

Reiner Sustmann¹⁾, Rolf Huisgen und Helmut Huber

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXX²⁾

Substituenteneffekte in den Kernresonanzspektren von 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolinen und 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 16. Dezember 1966)

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von 36 substituierten 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolinen und von 23 substituierten 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolinen werden mit denen der Stammkörper verglichen. Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate führt zu den Parametern $\Delta\tau$ für *gem.*, *cis-vic.* und *trans-vic.* Substituenten. Diese Substituenteneffekte werden theoretisch diskutiert und sind von diagnostischem Wert bei der Strukturermittlung.

Die Kenntnis der Substituentenabhängigkeit chemischer Verschiebungen erweist sich bei der Strukturermittlung als nützlich. Angesichts der Unterschiede im räumlichen Bau organischer Moleküle genügt ein einziger Satz von Substituenten-Parametern nicht, um den Einfluß auf die Protonen-Resonanzsignale wiederzugeben.

Für aromatische und offenkettige aliphatische Verbindungen haben sich Regelmäßigkeiten in den Substituenteneffekten ergeben^{3,4)}. Eine gründliche Studie betrifft die Verschiebungen bei olefinischen Protonen⁵⁾. Diese Parametersätze — sie sind für die drei Verbindungsklassen nicht gleich — lassen sich zur Abschätzung der Lage von Resonanzsignalen neuer Verbindungen ähnlichen Typs verwenden. Wenn auch die Additivität bei Mehrfachsubstitution nicht streng gilt, so sind solche Berechnungen, deren Genauigkeit bei etwa ± 0.3 ppm liegt, für den präparativ arbeitenden Chemiker eine wertvolle Hilfe.

Im Rahmen der Untersuchungen 1.3-Dipolarer Cycloadditionen des Diphenyl-nitrilimins (vgl. vorausgehende Mitteil.) und des Benzonitriloxids¹⁾ an Olefine nahmen wir die kernmagnetischen Resonanzspektren zahlreicher substituierter 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazoline und 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazoline⁶⁾ auf. Da diese 5gliedrigen Ringe sp^2 -Zentren enthalten, sollten sie, allerdings nur in erster Näherung, eben sein. Sie sind daher als Modell geeignet, um die unterschiedliche Beeinflussung der chemischen

¹⁾ Aus der Dissertat. R. Sustmann, Univ. München 1965.

²⁾ XXIX. Mitteil.: R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, Chem. Ber. 100, 1786 (1967), vorstehend.

³⁾ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 93, 163, Springer Verlag, Berlin 1965.

⁴⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. II, S. 666, 749, Pergamon Press, Oxford 1966.

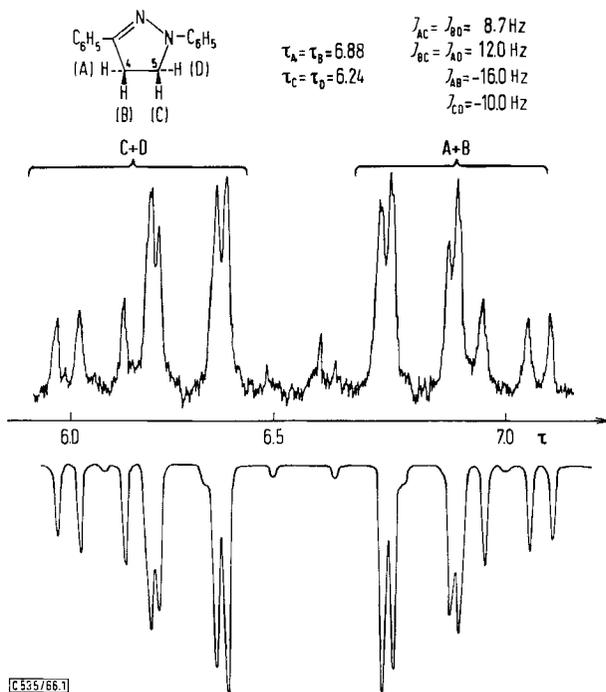
⁵⁾ C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta 49, 165 (1966).

⁶⁾ Die substituierten Δ^2 -Isloxazoline, soweit noch nicht literaturbekannt, werden demnächst beschrieben; Manuskript in Vorbereitung.

Verschiebung *geminaler* sowie *cis-* und *trans-vicinaler* Protonen durch Substituenten zu studieren. Die NMR-Spektren von 17 phenylsubstituierten Pyrazolinen wurden schon von *Hassner* und *Michelson*⁷⁾ beschrieben.

A. Einfluß von Substituenten auf die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen substituierter 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazoline und 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazoline wurden mit denen der Stammverbindungen verglichen. Die beiden Methylengruppen des 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolins und des 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolins ergeben AA'BB'-Spektren. Die τ -Werte und Kopplungskonstanten berechneten wir mit Hilfe des Programms *Frequent IV*⁸⁾. Die Abbild. 1 und 2 zeigen experimentelle und berechnete Spektren sowie die Parametersätze.

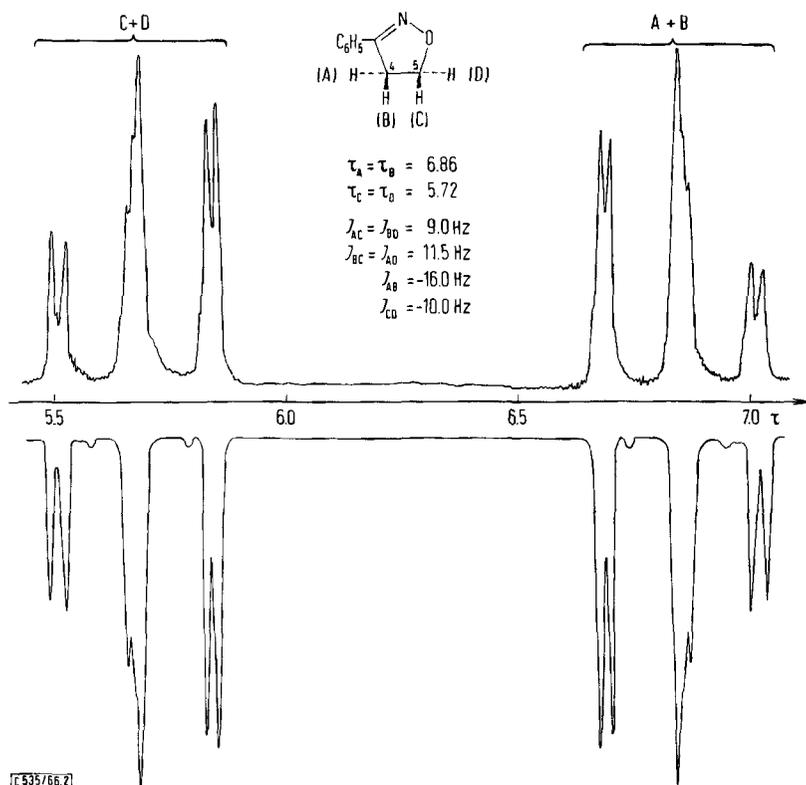


Abbild. 1. AA'BB'-Teil des experimentellen (oben) und des berechneten Kernresonanzspektrums von 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen der in 4- und 5-Stellung mono-, di- und trisubstituierten Pyrazoline und Isoxazoline wurden teils unmittelbar den Spektren entnommen, teils in üblicher Weise berechnet (AB- und ABC-Spektren), die letzteren mit dem Programm *Exan II*⁸⁾ (Tabb. 5 und 6).

⁷⁾ A. Hassner und M. J. Michelson, *J. org. Chemistry* **27**, 3974 (1962).

⁸⁾ Herrn Prof. A. A. Bothner-By, Mellon Institute, Pittsburgh (USA), danken wir für die Überlassung der Rechenprogramme.



Abbild. 2. Analoger AA'BB'-Teil für 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolin
(oben experimentell, unten berechnet)

Die Einführung eines Substituenten R verursacht Änderungen $\Delta\tau$ in den chemischen Verschiebungen der 4- und 5-Protonen der Stammverbindungen. Bei di- und tri-substituierten Verbindungen wurde Additivität der Substituenteneinflüsse angenommen.

$$\Delta\tau (\text{gesamt}) = \Delta\tau_R + \Delta\tau_{R'} + \Delta\tau_{R''}$$

Die Auswertung der NMR-Spektren von 37 Δ^2 -Pyrazolinen und 24 Δ^2 -Isoxazolinen (Tabb. 5 und 6) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab die $\Delta\tau$ der Substituenten. Aus der Gesamtheit der τ -Werte errechneten sich folgende mittlere Fehler (in τ):

	H-4	H-5
1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazoline	0.15	0.09
3-Phenyl- Δ^2 -isoxazoline	0.08	0.06

In Tab. 1 finden sich die $\Delta\tau$ -Werte der einzelnen Substituenten, nach deren Stellung und nach Verbindungsklasse aufgeschlüsselt. Die verzeichneten mittleren Fehler der Substituenteneffekte $\Delta\tau$ geben das Gewicht des jeweiligen Substituentenbeitrags zu obigem Gesamtfehler wieder⁹⁾.

⁹⁾ Es handelt sich um die „mittleren Fehler der ausgeglichenen Unbekannten“; R. Zurmühl, Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, 3. Aufl., S. 283, 294, Springer Verlag, Berlin 1961.

Tab. 1. Substituenteneinflüsse (in $\Delta\tau$) auf die chemischen Verschiebungen 4- und 5-ständiger Protonen des 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolins und des 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolins; 60 MHz, Deuteriochloroform

Substituent	in Stellung	Stellung des Protons zum Substituenten				<i>trans</i>	<i>geminal</i>	und 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolinen		<i>trans</i>
		in <i>geminal</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>geminal</i>			<i>cis</i>	<i>trans</i>	
Methyl	4	-0.30 \pm 0.09	+0.35 \pm 0.06	+0.31 \pm 0.06	-0.29 \pm 0.06	+0.41 \pm 0.05	+0.17 \pm 0.07			
	5	-0.64 \pm 0.05	+0.34 \pm 0.08	-0.09 \pm 0.08	-0.53 \pm 0.04	+0.25 \pm 0.05	-0.13 \pm 0.06			
n-Butyl	5	-0.26 \pm 0.08	+0.29 \pm 0.15	-0.13 \pm 0.15	-0.44 \pm 0.06	+0.21 \pm 0.09	-0.21 \pm 0.09			
	5			-0.04						
Phenyl	4	-1.30 \pm 0.08	+0.01 \pm 0.05	-0.25 \pm 0.06	-1.25 \pm 0.06	+0.14 \pm 0.05	-0.23 \pm 0.07			
	5	-1.40 \pm 0.05	-0.06 \pm 0.09	-0.67 \pm 0.10	-1.42 \pm 0.04	-0.20 \pm 0.05	-0.54 \pm 0.06			
4-Methoxy-phenyl	4	-1.25 \pm 0.18	+0.13 \pm 0.09		-1.36 \pm 0.10					
	5	-1.30 \pm 0.07	+0.04 \pm 0.13		-1.31 \pm 0.08					
4-Chlor-phenyl	4	-1.23 \pm 0.17	0.0 \pm 0.09							
	5	-1.40 \pm 0.09	+0.09 \pm 0.17							
Methoxy-carbonyl	4	-1.11 \pm 0.08	-0.36 \pm 0.05	-0.23 \pm 0.09	-1.23 \pm 0.05	-0.28 \pm 0.05	-0.19 \pm 0.07			
	5	-0.98 \pm 0.05	-0.25 \pm 0.08	-0.33 \pm 0.10	-0.92 \pm 0.04	-0.55 \pm 0.05	-0.41 \pm 0.06			
Äthoxy-carbonyl	4	-1.09 \pm 0.20	-0.41 \pm 0.10		-1.14 \pm 0.10					
	5	-1.09 \pm 0.12	-0.22 \pm 0.23							
Cyan	5	-1.12	-0.43	-0.43	-1.12	-0.56	-0.56			
Acetoxy	5				-2.42	-0.23	-0.45			

Die $\Delta\tau$ -Werte eines Substituenten hängen auch von seiner Ringposition ab, vor allem bei Methyl und Phenyl. *Alkylgruppen* verschieben das *gem.* Proton am stärksten nach tiefem Feld, während das *cis-vic.* nach größeren τ -Werten verlagert wird. Der *trans-vic.* Wasserstoff zeigt unter der Einwirkung einer 4ständigen Methylgruppe sein Resonanzsignal bei höherem Feld als das 5-H der unsubstituierten Verbindung; dagegen läßt 5ständiges Methyl die Lage des 4-H praktisch unverändert.

Wie kann die Stellung des Substituenten die $\Delta\tau$ -Werte beeinflussen? Möglicherweise löst die Wechselwirkung mit Nachbarsubstituenten eine unterschiedliche Planaritätsstörung im 5 gliedrigen Ring aus.

Die Wirkung aromatischer Reste (Zeilen 4–6 der Tab. 1) ist besonders groß beim *gem.* Proton, das um 1.2–1.4 τ nach tieferem Feld verschoben wird. *cis-vic.* Wasserstoffatome bleiben in ihrer chemischen Verschiebung praktisch unverändert, bei *trans-vic.* reicht die Verlagerung von -0.2 bis -0.6τ . Wieder beobachtet man bei letzteren einen größeren Unterschied für 4- und 5ständiges Phenyl. Richtungsmäßig ähnliche Aryleffekte wurden früher bei substituierten Pyrazolinen⁷⁾, Aryl-cyclopropanen¹⁰⁾ und 1.2-Diaryl-cyclopentanen¹¹⁾ beobachtet.

Die Carbonestergruppe (Zeilen 7 und 8 in Tab. 1) erzeugt ein negatives $\Delta\tau$ für die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in allen drei relativen Stellungen. Der Einfluß auf *cis-vic.* und *trans-vic.* Protonen liegt hier in gleicher Größenordnung. Dies gilt auch für die Cyangruppe. Der größte beobachtete $\Delta\tau$ -Wert ist der, den die 5-Acetoxygruppe auf das 5-Proton auslöst.

Die chemischen Verschiebungen unbekannter Vertreter der beiden heterocyclischen Systeme lassen sich berechnen nach

$$\tau_{\text{H}} = \tau_{\text{H}}(\text{unsubst.}) + \Sigma\Delta\tau_{\text{R}}$$

Tab. 2 zeigt, mit welchen Fehlern man rechnen muß. Hier wird aufgeschlüsselt, wieviel Prozent aller Ringprotonen der 61 Modellverbindungen innerhalb einer vorgegebenen Abweichung liegen.

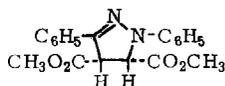
Tab. 2. Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen

1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazoline		3-Phenyl- Δ^2 -isoxazoline	
Abweichung	% Ringprotonen	Abweichung	% Ringprotonen
$\leq 0.10 \tau$	85	$\leq 0.10 \tau$	85
0.15	92	0.15	100
0.20	95		
0.30	100		

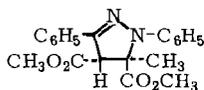
Besonders große Abweichungen findet man bei Dicarbonsäureestern, wie zwei Beispiele zeigen mögen:

¹⁰⁾ G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4985 (1962).

¹¹⁾ D. Y. Curtin und S. Dayagi, Canad. J. Chem. **42**, 867 (1964).



Ber. 5,44 5,03 τ
 Gef. 5,22 5,03 τ



5,43 τ
 5,70 τ

Kombiniert man die Substituenteneffekte der Pyrazolin- und Isoxazolin-Reihe und verzichtet auf die Unterscheidung der Substituenten-Positionen 4 und 5, dann ergibt die Ausgleichsrechnung bei einem gesamten mittleren Fehler von 0,17 τ die Substituenten-Parameter der Tab. 3. Von der Gesamtzahl der untersuchten Ringprotonen wichen 83 bzw. 96% um $\leq 0,20$ bzw. 0,30 τ von den additiv berechneten Werten ab.

Tab. 3. Einfluß von 4- und 5-Substituenten auf die chemischen Verschiebungen von Ringprotonen in 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolinen und 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolinen ($\Delta\tau$). In Klammern die Häufigkeit des Substituenten in den 61 Verbindungen der Tab. 5 und 6. Lösungsmittel: CDCl_3 ; 60 MHz

Substituent	Stellung des Protons		
	<i>gem.</i>	<i>cis-vic.</i>	<i>trans-vic.</i>
Methyl (30)	-0.41 ± 0.05	$+0.28 \pm 0.05$	$+0.01 \pm 0.06$
n-Butyl (2)	-0.35 ± 0.12	$+0.25 \pm 0.12$	-0.17 ± 0.12
Phenyl (22)	-1.30 ± 0.05	-0.11 ± 0.05	-0.51 ± 0.06
Methoxycarbonyl (32)	-0.97 ± 0.05	-0.41 ± 0.05	-0.37 ± 0.06

Es sei erwähnt, daß sich die $\Delta\tau$ -Werte der Tab. 3 mit Erfolg auch auf andere 5gliedrige Ringsysteme, soweit diese in der Zahl der planen Bindungszentren als Ringglieder übereinstimmen, übertragen ließen. Bei gesättigten 5gliedrigen Ringen traten jedoch größere Abweichungen auf.

B. Ursache der Substituenteneffekte

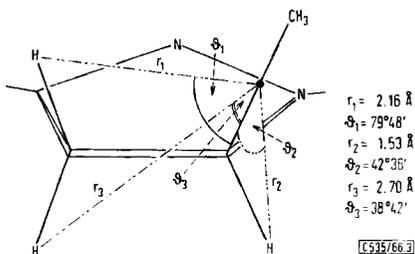
Die magnetische Anisotropie eines Substituenten löst richtungsabhängige Effekte auf die chemische Verschiebung von Nachbarprotonen aus. Dieser Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt läßt sich nach *McConnell*¹²⁾ mit einer Näherungsformel erfassen, wenn die Elektronenverteilung im Substituenten axialsymmetrisch ist.

$$\Delta\sigma = \frac{(\chi_l - \chi_t)(3 \cos^2\vartheta - 1)}{3r^3}$$

Dabei ist $(\chi_l - \chi_t)$ die Differenz der longitudinalen und transversalen Suszeptibilitäten der Elektronengruppierung, r der Abstand des Protons vom Ladungsschwerpunkt des Substituenten und ϑ der Winkel, der von der Achse der Elektronengruppierung und der Verbindungslinie zwischen Proton und Ladungsschwerpunkt eingenommen wird (vgl. Abbild. 3).

¹²⁾ H. M. McConnell, J. chem. Physics 27, 226 (1957).

Obige Formel kann man zur Berechnung der relativen chemischen Verschiebung in methylysubstituierten 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolinen und 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolinen verwenden. Eine solche Berechnung wurde von *Hassner* und *Michelson*⁷⁾ schon für die Ringprotonen von 1.5-Diphenyl-3.4-tetramethylen- Δ^2 -pyrazolinen beschrieben. Die magnetische Anisotropie der benachbarten Methylgruppe geht von der CC-Einfachbindung aus. Zahlenwerte für $(\chi_l - \chi_t)$ wurden von *Bothner-By* und *Naar-Colin*¹³⁾ sowie von *Reddy* und *Goldstein*¹⁴⁾ angegeben. Den Winkeln und Abständen (Abbild. 3) legten wir die Annahme eines ebenen Ringes sowie C—C 1.53 Å, C—H 1.09 Å und Tetraederwinkel zugrunde.



Abbild. 3. Berechnete Abstände und Winkel der 4- und 5ständigen Ringprotonen vom Mittelpunkt der die Methylgruppe mit dem Ring verknüpfenden Bindung

Der Vergleich der errechneten $\Delta\tau$ -Werte (Tab. 4) mit den gefundenen der Tab. 1 lehrt, daß die Richtung der Verschiebungen durch 5-Methyl korrekt wiedergegeben wird. Die nach *Bothner-By* und *Naar-Colin* ermittelten Werte sind zu niedrig, während die Suszeptibilitäts-Differenz von *Reddy* und *Goldstein* zu überhöhten relativen chemischen Verschiebungen führt. Der Wert der dritten Zeile der Tab. 4 für $\chi_l - \chi_t$ würde den gemittelten Beobachtungen (Tab. 3) am besten Rechnung tragen.

Tab. 4. Berechnete $\Delta\tau$ -Werte unter dem Einfluß einer benachbarten Methylgruppe

$\chi_l - \chi_t$ (cm ³ /Molekül)	Protonen		
	<i>gem.</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
-5.5×10^{-30} (Lit. 13)	-0.32	+0.16	-0.08
-1.66×10^{-29} (Lit. 14)	-0.99	+0.50	-0.23
-8.1×10^{-30}	-0.46	+0.24	-0.11

Eine gute zahlenmäßige Übereinstimmung war nicht zu erwarten, da das postulierte Raummodell Willkürannahmen enthält und die *McConnellsche* Gleichung nur Näherungscharakter besitzt. Immerhin scheint die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment doch eine Rechtfertigung für die Punkt-Dipol-Näherung¹²⁾

13) A. A. *Bothner-By* und C. *Naar-Colin*, Ann. New York Acad. Sci. **70**, 833 (1958); C. A. **52**, 15238f (1958).

14) G. S. *Reddy* und J. H. *Goldstein*, J. chem. Physics **38**, 2736 (1963).

zu bieten. Wenn die Methylgruppe eine Planaritätsabweichung im 5gliedrigen Ring auslöst, sollten sich die Abstands- und Winkelwerte der *cis*- und *trans*-*vic.* Protonen, und damit deren $\Delta\tau$, einander annähern.

Der ähnliche Einfluß von Alkyl- und Arylresten in Tab. 1 läßt für beide die gleiche Ursache vermuten. Die Anisotropie der Elektronengruppierung setzt sich im Falle des Phenyls aus zwei Anteilen zusammen. Neben der CC-Einfachbindung trägt sicher der aromatische Kern bei. Ein rasch rotierender Phenylkern, wie er hier anzunehmen ist, würde dem Erfordernis einer axialsymmetrischen Elektronenverteilung Genüge leisten. Die quantitat. Beschreibung ist aber schwierig, da man weder die Lage des Ladungsschwerpunktes noch die Größe der über die Rotation gemittelten Anisotropie angeben kann.

Auch die Überlegungen von *Johnson* und *Bovey*¹⁵⁾ hinsichtlich des Einflusses eines aromatischen Restes auf die Resonanzsignale von Protonen sowie die von *Waugh* und *Fessenden*¹⁶⁾ angegebenen numerischen Werte helfen nicht weiter, da sie sich auf eine starre Lage des Phenyls beziehen.

C. Kopplungskonstanten

Die konfigurativen Unterschiede *cis*-*trans*-isomerer Dipolarophile bleiben in den Addukten der *cis*-stereospezifischen 1.3-Dipolaren Cycloaddition erhalten. In qualitativer Übereinstimmung mit der *Karplus*-Regel¹⁷⁾ fanden wir die *cis*- (6.9—13.3 Hz) stets größer als die *trans*-Kopplungskonstanten (1.5—9.0 Hz) 4.5-ständiger Protonen. Dies entspricht auch den Resultaten von *Hassner* und *Michelson*⁷⁾.

Für die Absolutwerte der Kopplungskonstanten sind außer der Natur der Substituenten¹⁸⁾ wohl auch unterschiedliche Diederwinkel verantwortlich. Die Planaritätsstörung des 5gliedrigen Ringes wird mit der *van der Waals*-Pressung der Substituenten zunehmen.

In den Cycloaddukten monosubstituierter Äthylene lieferten die Ringprotonen ABC- bzw. ABM-Spektren. $J(cis) > J(trans)$ wurde hier der Zuordnung der chemischen Verschiebungen zugrundegelegt. Auffallenderweise ist $\Delta J(cis-trans)$ für diese Verbindungen häufig klein.

Die Musterung der *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten (J_{BC} und J_{AC} der Tab. 5 und 6) der Δ^2 -Pyrazoline und Δ^2 -Isoxazoline lehrt, daß bei den letzteren $J(cis)$ etwas kleiner zu sein pflegt als bei den ersten.

Die Werte der mit negativem Vorzeichen angenommenen $J(gem.)$ sind für die 4- größer als für die 5-Stellung beider Heterocyclen. Dies ist die erwartete Folge¹⁹⁾ des induktiven Effekts der benachbarten N- bzw. O-Funktion auf die 5-Position.

¹⁵⁾ C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. chem. Physics **29**, 1012 (1958).

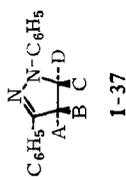
¹⁶⁾ J. S. Waugh und R. W. Fessenden, J. Amer. chem. Soc. **79**, 846 (1957).

¹⁷⁾ M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 11 (1959).

¹⁸⁾ M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

¹⁹⁾ J. A. Pople und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics **42**, 1339 (1965).

Tab. 5. Chemische Verschiebungen (in τ) und Kopplungskonstanten (in Hz) von 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolinen bei 60 MHz in CDCl_3 (10- bis 20-proz. Lösung) mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Abkürzungen: F = berechnet mit Frequint IV, E = berechnet mit Exan II; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett

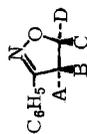


Formel-Nr.	Lit.	A	B	C	D	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{CD}
1	F 20)	H	H	H	H	m 6.24	8.7	12.0	-10.0
2	E 20)	H	H	H	CH ₃	m 5.56	5.0	11.3	6.3
3	20)	H	H	CH ₃	CH ₃	s 8.51	—	—	—
4	F 20)	H	H	H	C ₆ H ₉	m 5.98	5.8	10.5	—
5	20)	CH ₃	H	H	CH ₃	m 5.85	7.0	10.0	6.5
6	20)	H	CH ₃	H	CH ₃	m 6.00	7.0	2.3	6.2
7	20)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	s 8.89	7.4	—	—
8	21)	(Norbormen)	H (<i>endo</i>)	H (<i>endo</i>)	(Norbormen)	—	—	9.6	—
9	21)	(Norbormen)	H (<i>endo</i>)	H (<i>endo</i>)	(Norbormen)	—	—	7.7	—
10	E 21, 22)	H	H	H	C ₆ H ₅	q 4.81	7.7	12.1	—
11	E 23)	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	q 6.25	6.0	9.9	-9.9
12	22)	H	H	H	H	—	—	—	—
13	21)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	—	—	—	—
14	21)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	d 4.91	5.2	—	—
15	22)	H	CH ₃	H	C ₆ H ₅	d 4.59	—	11.3	—
16	22)	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	d 5.28	7.0	4.5	—
17	E 2, 21)	H	H	H	CH ₃	~ m 5.90	—	*)	4.9
18	2)	H	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	q 5.38	—	—	—
19	24)	H	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	s 8.43	—	—	—
20	2, 24)	H	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	d 5.57	7.0	3.6	—
					CH ₃	m 5.29	—	3.6	6.3

21	2)	CO ₂ CH ₃	s 6.43	H	s 6.01	CH ₃	s 8.49	CH ₃	s 8.74	—	—
22	2)	CH ₃	s 8.49	CH ₃	s 8.58	H	s 5.63	CO ₂ CH ₃	s 6.49	—	—
23	21)	H	d 5.43	CO ₂ CH ₃	s 6.37	H	d 4.83	CO ₂ CH ₃	s 6.33	—	4.7
24	21)	CO ₂ CH ₃	s 6.38	H	d 5.22	H	d 5.03	CO ₂ CH ₃	s 6.29	—	13.3
25	2)	CH ₃	s 8.33	CO ₂ CH ₃	s 6.39	H	s 5.27	CO ₂ CH ₃	s 6.32	—	—
26	2)	H	s 5.70	CO ₂ CH ₃	s 6.39	CH ₃	s 8.33	CO ₂ CH ₃	s 6.39	—	—
27	2)	H	d 7.24	H	d 6.73	CH ₂	q 6.19	CO ₂ CH ₃	s 6.44	—16.2	—
				CO ₂ CH ₃	s 6.48	CO ₂ CH ₃	s 6.48	CO ₂ CH ₃	s 6.42	—	—
28	2)	H	s 5.48	CO ₂ CH ₃	s 6.46	CH(CH ₃) ₂	s 6.43	CO ₂ CH ₃	—	—	5.5
29	2,24)	H	d 5.76	CO ₂ CH ₃	s 6.32	H	d 4.43	C ₆ H ₅	—	—	—
30	2,24)	H	d 5.33	C ₆ H ₅	—	H	d 5.21	CO ₂ CH ₃	s 6.28	—	3.4
31	2)	H	d 5.83	CO ₂ CH ₂	q 5.85	H	d 4.53	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	6.33	—	5.5
				CH ₃	t 8.85	H	d 5.28	CO ₂ CH ₂	q 5.85	—	4.3
32	2)	H	d 5.41	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	6.33	H	d 5.26	CH ₃	t 8.85	—	—
33	2)	H	d 5.40	C ₆ H ₄ Cl-(4)	—	H	d 4.48	CO ₂ CH ₃	6.41	—	4.1
34	2)	H	d 5.86	CO ₂ CH ₃	s 6.44	H	d 4.48	C ₆ H ₄ Cl-(4)	—	—	5.3
35	21)	H	d 6.45	H	d 6.45	H	t 5.12	CN	—	*)	*)
36	22)	H	d 5.57	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	s 6.77	H	d 4.97	C ₆ H ₅	—	—	5.0
37	22)	H	d 5.57	C ₆ H ₅	—	H	d 4.97	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	s 6.77	—	5.0

*) Kopplungskonstanten nicht ermittelt.

- 20) R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1580 (1967).
 21) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron [London] **17**, 3 (1962).
 22) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1593 (1967).
 23) L. Mehr, E. I. Becker und P. E. Spörri, J. Amer. chem. Soc. **77**, 984 (1955).
 24) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).



38-61

Tab. 6. Chemische Verschiebungen (in τ) und Kopplungskonstanten (in Hz) von 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazolin bei 60 MHz in CDCl_3 (10- bis 20%) mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Abkürzungen: F = berechnet mit Frequent IV, E = berechnet mit Exan II; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett

Formel- Nr.	A	B	C	D	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{CD}
38 F 25)	H	H	H	H	-16.0	9.0	11.5	-10.0
39 E 25)	H	H	H	CH ₃	-16.5	8.2	10.2	6.2
40 E 26)	H	H	H	C ₄ H ₉	-16.6	8.6	10.4	—
41 1)	CH ₃	H	H	CH ₃	7.3	—	8.0	7.0
42 1)	H	CH ₃	H	CH ₃	6.2	5.0	—	6.8
43 27)	(Norbornan)	H (<i>endo</i>)	H (<i>endo</i>)	(Norbornan)	—	—	8.2	—
44 E 28)	H	H	H	C ₆ H ₅	-16.9	8.2	11.0	—
45 29)	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	—	—	—	—
46 28)	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	—	5.6	—	—
47 1)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	—	—	9.7	—
48 1)	H	CH ₃	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	7.0	5.8	—	—
49 1)	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	H	CH ₃	—	5.5	—	6.1
50 30)	H	H	H	CO ₂ CH ₃	*)	*)	*)	—
51 30)	H	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	-17.5	—	—	—
52 1)	H	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	7.1	5.0	—	—
53 1)	H	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	—	6.3	—	6.4

54	1)	H	s 5.93	CO ₂ CH ₃	s 6.33	CH ₃	s 8.53	—	—	—
55	30)	CO ₂ CH ₃	s 6.35	H	d 5.19	H	d 4.61	CO ₂ CH ₃	—	—
56	30)	H	d 5.05	CO ₂ CH ₃	s 6.34	H	d 4.47	CO ₂ CH ₃	—	4.9
57	1)	H	d 5.08	C ₆ H ₅	—	H	d 4.91	CO ₂ CH ₃	—	4.1
58	1)	H	d 5.51	CO ₂ CH ₃	s 6.34	H	d 4.01	C ₆ H ₅	—	6.2
59	31)	H	d 6.30	H	d 6.30	H	t 4.65	CN	*)	*)
60	E 31)	H	q 6.42	H	q 6.65	H	q 3.19	OCOCH ₃	—	18.3
61	32)	H	d 5.52	CO ₂ CH ₂	q 5.88	H	d 4.00	C ₆ H ₅	—	6.5
				CH ₃	t 8.97					

*) Kopplungskonstanten nicht ermittelt.

25) G. Stagno d'Alcontres, Gazz. chim. ital. **82**, 627 (1952).

26) Versuche von K. Basi, München 1963.

27) Versuche von W. Mack, München 1961.

28) G. Stagno d'Alcontres und P. Grünanger, Gazz. chim. ital. **80**, 831 (1950).

29) P. Grünanger, Gazz. chim. ital. **84**, 359 (1954).

30) A. Quilico, G. Stagno d'Alcontres und P. Grünanger, Gazz. chim. ital. **80**, 479 (1950).

31) G. Stagno d'Alcontres und P. Grünanger, Gazz. chim. ital. **80**, 741 (1950).

32) F. Monforte, Gazz. chim. ital. **82**, 130 (1952).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte dankenswerterweise das Kernresonanzspektrometer Varian A-60 zur Verfügung. Für Mithilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Frau R. Rose und Frau R. Fritz. Die Maschinenrechnung wurde mit dem Computer IBM 7090 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, München-Garching, vorgenommen. Für das Programmieren und die Fehlerrechnung schulden wir Herrn cand. chem. A. Schwab Dank. [535/66]