

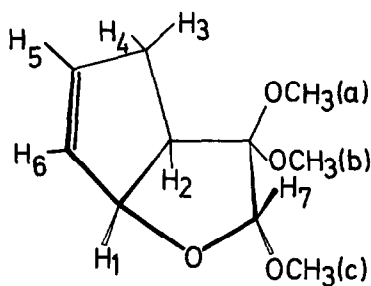
STRUKTURAUFKLÄRUNG EINES POLYFUNKTIONELLEN ISOMERENPAARES MIT HILFE
DES TRIS(DIPIVALOYLMETHANATO)-EUROPIUM KOMPLEXES

Hans-Dieter Scharf und Max-Heinz Feilen

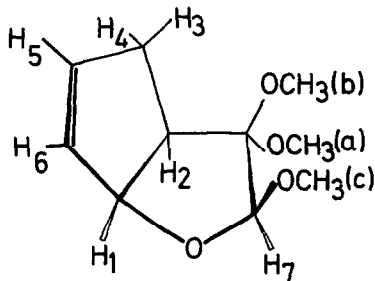
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 51 Aachen

(Received in Germany 24 May 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

Bei der UV-Bestrahlung von 6,6-Dimethoxybicyclo[2,2,1]-hepten-(2)-on-(5) (I) in absolutem Methanol bei -60° Celsius isolierten wir¹⁾ u.a. zwei Isomere der Summenformel $C_{10}H_{16}O_4$, die wir aufgrund der vorliegenden NMR-spektroskopischen Untersuchung mit Hilfe des Tris(dipivaloylmethanato)-Europium (III) Komplexes, $Eu(DPM)_3$ ²⁻⁸⁾, als 3-endo-3,4,4-Trismethoxy-2-oxa-bicyclo[3,3,0]-octen-(7) (II) und 3-exo-3,4,4-Trismethoxy-2-oxa-bicyclo[3,3,0]octen-(7) (III) identifizierten.



(III)
EXO



(II)
ENDO

In dem von uns untersuchten Isomerenpaar (II) und (III) bieten sich durch die Gegenwart von einem Ring-Äthersauerstoff sowie von drei Methyläthersauerstoffen vier potentielle Koordinationsstellen für das Metallatom des Komplexes an. Aufgrund der experimentellen Befunde ist zu schließen, daß in diesen beiden Isomeren in Lösung eine stereospezifische Chelatbildung unter Beteiligung je eines freien Elektronenpaares zweier vicinal cisständiger Methoxygruppen erfolgt.

Die 60 MHz ¹H-NMR-Spektren zeigen für die beiden Isomeren (II) und (III) nahezu identische Spektren (Abb. 1a und 2a), die jedoch nicht nach der 1. Ordnung interpretiert werden können. Die Abbildungen 1b und 2b zeigen die mit $Eu(DPM)_3$ gespreizten Spektren des exo- bzw. endo-Isomeren für ein optimales Molverhältnis Substrat/ $Eu(DPM)_3$ von 1 : 1,5 mit und ohne Spinentkopplungsexperiment. Beide

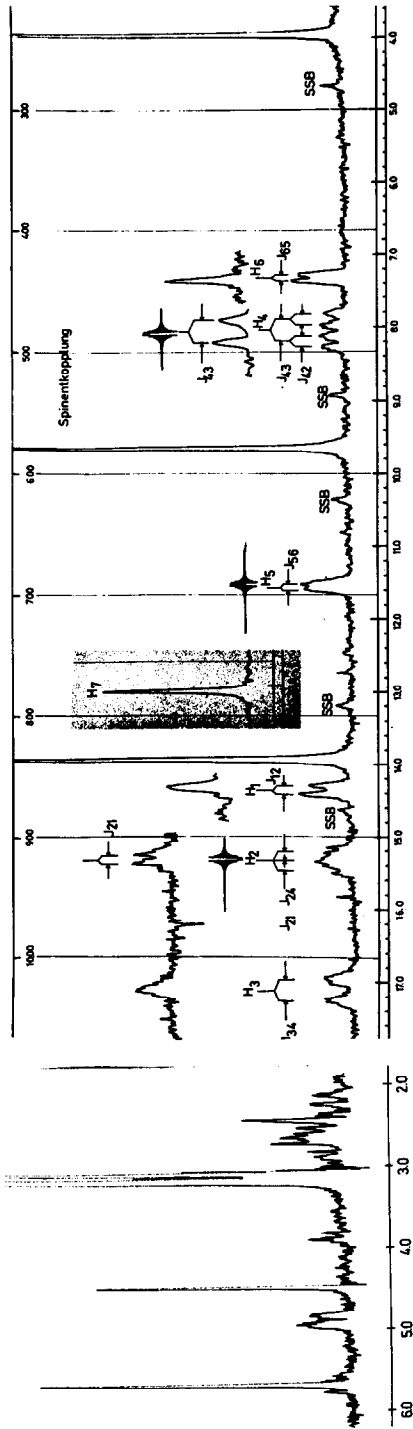


Abb. 1 a) ^1H -60 MHz NMR-Spektrum des endo-Isomeren (II), Lösungsmittel CCl_4 ;
 b) $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ gespreiztes Spektrum von (II), Molverhältnis Substrat/ $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 1:1.5 (i-TMS)

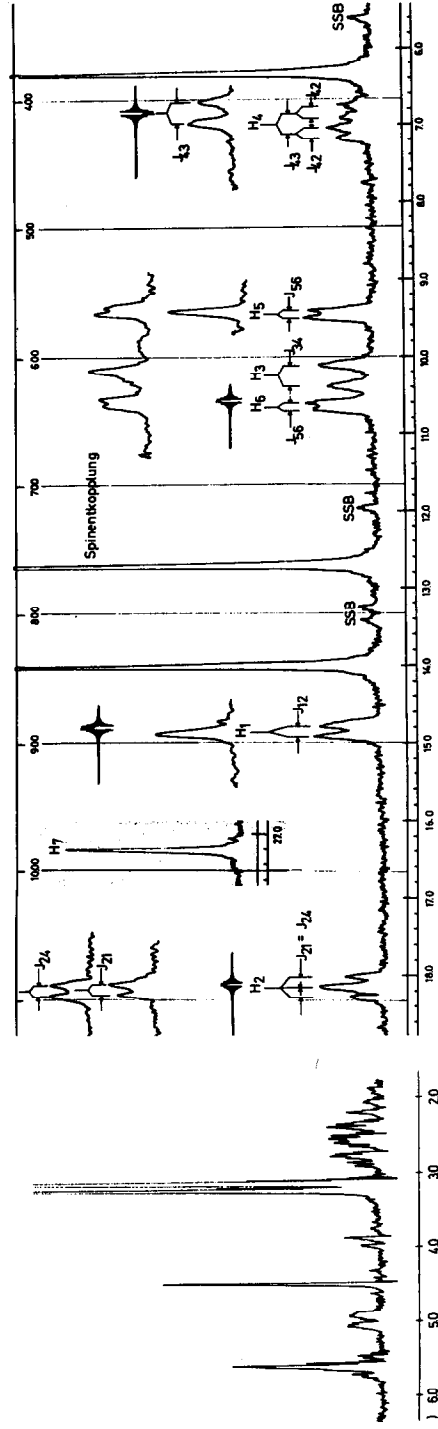


Abb. 2 a) ^1H -60 MHz NMR-Spektrum des exo-Isomeren (III), Lösungsmittel CCl_4 ;
 b) $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ gespreiztes Spektrum von (III), Molverhältnis Substrat/ $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 1:1.5 (i-TMS)

Spektren zeigen im wesentlichen die gleichen Aufspaltungsmuster, jedoch sehr verschiedene chemische Verschiebungen. H_7 erscheint in den $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ Spektren beider Isomeren wie auch im "normalen" 60 MHz Spektrum als Singulett. Somit konnte man eine Isomerie bezüglich der Stellung des Ring-Äthersauerstoffs ausschließen, da das Resonanzsignal H_7 keinerlei Aufspaltungen aufweist. Die Protonen $H_1 - H_6$ lassen sich im Doppelresonanzexperiment eindeutig zuordnen. Proton H_1 ist im wesentlichen nur vicinal mit Proton H_2 gekoppelt und erscheint für beide Isomere als Dublett mit ${}^3J_{12} = 9 \text{ Hz}$ (exo) und ${}^3J_{12} = 8 \text{ Hz}$ (endo). Im Ansatz ist jede Dublettlinie nochmals zum Dublett mit einer kleinen Kopplung ${}^3J_{16}$ aufgespalten, deren Größe aufgrund von Linienverbreiterungseffekten jedoch nicht genau bestimmt werden konnte, aber ca. 1-2 Hz betragen dürfte. Proton H_2 erscheint für beide Isomeren durch Vicinalkopplung mit H_1 und H_4 als Triplet mit Feinaufspaltungen, die aus einer kleinen Kopplung H_2-H_3 von ca. 1-2 Hz resultieren. Die nur grob zu ermittelnden Werte für ${}^3J_{23}$ und ${}^3J_{16}$ sowie auch für ${}^3J_{35}$ und ${}^3J_{45}$ (ca. 0,5-1 Hz) sind in diesem relativ starren bicyclischen Ringsystem aufgrund der Diederwinkel im Sinne der Karplus-Conroy-Kurve verständlich. Proton H_3 ist also hauptsächlich nur geminal mit H_4 gekoppelt, erscheint daher als Dublett mit der Geminalkopplung ${}^2J_{34} = 16 \text{ Hz}$ für das exo-Isomere (III) bzw. ${}^2J_{34} = 18 \text{ Hz}$ für die endo-Verbindung (II). Dies wird durch das Spinentkopplungsexperiment gesichert, da man durch Einstrahlung der Frequenz von H_2 unter Beobachtung von H_4 für diesen Proton tatsächlich das zu erwartende Dublett mit der entsprechenden geminalen Kopplungskonstanten erhält. Jede Linie des geminalen Dubletts ist also nochmals durch die Vicinalkopplung mit H_2 , die wegen des Diederwinkels H_2-H_4 von ca. 0 Grad groß ist, zu einem Dublett aufgespalten, und ergibt so das H_4 -Quartett. Die Resonanzsignale der beiden olefinischen Protonen H_5 und H_6 zeigen in den $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ Spektren von (II) und (III) sowohl H_5 als auch H_6 als Dublett mit ${}^3J_{56} = 6 \text{ Hz}$; diese Zuordnung wird im Doppelresonanzexperiment bestätigt, da bei Einstrahlung der Frequenz von H_5 (oder H_6) unter Beobachtung von H_6 (oder H_5) dieses zum Singulett wird. Alle so ermittelten vicinalen und geminalen Kopplungskonstanten befinden sich in den zu erwarteten Größenordnungen; eine Übersicht hierüber zeigt Tab. 1.

Die aufgezeigten experimentellen Befunde legen die Annahme eines stereospezifisch orientierten Chelatkomplexes zwischen den untersuchten Molekülen (II) und (III) und dem Eu(DPM)_3 nahe. Das optimale Molverhältnis Substrat/ Eu(DPM)_3 1:1,5 läßt einen stöchiometrischen Lösungskomplex vermuten, bei dem zwei vicinal cis-ständige Methoxysauerstoffe als Komplexliganden fungieren^{9, 10, 11}. Diese Annahme erklärt die unterschiedlichen Shiftwerte sowohl für die endo(II)- als auch für die exo-Verbindung (III) (siehe Tab. 2).

Tab. 1 Kopplungskonstanten J [Hz]

	II(endo)	III(exo)
J_{12}	8.0	9.0
J_{15}	--- ^{a)}	---
J_{16}	1.0	2.0
J_{23}	4.0	2.0
J_{24}	8.0	9.0
J_{34}	18.0	16.0
J_{35}	----	----
J_{36}	----	----
J_{56}	6.0	6.0

a) nicht zu ermitteln

Tab. 2 Shift-Parameter^{b)} für (II) u. (III),
Molverh. Substr./ Eu(DPM)_3 1:1.5

	III(exo)	II(endo)
OCH_3 (a)	6.33	3.96
OCH_3 (b)	12.73	9.66
OCH_3 (c)	14.03	13.95
H_1	14.86	14.36
H_2	18.16	15.33
H_3	10.26	17.13
H_4	6.98	8.03
H_5	9.46	11.55
H_6	10.63	7.30
H_7	27.23	27.08

b) Die Werte sind in δ [ppm] angegeben bezogen auf i-TMS; Lösungsmittel CCl_4 .

LITERATUR

- 1) H.-D. Scharf und W. Küsters, Chem. Ber., im Druck
- 2) C.C. Hinckley, J. Amer. chem. Soc. 91, 5160 (1969)
- 3) J.K.M. Sanders und D.H. Williams, Chem. Commun. 422 (1970)
- 4) L.H. Keith, Tetrahedron Letters (1971), 3
- 5) K.K. Andersen und J. Uebel, Tetrahedron Letters 5253 (1970)
- 6) A.F. Cockerill und D.M. Rackham, Tetrahedron Letters 5153 (1970)
- 7) A.F. Cockerill und D.M. Rackham, Tetrahedron Letters 5153 (1970)
- 8) H. Hart und G.M. Love, Tetrahedron Letters 625 (1971)
- 9) P.V. Demarco, T.K. Elzey, R.B. Lewis und E. Wenkert J. Amer. chem. Soc. 92, 5734 (1970)
- 10) C. Brecher, H. Samelson und A. Lempicki, J. chem. Phys. 42, 1081 (1965)
- 11) G.H. Frost, F.A. Hart, C. Heath u. M.B. Hursthouse Chem. Commun., 1421 (1969)