

# HORST WEITKAMP, ULRICH HASSERODT und FRIEDHELM KORTE

## Spektroskopische Untersuchungen an Cyclopropanderivaten

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H., Schloß Birlinghoven

(Eingegangen am 23. März 1962)

Eine Identifizierung der Cyclopropanstruktur ausschließlich durch IR-Spektroskopie ist zur Zeit nicht möglich. In den Massenspektren treten keine für den Dreiring charakteristischen Fragment-Massen auf. Die Massenspektren lassen sich einheitlich unter der Annahme interpretieren, daß der Ring durch Elektronenstoß geöffnet wird und anschließend die angeregte, offenkettige Zwischenverbindung zerfällt. Im UV-Spektrum wird für 80% der Verbindungen eine kurzwellige Absorptionsbande bei 190–200 m $\mu$  gefunden, die in ihrer Lage lösungsmittelabhängig ist. Im Kernresonanzspektrum absorbieren Cyclopropanringprotonen charakteristisch bei 8–9  $\tau$ . Durch Einführung eines elektronenanziehenden Substituenten in den Dreiring werden die Protonen auf den beiden Seiten des Ringes unterschiedlich abgeschirmt, so daß durch Analyse der Feinstruktur der Spektren die sterische Konfiguration ermittelt werden kann.

Für Synthesen in der Cyclopropanreihe<sup>\*)</sup> benötigten wir ein schnelles Verfahren zur Identifizierung der Cyclopropanstruktur. Da die verschiedentlich zur Erkennung des Cyclopropanringes herangezogenen Infrarotbanden von uns in vielen Fällen nicht gefunden wurden, obwohl durch chemischen Abbau das Vorliegen der Cyclopropanstruktur eindeutig bewiesen werden konnte, haben wir von mehr als 40 Cyclopropanen die Infrarot-, Ultraviolett-, Massen- und Kernresonanzspektren aufgenommen, um zu prüfen, ob und wie weit durch eine dieser Methoden das Vorliegen eines Cyclopropanringes nachgewiesen werden kann.

### A. IR-SPEKTREN

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, an Hand von charakteristischen Gruppenfrequenzen das Vorliegen eines Cyclopropanringes infrarotspektroskopisch nachzuweisen. So gelang kürzlich C. BRECHER, E. KRİKORIAN, J. BLANC und R. S. HALFORD<sup>1)</sup> die Totalzuordnung des Cyclopropanpektrums. Für flüssiges Cyclopropan werden folgende Frequenzen angegeben: C–H-Valenzschwingung 3081 und 3013/cm, Ringdeformationsschwingung 1026/cm und CH-Nickschwingung 865/cm.

1951 haben M. L. JOSIEN, N. FUSON und A. S. CARY<sup>2)</sup> Absorptionsbanden bei 861 und 794/cm in den Spektren von 3.5-Methylen-steroiden dem Cyclopropanring zugeschrieben.

V. A. SLABEY<sup>3)</sup> gibt aufgrund einer spektroskopischen Untersuchung von 34 Cyclopropanderivaten eine für den Dreiring charakteristische Bande bei 1017–1025/cm an. A. R. H. COLE<sup>4)</sup> benutzte die C–H-Valenzschwingung bei 3040/cm, um Cyclopropane, die an allen drei C-Atomen substituiert sind, von solchen zu unterscheiden, die nur an einem oder zwei C-Atomen substituiert sind.

<sup>\*)</sup> F. KORTE, D. SCHARF und K. H. BÜCHEL, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

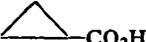
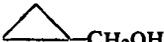
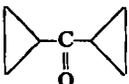
1) J. chem. Physics 35, 1097 [1961].

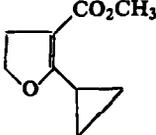
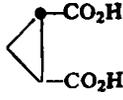
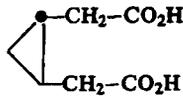
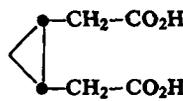
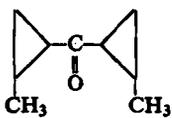
2) J. Amer. chem. Soc. 73, 4445 [1951].

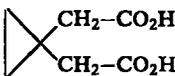
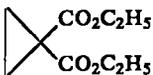
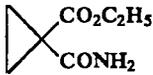
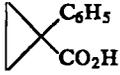
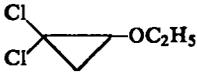
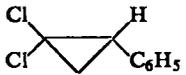
3) J. Amer. chem. Soc. 76, 3604 [1954].

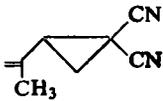
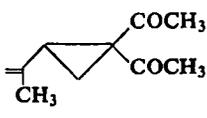
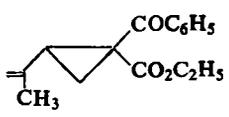
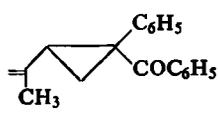
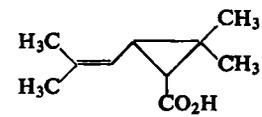
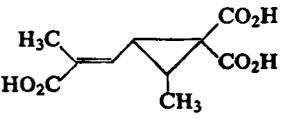
4) J. chem. Soc. [London] 1954, 3807.

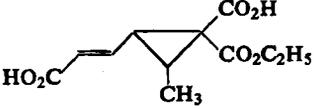
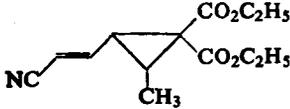
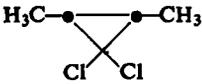
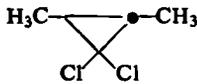
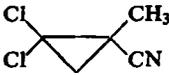
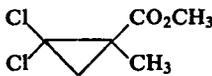
Tab. 1. Verzeichnis der untersuchten Cyclopropane

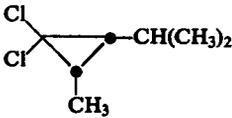
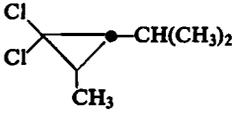
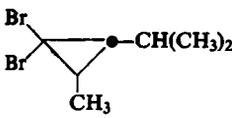
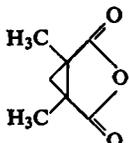
Formel	IR-Spektrum		Instrument Lösungsmittel	UV-Spektrum	
	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ 3100—2900	1100—800		$\lambda_{\text{max}}$ ( $\text{m}\mu$ )	$\log \epsilon$
	3120 3085 3055 3032 3014 2995 2945 2925 2905	1047 1027 1024 1006 908 896 867 852 837	IR 7  Gas		
 $n_D^{20}$ 1.4371	3015 2955 2910	1100 1074 1065 1032 932 897	PE 221  $\text{CCl}_4$	190 Cyclohexan	2.51
 $n_D^{20}$ 1.4202	3100 3055 3022	1067 1043 935 823 808	IR 7  Kapillar	200 Methanol  188.5 Cyclohexan	1.61
 $n_D^{20}$ 1.4309	3082 3008 2950 2924	1017 983 930 902 852 832	IR 7  $\text{CCl}_4$	190 Cyclohexan  199.5 Methanol	2.47
	3080 3070 2966 2936	1043 1016 947 927 903 890 825	IR 7  $\text{CCl}_4$	190 Cyclohexan	1.92
 $n_D^{20}$ 1.4241	3095 3040 3008 2960 2920	1090 1066 1030 963 912 897 819	IR 7  $\text{CCl}_4$	200 Methanol  190 277.5 Cyclohexan	3.52  3.69 1.30
 $n_D^{20}$ 1.4670	3092 3048 3008	1093 1066 1032 1015 984 917 907 876 847 820	IR 7  $\text{CCl}_4$	200 Methanol  189.5 276 Cyclohexan	3.90  4.03 1.40

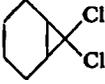
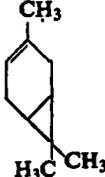
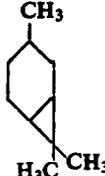
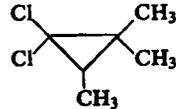
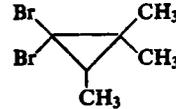
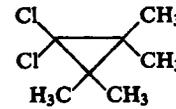
Formel	IR-Spektrum		Instrument Lösungsmittel	UV-Spektrum	
	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ 3100—2900	1100—800		$\lambda_{\text{max}}$ ( $m\mu$ )	$\log \epsilon$
 $n_D^{20}$ 1.5330	3080	1098	IR 7 Kapillar	193	4.78
	3060	1080		219	3.95
	3024	1046		252.5	2.76
	3008	1027		259.5	2.76
	2940	998		266	2.74
	2900	963		273	2.64
		900		292.5	1.26
	838	Cyclohexan			
	814				
 $n_D^{20}$ 1.5010	3094	1062	IR 7 CCl <sub>4</sub>	200	3.59
	3010	1042		265	4.01
	2948	1024		Methanol	
	2900	1020			
		992			
		985			
		938			
		903			
		878			
		818			
 Schmp. 171°	3070	1091	PE 221	200	2.71
	3022	1043		Methanol	
	2915	952	KBr	192	—
		852		230.5	—
			Cyclohexan		
 Schmp. 116°	3080	1078	PE 221 KBr	211	2.17
	3018	1063		Methanol	
	2955	1034			
	2913	980			
		914			
		869			
	857				
 Schmp. 130°	3072	1042	PE 221 KBr	208	2.24
	3005	1031		Methanol	
	2925	1017			
		1008			
		918			
		849			
		826			
		818			
 $n_D^{20}$ 1.4618	3080	1098	IR 7 CCl <sub>4</sub>	193.5	4.11
	3030	1078		274.5	1.63
	3002	1053		Cyclohexan	
	2958	1042			
	2930	1034			
	2907	1008			
		957			
		943			
		917			
		897			
		862			
		847			
	827				

Formel	IR-Spektrum		Instrument Lösungsmittel	UV-Spektrum		
	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$			$\lambda_{\text{max}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\log \epsilon$	
	3100—2900	1100—800				
 Schmp. 105°	3080	1060		211	2.14	
	3010	1028	PE 221	Methanol		
	2918	1002				
		998	KBr			
		950				
		928				
		887				
		855				
		2980	1095		208	2.24
	 $n_D^{20}$ 1.4288	2935	1075	IR 7	Methanol	
2905		1035				
		968	$\text{CCl}_4$			
		855		187	2.64	
		842		210	2.30	
				Cyclohexan		
		3030	1088		200.5	3.11
 Schmp. 127°		2998	1057	IR 7	Methanol	
		2945	1048			
		2910	1026	KBr		
		973		188	2.59	
		862		Cyclohexan		
		818				
		3082	1097		199	4.04
	 Schmp. 83°	3058	1068	PE 221	205	4.07
		2910	1037		252	2.24
			1024	KBr	258	2.55
		947		264	2.22	
		869		Methanol		
		838				
		3095	1067			
 $n_D^{20}$ 1.4402		2980	1051		191	3.01
		2935	1022	IR 7	Cyclohexan	
		2900	1011			
		977	Kapillar			
		952				
		933				
		906				
		890				
		835				
		802				
 $n_D^{20}$ 1.5502	3090	1083		192	4.66	
	3062	1053	IR 7	211	3.84	
	3034	1028		220	3.89	
	2960	1003	$\text{CCl}_4$	250	2.51	
	2930	952		259	2.47	
		933		267	2.21	
		910		280	1.11	
		883		290	0.95	
		873		Cyclohexan		
		843				
			199.5	4.27		
			220.5	3.87		
			249.5	2.52		
			259	2.47		
			267.5	2.23		
			Methanol			

Formel	IR-Spektrum		Instrument Lösungsmittel	UV-Spektrum		
	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$			$\lambda_{\text{max}}$ ( $m\mu$ )	$\log \epsilon$	
	3100—2900	1100—800				
 Schmp. $51^\circ$	3089	1093	PE 221	200	3.99	
	3028	1025				KBr
	3010	1009		193.5	4.08	
	2985	966	Cyclohexan			
	2942	925				
	2918	819				
 $n_D^{25}$ 1.4940	3075	1091	IR 7	199	3.59	
	2968	1062				CCl <sub>4</sub>
	2915	1047	Methanol			
		1012				
		983				
		970				
		930				
		904				
		812				
	 $n_D^{20}$ 1.5253	3085		1095	IR 7	200
3062		1083	CCl <sub>4</sub>	245		
2980		1073			Methanol	
2937		1047				
		1028				
		1018				
		960				
		898				
		812				
 Schmp. $87-88^\circ$		3085	1094	IR 7	200	4.62
	3067	1075	CCl <sub>4</sub>			
	3030	1053		Methanol		
	3010	1047				
	2976	1018				
	2950	955				
	2920	930				
		917				
		907				
		892				
	 Schmp. $111^\circ$	3030	1082	IR 7	202	4.02
		2960	1057			
2928		996				
		978				
		935				
		856				
		840				
		818				
 Schmp. $205^\circ$	3070	1073	PE 221	231	4.17	
	2985	1047				KBr
	2932	1008				
		967				
		932				
		893				
		845				
		808				

Formel	IR-Spektrum		Instrument Lösungsmittel	UV-Spektrum		
	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ 3100—2900	1100—800		$\lambda_{\text{max}}$ ( $\text{m}\mu$ )	$\log \epsilon$	
 Schmp. 143°	3020	1100	PE 221	231	4.16	
	2977	1057				KBr
	2939	1025	KBr			
		980				
		945				
		893				
		880				
		862				
		840				
 $n_D^{20}$ 1.4809	2972	1100	IR 7	223	4.27	
	2930	1068				CCl <sub>4</sub>
	2900	1055	CCl <sub>4</sub>			
		1027				
		1003				
		966				
		956				
		860				
		845				
		827				
	821					
	815					
 $n_D^{20}$ 1.4554 <i>cis</i>	3090	1045	IR 7	190	2.96	
	3018	1015				Kapillar
	2990	998	Kapillar	Cyclohexan	228	
	2968	977				
	2938	948				
	2902	837				
 $n_D^{20}$ 1.4419 <i>trans</i>	3007	1086	IR 7	191	2.89	
	2964	1066				Kapillar
	2935	1041	Kapillar	Cyclohexan	228	
	2900	1008				
		960				
		858				
		843				
		826				
	806					
 $n_D^{20}$ 1.4738	3092	1083	PE 221	190.5	2.96	
	3009	1078				Kapillar
	2980	1052	Kapillar			
	2938	1038				
		947				
		893				
	842					
 $n_D^{20}$ 1.4629	3096	1095	IR 7	190	3.18	
	3000	1082				Kapillar
	2955	1048	Kapillar			
	2905	989				
		944				
		896				
		867				
	804					
				200	2.99	
				Methanol		

Formel	IR-Spektrum		Instrument Lösungsmittel	UV-Spektrum		
	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$			$\lambda_{\text{max}}$ ( $\text{m}\mu$ )	$\log \epsilon$	
 $n_D^{20}$ 1.5409	3080	1088	IR 7	191	4.67	
	3057	1074		242.5	2.02	
	3025	1068	CCl <sub>4</sub>	248.5	2.09	
	2985	1047		252.5	2.22	
	2964	1033		257.5	2.31	
	2927	1027		264	2.19	
		1002		Cyclohexan		
		964				
		934		199	4.15	
		910		248.5	2.11	
		868		252.5	2.23	
	843		259	2.32		
			264.5	2.20		
			Methanol			
 $n_D^{20}$ 1.4440 <i>cis</i>	3015	1100	IR 7	191.5	3.01	
	2965	1047		230	2.31	
	2937	1027	CCl <sub>4</sub>	Cyclohexan		
	2910	996				
		959				
		952				
		925				
		885				
		842				
	 $n_D^{20}$ 1.4419 <i>trans</i>	3000	1065	IR 7	191	3.05
		2964	1022		Cyclohexan	
2935		998	CCl <sub>4</sub>			
		962				
		952				
		923				
		882				
		845				
		822				
 $n_D^{20}$ 1.4961 <i>trans</i>		3022	1094	IR 7	200	3.46
		2962	1037		Cyclohexan	
	2934	1020	Kapillar			
		996				
		968				
		956			204.5	3.45
		944			Methanol	
		924				
		877				
		836				
		811				
	3087	1092	PE 221	200	3.12	
	2980	1072		218	2.83	
	2937	1056	KBr	Methanol		
		923				
		808				

Formel	IR-Spektrum		Instrument Lösungsmittel	UV-Spektrum	
	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ 3100–2900	1100–800		$\lambda_{\text{max}}$ ( $\text{m}\mu$ )	$\log \epsilon$
	3017 2944	1096 1087 1035 1027 972 950 910 842 833	IR 7  CCl <sub>4</sub>	200 Methanol	2.89
$n_D^{20}$ 1.5028					
	3050 2998 2950 2920	1034 991 975 962 937 932 920 904	IR 7  CCl <sub>4</sub>	191.5 Cyclohexan	3.96
$n_D^{20}$ 1.4719					
	2996 2950 2925	1072 1052 1006 973 956 941	IR 7  CCl <sub>4</sub>	191.5	3.06
$n_D^{20}$ 1.4542					
	3010 2997 2970 2940	1100 1074 1040 1032 1008 1002 984 930 853 827	IR 7  CCl <sub>4</sub>	200 Methanol	2.78
$n_D^{20}$ 1.4569				188 Cyclohexan	3.21
	2995 2980 2963 2932	1086 1064 1040 1023 1004 995 977 910 842	IR 7  CCl <sub>4</sub>	205 Cyclohexan	3.52
$n_D^{20}$ 1.5168					
	3015 2965 2930	1040 1000 953 895 853	IR 7  KBr	191 Cyclohexan	3.20
Schmp. $-50^\circ$				199.5 Methanol	2.97

Die Verbindungen wurden nach Verfahren hergestellt, die in der Literatur beschrieben sind.

Die flüssigen Substanzen mit Ausnahme der bromhaltigen Verbindungen wurden gaschromatographisch gereinigt und isoliert. Dabei wurde in keinem Fall eine Isomerisierung beobachtet.

Die festen Substanzen wurden durch ihre Schmelzpunkte, die flüssigen durch die Brechungsindizes charakterisiert.

Es wird die Lage der IR-Absorptionsbanden im Bereich von 3100--2900 und 1100—800/cm angegeben.

Ferner wird die Lage der UV-Absorptionsmaxima mit den dazugehörigen Extinktionskoeffizienten mitgeteilt.

Kaliumbromid und Tetrachlorkohlenstoff „für IR-Spektroskopie“ sowie Methanol und Cyclohexan „für UV-Spektroskopie“ wurden von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen.

1957 veröffentlichten C. F. H. ALLEN, T. J. DAVIS, W. J. HUMPHLETT und D. W. STEWART<sup>5)</sup> eine spektroskopische Untersuchung von 20 Cyclopropanderivaten, die durch Alkyl-, Acetyl-, Phenyl-, Benzoyl- und andere Gruppen substituiert waren. Sie fanden, daß Banden im Bereich um 3030 und 1020/cm keinen eindeutigen Hinweis auf die Anwesenheit oder das Fehlen des Cyclopropans geben.

In Tab. 1 haben wir die Infrarotbanden von 42 Cyclopropanen im Bereich von 3100—2900 und 1100—800/cm angegeben. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß nur 19 % der Verbindungen im Bereich von 3030—3050, 81 % im Bereich von 1000 bis 1035 und 17 % im Bereich von 850—870/cm absorbieren.

Die Lage der für den Cyclopropanring charakteristischen Infrarotbanden wird so sehr von Substituenten beeinflusst, daß ausschließlich durch Infrarotanalyse nicht entschieden werden kann, ob ein Cyclopropan vorliegt.

#### B. UV-SPEKTREN

Von 41 Cyclopropanderivaten wurden die UV-Spektren mit dem Cary-14-Spektrophotometer registriert. Die Lage der Absorptionsmaxima sowie die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten sind in Tab. 1 angegeben. 27 Verbindungen wurden in Cyclohexanlösung vermessen. Davon absorbieren 25 im Bereich von 187—193 m $\mu$ , während eine Verbindung bei 200 und eine andere bei 205 m $\mu$  absorbiert. Die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$   $\left[ = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \lg \frac{I_0}{I} \right]$  liegen zwischen 1.9 und 4.8.

28 Verbindungen wurden in methanolischer Lösung gemessen. 20 Verbindungen haben eine kurzwellige Absorptionsbande bei 199—200 m $\mu$ , während für 8 größere Wellenlängen (bis zu 231 m $\mu$ ) gefunden werden. Die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten variieren zwischen 1.2 und 4.3.

14 der 41 Cyclopropanverbindungen wurden sowohl in Methanol als auch in Cyclohexanlösung gemessen. Der Übergang von Methanol zu Cyclohexan als Lösungsmittel bedingt eine hypsochrome Verschiebung der kurzwelligen Absorptionsbande von 4—21 m $\mu$  mit einem Mittelwert von 10 m $\mu$  und ein Ansteigen der Logarithmen der Extinktionskoeffizienten von 0.09—1.27 mit einem Mittelwert von 0.39.

Allgemein ist festzustellen, daß die kurzwellige Absorptionslage eines Cyclopropans vergleichbar ist mit der kurzwelligen Absorption von Olefinen. Daher kann die kurzwellige Absorption eines Cyclopropans bei großem Extinktionskoeffizienten das Vorliegen eines Olefins vortäuschen. Eine Unterscheidung zwischen einem Olefin und seinem isomeren Cyclopropan ist jedoch in einfacher Weise durch Kernresonanzspektroskopie möglich.

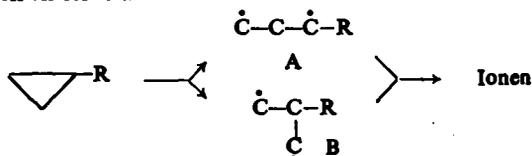
<sup>5)</sup> J. org. Chemistry 22, 1291 [1957].

## C. MASSENSPEKTREN

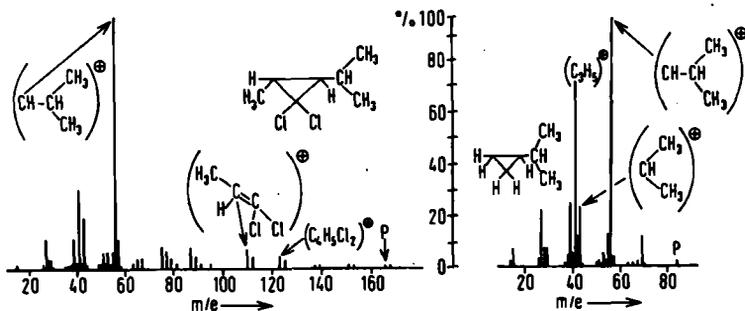
Bisher wurden in der Literatur nur wenige Massenspektren von Cyclopropanderivaten beschrieben. Dabei handelt es sich um reine Kohlenwasserstoffe<sup>6,7)</sup>.

Es schien daher interessant, zu untersuchen, ob die Massenspektren von Cyclopropylverbindungen allgemein Eigenschaften aufweisen, die spezifisch dem Cyclopropanring zugeordnet werden können.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen jedoch, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß sich die Spektren von Cyclopropanderivaten insbesondere von denen der isomeren Olefine kaum unterscheiden. Tatsächlich lassen sich die Massenspektren der Dreiring-Verbindungen am besten deuten, wenn man annimmt, daß diese bei Elektronenstoß in offenkettige Produkte übergehen, aus denen die im Auffänger registrierten Ionen entstehen.

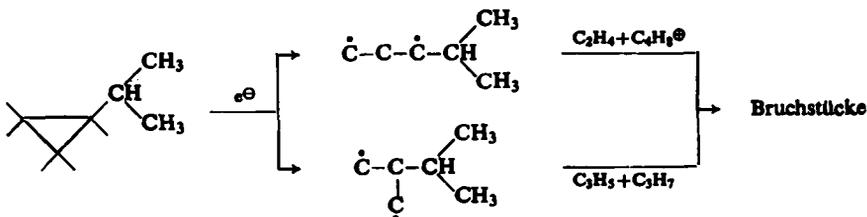


Eine Anzahl von Cyclopropanderivaten  $\triangle-R$  zeigt Ionen der Zusammensetzung  $CHR^{\oplus}$  in wesentlich größerer Häufigkeit als Ionen der Zusammensetzung  $C_3H_3^{\oplus}$  oder  $R^{\oplus}$ , die mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus dem intakten Cyclopropanssystem wie aus den offenkettigen Formen entstanden sein können.



Abbild. 1. Massenspektren des 1,1-Dichlor-3-methyl-2-isopropyl-cyclopropan und des Isopropylcyclopropan

Die Abspaltung eines neutralen Äthylen-Derivates aus der offenen Form (A) bietet eine einfache energetische Erklärung für die Häufigkeit der Ionen  $CHR^{\oplus}$ , z. B.

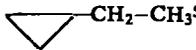
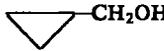
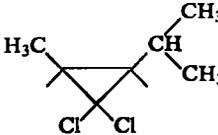
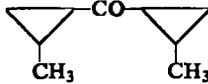
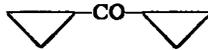


6) American Petroleum Institute, Research Project 44, Catalog of Mass Spectral Data.

7) W. KIRMSE und W. v. E. DOERING, Tetrahedron [London] 11, 266 [1960].

Tab. 2 zeigt weitere Beispiele mit größeren Häufigkeiten der Bruchstückionen  $\text{CHR}^{\oplus}$ .

Tab. 2. Häufigkeiten einiger Bruchstückionen aus den Massenspektren von Cyclopropanverbindungen

Verbindung	Ionen in % des Gesamtionenstromes		
 $\text{CH}_2\text{-CH}_3^{\oplus}$	$\text{C}_3\text{H}_6$ 25.35	$\text{C}_3\text{H}_5$ 11.14	$\text{C}_2\text{H}_5$ 5.74
 $\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 38.52	$\text{C}_3\text{H}_5$ 5.2	$\text{CH}_3\text{O}$ 8.01
	$\text{C}_4\text{H}_8$ 26.40		$\text{C}_3\text{H}_7$ 6.20
	$\text{CH}_3$ 0.20	$\text{C}_2\text{H}_5$ 6.61	$(\text{C}_2\text{H}_4)$ 1.89
	$\text{CH}_3$ 0.70	$\text{CH}_2$ 0.10	

Bei Bis-[2-methyl-cyclopropyl]-keton führt die Sprengung der Bindung (B) zu  $\text{C}_2$ -Bruchstücken, die in wesentlich größerer Häufigkeit auftreten als das  $\text{CH}_3^{\oplus}$ -Ion, das aus einem intakten Dreiring zu erwarten wäre.

Die Aufspaltung einer Ringverbindung in ein offenkettiges Zwischenprodukt bei Elektronenstoß zeigte bereits D. P. STEVENSON<sup>8)</sup> am Methylcyclopropan- $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]$ . MEYERSON und Mitarbb. berichteten kürzlich<sup>9)</sup>, daß bei einer Elektronenbeschleunigungsspannung von 50 Volt 71 % der auftretenden Ionen des Methylcyclopentans aus dem offenkettigen Zwischenprodukt entstammen, während der Cyclohexanring im Methylcyclohexan kein offenkettiges Zwischenprodukt bildet. Der Unterschied im Verhalten der beiden Ringsysteme wird auf die unterschiedliche Ringspannung zurückgeführt, die beim Cyclohexan praktisch fehlt und beim Cyclopentan auf 6 kcal/Mol geschätzt wird<sup>10)</sup>. Die wesentlich höhere Ringspannung des Cyclopropanensystems von 33 kcal/Mol<sup>11)</sup> liefert ein weiteres Argument für die Existenz der oben angenommenen offenkettigen Zwischenstufe.

Die Massenspektren von Cyclopropanverbindungen mit elektronenanziehendem Substituenten ( $\text{R} = -\text{CN}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ) zeigen die Bruchstückionen  $\text{CHR}^{\oplus}$  nur in geringer Häufigkeit. Eine Untersuchung des Cyclopropylcyanids und seiner isomeren  $\text{C}_3$ -Alkenylcyanide zeigte jedoch, daß die Massenspektren dieser Verbindungen praktisch identisch sind.

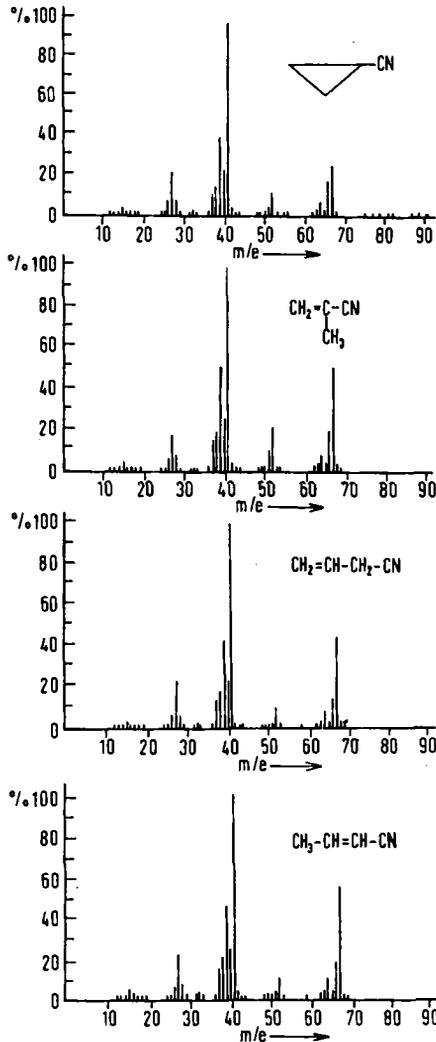
<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 1571 [1958].

<sup>9)</sup> S. MEYERSON, T. D. NEVITT und P. N. RYLANDER, Reprint of a paper, Symposium on Mass Spectrometry, Oxford 1961.

<sup>10)</sup> T. L. ALLEN, J. chem. Physics 31, 1039 [1959], und dort angegebene Zitate.

<sup>11)</sup> F. KLAGES, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 512, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1957.

Dadurch wird wahrscheinlich, daß bei Verbindungen dieser Konstitutionen mindestens sehr ähnliche Zwischenstufen nach dem Elektronenstoß durchlaufen werden. Analoge Verhältnisse werden auch beim massenspektrometrischen Vergleich der Cyclopropancarbonsäure mit der Crotonsäure und der Methacrylsäure gefunden.



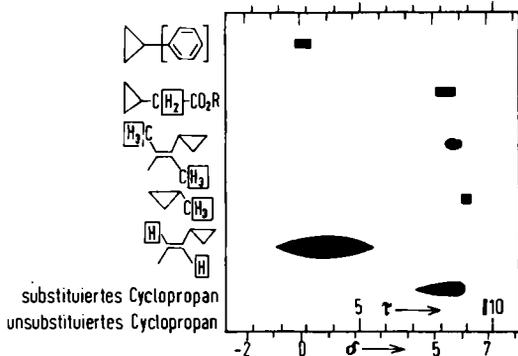
Abbild. 2. Massenspektren isomerer Nitrile  $C_3H_5CN$

Die Deutung der Massenspektren von 1.1-Dichlor-cyclopropanderivaten wird kompliziert durch die Tatsache, daß die Bildung von Ionen durch Sprengung der relativ schwachen C—Cl-Bindung stark bevorzugt ist. Die Fragmentierung der meisten Verbindungen dieser Stoffklasse erfolgt zunächst durch Verlust von Chlor und nachfolgende HCl-Abspaltung. Ionen der Zusammensetzung  $CHR^{\oplus}$  bzw.  $\left(\begin{smallmatrix} R \\ C \\ R' \end{smallmatrix}\right)^{\oplus}$  werden deshalb nur in geringer Häufigkeit gefunden.

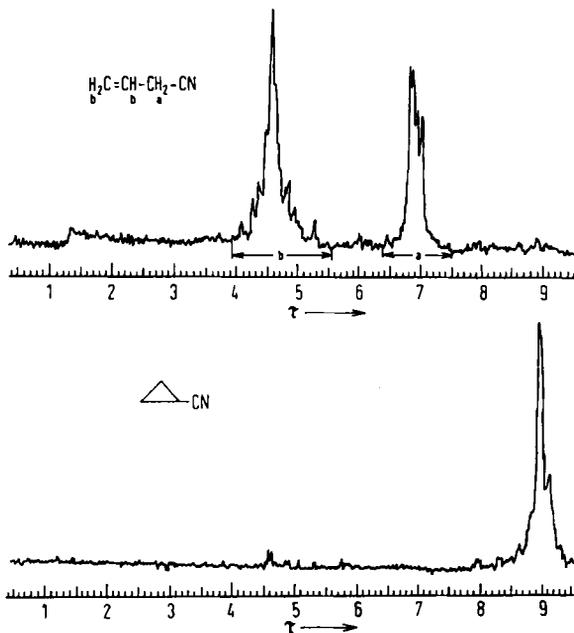
Aus den angegebenen Gründen kann man auf Grund der Massenspektren zwischen einer Cyclopropanverbindung und ihren isomeren Olefinen nicht entscheiden. Bei allen genügend flüchtigen Verbindungen mit Ausnahme des 1.1-Dichlor-tetramethylcyclopropan ließen sich jedoch die Molekulargewichte durch Nachweis der Molekülionen eindeutig bestimmen.

#### D. KERNRESONANZSPEKTREN

Im Kernresonanzspektrum absorbiert unsubstituiertes Cyclopropan bei  $9.78 \tau^{12)}$ . Durch Substitution verschiebt sich das Signal der Ringprotonen nach  $8-9 \tau$ . Abbild. 3



Abbild. 3. Absorptionslagen von Protonen in Cyclopropanverbindungen. Die Protonen, deren Signallage angegeben wird, sind mit einem  $\square$  umrandet



Abbild. 4. Kernresonanzspektren von Allylcyanid und Cyclopropylcyanid

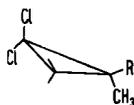
<sup>12)</sup> K. B. WIBERG und B. J. NIST, J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 [1961].

gibt eine Übersicht über die Absorptionslage von Cyclopropanprotonen sowie von verschiedenen Substituentenprotonen.

Besonders groß ist der Lageunterschied von olefinischen und Cyclopropanprotonen, so daß eine Unterscheidung zwischen einem Cyclopropan und seinem isomeren Olefin leicht möglich ist. So können z. B. die Isomeren Cyclopropylcyanid und Allylcyanid, die praktisch identische Massenspektren liefern (vgl. Abbild. 2), leicht mittels der Kernresonanzspektren identifiziert werden, wie durch Abbild. 4 veranschaulicht sei. Gleichzeitig kann auf Grund der Integration, die für Allylcyanid drei olefinische Protonen liefert, zwischen diesem und den Isomeren Crotonnitril und Methacrylnitril unterschieden werden, da diese nur zwei olefinische Protonen enthalten.

Weitere Information wird durch Interpretation der Spektrenfeinstruktur erhalten. Bei Cyclopropanen, die durch elektronenanziehende Gruppen substituiert sind, können die Protonen auf beiden Seiten der Ringebene verschieden abgeschirmt sein was infolge Spin-Kopplung zu entsprechend linienreichen Signalen führt.

So liefern die Cyclopropanringprotonen folgender 1.1-Dichlor-2-methyl-cyclopropane ein aus vier Linien bestehendes Signal, wie es für ein AB-System charakteristisch ist. Aus den Spektren berechnen sich unter Benutzung der Tabellen in J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN<sup>13)</sup> folgende Konstanten:



Substituent	$\nu_0\delta$	$J$
R	Hz	Hz
-CN	19.4	9.0
-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	18.2	7.5
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.4	7.0

Um festzustellen, ob die unterschiedliche Abschirmung der Protonen auf den beiden Seiten der Ringebene nur auf die Art der elektronenanziehenden Substituenten zurückzuführen ist, haben wir das Kernresonanzspektrum von 1.1-Dichlor-2-phenylcyclopropan aufgenommen. Für eine unterschiedliche Abschirmung sollten wir die Feinstruktur für ein ABC- oder ABX-System finden. Die Aufspaltung entspricht jedoch einem AB<sub>2</sub>-System mit folgenden Parametern:  $\nu_0\delta = 27.5$  Hz und  $J = 9.9$  Hz. Die Abschirmungsparameter der Ringprotonen werden demnach nicht nur durch die Elektronegativität, sondern auch durch den Raumbedarf der Substituenten bestimmt. Darüber hinaus wird auch die Bandenlage der Substituentenprotonen durch die Größe der Substituenten beeinflusst, was an den Spektren von 1.1-Dichlor-2.2.3-trimethyl- und 1.1-Dichlor-2.2.3.3-tetramethyl-cyclopropan gezeigt werden soll. Für die Trimethylverbindung werden als Bandenlagen für die Methylgruppen drei Protonen bei 8.31  $\tau$  und sechs Protonen bei 8.59  $\tau$  gefunden, während die Tetramethylverbindung nur ein Signal bei 8.42  $\tau$  liefert. Für das entsprechende 1.1-Dibrom-2.2.3-trimethyl-cyclopropan wird ein Signal von drei Protonen bei 8.74  $\tau$  und ein Signal von sechs Protonen bei 8.98  $\tau$  gefunden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Größe der Substituenten sowohl die Bandenlage der Substituentenprotonen als auch die Abschirmungsparameter der Ringprotonen wesentlich bestimmt.

<sup>13)</sup> „High-resolution Nuclear Magnetic Resonance“, McGraw-Hill Company, Inc. 1959.

Verglichen mit den anderen spektroskopischen Methoden erhält man die umfangreichste Information bei der Untersuchung von Cyclopropanen aus den Kernresonanzspektren. Es kann sicher zwischen einem Olefin und dem isomeren Cyclopropan unterschieden werden. Durch Interpretationen der Spektrenfeinstruktur ist es möglich, die sterische Konfiguration zu bestimmen.

#### *Instrumente*

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

- Infrarotspektren: Beckman IR-7 sowie Perkin Elmer 221 mit Prisma/Gitter Monochromator  
Ultraviolettpektren: Applied Physics Cary 14  
Massenspektren: Atlas CH-4  
Kernresonanzspektren: Trüb Täuber KIS-25 mit einer Frequenz von 25 MHz.

Herrn Prof. Dr. E. VOGEL, Köln, und Herrn Dr. G. OHLOFF, Mülheim, danken wir für die Überlassung einiger Substanzen.