

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an 1-Alkynylcyclopentanen

Von

Hans Berbalk und Karl Eichinger

Abteilung für Analytische Chemie, Institut für Organische Chemie,
Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 10. September 1975)

Infrared Spectroscopic Investigations of 1-Alkynylcyclopentanes

Frequencies and intensities of the $C\equiv C$ stretching vibration band in the infrared spectra of 15 1-alkynylcyclopentanes are reported and correlated with the substituents at the triple bond. The syntheses of substituted 7-(1-cyclopentenyl)-6-heptynoic acids, used as reference compounds, are described.

In den letzten Jahren sind Synthesen substituierter 1-Alkynylcyclopentanderivate durch eine Reihe von Autoren (z. B. *Klok et al.*¹, *Pappo et al.*², *Jung und Pappo*³, *Bertrand und Santelli-Rouvier*⁴, *Collins und Pappo*⁵, *Vandewalle et al.*⁶, *Azerbaev et al.*⁷, *Fried und Sih*⁸ und *Yura und Ide*⁹) beschrieben worden.

In den synthetisierten Verbindungen treten die Gruppen $-OH$, $=O$, $C=C$ und CH_2R besonders häufig benachbart zur $C\equiv C$ -Bindung auf.

In diesem Zusammenhang haben wir die Abhängigkeit der Lage und Intensität der $C\equiv C$ -Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum, von Nachbargruppen zur $C\equiv C$ -Bindung, in 1-Alkynylcyclopentanen, untersucht.

Darstellung der untersuchten Verbindungen

Die Synthesen der Verbindungen **1 a**, **1 b**, **1 c**, **2 a**, **2 b**, **3 a**, **3 b**, **3 g** und **3 h** wurden von *Eichinger*¹⁰ bereits beschrieben. **1 d** wurde nach *Arnold* und *Smolinsky*¹¹ dargestellt.

3 e wurde durch Umsetzung von 1-Äthynylcyclopentenylmagnesiumbromid mit Glutarsäureanhydrid gewonnen. $NaBH_4$ -Reduktion von **3 e** lieferte die entsprechende Hydroxysäure, die jedoch nicht rein dargestellt werden konnte, da sie nicht kristallisierte und beim

Versuch der Hochvakuumdestillation Zersetzung erfolgte. Azeotrope Veresterung der rohen Hydroxysäure mit Äthanol und p-Toluolsulfonsäure in CHCl_3 ergab den destillierbaren Ester **3 c**, von dem auch das 3,5-Dinitrobenzoat (**3 d**) erhalten wurde. Da sich das Semicarbazon

Tabelle 1. *Bandenlagen (ν [cm^{-1}]) und molare Extinktionskoeffizienten (ϵ) der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsbande in IR-Spektren von 1-Alkynylcyclopentanen*

	R_1	R_2	R_3	ν_{CCl_4}	ϵ_{CCl_4}	ν_{KBr}	vfl. zw. Platten
1 a	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	O	H	—	—	—	—
1 b	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	2H	OH	2240	10	—	—
1 c	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	O	OH	2240	12	—	2245
1 d	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	H + OH (<i>trans</i>)	H	2215	11	—	2220
2 a	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	—	—	2250	7	—	2250
2 b	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	—	2240	3	2245	—
3 a	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2H	—	2210	≤ 1	—	—
3 b	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	2H	—	2220	2	—	2230
				Schulter bei 2200			
3 c	$\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	2H	—	2220	12	—	2225
				Schulter bei 2200			
3 d	$\text{CH}(\text{OY})(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	2H	—	2230	49	—	—
3 e	$\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	2H	—	2200	136	—	—
3 f	$\text{C}(\text{Z})(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	2H	—	2180	18	2185	—
3 g	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	H + OH	—	—	—	—	—
3 h	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	O	—	2240	16	—	—
				Schulter bei 2220			
3 i	$\text{C}(\text{Z})(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	2H	—	—	—	2200	—

Y = 3,5-Dinitrobenzoyl.

Z = Semicarbazono.

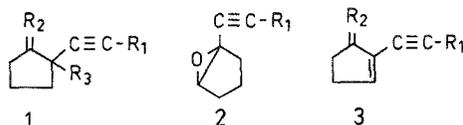
3 i, dargestellt aus der Ketosäure **3 e**, als zu schwer löslich für spektroskopische Untersuchungen in CCl_4 erwies, wurde es durch azeotrope Veresterung in den gut löslichen Äthylester **3 f** übergeführt.

IR-Spektren

Die Resultate der Messungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. (Die Nummern der Substanzen beziehen sich auf die angeführten allgemeinen Strukturformeln **1**, **2** und **3**.)

Diskussion der Meßergebnisse

Aus den erhaltenen Meßergebnissen wurden die folgenden Schlüsse gezogen, die sich auf Lage und Intensität der $C\equiv C$ -Valenzschwingungsbande im IR beziehen und die für die Interpretation von IR-Spektren ähnlicher Verbindungen nützlich sein können.



1. Auch stark unterschiedliche Kohlenwasserstoffreste beiderseits der $C\equiv C$ -Bindung führen nur zu Banden mit verschwindender oder sehr schwacher Intensität (Verbindungen **3 a**, **3 b**).

2. Die Substituenten $=O$ und $-OH$ im Cyclopentanring, in β -Stellung zur Dreifachbindung, haben keinen oder einen nur sehr geringen Einfluß auf die Bandenintensität (vgl. Verbindungen **1 d** und **1 a**, **1 b** und **1 c**, **3 a** und **3 g**), es sei denn, sie übertragen ihre Wirkung durch M -Effekt in die Nähe der Dreifachbindung (vgl. **3 a** und **3 h**).

3. O-Atome in α -Stellung zur $C\equiv C$ -Bindung führen, abhängig von ihren elektronenabziehenden Wirkungen zu Banden mittlerer Stärken (vgl. **3 a** und **2 b**, **3 b** und **2 a**, **1 b** und **3 c** und **3 d**), bzw. einer sehr starken Bande (Verbindung **3 e**).

4. Nimmt man die nicht konjugierten Verbindungen **1 b**, **1 c**, **2 a**, **2 b** als Standard, so setzt Konjugation der $C\equiv C$ -Bindung mit einer $C=C$ -Bindung im Cyclopentanring die Bandenlage um etwa $20-30\text{ cm}^{-1}$, zusätzliche Konjugation der $-C\equiv C$ -Bindung mit einer $>C=O$ - bzw. $-C=N$ -Gruppe die Bandenlage um weitere $20-30\text{ cm}^{-1}$ herab (vgl. **3 a-3 f** und **3 h**).

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind nach *Kofler* bestimmt. Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, unter der Leitung von Herrn Dr. J. Zak, ausgeführt.

1. Synthesen

7-(1-Cyclopentenyl)-5-oxo-6-heptynsäure (**3 e**)

Zu einer *Grignard*-Lösung aus 10,9 g Äthylbromid und 2,3 g Mg in 70 ml abs. *THF* wurden 9,2 g 1-Äthynylcyclopenten, gelöst in 30 ml

absol. *THF*, rasch getropft und 2 Stdn. gekocht. Diese Lösung wurde bei -30° zu einer Lösung von 11,4 g Glutarsäureanhydrid in 250 ml absol. *THF* innerhalb 30 Min. zugetropft, anschließend binnen 4 Stdn. auf Zimmertemp. erwärmen gelassen und 16 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Gießen auf Eis wurde mit konz. HCl angesäuert, der Niederschlag in Äther aufgenommen, die org. Phase mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung extrahiert, die NaHCO_3 -Phase angesäuert, der Niederschlag in Äther aufgenommen, die Ätherphase mit H_2O gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde zuerst aus wenig Methanol bei -30° , dann aus Cyclohexan umkristallisiert: 5,2 g farblose Kristalle, Schmp. $57-58,5^{\circ}$, die an der Luft gelbbraun werden.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 69,89, H 6,84. Gef. C 69,63, H 6,79.

7-(1-Cyclopentenyl)-5-semicarbazono-6-heptynsäure (3 i)

2 g **3 e** wurden in einer filtrierten Lösung von 2 g Semicarbazidhydrochlorid und 2 g wasserfr. Natriumacetat in absol. Äthanol gelöst und 48 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Nach Gießen in H_2O und Kristallisieren des Niederschlags aus Äthanol wurden 1,2 g farblose Kristalle, Schmp. 160° , erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 59,30, H 6,51, N 15,96.
Gef. C 59,46, H 6,44, N 15,94.

7-(1-Cyclopentenyl)-5-semicarbazono-6-heptynsäureäthylester (3 f)

10,0 g **3 i** wurden mit 30 ml Äthanol, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure in 300 ml CHCl_3 80 Stdn. unter Verwendung eines Wasserabscheiders gekocht. Die Lösung wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung erschöpfend extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft; aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) farblose Kristalle, Schmp. $64-65^{\circ}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 61,84, H 7,27, N 14,42.
Gef. C 61,48, H 7,25, N 14,44.

7-(1-Cyclopentenyl)-5-hydroxy-6-heptynsäureäthylester (3 c)

19,0 g **3 e** wurden in 1 l 0,1N-NaOH gelöst, 1,2 g NaBH_4 zugefügt und bei Raumtemp. $3\frac{1}{2}$ Stdn. gerührt. Nach Ansäuern mit konz. HCl wurde mit Äther extrahiert, die org. Phase mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung erschöpfend extrahiert, die Extrakte angesäuert, der Niederschlag in Äther aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft: 13,9 g eines rötlichen Öles, welches mit 10 ml Äthanol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure in 100 ml CHCl_3 3 Stdn. unter Verwendung eines Wasserabscheiders gekocht wurde. Die Lösung wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Ester **3 c** wurde bei 0,03 Torr und $130-140^{\circ}$ Luftbadtemp. im Kugelrohr destilliert. 11,5 g eines gelblichen Öles.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71,16, H 8,53. Gef. C 71,17, H 8,55.

Aus **3 c** wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin **3 d** hergestellt. Aus Essigester/Alkohol (1 : 3) farblose Kristalle, Schmp. $73-75^{\circ}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 58,60, H 5,15, N 6,51.
Gef. C 58,63, H 5,29, N 6,40.

2. IR-Spektren

Die untersuchten Verbindungen waren chromatographisch (GC bzw. DC) reine Analysesubstanzen. Die Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Perkin-Elmer 370 in, mittels Vergleichsküvette kompensierter, CCl₄-Lösung des Konzentrationsbereiches 0,028—0,052 Mol/l bzw. in KBr-Küvetten einer Schichtdicke von 1,0 mm (interferometrisch bestimmt) erhalten. Die Aufnahmen in KBr wurden mit Konzentrationen von 0,5 Gew% erhalten. Einstellungen des Gerätes: Zeitkonstante „Auto“, Aufnahme-dauer eines Gesamtspektrums 13 Min., Spalteinstellung 1.

Literatur

- ¹ R. Klok, H. J. J. Pabon und D. A. van Dorp, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **87**, 813 (1968).
- ² R. Pappo, P. Collins und C. Jung, Ann. N. Y. Acad. Sci. **1971**, 180, 64.
- ³ Ch. J. Jung und R. Pappo, Ger. Offen. 2 419 284 (Cl. C. 07c, A 61k), 7. Nov. 1974.
- ⁴ M. Bertrand und C. Santelli-Rowier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 2775.
- ⁵ P. W. Collins und R. Pappo, US 3 770 776 (Cl. 260-3457; C 07c), 6. Nov. 1973.
- ⁶ M. van de Valle, V. Sipido und H. de Wilde, Bull. Soc. Chim. Belg. **1970**, 403.
- ⁷ I. N. Azerbaev, D. G. Kim, R. A. Mashurova und M. I. Lelyukh, Ot-krytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki **1974**, 52 (21), 82.
- ⁸ J. Fried und J. C. Sih, Tetrahedron Lett. **1973**, 3899.
- ⁹ Y. Yura und S. Ide, Japan 72 12, 346 (Cl. C 07c, A 61k), 17. April 1972.
- ¹⁰ K. Eisinger, Mh. Chem. **106**, 1213 (1975).
- ¹¹ R. T. Arnold und G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4918 (1960).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Beralk
 Abteilung für Analytische Chemie
 Institut für Organische Chemie
 Technische Universität Wien
 Getreidemarkt 9
 A-1060 Wien
 Österreich