

STRUKTURZUORDNUNG Z/E-ISOMERER NORBORNADIEN-DERIVATE

ANHAND DER LIS-SÄTTIGUNGSWERTE

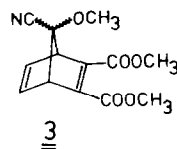
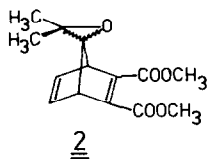
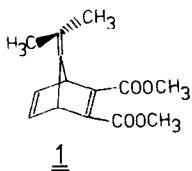
R.Schüttler und R.W.Hoffmann

Fachbereich Chemie der Universität

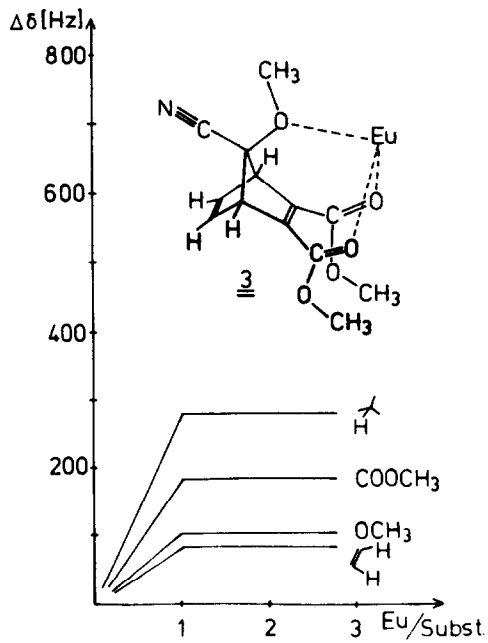
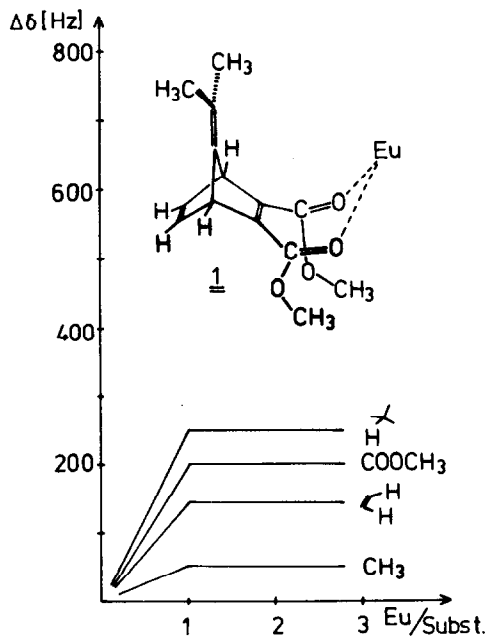
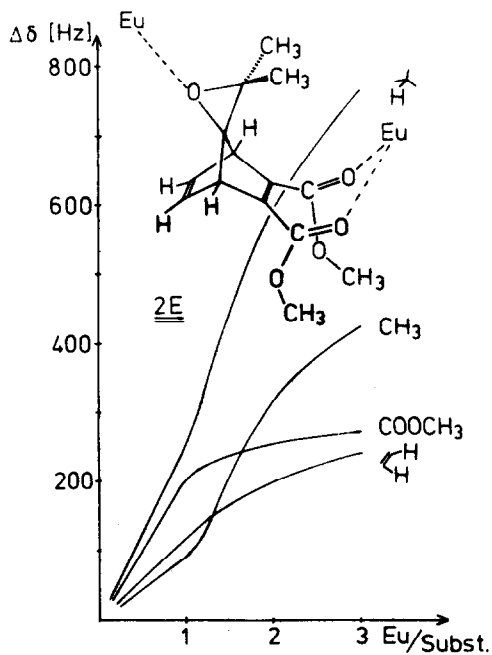
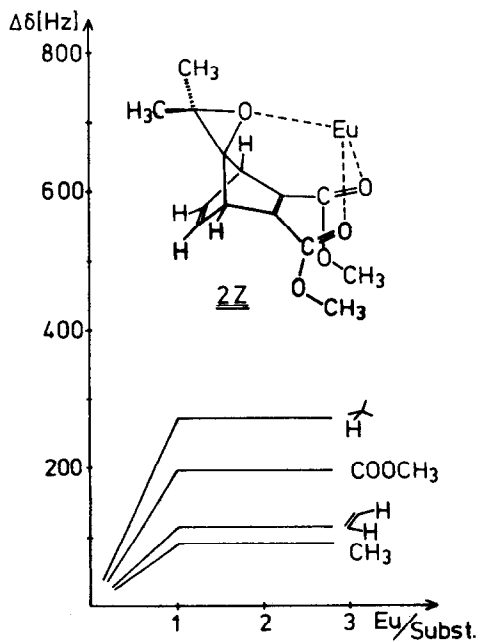
D-355 Marburg/L, Lahnberge, Deutschland

(Received in Germany 2 November 1973; received in UK for publication 12 November 1973)

Für Untersuchungen der thermischen Cycloeliminierung von Carbenen aus 7,7-disubstituierten Norbornadienen ¹⁾ synthetisierten wir, ausgehend von 1 beide Stereoisomere von 2 und ein Isomeres von 3 ²⁾. Wir berichten hier über die Strukturzuordnung dieser Z/E-isomeren Verbindungen mit Hilfe einer speziellen Anwendung der LIS-Methode ³⁾.



2 besitzt eine Äther-Funktion und zwei Estergruppen, die als Liganden für das Lanthanid in Frage kommen. Normalerweise ist eine Äthergruppe ein stärkerer Ligand für Europium als eine Estergruppe ⁴⁾; sind jedoch zwei funktionelle Gruppen so angeordnet, daß sie chelatisierend wirken, so koordinieren sie das Lanthanid bevorzugt gegenüber gleichartigen isolierten Gruppen ⁵⁾. Insofern war zu erwarten, daß das Verschiebungsreagenz in 2 und 3 bevorzugt an den Estergruppen gebunden wird. Daß dies der Fall ist, zeigt die Übereinstimmung der beim Molverhältnis Eu-FOD/Substrat = 1:1 induzierten Signalverschiebungen (in Hz) der Methoxycarbonyl- und Brückenkopf-Protonen in 2Z, 2E und 3. Vor allem stimmen diese Werte auch mit den induzierten Verschiebungen an der Modellverbindung 1 überein, bei der eine Koordination nur an den Estergruppen möglich ist.



Auf der Basis der einheitlichen Koordination des Europiums an den Estergruppen hofften wir, $\underline{\underline{2E}}$ und $\underline{\underline{2Z}}$ anhand der induzierten Verschiebung der Methyl-Signale unterscheiden zu können; jedoch zeigten diese Signale bei beiden Verbindungen eine gleich große Verschiebung. Dies stimmt mit einer Abschätzung anhand der McConnell-Robertson-Gleichung ⁶⁾ überein, wonach die Ursache dieser "Äquivalenz" darin liegt, daß in $\underline{\underline{2E}}$ die Methyl-Gruppen zwar näher am Koordinationszentrum als in $\underline{\underline{2Z}}$ stehen, doch sind sie in $\underline{\underline{2E}}$ in einem Winkel von 35° zur Hauptachse des Komplexes angeordnet, während sie in $\underline{\underline{2Z}}$ vermutlich in der Nähe der Hauptachse liegen.

Um dennoch eine Zuordnung zu erreichen, nutzten wir Beobachtungen früherer LIS-Untersuchungen ⁷⁾ aus, wonach sich bei bifunktionellen Molekülen der Gradient der induzierten Verschiebung beim Molverhältnis Eu-FOD/Substrat 1:1 ändert. Dies wurde auch bei den isomeren Substanzen $\underline{\underline{2E}}$ und $\underline{\underline{2Z}}$, und zwar in besonders augenfälliger Weise, beobachtet.

In $\underline{\underline{2Z}}$ und der Modellverbindung 1 liegen die Koordinationsstellen alle auf derselben Seite des Moleküls, sodaß nur ein Molekül des Europiumkomplexes angelagert werden kann und eine Sättigung beim Molverhältnis 1:1 erreicht wird. Dagegen wird bei $\underline{\underline{2E}}$ zunächst ein Molekül des Europiumkomplexes an die Estergruppen angelagert, wie die Gradienten bis zum Molverhältnis 1:1 zeigen. Bei weiterer Zugabe von Eu-FOD wird dieses zusätzlich an der Oxiran-Gruppe koordiniert, was in einer weiteren Zunahme der induzierten Verschiebung resultiert. Diese ist erwartungsgemäß für die Signale der Brückenkopf-Protonen und der Methylgruppen am stärksten. Damit ließ sich so die Struktur der Verbindungen $\underline{\underline{2Z}}$ und $\underline{\underline{2E}}$ unter Ausnutzung dieses Effektes eindeutig zuordnen.

Das Diagramm zeigt weiterhin, daß der Oxiran-Ring ein schwächerer Ligand für Europium ist, als die beiden chelatisierenden Estergruppen, denn beim Molverhältnis Eu-FOD/ $\underline{\underline{2E}}$ = 2:1 ist noch keine Sättigung der Koordination am Oxiran-Sauerstoff erreicht, während bei einer Koordination an den Estergruppen in 1, $\underline{\underline{2Z}}$ und 2 die Sättigung exakt beim Molverhältnis 1:1 resultiert.

Für die Strukturzuordnung von 3 stand nur ein Isomeres zur Verfügung, dessen LIS-Diagramm dem von 2Z entspricht, da beim Molverhältnis 1:1 Sättigung erreicht wird. Daraus folgt zweifelsfrei, daß die Methoxylgruppe in 3 synständig zu den Estergruppen angeordnet ist. Denn eine anti-ständige Methoxylgruppe hätte, wie in 2E, zu einem weiteren Anstieg der induzierten Verschiebung führen müssen. Dieses Resultat demonstriert darüberhinaus, daß eine Nitrilgruppe ein wesentlich schwächerer Ligand für Europium ist, als eine "Äther-Gruppe. Auch für den Fall, daß bei 3 ein Anstieg über das Molverhältnis 1:1 hinaus beobachtet worden wäre, hätte in Kenntnis der relativen Komplexbildungsfähigkeiten von Nitril und Methoxyl eine Strukturzuordnung getroffen werden können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung. Der BASF-AG gilt unser Dank für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1) R.W.Hoffmann, Angew.Chem. 83, 595 (1971); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 10, 529 (1971).
- 2) R.Schüttler, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt, 1973.
- 3) R.v.Ammon und R.D.Fischer, Angew.Chem. 84, 737 (1972); Angew.Chem. Int.Ed. Engl. 11, 675 (1972).
- 4) H.Hart und G.M.Love, Tetrahedron Lett. 1971, 625.
- 5) H.D.Scharf und M.H.Feilen, Tetrahedron Lett. 1971, 2745.
- 6) H.McConnell und R.E.Robertson, J.Chem.Phys. 29, 1361 (1958).
- 7) I.Fleming, S.W.Hanson und J.K.M.Sanders, Tetrahedron Lett. 1971, 3733; dort weitere Literatur.