

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1-Ethynyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexanen

Von

Karl Eichinger

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

(Eingegangen am 19. Juli 1977)

¹H-NMR-spectroscopic Investigations of 1-Ethynyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexanes

The ¹H-NMR-spectra of a number of substituted 1-ethynyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexanes are discussed with regard to the influence of the ring size of the carbocyclic ring and the substituents at the triple bond on the chemical shift and coupling constant of the epoxidic proton with the vicinal methylene protons.

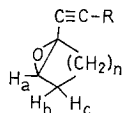
Im Rahmen von Arbeiten an 1-Ethynyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexanen¹⁻³ wurden die ¹H-NMR-Spektren einiger an der Dreifachbindung substituierter Vertreter dieser Substanzklasse im Hinblick auf die Einflüsse des Cyclopentanringes und der Substituenten an der Dreifachbindung auf chemische Verschiebung und Kopplungskonstante des Epoxidprotons untersucht.

Darstellung der untersuchten Substanzen

1 a und **1 b** wurden bereits in einer früheren Arbeit¹ beschrieben. **1 c** konnte durch Umsetzung von 1-Ethynyl-cyclopentenylmagnesiumbromid mit p-Nitrobenzophenon zum tert. Alkohol **2 a*** und dessen Epoxidierung erhalten werden. Um ein Derivat mit einer C=N-Gruppe in Konjugation zur Dreifachbindung zu erhalten, wurde vorerst versucht, die bereits beschriebene 7-(1-Cyclopentenyl)-5-semicarbazono-6-heptynsäure (**2 b***⁴) zu epoxidieren. Da das erhaltene Produkt nicht kristallisierte und auch durch Hochvakuumdestillation nicht gereinigt werden konnte, wurde von **2 b*** der p-Phenylphenacyl-ester **2 c*** dargestellt und dieser in sein gut kristallisierendes Epoxid **1 d** übergeführt. **1 e** und **1 f** konnten aus den entsprechenden nach *Berball* und *Eichinger*⁴ dargestellten Enynen, **1 g** und **1 h** aus den analog einer bereits angegebenen Vorschrift¹) erhaltenen Enynen **2 d*** und **2 e*** durch Epoxidierung synthetisiert werden.

* Ohne Formelbild.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] der Epoxidprotonen von substituierten 1-Ethynyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexanen, 1-Ethynyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptanen und 1-Ethynyl-8-oxabicyclo[5.1.0]octanen



	n	δ_{H_a}	J_{H_a}	R
1 a	2	3,65	0	$(CH_2)_5CH_3$
1 b	2	3,60	0	$C(C_6H_5)_3$
1 c	2	3,60	0	$C(OH)(X)C_6H_5$
1 d	2	3,71	0	$C(Y)(CH_2)_3(Z)$
1 e	2	3,60	0	$CH(OH)(CH_2)_3COOC_2H_5$
1 f	2	3,75	0	$C(O)(CH_2)_3COOC_2H_5$
1 g	3	3,30	2,2 (T)	$C(C_6H_5)_3$
1 h	4	3,30	4,4 (T)	$C(C_6H_5)_3$

Abkürzungen: T = Triplett, X = p-Nitrophenyl, Y = Semicarbazono, Z = $COOCH_2CO(p-C_6H_4C_6H_5)$.

1H -NMR-Spektren

Die Resultate der in Tab. 1 angegebenen Meßergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt und diskutiert.

Effekte, die auf H_a über die Dreifachbindung wirken

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von H_a in **1 a**, **1 b**, **1 c** und **1 e** zeigt eine gegenüber dem für 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexan bekannten Wert⁵ $\delta_{H_a} = 3,26$ ppm eine deutliche Entschirmung, jedoch nur sehr geringe Veränderungen bei Variation des Substituenten an der Dreifachbindung. Bei **1 d** und **1 f**, in denen der M -Effekt der Carbonyl- bzw. Semicarbazonogruppe wirken kann, ergeben sich stärkere Verschiebungen.

Dies steht im Einklang mit der Annahme von Parker und Isaacs⁶, daß die Elektronen des Oxirankringes delokalisiert sind, bzw. der Auffassung von Walsh⁷ von einer ungefähren sp^2 -Hybridisierung der Oxirankohlenstoffatome.

Die Kopplungskonstante von H_a , die, wie allgemein für Kopplungskonstanten mehrfach beschrieben (z. B. Williamson et al.^{8,9} und Patel et al.¹⁰), von der elektronenabziehenden Wirkung eines Substi-

tuenten abhängig sein kann, bleibt bei Variation der Reste an der Dreifachbindung innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert bei 0 Hz.

Im Vergleich dazu gibt die stark elektronenabziehende Nitrilgruppe in Stellung 1 des 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexanringes nach Messungen von *Cantacuzene* und *Ricard*¹¹ zwar ebenfalls keine Änderung der Kopplungskonstante von H_a , wohl jedoch eine verstärkte Entschirmung auf $\delta = 3,85$ ppm. Offenbar haben in den ¹H-NMR-spektroskopisch sehr wenig untersuchten 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexanen Substituenten in Stellung 1 zwar einen deutlichen Einfluß auf die chemische Verschiebung des Protons in Stellung 5, jedoch keine merkbare Wirkung auf die Kopplungskonstante.

Kopplungen von H_a mit $H_{b,c}$

Die Kopplungskonstante $J_{H_a, H_{b,c}}$ ist in allen untersuchten Verbindungen innerhalb der Meßgenauigkeit (0,2 Hz) praktisch gleich 0, obwohl nach *Steyn* und *Sable*¹² die Diederwinkel des Oxiranprotons mit den CH-Bindungen der vicinalen CH₂-Gruppe eine merkliche Kopplung erwarten ließen.

Gegenüber vergleichbaren Epoxycyclohexan-Verbindungen überraschend kleine, meist jedoch von 0 verschiedene Kopplungskonstanten des Epoxidprotons mit vicinalen, einem Fünfring angehörigen Methylen- und Methinprotonen wurden bereits bei anderen an Fünfringen anelierten Oxirane beobachtet (z. B. *Toki* et al.¹³, *Steyn* und *Sable*¹², *Williams* und *Fleming*¹) und zum Teil auf die elektronenabziehende Wirkung des Epoxidsauerstoffes zurückgeführt. Als weitere mögliche Gründe für diesen Effekt, jedoch ohne eine Bewertung der Beiträge der einzelnen möglichen Einflüsse zu geben, obwohl deren Kenntnis die Interpretation von Spektren wesentlich beeinflussen kann (vgl. *Williams* und *Fleming*¹⁴), werden die Ringspannung im Fünfring, Veränderung der normalen Bindungswinkel des Epoxidringes und Unterschiede in den Diederwinkeln des Epoxidprotons mit den benachbarten CH₂-Protonen, verglichen mit entsprechenden Cyclohexanepoxiden, diskutiert.

Unter der Annahme eines vergleichbar großen Einflusses der Epoxigruppe auf H_a in den untersuchten 5-, 6- und 7-Ringverbindungen und da eine nur geringe Abhängigkeit der Kopplungskonstante J_{H_a} von einem Substituenten in Stellung 1 beobachtet wird [*Cantacuzene* und *Ricard*¹¹ fanden für das Epoxidproton in 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-1-carbonitril: $\delta = 3,85$ ppm, $J = 0$ Hz, in 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-1-carbonitril: $\delta = 3,47$ ppm, $J = 2,5$ Hz (Triplet) und in 8-Oxabicyclo[5.1.0]octan-1-carbonitril: $\delta = 3,42$ ppm, $J = 4,5$ Hz (Triplet)], scheint die Verringerung der Kopplungskonstante von H_a um je etwa 2,2 Hz

bei Verkleinerung des carbocyclischen Ringes um je eine CH_2 -Gruppe (vgl. **1 b**, **1 g**, **1 h**) im wesentlichen auf zunehmende Ringspannungseffekte und auf Veränderungen der Diederwinkel zurückzuführen zu sein, wobei der angegebene Zahlenwert auch für die von *Cantacuzene* und *Ricard*¹¹ beschriebene Reihe bicyclischer Nitrile mit geringer Abweichung gültig ist.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind nach *Kofler* ausgeführt. Die Mikroelementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien unter der Leitung von Herrn Dr. J. Zak ausgeführt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer R 12 A-Spektrometer in 10proz. CDCl_3 -Lösungen bei einer Auflösung von 0,2 Hz mit *TMS* als inn. Standard erhalten. Zur Messung gelangten chromatographisch reine Analysensubstanzen. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 377 IR-Spektrometer, für Festkörper in 0,5proz. KBr-Preßlingen, für Flüssigkeiten ohne Lösungsmittel, erhalten; nur die stärksten bzw. charakteristischsten Banden sind angegeben.

1-[(3-Hydroxy-3-p-nitrophenyl-3-phenylpropynyl)-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan (**1 c**)

2,0 g **2 a** wurden in 10 ml CHCl_3 gelöst, mit der dreifach molaren Menge einer Lösung von Monoperphthalsäure in Äther versetzt und 2 Tage bei Raumtemp. belassen. Nach erschöpfender Extraktion mit 2*N*-NaOH, Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen wurden aus Benzol + Cyclohexan 1,6 g farblose Kristalle, Schmp. 79—81°, erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Ber. C 71,63, H 5,11, N 4,18.

Gef. C 71,77, H 5,25, N 4,04.

IR: $\nu = 3440$ (breit), 2235, 1610, 1600, 1530, 1350, 850, 700 cm^{-1} .

7-(6-Oxabicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-5-semicarbazono-6-heptynsäure-(p-phenyl)-phenacylester (**1 d**)

0,7 g **2 c**, gelöst in 3 ml CHCl_3 , wurden mit der dreifach molaren Menge Monoperphthalsäure in Äther 2 Tage bei Raumtemp. belassen und wie üblich aufgearbeitet. Aus Benzol 0,3 g farblose Prismen, Schmp. 108—109°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. C 68,49, H 5,75, N 8,87.

Gef. C 68,60, H 5,81, N 8,67.

IR: $\nu = 3465$ (breit), 2210, 1740, 1605, 1580, 1170, 1150, 765 cm^{-1} .

5-Hydroxy-7-(6-oxabicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-6-heptynsäureethylester (**1 e**)

5,0 g 7-(1-Cyclopentenyl)-5-hydroxy-6-heptynsäureethylester⁴ wurden, wie für **1 d** beschrieben, epoxidiert. 3,1 g schwach gelbliches Öl, Sdp._{0,01}: 135—140° (Kugelrohr).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 66,65, H 7,99. Gef. C 66,42, H 8,12.

IR: $\nu = 3450$ (breit), 2200, 1740, 1240, 1190, 1035 cm^{-1} .

7-(6-Oxabicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-5-oxo-6-heptynsäureethylester (1 f)

5,0 g 7-(1-Cyclopentenyl)-5-oxa-6-heptynsäure⁴ wurden mit 15 ml *EtOH* und 0,2 g p-Toluolsulfonsäure in 100 ml CHCl_3 bis zur Beendigung der Wasserabscheidung am Wasserabscheider gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung 4,9 g schwach gelbliches Öl (roher Ethylester), das, wie für **1 d** beschrieben, epoxidiert und aufgearbeitet wurde. 2,9 g farbloses Öl, Sdp._{0,01} 110—120° (Kugelrohr).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 67,18, H 7,25. Gef. C 67,34, H 7,20.

IR: $\nu = 2195, 1740, 1675, 1415, 1240, 1090, 1040, 950 \text{ cm}^{-1}$.

1-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (1 g)

Ansatz: 1,6 g **2 d**, Epoxidierung und Aufarbeitung wie bei **1 d** beschrieben. Aus *EtOH* 0,9 g farblose Kristalle, Schmp. 140—142°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 88,97, H 6,64. Gef. C 88,73, H 6,77.

IR: $\nu = 1600, 1490, 1450, 770, 750, 700 \text{ cm}^{-1}$.

1-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-8-oxabicyclo[5.1.0]octan (1 h)

Ansatz: 4,3 g **2 e**, Epoxidierung und Aufarbeitung wie bei **1 d** beschrieben. Aus Cyclohexan 3,4 g farblose Kristalle, Schmp. 165—167°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 88,85, H 6,92. Gef. C 88,72, H 7,01.

IR: $\nu = 1600, 1490, 1450, 760, 700 \text{ cm}^{-1}$.

1-Cyclopentenylethynyl-4-nitrophenyl-phenyl-methanol (2 a)

Zu einer Grignard-Lösung aus 0,3 g Mg, 13,2 g *EtBr* und 1,2 g 1-Ethynylcyclopenten¹⁵ in 100 ml absol. Äther wurden 2,2 g p-Nitrobenzophenon in absol. Äther zugetropft, über Nacht gerührt und 2 Stdn. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung aus Cyclohexan 2,1 g farblose Kristalle, Schmp. 80—81°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Ber. C 75,22, H 5,37, N 4,39.

Gef. C 75,42, H 5,38, N 4,39.

IR: $\nu = 3480, 2220, 1610, 1595, 1510, 1345, 1165, 1050, 985, 850, 750, 705 \text{ cm}^{-1}$.

7-(1-Cyclopentenyl)-5-semicarbazono-6-heptynsäure-(p-phenyl-phenacyl)-ester (2 c)

1,3 g 7-(1-Cyclopentenyl)-5-semicarbazono-6-heptynsäure (**2 b**)¹⁴, gelöst in 10 ml absol. Aceton, und 0,7 ml absol. Et_3N wurden mit 1,38 g 4-Phenylphenacylbromid 1 Stde. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung aus Essigester 1,5 g farblose Kristalle, Schmp. 120°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$. Ber. C 70,88, H 5,95, N 9,18.

Gef. C 70,63, H 5,82, N 9,17.

IR: $\nu = 3465$ (breit), 2180, 1750, 1695, 1610, 1590, 1165, 975, 765 cm^{-1} .

1-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-cyclohexen (2 d)

Ansatz: 0,83 g Mg, 2,6 ml *EtBr*, 3,65 g 1-Ethynylcyclohexen¹⁶, 8,0 g Tritylchlorid. Umsetzung und Aufarbeitung wie für 1-(3,3,3-Triphenyl-

propynyl)-cyclopenten früher¹ beschrieben. 8,1 g farblose Kristalle aus Essigester, Schmp. 141—143°.

$C_{27}H_{24}$. Ber. C 93,06, H 6,94. Gef. C 93,04, H 7,02.

IR: $\nu = 1600, 1490, 1445, 1030, 760, 745, 700, 640 \text{ cm}^{-1}$.

1-(3,3,3-Triphenylpropynyl)-cyclohepten (2 e)

Ansatz: 0,83 g Mg, 2,6 ml *EtBr*, 4,3 g 1-Ethynyl-cyclohepten¹⁶, 8,0 g Tritylchlorid. Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **2 d** angegeben. Aus Essigester 8,3 g farblose Kristalle, Schmp. 139,5—140,5°.

$C_{26}H_{28}$. Ber. C 92,77, H 7,23. Gef. C 92,77, H 7,27.

IR: $\nu = 1600, 1490, 1445, 1030, 760, 700 \text{ cm}^{-1}$.

Literatur

- ¹ K. Eichinger, Mh. Chem. **106**, 1213 (1975).
- ² K. Eichinger, Mh. Chem. **107**, 1493 (1976).
- ³ K. Eichinger, Mh. Chem. **108**, 959 (1977).
- ⁴ H. Berbalk und K. Eichinger, Mh. Chem. **107**, 325 (1976).
- ⁵ M. S. Nourafza, Diplomarbeit, Techn. Universität Wien (1976).
- ⁶ R. E. Parker und N. S. Isaacs, Chem. Rev. **59**, 737 (1959).
- ⁷ A. D. Walsh, Nature [London] **159**, 712 (1947).
- ⁸ K. L. Williamson, C. A. Lanford und C. R. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 762 (1964).
- ⁹ K. L. Williamson, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 516 (1963).
- ¹⁰ D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2318 (1963).
- ¹¹ J. Cantacuzene und D. Ricard, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 1587.
- ¹² R. Steyn und H. Z. Sable, Tetrahedron **27**, 4429 (1971).
- ¹³ K. Toki, T. Komeno und T. Nakagawa, J. Org. Chem. **29**, 1136 (1964).
- ¹⁴ D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 110. Stuttgart: Thieme. 1971.
- ¹⁵ I. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. **1949**, 1829.
- ¹⁶ J. Hamelet, J. Chem. Soc. **1951**, 2652.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. K. Eichinger
 Institut für Organische Chemie
 Abteilung für Analytische Chemie
 Technische Universität Wien
 Getreidemarkt 9
 A-1060 Wien
 Österreich