

O SYNERGETIKÁCH PYRETRA (VII)
ROZLIŠENIE ENDO-IZOMÉROV A EXO-IZOMÉROV PRI DERIVÁTOCH
BICYKLO-[1,2,2]-HEPTÉN-(5)-2,3-DIKARBOXIMIDOV INFRAČERVENÝMI
ABSORPČNÝMI SPEKTRAMI

M. FURDÍK, V. SUTORIS, J. SUCHÝ

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty
 Univerzity Komenského v Bratislave

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
 v Bratislave

Pri endo-izoméroch a exo-izoméroch diénových aduktov dimetylfulvénu s N-substituovanými maleínimidmi sme syntetickým postupom dokázali [1], ktorá z obidvoch izomérnych foriem prislúcha tej-ktorej látke. Endo-izoméne formy týchto látok mali vždy vyšší bod topenia než odpovedajúce exo-izoméne formy [1]. Pri N-fenylovom adukte, ako sme syntetickým postupom dokázali, vznikla z priestorových príčin len endo-izoména forma. Na základe rozdielnej hladiny bodov topenia, pravda, nie je možné vždy usudzovať na určitú izoménu formu, pretože napríklad pri aduktoch furánu s N-substituovanými maleínimidmi sme zistili opačné rozloženie teplôt bodov topenia, t. j. vyššie body topenia pri exo-izoméroch [2]. Je zrejmé, že o túto quasi zákonitosť je možné sa oprieť len vo vnútri príslušného radu aduktov. Tam, kde by z hocijakých príčin vznikla len jedna z izomérnych foriem, ostáva dôkaz syntetickou cestou, keďže bod topenia bez možnosti porovnania nič nehovorí.

Okrem chemicko-syntetického dôkazu sme skúmali, či infračervené spektrá poskytnú výraznú bázu pre želaný dôkaz izomérnych foriem. Keďže tvar skeletu endo-derivátu je podstatne odlišný od skeletu exo-derivátu, ako vidieť z priemetu do roviny symetrie (schéma 1 a 2), predpokladali sme, že v infračervených spektrách týchto látok nájdeme rozdiely v oblasti skeletálnych kmitov.

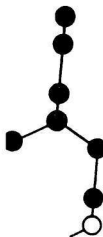


Schéma 1. Endo-izomér.

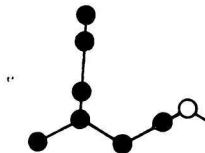
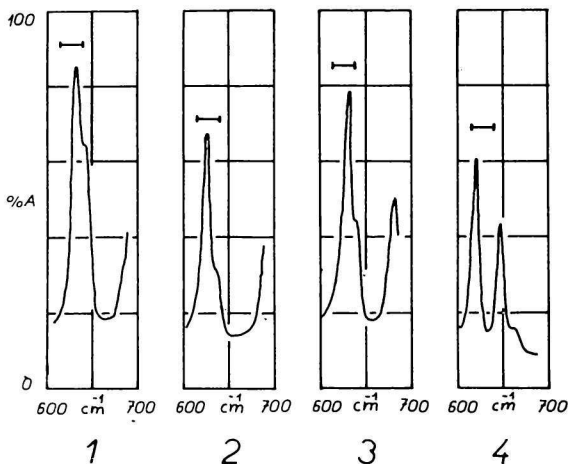


Schéma 2. Exo-izomér.

Naše očakávanie sa splnilo, pretože v oblasti $615\text{--}645\text{ cm}^{-1}$ sme skutočne zistili absorpčné maximum, odzrkadľujúce silné kmity pri týchto endo-derivátoch 7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu: N-metylovom (graf 1), N-izopropylom (graf 2), N-etylom (graf 3) a podobne aj pri dihydroderiváte (polohy 5,6) predošlého, t. j. N-etylového (graf 4), zatiaľ čo pri odpovedajúcich exo-derivátoch (graf 5 až 8) uvedené kmity chýbajú.



Graf 1. Endo-izomér N-metyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

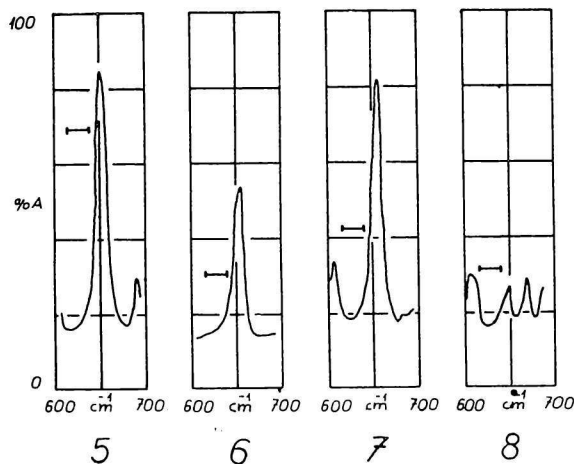
Graf 2. Endo-izomér N-izopropyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 3. Endo-izomér N-etyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 4. Endo-izomér N-etyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptán-2,3-dikarboximidu.

Tento výrazný rozlišovací spôsob sme aplikovali pri aduktoch difenylfulvénu s N-aly-, N-izopropyl- a N-n-butylmaleínimidom (graf 9 až 11), metyletylfulvénu s N-fenyl-, N-izopropyl a N-alylmaleínimidom (graf 12 až 14) a dimetylfulvénu s N-fenylmaleínimidom (graf 15), pri ktorých sme ako produkt Diels—Alderovej syntézy dostali výlučne len po jednom izomére. Právom sme predpokladali, že pri vyššie uvedených aduktoch z priestorových príčin: pre objemnosť dvoch fenylových skupín na endo-mostíku difenylfulvénových aduktov, resp. už aj pre väčšiu objemnosť skupín na endo-mostíku pri metyletylfulvénových aduktoch oproti dimetylfulvénovým a v prípade aduktu dimetylfulvénu s N-fenylmaleínimidom zasa pre objemnosť N-fenylvej skupiny (pri tomto deriváte syntetický dôkaz izoméru sme vykonali v práci [1])

vznikajú len endo-deriváty. Preskúmanie infračervených absorpčných spektier týchto látok (graf 9—15) ukázalo prítomnosť skeletálnych kmitov v oblasti $615\text{--}645\text{ cm}^{-1}$ podobne ako pri zmiernených endo-derivátoch dimetylfulvénu (graf 1 až 4), a preto možno odôvodnene tvrdiť, že uvedené látky sú endo-izoméromernej konfigurácie, čím sa potvrdil náš dohad o sterickej zábrane zamedzujúcej tvorbu príslušných exo-izomérov.



Graf 5. Exo-izomér N-metyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 6. Exo-izomér N-izopropyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 7. Exo-izomér N-etyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 8. Exo-izomér N-etyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptán-2,3-dikarboximidu.

Experimentálna časť syntetická

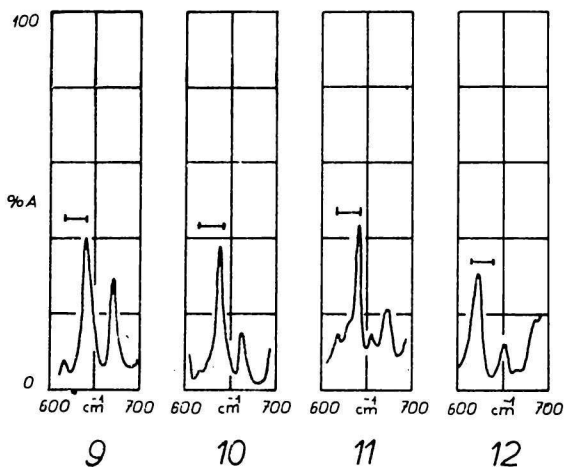
N-substituované 7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidy
(endo-izoméry a exo-izoméry)

(Substituent: N-metyl, N-etyl, N-izopropyl, N-fenyl)

Syntéza uvedených zlúčenín sa vykonala postupom opísaným v práci [1].

N-etyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptán-2,3-dikarboximid
(endo-izomér a exo-izomér)

Hydrogenácia *N*-etyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu pripraveného podľa [1] sa uskutočnila na Pd—BaSO₄ podľa postupu uvedeného v práci [1].

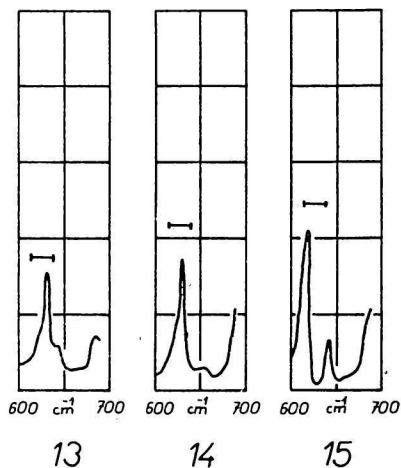


Graf 9. Endo-izomér N-alyl-7-difenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 10. Endo-izomér N-izopropyl-7-difenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 11. Endo-izomér N-n-butyl-7-difenylnetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 12. Endo-izomér N-fenyl-7-metyletylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.



Graf 13. Endo-izomér N-izopropyl-7-metyletylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 14. Endo-izomér N-alyl-7-metyletylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

Graf 15. Endo-izomér N-fenyl-7-izopropylidén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu.

N-substituované 7-metyletylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidy
(endo-izoméry)

(Substituent: N-alylyl, N-izopropyl, N-fenyl)

Syntéza uvedených zlúčenín sa vykonala postupom opísaným v práci [3].

N-substituované 7-difenylmetylén-bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidy

(Substituent: N-alylyl, N-izopropyl, N-*n*-butyl)

Syntéza sa uskutočnila podľa postupu [4].

Experimentálna časť spektrálna

Infračervené spektrá sme merali v olejovej suspenzii na infračervenom spektrometri UR-10, Zeiss (pozri graf 1 až 15).

Ďakujeme R. Justhovej z laboratória fyzikálnej chémie Oddelenia chémie prírodných látok Chemického ústavu SAV v Bratislave za starostlivú technickú pomoc.

Súhrn

Dokazuje sa možnosť výrazného rozlíšenia endo-izomérov od exo-izomérov pomocou infračervených absorpčných spektier pri derivátoch bicyklo-[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov, získaných diénovou syntézou fulvénov s *N*-substituovanými maleinimidmi (podobne aj pri 5,6-dihydroderivátoch týchto látok). Endo-izoméry sa vyznačujú silnými skeletálnymi kmitmi v oblasti 615—645 cm⁻¹, zatiaľ čo pri príslušných exo-izoméroch tieto kmity chýbajú.

О СИНЕРГЕТИКАХ ПИРЕТРА (VII) ОТЛИЧЕНИЕ ЭНДО- И ЭКЗО-ИЗОМЕРОВ ПРИ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО-[1,2,2]-ГЕПТЕН-(5)-2,3-ДИКАРБОКСИМИДОВ ИНФРАКРАСНЫМИ АБСОРБЦИОННЫМИ СПЕКТРАМИ

М. ФУРДИК, В. СУТОРИС, Я. СУХИ

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета Университета имени Коменского в Bratislave

Отдел химии естественных веществ Химического института Словацкой академии наук в Bratislave

Выводы

В работе доказывается возможность четкого отличения эндо-изомеров от экзо-изомеров при помощи инфракрасных абсорбционных спектров, для производных бицикло-[1,2,2]-гептен-(5)-2,3-дикарбоксимидов, приобретенных диеновым синтезом фулвенов с *N*-замещенными имидами маленовой кислоты (подобно и при 5,6-дигидро-производных этих веществ). Эндо-изомеры отличаются сильными скелетными колебаниями в области 615—645 см⁻¹, пока что для соответствующих экзо-изомеров эти колебания отсутствуют.

Поступило в редакцию 21. 1. 1961 г.

ÜBER SYNERGISTEN DES PYRETHRUMS (VII)
UNTERSCHIEDUNG DER ENDO- UND EXO-ISOMEREN
BEI DEN DERIVATEN DER BICYCLO-[1,2,2]-HEPTEN-(5)-2,3-
-DICARBOXIMIDE DURCH INFRAROTABSORPTIONSSPEKTREN

M. FURDÍK, V. SUTORIS, J. SUCHÝ

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Abteilung für Chemie der Naturstoffe des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit einer markanten Unterscheidung der Endo-isomeren von den Exo-isomeren mit Hilfe der Infrarotabsorptionsspektren bei den Derivaten der Bicyclo-[1,2,2]-hepten-(5)-2,3-dicarboximide nachgewiesen, welche mittels der Diensynthese der Fulvenen mit N-substituierten Maleinsäureimiden (ähnlich auch bei den 5,6-Dihydroderivaten dieser Stoffe) erhalten wurden. Die Endo-isomeren zeichnen sich durch starke skelettale Schwingungen im Gebiet $615\text{--}645\text{ cm}^{-1}$ aus, wogegen bei den entsprechenden Exo-isomeren diese Schwingungen fehlen.

In die Redaktion eingelangt den 21. 1. 1961

LITERATÚRA

1. Furdík M., Sutoris V., Chem. zvesti 14, 564 (1960). — 2. Furdík M., Drábek J., Sutoris V., Pelikán J., Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae, Tom. I, fasc. X (Chimia) 483 (1957). — 3. Furdík M., Sutoris V. (pripravuje sa do tlače). — 4. Furdík M., Sutoris V., Chem. zvesti 15, 173 (1961).

Do redakcie došlo 21. 1. 1961

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, prom. chem. Viktor Sutoris, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského. Inž. Ján Suchý, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied.