zich boven het vlak van de zesring bevindende groep (één der beide methylgroepen of het broomatoom) een aanzienlijke sterische repulsie ondervindt van naburige, axiale waterstofatomen van de zesring. Op grond van

de dipoolmomenten (voor beide verbindingen van groep D vermeld in tabel IV. 4) is er een conformatie-evenwicht aanwezig, dat vrijwel uitsluitend het evenwicht tussen de anti-vorm I en de beide spiegelbeeldelijke gauche-vormen J (zie figuur IV. 7) zal betreffen.

TABEL IV. 4.

Dipoolmomenten, molfracties en verschillen in vrije energie tussen gauche- en anti-conformereren van de tot groep D behorende verbindingen.

verbinding	tetrachloorkoolstof			benzeen			$\delta\Delta G^0$
	μ^+	x_a	$\Delta G_{g-a}^{O,c} =$	μ^+	x_a	$\Delta G_{g-a}^{O,c} =$	
1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaan	0,70''	0,97		1,02	0,92	1,7	
1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan	1,28	0,85	1,4	1,79	0,68	0,9	0,5

+ : in Deye-eenheden

= : in kcal/mol

'' : bij een waarde van het dipoolmoment, lager dan ca 0,8 D wordt de berekening van ΔG^0 zeer onnauwkeurig.

Voor beide verbindingen is voor het dipoolmoment van de anti-vorm 0,5 D genomen (zie ook tabel IV. 1) en voor het dipoolmoment van de gauche-vorm 3,1 D. Voor de dipoolmomenten van de gauche-vormen van de verbindingen van groep C (met een cyclisch karakter) en groep F (met een alifatisch karakter) zijn genomen 3,2 resp. 3,0 D¹⁶. In verband met het alicyclische karakter van de verbindingen van groep D is voor het dipoolmoment van de gauche-vormen het gemiddelde van beide bovenstaande waarden genomen.

Ook bij 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaan heeft de sterische hindering tot gevolg, dat de broomisopropylgroep een equatoriale stand zal aannemen; toch is bij de anti-vorm I' (zie figuur IV. 8) de sterische hindering, die beide broomatomen van naburige waterstofatomen ondervinden, minder dan bij 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan, waardoor een anti-parallelle stand van beide broomatomen gemakkelijker zal kunnen worden bereikt. De lagere dipoolmomenten vormen hiervoor een aanwijzing.

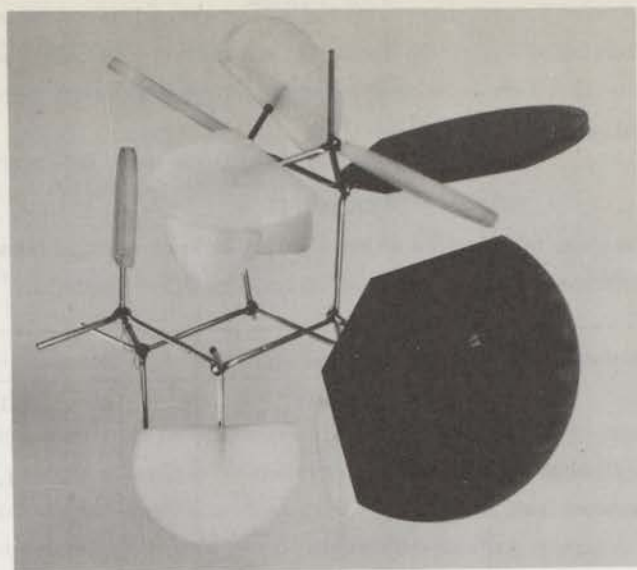
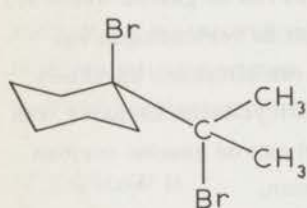
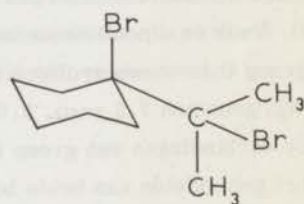


Fig. IV.6. Het conformeer K van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan.

Fig. IV.7. De conformeren I en J van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan.



anti-vorm I



één der beide spiegelbeeldelijke
gauche-vormen J

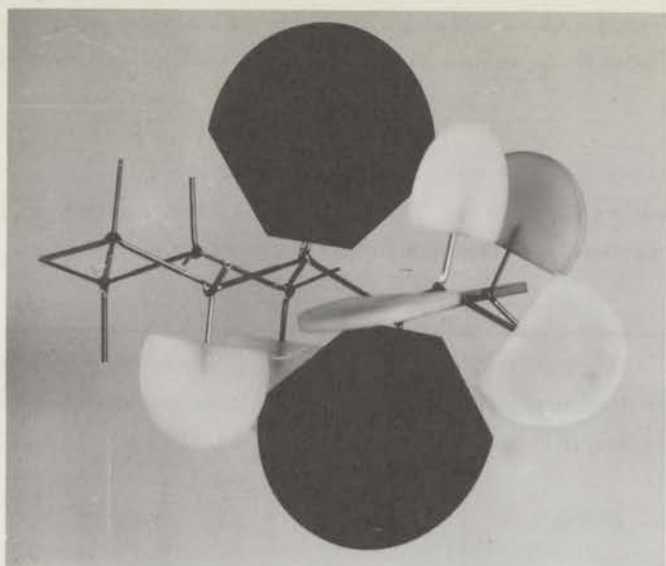


Fig. IV. 8a. De anti-vorm I van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan.

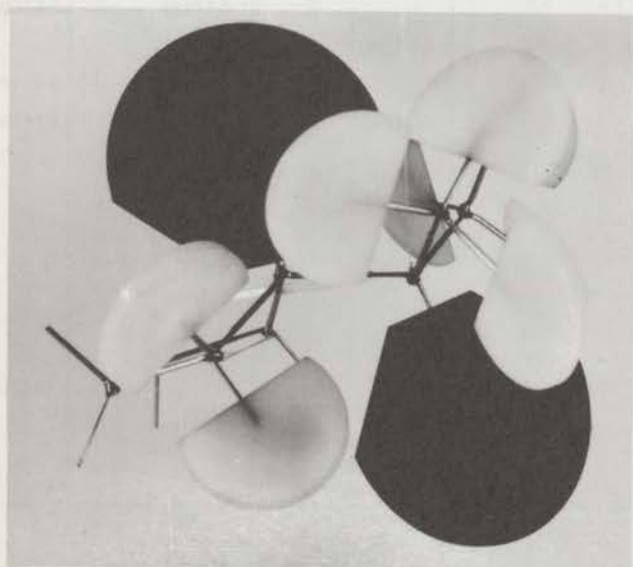


Fig. IV. 8b. De anti-vorm I' van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaaan.

De infrarood- en ramanbanden van beide verbindingen van groep D zijn vermeld in tabel IV.5, de door ons voorgestelde koolstof-broomrekvibraties in tabel IV.6.

TABEL IV.5.

Vibratiespectra ($400-800\text{ cm}^{-1}$) van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaaan en 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan.

	1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaaan		1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan	
	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)
400-420	404(w)	412(vs)		
420-440				
440-460				447(s)
460-480	463(m)		468(m)	
480-500		493(s)		494(s)
500-520	503(m)	515(vw)		
520-540	533(s)	526(s)		521(vw)
540-560			548(s)	543(m)
560-580		574(m)		
580-600			587(vs)	585(vs)
600-620		604(w)		614(w)
620-640	627(vs)			
640-660		651(s)		
660-680				
680-700			707(s)	
700-720				
720-740				
740-760	742(w)			754(vs)
760-780			760(vs)	
780-800		787(vs)		

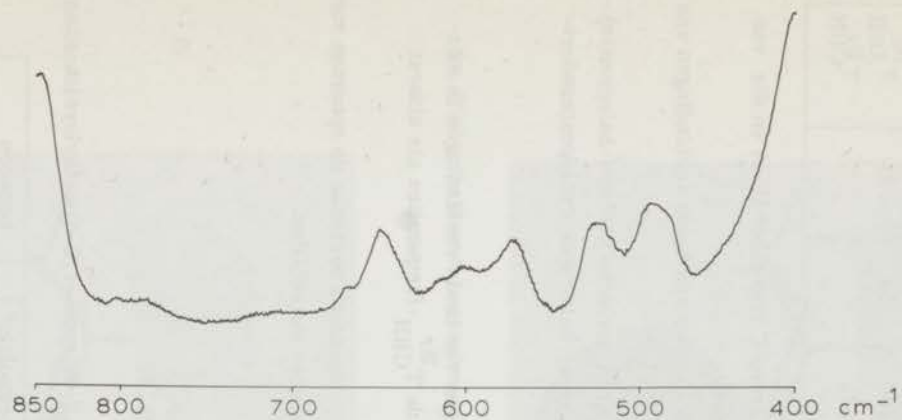


Fig. IV.9. Infraroodspectrum van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaan (oplossing in CS_2).

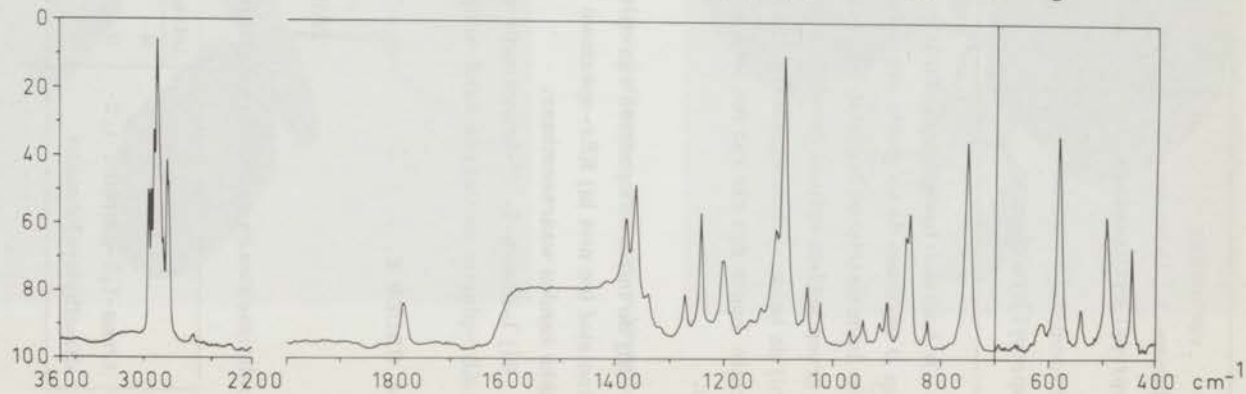


Fig. IV.10. Infraroodspectrum van 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaan (oplossing in CS_2).

TABEL IV. 6.

De koolstof-halogeenvibraties van de tot groep D behorende verbindingen.

verbinding	Ra	I. R.	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{gem.}}$	soort
1-broom-1-[2'-broom-isopropyl]cyclopentaan	533	493	40	513	$T_{\text{Br}}^{\text{XHH}}$
		515			$T_{\text{Br}}^{\text{CHH}}$
1-broom-1-[2'-broom-isopropyl]cyclohexaan	548	494	54	521	$T_{\text{Br}}^{\text{XHH}}$
		521			$T_{\text{Br}}^{\text{CHH}}$

De koolstof-halogeenvibraties van groep C (zie tabel IV. 3) en die van groep D vertonen de volgende overeenkomsten:

- a): de asymmetrische koolstof-halogeenvibraties van beide verbindingen van één groep hebben vrijwel dezelfde waarden.
- b): bij de beide cyclohexaanderivaten is de symmetrische koolstof-halogeenvibratie hoger dan die van het tot dezelfde groep behorende cyclopentaanderivaat.

Bij de infraroodopnamen van oplossingen van beide verbindingen in zwavelkoolstof (en niet bij KBr-opnamen) zijn de $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$ -frequenties als uiterst zwakke banden waarneembaar.

Bij 1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaan vertonen de opnamen van een KBr-plaatje en van een nujol-suspensie geen verschillen.

IV. 4 GROEP E

TABEL IV. 7.

Dipoolmomenten en molfracties van trans-1, 2-dibroom-1, 2-dimethylcyclohexaan.

	tetrachloorkoolstof		benzeen	
	μ	x_a	μ	x_a
trans-1, 2-dibroom-1, 2-dimethylcyclohexaan	0,57	0,99	0,71	0,98

Voor de dipoolmomenten van de aa- en de ee-vorm zijn genomen: de waarden 0,5 (zie tabel IV. 1) en 3,3D^{8,9}.

Fig. IV.11. Het aa- en het ee-conformeer van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan.

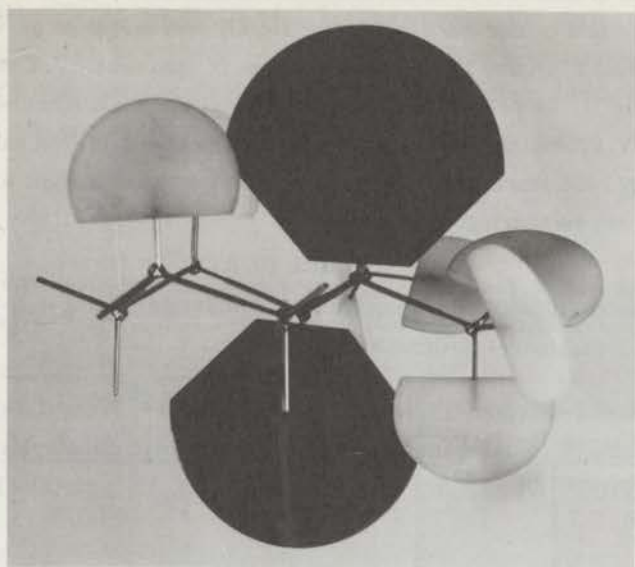


Fig. IV.11a. Het diaxiale (aa) conformeer van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan.



Fig. IV.11b. Het diëquatoriale (ee) conformeer van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan.

De gemeten dipoolmomenten van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan zijn vermeld in tabel IV.7. In het evenwicht tussen het diaxiale (aa) en het diëquatoriale (ee) conformeer (zie figuur IV.11) overheerst de aa-vorm nog sterker dan bij 1-broom-1-methylcyclohexaan (x_a van tabel IV.7 verschilt praktisch niet van 1). De ee-vorm is energetisch ongunstiger dan het conformeer H van figuur IV.2, doordat er hier twee waterstofatomen zijn (één van elke axiale methylgroep), die sterische hindering ondervinden van naburige, axiale waterstofatomen van de zesring.

TABEL IV. 8.

Vibratiespectra ($400-800\text{ cm}^{-1}$) van trans-1,2-dibroom-, trans-1,2-broomchlor- en trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan.

	trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan		trans-1,2-broomchlor-1,2-dimethylcyclohexaan		trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan	
	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)	Ra(THF)*	I. R. (CS ₂)
400-420						
420-440						
440-460		442(w)	443(s)			
460-480						
480-500		482(w)	487(m)			
500-520						
520-540		521(vs)				
540-560	548(s)	558(m)	559(s)	545(s)		
560-580		574(s)		560(m)	577(vs)	573(m)
580-600			585(m)	583(s)		
600-620						612(vs)
620-640						
640-660		655(w)	662(m)			647(w)
660-680			679(w)	677(w)		
680-700		699(w)			687(m)	694(s)
700-720	710(vs)			709(m)		
720-740					735(s)	
740-760			758(m, b)	741(m)		
760-780				777(m)		
780-800		781(w)				

* Het ramanspectrum van trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan is van een zeer matige kwaliteit.

De infrarood- en ramanbanden van $400-800\text{ cm}^{-1}$ van trans-1,2-dibroom-, trans-1,2-broomchlor- en trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan zijn vermeld in tabel IV. 8, die van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclopentaaan en trans-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride in tabel IV. 9. De door ons voorgestelde koolstof-halogeenvibraties van alle verbindingen van groep E zijn te vinden in tabel IV. 10.

TABEL IV. 9.

Vibratiespectra ($400-800\text{ cm}^{-1}$) van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclopentaaan en trans-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride.

	trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclopentaaan		trans-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride	
	Ra(THF)	I. R. (KBr)	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)
400-420				
420-440				432(m)
440-460				
460-480	468(m)		478(m)	463(m)
480-500			503(w)	
500-520	504(w)	503(vs)	516(w)	
520-540			539(w)	522(vs), 527(s)
540-560	551(vs)			
560-580		562(s)	562(vs)	
580-600				
600-620			617(w)	603(m)
620-640				619(w)
640-660	648(m)			659(s)
660-680				
680-700	680(w)			697(w)
700-720			711(vs)	719(w)
720-740		720(m)		
740-760	742(s)			753(s)
760-780			764(s)	776(vs)
780-800				790(s)

TABEL IV. 10.

De koolstof-halogeenuitwijkingen van de tot groep E behorende verbindingen.

naam van de verbinding	Ra	I. R.	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{gem.}}$
trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclopentaan	551	503	48	527
trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan	548	521	27	535
trans-1,2-broomchloor-1,2-dimethylcyclohexaan	585	583, 545		
trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan	577	612	-35	595
trans-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride	562	522	40	542

In geen van de infrarood- en ramanspectra van de verbindingen zijn frequenties gevonden, die als koolstof-halogeenuitwijkingen, afkomstig van een diequatoriaal conformeer, moeten worden geïnterpreteerd.

Bij trans-1,2-broomchloor-1,2-dimethylcyclohexaan worden drie T_{XHH} -frequenties gevonden; de ontbrekende vierde valt vermoedelijk samen met de symmetrische koolstof-broomuitwijkingen van het dibromide (548 cm^{-1}), die als sterke band aanwezig is, omdat de broomchloorverbinding met tenminste 20% dibromide is verontreinigd (zie ook hoofdstuk V).

Trans-1,2-broomchloor-1,2-dimethylcyclohexaan vertoont overeenkomsten met $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -broomchloortransdekaline (zie tabel III. 1 en III. 3): de laagste T_{XHH} -frequentie (545 cm^{-1}) heeft een waarde, die ongeveer gelijk is aan de waarde van de symmetrische koolstof-broomuitwijking van het dibromide (548 cm^{-1}), terwijl de hoogste T_{XHH} -frequenties (583 en 585 cm^{-1}) weinig in waarde verschillen van de symmetrische koolstof-chloor-uitwijking van trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan (577 cm^{-1}).

Bij trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan komen op grond van hun intensiteit alleen de (sterke) banden bij 577 en 612 cm^{-1} in aanmerking voor toekenning van de symmetrische resp. de asymmetrische koolstof-chloor-uitwijking. Evenals bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekaline (zie tabel III. 3) wordt bij trans-1,2-dichloor-

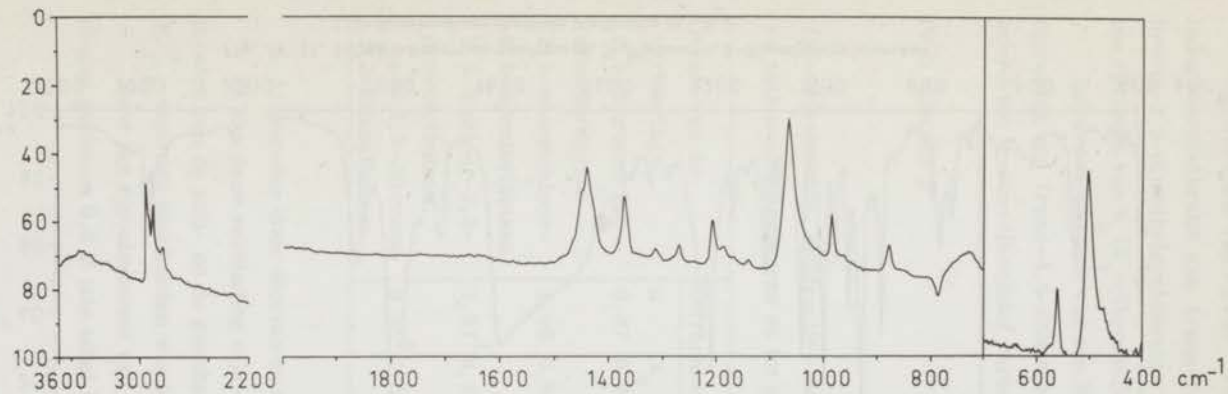


Fig. IV.12. Infraroodspectrum van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclopentaan (KBr-opname).

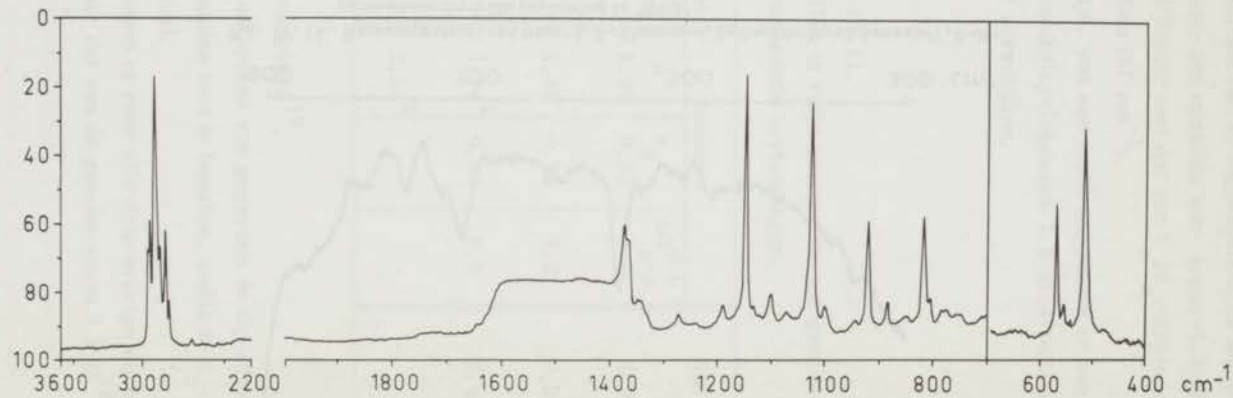


Fig. IV.13. Infraroodspectrum van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan (oplossing in CS_2).

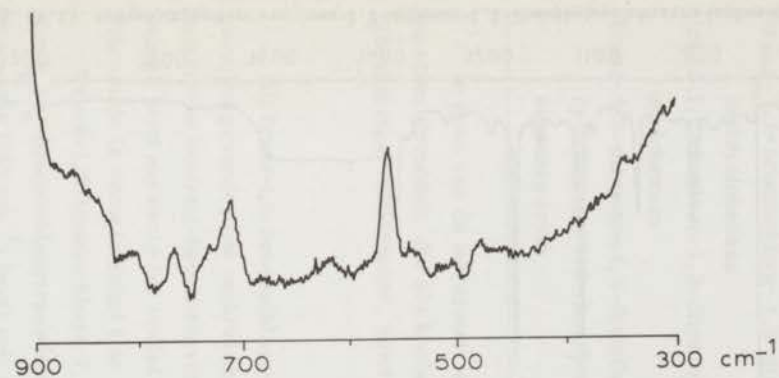


Fig. IV. 14. Ramanspectrum van *trans*-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride (oplossing in THF).

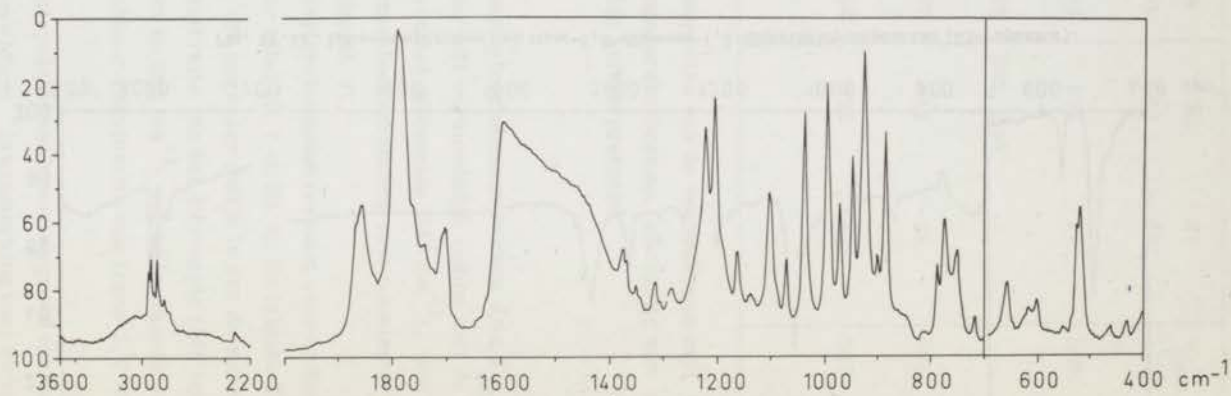


Fig. IV. 15. Infraroodspectrum van *trans*-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride (oplossing in CS_2).

1,2-dimethylcyclohexaan de symmetrische koolstof-chloor-rekvibratie bij een lager golfgetal (lager dan de asymmetrische) gevonden dan men zou verwachten.

Het verschil van 92 cm^{-1} voor de waarden van de asymmetrische koolstof-halogeënenrekvibratie van trans-1,2-dichloor- ten opzichte van trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan is vergelijkbaar met dat van $9 \text{ }_{\text{a}}^{10} \text{ }_{\text{a}}$ -dichloort-ten opzichte van $9 \text{ }_{\text{a}}^{10} \text{ }_{\text{a}}$ -dibroomtransdekalin (87 cm^{-1}).

Infraroodopnamen van een KBr-plaatje, van een nujol-suspensie en van een oplossing van trans-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride in zwavelkoolstof vertonen geen verschillen.

IV.5 GROEP F

TABEL IV. 11.

Dipoolmomenten, molfracties en verschillen in vrije energie tussen gauche- en anti-conformeren van de tot groep F behorende verbindingen.

naam van de verbinding	tetrachloorkoolstof			benzeen			$\delta \Delta G^{\text{O}}$
	μ	x_{a}	$\Delta G_{\text{g-a}}^{\text{O,c}}$	μ	x_{a}	$\Delta G_{\text{g-a}}^{\text{O,c}}$	
2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan	0,87	0,94	2,1	1,06	0,90	1,7	0,4
2,3-broomchloor-2,3-dimethylbutaan	1,06	0,90	1,7	1,47	0,78	1,2	0,5
2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan	1,37 ¹	0,81	1,3	1,74 ¹	0,68	0,9	0,4
<i>meso</i> 2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan	2,25 ²			2,52 ²			

1: gemeten door Morino en zijn medewerkers¹⁷.

2: van deze verbinding zijn door het ontbreken van gegevens de dipoolmomenten van de anti- en de gauche-conformaties niet te bepalen, zodat de x_{a} - en $\Delta G_{\text{g-a}}^{\text{O}}$ -waarden niet konden worden berekend.

Voor het dipoolmoment van de anti-vorm is voor alle drie overige verbindingen genomen 0,5 D (zie tabel IV. 1); voor dat van de gauche-vorm 3,0 D¹⁶.

Bij de verbindingen van groep F doen zich blijkens de gemeten dipoolmomenten (zie tabel IV. 11) conformatie-evenwichten voor; het anti-gauche-evenwicht is voor 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan afgebeeld in figuur II. 4 (zie hoofdstuk II) en voor *meso*-2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan in figuur IV. 16.

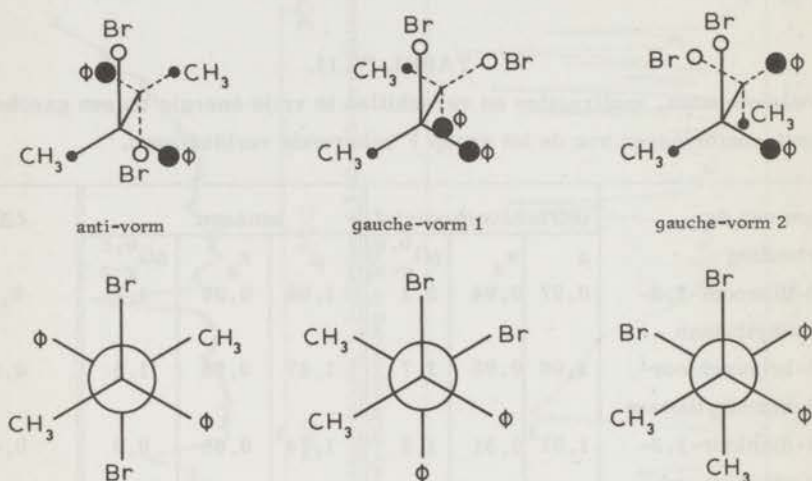


Fig. IV. 16. Het anti-gauche-evenwicht bij *meso*-2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan.

De infrarood- en ramanbanden (van $400-800\text{ cm}^{-1}$) van alle tot groep F behorende verbindingen zijn vermeld in tabel IV. 12; de door ons voorgestelde koolstof-halogeenvibraties zijn te vinden in tabel IV. 13.

TABEL IV. 12.

Vibratiespectra ($400-800\text{ cm}^{-1}$) van 2,3-dibroom-, 2,3-broomchloor-,
2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan en *meso* 2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan.

	2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan		2,3-broomchloor-2,3-dimethylbutaan		2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan		<i>meso</i> 2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan	
	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)	Ra(THF)	I. R. (CS ₂)
400-420								
420-440		433(m)	438(m)					
440-460				441(m)	449(w)	453(m)		
460-480	468(m)		468(s)		467(m)		468(vs)	
480-500								483(m)
500-520					520(w)	515(w)		
520-540	531(w)	531(vs)	526(s)	528(m)			527(vs)	537(s)
540-560	546(vw)	548(vw)						
560-580	568(s)	570(vw)	568(s)	562(vs)		570(m)		563(s)
580-600			594(vs)	589(s)	599(vs)		589(vs)	
600-620		612(w)				607(vs)	614(s)	605(s)
620-640	622(w)			629(m)				636(w)
640-660	651(w)					646(m)		
660-680								
680-700		682(vw)				685(w)	695(s)	697(vs)
700-720					712(m)			
720-740	726(s)					732(w)		
740-760		741(w)	743(s)	748(m)	757(s)	759(vs)		
760-780								774(m)
780-800						781(vs)	780(m)	

TABEL IV. 13.

De koolstof-halogenekvibraties van de tot groep F behorende verbindingen.

naam van de verbinding	Ra	I. R.	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{gem.}}$	soort
2,3-dibroom-2,3-methylbutaan	568	531	37	550	$T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$
	546	548		547	$T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$
2,3-broomchloor-2,3-dimethylbutaan	594,568	589,562			T_{XHH}
2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan	599	607	-8	603	$T_{\text{XHH}}^{\text{Cl}}$
meso 2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan	589	537 563	52	563	$T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$

2,3-broomchloor-2,3-dimethylbutaan vertoont de volgende overeenkomsten met $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -broomchloortransdekalin en trans-1,2-broomchloor-1,2-dimethylcyclohexaan (zie ook tabel III. 3 resp. IV. 10): de laagste T_{XHH} -frequenties (562 en 568 cm^{-1}) benaderen sterk de waarde van de symmetrische koolstof-broomekvibratie van 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan (568 cm^{-1}), terwijl de hoogste T_{XHH} -frequenties (589 en 594 cm^{-1}) weinig in waarde verschillen van de symmetrische koolstof-chloor-ekvibratie van 2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan (599 cm^{-1}).

Wegens hun geringe stabiliteit en hun snel afnemende oplosbaarheid bij toenemende polariteit van het oplosmiddel zijn van de verbindingen van groep C, D en E geen oplosmiddeleffecten nagegaan. Een infraroodopname van een oplossing van 2,3-broomchloor-2,3-dimethylbutaan in acetonitril (het enige van de door ons onderzochte tert-tert systemen, dat in acetonitril nog redelijke resultaten geeft) geeft afnamen in intensiteit te zien van beide T_{XHH} -frequenties (die bovendien bij een iets lager golfgetal, namelijk bij 560 en 586 cm^{-1} worden gevonden), terwijl de band bij 629 cm^{-1} in sterkte toeneemt.

Evenals bij $9_{\text{a}} 10_{\text{a}}$ -dichloortransdekalin en trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan wordt bij 2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan de symmetrische koolstof-chloor-ekvibratie bij een lager golfgetal gevonden dan de asymmetrische.

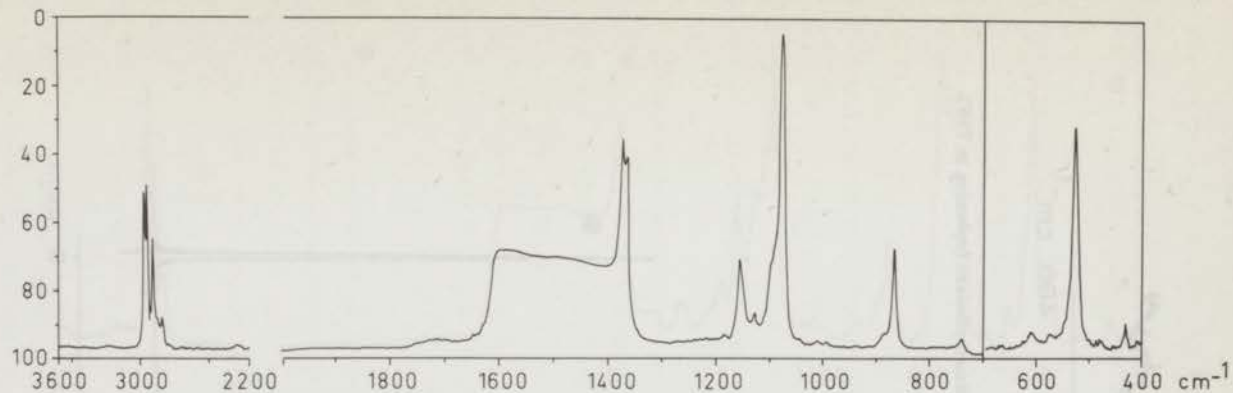


Fig. IV.17. Infraroodspectrum van 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan (oplossing in CS_2).

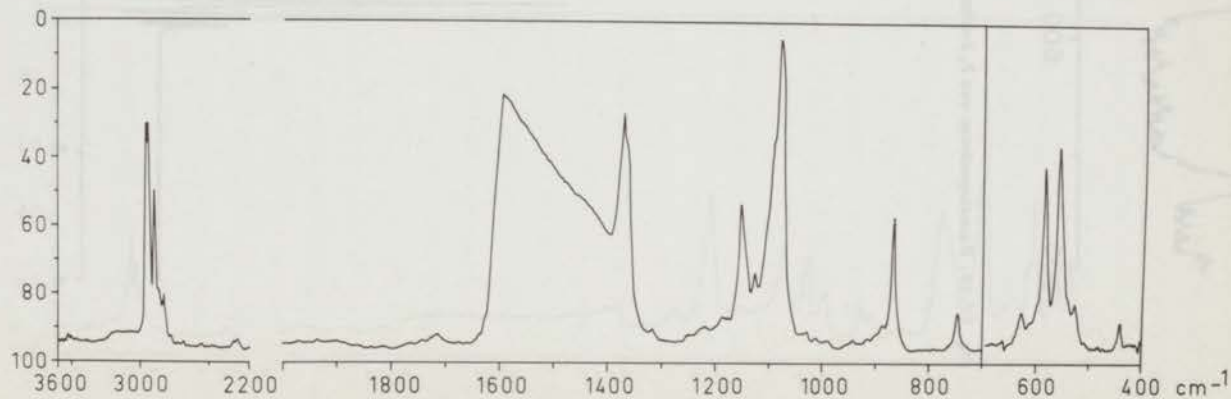


Fig. IV.18. Infraroodspectrum van 2,3-broomchloro-2,3-dimethylbutaan (oplossing in CS_2).

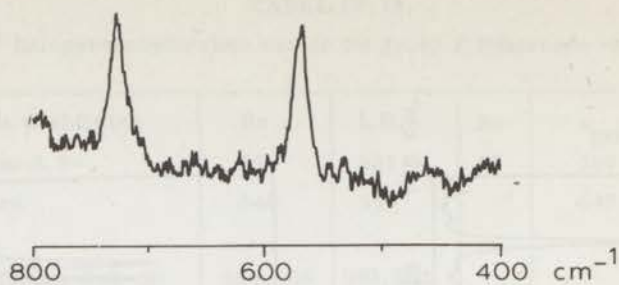


Fig. IV.19. Ramanspectrum van 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan (oplossing in THF).

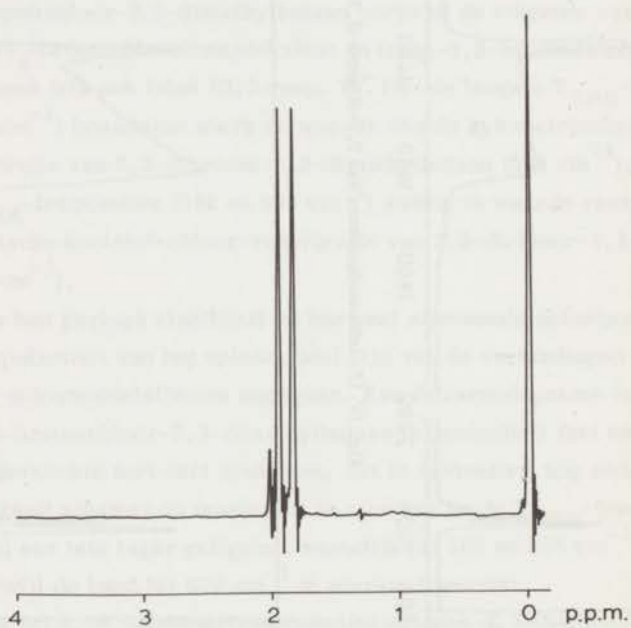


Fig. IV.20. NMR-spectrum van 2,3-broomchloro-2,3-dimethylbutaan (oplossing in CCl_4).

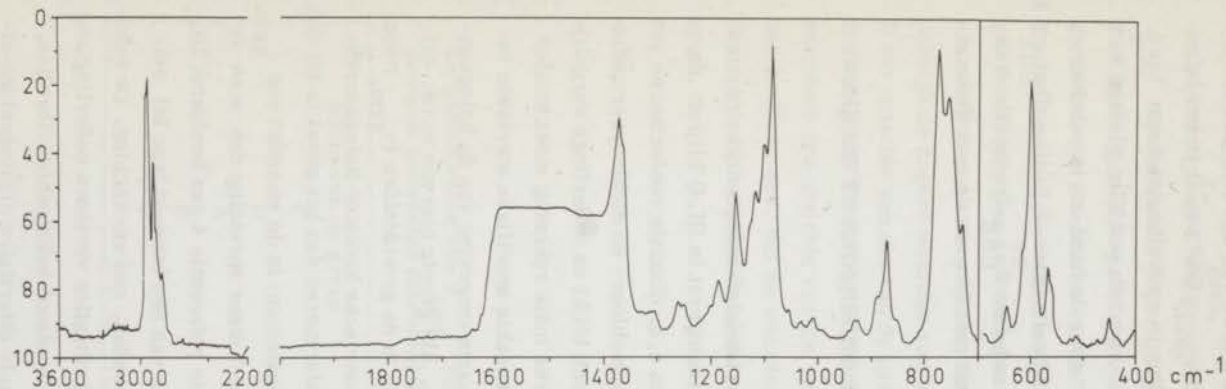


Fig. IV. 21. Infraroodspectrum van 2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan (oplossing in CS_2).

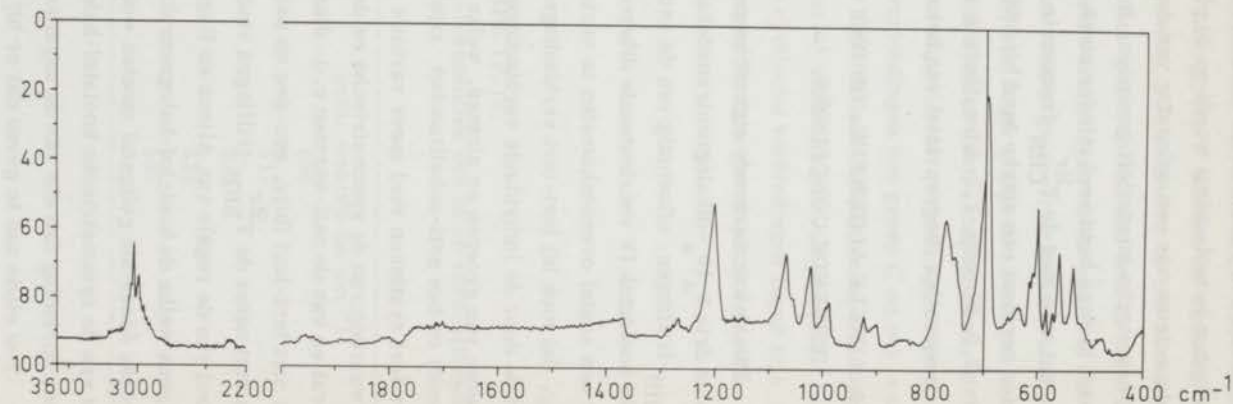


Fig. IV. 22. Infraroodspectrum van *meso*-2,3-dibroom-2,3-difenyylbutaan (oplossing in CS_2).

In overeenstemming met de relatief hoge waarden van de gemeten dipoolmomenten van *meso*-2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan (waarschijnlijk corresponderend met een relatief hoge waarde van de molfractie van de in de *gauche*-vorm voorkomende moleculen) wordt op de plaats van $\nu_{\text{gem.}}$ (563 cm^{-1}) in het infraroodspectrum van een oplossing van de verbinding in zwavelkoolstof een band met een sterke intensiteit gevonden. In een spectrum van een KBr-plaatje van de stof is deze band veel minder sterk. Het ligt voor de hand om te concluderen, dat men met de $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$ -frequentie te maken heeft; *trans*-2,3-difenylobuteen-2 echter vertoont een sterke band bij 568 cm^{-1} , zodat de $T_{\text{CHH}}^{\text{Br}}$ -frequentie van *meso*-2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan samen valt met één van de specifieke eigen-frequenties (fingerprints) van het systeem.

IV.6 ENKELE ALGEMENE, OP HET GEHELE ONDERZOEK BETREKKING HEBBENDE CONCLUSIES.

Met de kenmerkende eigenschappen van de koolstof-halogeonrekvibraties van de drie $9 \text{ } 10_{\text{a}} \text{ } 10_{\text{a}}$ -dihalogeentransdekalinen (samengevat in III.4) blijken de T_{XHH} -trillingen, afkomstig van de anti-vormen c.q. diaxiale conformeren van de in hoofdstuk IV voorkomende dibroom-, broomchloor- en dichloorverbindingen een aantal overeenkomsten te vertonen. Toch blijkt na onderlinge vergelijking, dat men bij tert-tert verbindingen in sterke mate rekening moet houden met de door de individuele verbindingen veroorzaakte specifieke sterische invloeden van groepen en atomen, welke in de naaste omgeving van de halogeon-atomen en hun anti-substituenten zijn gelegen. Als gevolg hiervan wordt bij tert-tert systemen veel meer variatie gevonden in de gemiddelden ($\nu_{\text{gem.}}$) van de waarden van de symmetrische en de asymmetrische koolstof-halogeonrekvibraties van de anti-vormen c.q. diaxiale conformeren dan het geval is bij die van niet tert-tert (bijv. sec-sec en sec-tert) systemen: in de waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ van met name de $T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ -trillingen vindt men veel meer spreiding dan men op grond van de regels van Altona en Hageman (zie referentie 4 van hoofdstuk II), volgens welke de koolstof-halogeonrekvibraties van één bepaald type bij omstreeks éénzelfde golfgetal moeten worden gevonden, zou verwachten. De waarden van de symmetrische koolstof-halogeonrekvibraties vertonen onderling nog meer spreiding dan die van de asymmetrische koolstof-halogeonrekvibraties.

Ten einde aan te geven dat er bij de vicinale ditertiaire dihalogeniden afwijkingen optreden, die niet in de nomenclatuur van Mizushima tot uitdrukking worden gebracht, kan men overwegen om voor de koolstof-atomen een nieuw

symbool (ν) in te voeren (zie Altona¹⁸).

In tabel IV. 14 zijn de gemiddelden vermeld van alle binnen één groep gevonden waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ van $T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ -frequenties van aanwezige dibromiden. Gaande van groep C via groep D, A en E naar groep F worden de waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ bij een steeds hoger golfgetal gevonden. Als antwoord op het tweede, in hoofdstuk I gestelde probleem, namelijk het opsporen van een relatie tussen de geometrische structuren van de individuele verbindingen en de waarden van hun T_{XHH} -frequenties, willen wij stellen, dat voor in geometrische structuur vergelijkbare groepen verbindingen $\nu_{\text{gem.}}$ bij een hoger golfgetal wordt gevonden naarmate het systeem minder fixering (een kleiner aantal ringen) heeft; dit beschrijft de hogere waarden van $\nu_{\text{gem.}}$ van alicyclische verbindingen van groep D ten opzichte van die van de cyclische verbindingen van groep C en ook van die van groep E (die nog in geringe mate een diaxiaal-diëquatoriaal-evenwicht vertonen) ten opzichte van die van de (starre) verbindingen van groep A. Het beschrijft tevens, dat de waarden van de cyclische verbindingen lager zijn dan die van de alifatische verbindingen van groep F; deze groep staat duidelijk apart.

TABEL IV. 14.

De gemiddelden van $\nu_{\text{gem.}}$ van $T_{\text{XHH}}^{\text{Br}}$ -frequenties van in de verschillende groepen aanwezige dibromiden.

naam van de groep	gem. waarde (in cm^{-1})
C	509
D	517
A	522
E	534
F	557

LITERATUUR:

1. O. Wallach en K. Fleischer, Ann. 353, 304 (1907).
2. O. Wallach en H. Mallison, Ann. 360, 68 (1908).
3. R. Criegee, E. Vogel en H. Höger, Ber. 85, 144 (1952).
4. G. Chiordoglu, J. Laune en M. Poelmans, Bull. Soc. Chim. Belges 65, 256
5. R. H. Siegmann, Dissertatie Amsterdam 1962 (1956).
6. E. C. Kooyman, J. Chem. Educ. 40, 204 (1963).
7. C. Altona, H. J. Hageman en E. Havinga, wordt gepubliceerd.
8. W. Kwestroo, Dissertatie Leiden 1954.
9. J. A. van der Linden, Dissertatie Leiden 1958.
10. C. Altona, Dissertatie Leiden 1964.
11. E. L. Eliel, Conformational Analysis, Wiley & Sons, New York 1965.
12. P. J. D. Park en E. Wyn-Jones, Chem. Comm. 16, 557 (1966).
13. F. F. Cleveland en J. E. Lampion, J. Chem. Phys. 18, 1320 (1955).
14. L. Kahovec en J. Wagner, Z. phys. Chem. B47, 48 (1940).
15. H. Saga, K. Nakatsuka, T. Shinoda en S. Saki, Nippon Kagaku Zasshi 82, 29 (1961).
16. C. Altona en H. J. Hageman, wordt gepubliceerd.
17. Y. Morino, I. Miyagawa, T. Haga en S. Mizushima, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 165 (1955).
18. C. Altona, wordt gepubliceerd.

HOOFDSTUK V

EXPERIMENTELE GEGEVENS

V. 1 SYNTHESSES

De opbrengsten van de door ons verrichte syntheses van reeds eerder beschreven verbindingen waren in het algemeen in overeenstemming met die, welke in de geciteerde literatuur werden behaald. De niet eerder in de literatuur beschreven verbindingen zijn gemerkt met een ster. De controle op de identiteit en de zuiverheid geschiedde met behulp van halogeenanalyses^{**} en NMR-spectra^{***}. De smeltpunten zijn bepaald met behulp van een Buchi "Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Tottoli", zij zijn niet gecorrigeerd.

Bij een aantal bereidingen is medewerking verleend door de in de tekst genoemde studenten in de scheikunde.

Dekalines.

Trans-dekalinone werd bereid door Mevr. G. Donze-Jansen volgens de methode van Dauben en Tweitt¹. Kpt. 185-186°C, n_D^{20} 1,4695 (lit.¹ kpt. 186-187,5°C, n_D^{20} 1,4696).

9,10_a-dibroomtransdekalinone was in onzuivere toestand aanwezig (in 1958 gemaakt door J. A. van der Linden²). De verbinding werd gezuiverd door kristallisatie uit petroleum ether 40-60°. Smpt. 163-163,5°C (lit.² 163°C).

Analyse: berekend 54,0% hal.

gevonden 54,0% hal.

** De halogeenanalyses werden verricht door Mej. E.C. van Duijn.

*** De NMR-spectra werden opgenomen door de Heren P. Kranenburg en R. J. de Knecht.

Δ 9,10-oktaline werd door de Heer J. G. Lammers bereid volgens het voorschrift van Campbell en Harris³. Kpt. 190-192°C, n_D^{20} 1,4965 (lit.² kpt. 83°C/18 mm, n_D^{25} 1,4918).

* $9_{a a}$ 10-broomchloortransdekaline werd verkregen door aan Δ 9,10-oktaline BrCl te adderen volgens het voorschrift van Hageman⁴. Smpt. 139-141°C (onder ontleding).

* $9_{a a}$ 10-dichloortransdekaline werd door de Heer J. G. Lammers gemaakt door Δ 9,10-oktaline te behandelen met SO₂Cl₂ gebruik makende van het voorschrift van Kharasch en Brown⁵. Smpt. 104-105°C.

Analyse: berekend 34,3% hal.

gevonden 34,1% hal.

* 9_a 10-broomtransdekaline werd gemaakt door HBr te adderen aan Δ 9,10-oktaline bij -20°C. De verbinding verliest HBr bij destillatie onder verminderde druk. Na behandeling met norit werd een kleurloos product verkregen. n_D^{20} 1,4982.

1 $9_{a a}$ -dibroomtransdekaline werd gemaakt volgens het voorschrift van J. A. van der Linden², uitgaande van cis-1-dekalol. Smpt. 38-39°C (lit.² 38°C).

Analyse: berekend 54,0% hal.

gevonden 53,9% hal.

2 $3_{a a}$ -dibroomtransdekaline was in onzuivere toestand aanwezig (in 1958 gemaakt door J. A. van der Linden²). De verbinding werd gezuiverd door kristallisatie uit petroleum ether 40-60°C. Smpt. 84,5-85,5°C (lit.² 85°C).

Analyse: berekend 54,0% hal.

gevonden 53,9% hal.

2 $3_{e e}$ -dibroomtransdekaline werd gemaakt door 2 $3_{a a}$ -dibroomtransdekaline 72 uur op 150°C te verhitten in een cariusbuis en het ontstane reactiemengsel te onderwerpen aan preparatieve dunnelaag-chromatografie (gedeeltelijk in afwijking van het voorschrift van Hüchel en Waiblinger⁶). Smpt. 87,5-88°C (lit. 6,7 89°C).

Cyclopentaa- en cyclohexaanderivaten.

1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclopentaa werd gemaakt door de Heer R. Arentzen volgens de voorschriften van Wallach en Fleischer⁸ en Siegmann⁹. Smpt. 69-69,5°C (lit.⁹ 70°C).

Analyse: berekend 59,3% hal.

gevonden 58,8% hal.

1-broom-1-[2'-broomisopropyl]cyclohexaa werd bereid door de Heer

F. J. Koer volgens de voorschriften van Wallach en Mallison¹⁰ en Siegmann⁹.
Smpt. 45-45,5°C (lit.⁹ 48,5-49°C).

Analyse: berekend 56,3% hal.

gevonden 55,6% hal.

1,1'-dibroom-1,1'-dicyclopentyl werd gemaakt volgens de voorschriften van de Barry Barnett en Lawrence¹¹ en Criegee, Vogel en Höger¹² en eveneens volgens de voorschriften van Siegmann⁹ en Criegee, Vogel en Höger¹². Smpt. 101-102,5°C (lit.⁹ 101-102°C).

Analyse: berekend 54,0% hal.

gevonden 53,2% hal.

1,1'-dibroom-1,1'-dicyclohexyl werd verkregen door het volgen van de voorschriften van de Barry Barnett en Lawrence¹¹ en Criegee, Vogel en Höger¹². Smpt. 128-130°C (lit.⁹ 128-130°C)

Analyse: berekend 49,4% hal.

gevonden 48,3% hal.

Trans 1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclopentaan werd bereid door aan 1,2-dimethylcyclopenteen-1^{13,14} broom te adderen (-20°C, tetrachloorkoolstof als oplosmiddel). De verbinding is slechts enkele uren houdbaar. De verbinding ontleeft snel tussen 100 en 110°C (vgl.¹⁵).

Trans-1,2-dibroom-1,2-dimethylcyclohexaan werd bereid volgens het voorschrift van Hageman⁴. Smpt. 150,5-151,5°C (lit.¹⁶ 151°C).

Analyse: berekend 59,2% hal.

gevonden 59,1% hal.

* Trans-1,2-broomchlor-1,2-dimethylcyclohexaan werd verkregen door aan 1,2-dimethylcyclohexeen-1 BrCl te adderen volgens het voorschrift van Hageman⁴. Uit de NMR-spectra blijkt, dat het uiteindelijke product steeds tenminste 20% van de dibroomverbinding bevat.

* Trans-1,2-dichloor-1,2-dimethylcyclohexaan werd bereid door 1,2-dimethylcyclohexeen-1 te behandelen met SO₂Cl₂ gebruik makende van het voorschrift van Kharasch en Brown⁵. De verkregen verbinding is zeer instabiel.

* Trans-4,5-dibroom-4,5-dimethylcyclohexaan-1,2-dicarbonzuuranhydride werd door de Heer G. M. Dekker gemaakt door aan 4,5-dimethylcyclohexeen-Δ4,5-1,2-dicarbonzuuranhydride broom te adderen bij -20°C met chloroform als oplosmiddel. Smpt. 128-129°C; ontleding begint reeds bij 115°C.

Analyse: berekend 47,1% hal.

gevonden 47,1% hal.

2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan werd gemaakt door aan 2,3-dimethyl-

buteen-2¹⁸ broom, opgelost in tetrachloorkoolstof, te adderen bij -20°C. Smpt. 170,5-173,5°C (lit.⁶ 171-172°C).

Analyse: berekend 65,5% hal.

gevonden 64,7% hal.

* 2,3-broomchloor-2,3-dimethylbutaan werd gemaakt door Mej. A. A. M. van Lierop door aan 2,3-dimethylbuteen-2 BrCl te adderen volgens het voorschrift van Hageman⁴. Smpt. 152-153°C.

2,3-dichloor-2,3-dimethylbutaan werd door de Heer J. G. Lammers gemaakt volgens het voorschrift van Kondakow¹⁹. De methode leverde in zeer geringe opbrengst een product, dat niet geheel zuiver was.

meso-2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan werd bereid volgens de voorschriften van Tiffeneau en Dorlencourt²⁰ en Lévy²¹. Smpt. 148-151°C (lit.²¹ 150-155°C).

Analyse: berekend 43,4% hal.

gevonden 42,2% hal.

8_a 9_a-dibroombicyclo [4.3.0] nonaan werd in samenwerking met de Heer F. J. Koer gemaakt volgens de voorschriften van de Barry Barnett en Lawrence¹¹, Zelinsky en Elagina²², Cram en Steinberg²³ en Criegee en Zogel²⁴. Smpt. 61-62°C (lit.²⁴ 59-60°C). De verbinding is instabiel.

V.2 DIPOOLMOMENTEN

De dipoolmomenten werden bepaald uit metingen van de diëlectrische constanten en de dichtheden van reeksen van oplossingen van iedere verbinding in benzeen en in tetrachloorkoolstof volgens de door Halverstadt en Kumler²⁵ gewijzigde methode van Hedestrand²⁶.

Het dipoolmoment wordt berekend door gebruik te maken van de formule:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{20} - R_D) T}$$

In deze formule stelt P_{20} de totale polarisatie per grammolecuul voor bij oneindige verdunning; R_D is de moleculaire refractie en T de absolute temperatuur. P_{20} wordt gevonden uit de relatie:

$$P_{20} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (M_2 v_1 + M_1 \beta') + \frac{3\alpha' M_1 v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2}$$

Hierin is ϵ de diëlectrische constante, M het molecuulgewicht en v het specifieke volume.

$$\alpha' = \left(\frac{d\epsilon}{dx} \right)_{x_2} = 0 \quad \text{en} \quad \beta' = \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x_2} = 0$$

de index 1 heeft betrekking op het oplosmiddel; de index 2 heeft betrekking op de opgeloste stof.

De moleculaire refractie R_D werd berekend uit de atomaire refracties²⁷.

Voor iedere verbinding werden de diëlectrische constanten en de dichtheden bepaald bij 25°C. De diëlectrische constanten zijn gemeten met de "Schering-Bridge" apparatuur, beschreven door de Vos²⁸ en Altona²⁹.

Als oplosmiddelen werden gebruikt benzeen_{p.a.} en tetrachloorkoolstof_{p.a.}. De benzeen werd gedestilleerd vanaf natriumdraad; de tetrachloorkoolstof vanaf een weinig fosforpentoxide. Van beide oplosmiddelen werd alleen de midden-fraction gebruikt voor het maken van oplossingen.

1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclopentyl					
in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2752	1,14503	0,00000	2,2273	0,63122
0,00069	2,2789	1,14314	0,00102	2,2302	0,63119
0,00125	2,2817	1,14236	0,00152	2,2322	0,63111
0,00198	2,2860	1,14190	0,00221	2,2343	0,63108
0,00254	2,2880	1,14007	0,00337	2,2371	0,63107
$P_{20} = 135,19 \quad R_D = 58,20$ $\mu = 1,94 \text{ D}$			$P_{20} = 100,89 \quad R_D = 58,20$ $\mu = 1,45 \text{ D}$		
1, 1'-dibroom-1, 1'-dicyclohexyl					
in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2794	1,14495	0,00000	2,2304	0,6312
0,00065	2,2817	1,14360	0,00067	2,2315	0,6312
0,00191	2,2875	1,14101	0,00112	2,2326	0,6313
0,00358	2,2942	1,13776	0,00151	2,2337	0,6312
			0,00199	2,2348	0,6311
$P_{20} = 125,27 \quad R_D = 67,54$ $\mu = 1,68 \text{ D}$			$P_{20} = 96,28 \quad R_D = 67,54$ $\mu = 1,19 \text{ D}$		
trans-1, 2-dibroom-1, 2-dimethylcyclohexaan					
in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	ϵ	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2742	1,14371	0,00000	2,2274	0,6312
0,00035	2,2744	1,14312	0,00037	2,2277	0,6313
0,00072	2,2747	1,14248	0,00069	2,2279	0,6311
0,00101	2,2749	1,14198	0,00112	2,2281	0,6312
0,00140	2,2753	1,14126	0,00150	2,2283	0,6312
$P_{20} = 62,88 \quad R_D = 52,46$ $\mu = 0,71 \text{ D}$			$P_{20} = 59,02 \quad R_D = 52,46$ $\mu = 0,57 \text{ D}$		

1-broom-1-[2'-broomisopropyl] cyclopentaaan

in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2827	1,14471	0,00000	2,2350	0,63121
0,00065	2,2837	1,14354	0,00069	2,2358	0,63114
0,00111	2,2844	1,14265	0,00155	2,2367	0,63107
0,00184	2,2856	1,14153	0,00226	2,2374	0,63100
0,00294	2,2871	1,13950	0,00281	2,2379	0,63095
$P_{20} = 73,49 \quad R_D = 52,43$ $\mu = 1,02 \text{ D}$			$P_{20} = 62,34 \quad R_D = 52,43$ $\mu = 0,70 \text{ D}$		

1-broom-1-[2'-broomisopropyl] cyclohexaan

in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2790	1,14447	0,00000	2,2360	0,6312
0,00019	2,2798	1,14417	0,00026	2,2366	0,6311
0,00044	2,2809	1,14368	0,00031	2,2367	0,6312
0,00071	2,2821	1,14327	0,00058	2,2373	0,6312
0,00105	2,2837	1,14267	0,00076	2,2376	0,6311
$P_{20} = 122,75 \quad R_D = 57,10$ $\mu = 1,79 \text{ D}$			$P_{20} = 90,76 \quad R_D = 57,10$ $\mu = 1,28 \text{ D}$		

meso-2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan

in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2814	1,14470	0,00000	2,2341	0,6312
0,00007	2,2820	1,14454	0,00011	2,2349	0,6311
0,00018	2,2830	1,14437	0,00019	2,2355	0,6311
0,00022	2,2834	1,14430	0,00026	2,2360	0,6311
0,00026	2,2837	1,14421	0,00038	2,2369	0,6311
$P_{20} = 213,78 \quad R_D = 84,33$ $\mu = 2,52 \text{ D}$			$P_{20} = 187,39 \quad R_D = 84,33$ $\mu = 2,25 \text{ D}$		

2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan					
in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2740	1,14489	0,00000	2,2275	0,63120
0,00029	2,2748	1,14441	0,00032	2,2283	0,63116
0,00081	2,2760	1,14381	0,00059	2,2288	0,63112
0,00140	2,2771	1,14263	0,00154	2,2296	0,63097
0,00199	2,2783	1,14074	0,00205	2,2306	0,63092
$P_{20} = 68,32 \quad R_D = 45,37$ $\mu = 1,06 \text{ D}$			$P_{20} = 60,64 \quad R_D = 45,37$ $\mu = 0,87 \text{ D}$		

2,3-broomchloor-2,3-dimethylbutaan					
in benzeen			in tetrachloorkoolstof		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,00000	2,2778	1,14473	0,00000	2,2326	0,6312
0,00051	2,2796	1,14411	0,00074	2,2339	0,6312
0,00083	2,2808	1,14368	0,00176	2,2356	0,6312
0,00128	2,2823	1,14309	0,00279	2,2375	0,6311
0,00172	2,2839	1,14240	0,00298	2,2377	0,6312
$P_{20} = 86,42 \quad R_D = 42,49$ $\mu = 1,47 \text{ D}$			$P_{20} = 64,79 \quad R_D = 42,49$ $\mu = 1,06 \text{ D}$		

LITERATUUR:

1. W. G. Dauben en R. C. Tweit, J. Am. Chem. Soc. 76, 3197 (1954).
2. J. A. van der Linden, Dissertatie Leiden 1958.
3. W. P. Campbell en G. C. Harris, J. Am. Chem. Soc. 63, 2721 (1941).
4. H. J. Hageman, Dissertatie Leiden 1965.
5. M. S. Kharasch en H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 61, 3432 (1939).
6. W. Hückel en H. Waiblinger, Ann. 666, 17 (1963).
7. W. Hückel, H. Waiblinger en H. Feltkamp, Ann. 678, 24 (1964).
8. O. Wallach en K. Fleischer, Ann. 353, 304 (1907).
9. R. H. Siegmann, Dissertatie Amsterdam 1962.
10. O. Wallach en H. Mallison, Ann. 360, 68 (1908).
11. E. de Barry Barnett en C. A. Lawrence, J. Chem. Soc. 1935, 1107.
12. R. Criegee, E. Vogel en H. Höger, Ber. 85, 144 (1952).
13. S. Siegel en B. Dmuchowsky, J. Am. Chem. Soc. 86, 2192 (1964).
14. F. K. Signaigo en P. L. Cramer, J. Am. Chem. Soc. 55, 3326 (1933).
15. V. A. Mironov, S. N. Kostina en A. N. Elizarova, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim. 5, 875 (1964).
16. E. H. Farmer en D. A. Sutton, J. Chem. Soc. 1946, 10.
17. A. I. Vogel, A Textbook of Practical Organic Chemistry, Longmans, Greene en Co., Londen 3e druk p. 943.
18. T. Klapwijk, Dissertatie Leiden 1958.
19. Kondakow, J. Prakt. Chem. 62, 169 (1900).
20. M. Tiffeneau en R. Dorlencourt, Ann. Chim. et de Phys. 8e serie deel 16, 237 (1909).
21. J. Lévy, Bull. Soc. Chim. France 4e serie deel 29, 889 (1921).
22. N. D. Zelinsky en N. V. Elagina, Compt. rend. acad. sci. U.S.S.R. 49, 568 (1945).
23. D. J. Cram en H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 76, 2755 (1954).
24. R. Criegee en H. Zogel, Ber. 84, 215 (1951).
25. J. F. Halverstadt en W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. 64, 2988 (1942).
26. G. Hedestrand, Z. physik. Chemie B12, 428 (1929).
27. J. E. Partington, A Treatise of Physical Chemistry, deel IV p. 50 Longmans, Greene en Co. Londen 1953.
28. F. C. de Vos, Dissertatie Leiden 1958.
29. C. Altona, Dissertatie Leiden 1964.

S U M M A R Y

The conformational analysis of cyclic non-aromatic compounds has, for the last fifteen years, been a subject of study at the Organic Chemical Laboratory of the Rijksuniversiteit at Leiden. The studies, characterized by a combination of various physical methods of investigation and systematic variation of molecular structure, resulted in a series of publications of which this thesis forms a continuation.

Chapter I discusses the reasons which prompted us to the present study concerning the geometrical structure and properties of a number of vicinal di-tertiary dihalogenides (abbr. tert-tert systems):

- a) the Raman spectra of both tert-tert compounds, *trans*-1,2-dibromo-1,2-dimethylcyclohexane¹ and 2,3-dibromo-2,3-dimethylbutane² show in the region of 400-800 cm⁻¹ two strong lines (at 710 and 548 cm⁻¹, resp. at 728 and 567 cm⁻¹); it should be investigated which of the two corresponds to the symmetrical $\overset{\text{Br}}{\text{T}}_{\text{XHH}}$ vibration^{*,3,4}.
- b) Shipman and his coworkers⁵ found that with tert. alkylmonochlorides the values of the C-Cl stretching vibrations of one type of rotational isomer show a significantly larger spread than is the case with the primary and secondary compounds.

In connection with questions a) and b) various tert-tert compounds were synthesized and examined on the possible correlation between geometrical structure and C-X stretching vibrations.

In chapter II a survey is given of the applied physical methods:

- 1) determination of dipole moments,
- 2) infrared and Raman spectroscopy,
- 3) nuclear magnetic resonance.

*) X = Br or Cl; Br indicates a C-Br stretching vibration.

Chapter III deals with the correlation between the geometrical structure (determined by Van der Linden⁶ and confirmed by our NMR data in the case of a few selected compounds) and the physical properties of some vic. dihalogeno-*trans*-decalins. A comparison of the infrared and Raman spectra of 9,10-dibromo-*trans*-decalin and 8,9-dibromo-bicyclo[4.3.0]nonane led us to the interpretation that the lower strong Raman line may be attributed to the symmetrical T_{XHH}^{Br} vibration.

In chapter IV is described the determination, in CCl_4 and in benzene, of the dipole moments of a number of tert-tert vic. dihalogenobutane, -cyclopentane and -cyclohexane derivatives. The compounds show conformational equilibria. Which conformers are likely to occur, was deduced making use of molecular models (Dreiding) and of older data on similar compounds.

The infrared and Raman spectra of the compounds synthesized were recorded. The C-X stretching vibrations of the anti, c. q. diaxial, forms of the tert-tert systems are all of the same type T_{XHH} . The C-X stretching vibrations of the gauche forms show up with very weak intensity only and are detectable in the infrared spectra of solutions in carbon disulphide of only a few tert-tert dibromides.

The main conclusions are:

- 1) the asymmetric T_{XHH}^{Br} frequencies of the tert-tert dibromides give rise to strong bands in the infrared spectra in the region 485-540 cm^{-1} and the symmetric frequencies to strong Raman lines at 520-590 cm^{-1} . $\Delta\nu$ (the difference between the symmetric and asymmetric C-X stretching frequencies) varies from 27-60 cm^{-1} ; the mean $\Delta\nu$ is 43 cm^{-1} . ν_{av} (mean value of symmetric and asymmetric C-X stretching frequencies) is between 504 and 563 cm^{-1} .
- 2) the tert-tert compounds are classified in different groups. ν_{av} values of the T_{XHH}^{Br} frequencies of the dibromides belonging to each group were determined and these averages of the groups were compared. Comparing tert-tert dibromides (of different groups) with a similar geometrical structure one can conclude: the less fixed the character of the molecular skeleton, the higher the wavenumber at which ν_{av} is found: the cyclic compounds show lower values than the aliphatic species which form a separate group.
- 3) The tert-tert bromochlorides display absorption bands corresponding with four C-X stretching vibrations; the lowest pair has some T_{XHH}^{Br} and the highest some T_{XHH}^{Cl} nature. The difference between the mean values of these pairs is smaller than that between the values of ν_{av} of the corresponding dichlorides and dibromides.

Chapter V presents the syntheses of the compounds and the data used for the calculation of the dipole moments. The identity and purity of the compounds were checked by NMR spectra and halogen analyses.

REFERENCES

1. H.J. Hageman, Thesis, Leiden, 1965.
2. F.F. Cleveland and J.E. Lamport, *J. Chem. Phys.* 18, 1320 (1950).
3. S. Mizushima, T. Shimanouchi, K. Nakamura, M. Hayashi and S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* 26, 970 (1957).
4. C. Altona, H.J. Hageman and E. Havinga, to be published.
5. J.J. Shipman, V.L. Folt and S. Krimm, *Spectrochim. Acta* 18, 1603 (1962).
6. J.A. van der Linden, Thesis, Leiden, 1958.

Overeenkomstig de wens van de Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een kort overzicht van mijn academische opleiding.

Na het behalen van het eindexamen H. B. S. -B aan het Dalton Lyceum te 's-Gravenhage in 1956 begon ik in oktober van dat jaar met de studie in de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden. Het kandidaatsexamen, letter f, werd afgelegd in oktober 1960. De studie werd voortgezet onder leiding van de hoogleraren Dr E. Havinga, Dr E. C. Kooyman en Dr L. J. Oosterhoff. Als derde studierichting werd isotopenchemie bestudeerd onder leiding van Dr J. T. Semeyns de Vries van Doesburgh. Het doctoraalexamen met hoofdvak organische chemie werd afgelegd in maart 1964. Vervolgens vervulde ik mijn militaire dienstplicht tot oktober 1965, waarna onder leiding van Prof. Dr E. Havinga een begin werd gemaakt met het in dit proefschrift beschreven onderzoek. In oktober 1965 werd ik benoemd tot doctoraal-assistent aan het Laboratorium voor Organische Chemie te Leiden. Vanaf januari 1966 werd het onderzoek verricht met steun van de Nederlandse Vereniging voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.

Mijn dank gaat uit naar de Nederlandse Vereniging voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek, die, dankzij het verlenen van een subsidie, er toe bijdroeg, dat dit onderzoek kon worden verricht.

Mevr. G. Donze-Jansen, Mej. A. A. M. van Lierop en de Heren R. Arentzen, G. M. Dekker, F. J. Koer en J. G. Lammers hebben waardevolle bijdragen geleverd tot het experimentele onderzoek.

Gaarne vermeld ik de vruchtbare discussies met de leden van de Conformatie werkgroep. Dit geldt in het bijzonder Dr C. Altona, leider van deze werkgroep.

Ik betuig mijn hartelijke dank aan het Personeel van het Laboratorium voor Organische Chemie te Leiden voor de altijd prettige medewerking, die ik heb ondervonden.

De tekeningen en de foto's werden verzorgd door de Heer M. Pison.

The first part of the document is a letter from the Secretary of the State Department to the Secretary of the War Department, dated August 1, 1918. The letter discusses the need for a more efficient system of handling military personnel and the proposed changes to the existing system.

The second part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The third part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The fourth part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The fifth part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The sixth part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The seventh part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The eighth part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The ninth part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The tenth part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The eleventh part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

The twelfth part of the document is a report from the Secretary of the War Department to the Secretary of the State Department, dated August 1, 1918. The report discusses the progress of the proposed changes and the need for further action.

STELLINGEN

I

Het door Bentley, McDevitt en Rozek beschreven onderzoek naar de koolstof-halogenrekvibraties van broom- en joodalkanen zou aan duidelijkheid hebben gewonnen, indien de nomenclatuur van Mizushima c. s.* was toegepast.

F. F. Bentley, N. T. McDevitt en A. L. Rozek, *Spectrochim. Acta* 20, 105 (1964).

* S. Mizushima, T. Shimanouchi, K. Nakamura, M. Hayashi en S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* 26, 970 (1957).

II

De door Deno, Groves, Jaruszelski en Lugasch gegeven interpretatie van het ultraviolet spectrum van het pentamethylbenzylkation is onjuist.

N. C. Deno, P. T. Groves, J. J. Jaruszelski en M. N. Lugasch, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4719 (1960).

H. M. Buck, Mevr. M. J. v. d. Sluys-v. d. Vlugt, H. P. J. M. Dekkers, H. H. Brongersma en L. J. Oosterhoff, *Tetrahedron Letters* 40, 2987 (1964).

III

Het artikel van Turro over fotochemische reacties draagt niet bij tot een juiste begripsvorming ten aanzien van de reactiviteit van moleculen in genoemde processen.

N. J. Turro, *J. Chem. Educ.* 44, 536 (1967).

IV

Ten onrechte schrijft Brennan het verschil in proton-demercureringsnelheid van fenylkwikchloride en -kwikacetaat toe aan het verschil in ioniseerbaarheid van de beide C-Hg-banden.

J. F. Brennan, *Diss. Abstr.* 27, 1756B (1966).

V

Het door Pittman en Olah gegeven NMR-spectrum van het cyclopropylfenylmethylcarboniumion in $\text{SO}_2\text{-SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H}$ wordt niet afdoende verklaard.

C. U. Pittman en G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5123 (1965).

VI

De conclusie van Daft, dat een correlatie tussen de verschillen in laesie-vorming in het tabaksblad onder invloed van kinetine en β -indoolazijnzuur en de ribonuclease-activiteit ontbreekt, wordt niet voldoende gestaafd.

M. Daft, *Ann. appl. Biol.* 52, 393 (1963).

VII

Het mechanisme voor de waterstof-abstractie van benzeen door methylradicalen is door Krech en Price te eenvoudig voorgesteld.

M. Krech en S. W. J. Price, *Can. J. Chem.* 45, 157 (1967).

A. S. Rodgers, D. M. Golden en S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4578 (1967).

VIII

De door Wulfman en Ward gegeven verklaring betreffende het optreden van slechts één signaal in het NMR-spectrum (gemeten boven $60^{\circ}\text{C}.$) van het product, dat ontstaat na reactie van tropyllazide met 1-azatricyclo [3.3.0.0^{2,8}] okta-3,6-dieen is niet toereikend.

D. S. Wulfman en J. J. Ward, *Chem. Comm.* 1967, 276.

IX

De interpretatie door Nyquist van de optredende verlaging in de frequentie van N-H-rekvibraties bij substitutie van n-alkylgroepen door vertakte alkylgroepen in N-n-alkylaceetamiden is aanvechtbaar.

R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* 19, 509 (1963).

X

De door chemische industrieën veroorzaakte vervuiling van het zeewater vormt een ontoelaatbare bedreiging voor de vogelstand van de Waddeneilanden.

ERRATA

- pag. 9 5e regel v.o. leze men 189 i.p.v. 162.
- pag. 33 In tabel III.4 laatste kolom moet het getal 520 vervallen.
- pag. 35 In het onderschrift van Fig.III.9 leze men protonen i.p.v. profonen.
- pag. 41 6e regel v.o.: en 9a-broomtransdekaline moet vervallen.
Op pag. 46, 57 en 69 moet in de opschriften van resp. tabel IV.1, IV.4, IV.II voor de uitdrukking vrije energie worden gelezen: vrije enthalpie.
- pag. 50 In de tekeningen van conformeer D en conformeer F komt niet tot uiting, dat beide rechter Br-atomen verbonden moeten zijn met het C₁-aatom.
- pag. 57 Direct onder tabel IV.4 lezen men Debye i.p.v. Deye.
- pag. 70 In het onderschrift van Fig.IV.16 lezen men meso-2,3-dibroom-2,3-difenylobutaan i.p.v. meso-2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan.
- pag. 76 8e regel v.b. de zinsnede beginnende met trans-2,3-difenylobuteen-2 dient te vervallen.
- pag. 82 3e regel v.o. leze men Hierin is ϵ de diëlectrische constante.

