

Harald Günther und Heinz Klose

¹H-NMR-Studien zur Rotationsisomerie im Vinylcyclopropan-System, II¹⁾

Konformations-Analyse methylosubstituierter Vinylcyclopropane

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 9. Juli 1971)

■
Eine Anzahl methylosubstituierter Vinylcyclopropane wurde synthetisiert und NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen analysiert. Die Daten werden im Hinblick auf das Konformations-Gleichgewicht zwischen *s-trans*- und *gauche*-Rotameren und die stabilisierenden und destabilisierenden Effekte der Substituenten, die in den verschiedenen Konformationen wirksam sind, diskutiert.

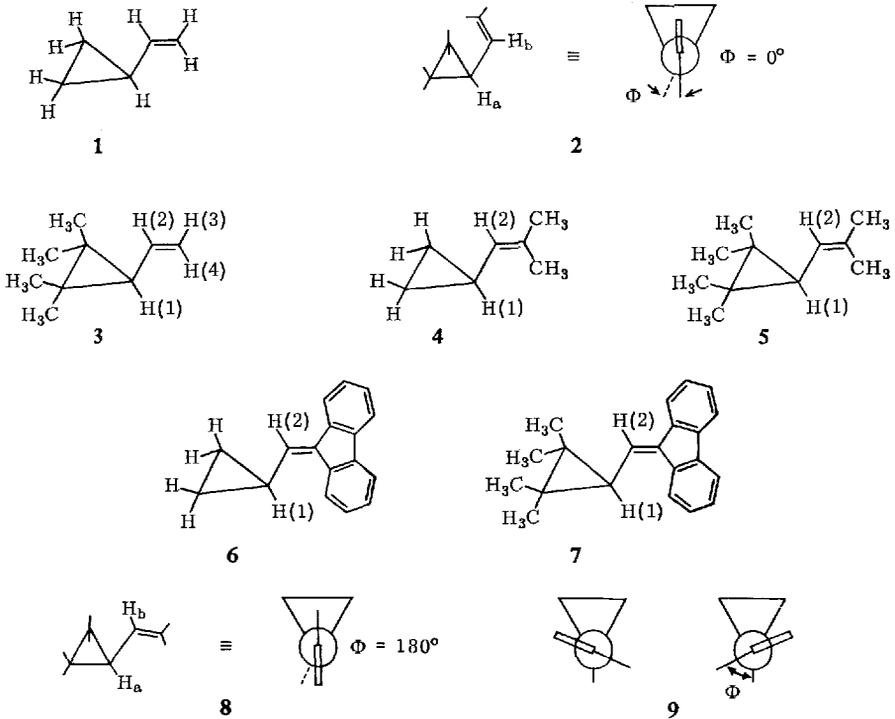
¹H-n.m.r. Studies on the Rotational Isomerism in the Vinylcyclopropane System, II¹⁾
Conformational Analysis of Methyl Substituted Vinylcyclopropanes

A number of methyl-substituted vinylcyclopropanes has been synthesized and their n.m.r. spectra have been analysed at different temperatures. The data are discussed in relation to the conformational equilibrium between *s-trans*- and *gauche*-rotamers and to the stabilising and destabilising substituent effects operating in the different conformations.

■
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Frage der Rotationsisomerie im Vinylcyclopropan (**1**)¹⁾ haben wir eine Reihe methylosubstituierter Vinylcyclopropane synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Wir erhofften uns davon zusätzliche Informationen über den Potentialverlauf der inneren Rotation in **1**. So sollte eine mögliche *s-cis*-Form (**2**) im 1.1.2.2-Tetramethyl-3-vinyl-cyclopropan (**3**) aus sterischen Gründen stark destabilisiert sein, denn an Modellen läßt sich eine beträchtliche Überschneidung der van der Waals-Radien der zur Vinylgruppe *cis*-ständigen Methylgruppen und des olefinischen Protons H(4) erkennen. Ein ähnlicher Effekt war für das [2-Methyl-propenyl]- und in verstärktem Maße für das 1.1.2.2-Tetramethyl-3-[2-methylpropenyl]-cyclopropan (**4** bzw. **5**) zu erwarten. Schließlich wurde als Pendant zu dem in der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ beschriebenen 9-Cyclopropylmethylfluoren (**6**) das Tetramethylderivat **7** synthetisiert. Beim Vorliegen eines *s-trans*/*gauche*-Gleichgewichtes (**8** ⇌ **9**) war andererseits bei allen Systemen mit Substituenteneffekten zu rechnen, die das Konformations-Gleichgewicht charakteristisch beeinflussen und damit Rückschlüsse auf die Geometrie und die relative Energie der einzelnen Rotameren zulassen sollten. Die NMR-Spektren der Systeme **3**, **4**, **5** und **7** wurden daher

¹⁾ I. Mitteil.: H. Günther, H. Klose und D. Cremer, Chem. Ber. **104**, 3884 (1971), vorstehend.

analysiert und besonders im Hinblick auf ihre Temperatur-Abhängigkeit untersucht. Diese Daten werden zusammen mit den Ergebnissen für **1**²⁾ und **6**¹⁾ in dieser Arbeit diskutiert.

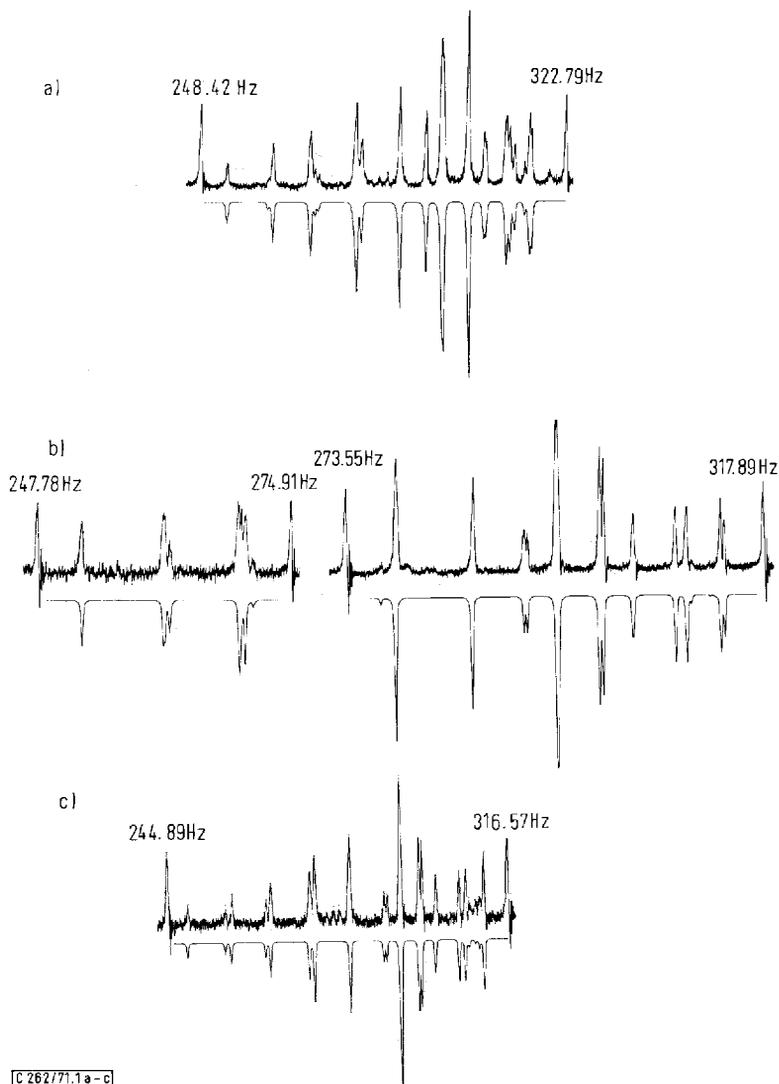


Ergebnisse

Von den Spektren der Verbindungen **3**, **4**, **5** und **7** stellt bezüglich der Protonen H(1) und H(2) nur dasjenige von **3** ein Spinsystem höherer Ordnung dar, das als ABCM-System [H(2), H(4), H(3) und H(1)] zu klassifizieren ist. Ausgehend von einem anhand des experimentellen Spektrums geschätzten Parametersatz wurde die exakte Analyse hier mit Hilfe des Programmes LAOCOON II³⁾ durchgeführt. Wegen der stark gekoppelten Natur des Spinsystems waren damit auch die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten bestimmt. Bei allen anderen Systemen konnten die interessierenden Parameter den Spektren direkt entnommen werden. In Abbild. 1 sind zur Demonstration der erzielten Übereinstimmung experimentelle und berechnete Signale der Vinylprotonen in **3** für drei verschiedene Meßtemperaturen gegenübergestellt. Die mittlere Standardabweichung der Frequenzen war in keinem Fall größer als 0,1 Hz, in der Regel betrug sie 0,06–0,08 Hz. Wegen der partiellen Überlagerung mit den Signalen der Methylprotonen konnten bei der Analyse die Linien des Protons H(1) nicht vollständig zugeordnet werden.

²⁾ G. R. DeMare und J. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5033 (1966).

³⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics **41**, 3863 (1964).



Abbild. 1. Experimentelle (oben) und berechnete (unten) 60-MHz- ^1H -NMR-Spektren der Vinylprotonen im Tetramethyl-vinylcyclopropan **3** bei verschiedenen Temperaturen; die Frequenzen der Kalibrierungs-Seitenbanden beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard bei +600.00 Hz. a) -69° in CS_2 ; b) $+37^\circ$ in CS_2 ; c) $+144^\circ$ in Dekalin

Um einen möglichst großen Temperaturbereich zu erfassen, wurden die Messungen sowohl in Schwefelkohlenstoff als auch in Dekalin ausgeführt. Wegen der unvermeidlichen Lösungsmittelleffekte sind die erhaltenen Absolutwerte der Parameter für beide Meßreihen nicht direkt vergleichbar, die relativen Änderungen sollten jedoch in guter Näherung vom Lösungsmittel unabhängig und lediglich eine Funktion der Rotameren-Konzentrationen sein. Wie die graphischen Darstellungen der erhaltenen Daten

(Abbild. 3–5) erkennen lassen; unterliegen die Resonanzfrequenzen den Lösungsmittel-Einflüssen stärker als die Kopplungskonstanten, was der allgemeinen Erfahrung entspricht.

Daß andererseits die beobachtete Temperatur-Abhängigkeit der in diesen Diagrammen diskutierten NMR-Parameter eine Folge des dynamischen Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Rotameren ist, beweist die Feststellung, daß diejenigen Größen, die in den einzelnen Konformationen gleiche Beträge besitzen sollten, tatsächlich im Rahmen unserer Meßgenauigkeit temperaturunabhängig sind (vgl. etwa $J(2,3)$ in Tab. 1). Ein direkter Temperatur-Einfluß auf die NMR-Parameter kann also vernachlässigt werden.

Wegen der geringen Energiebarrieren, die für die Rotation um die Einfachbindung zwischen Dreiring und Doppelbindung im System **1** zu erwarten sind, gelang es in dem von uns untersuchten Temperaturbereich nicht, die einzelnen Rotameren „auszufrieren“ und ihr NMR-Spektrum direkt zu beobachten. Unsere Messungen beschränken sich daher auf das Gebiet des schnellen Austauschs, in dem für die einzelnen NMR-Parameter zeitliche Mittelwerte beobachtet werden.

Die Ergebnisse für die Systeme **3**, **4**, **5** und **7** sind in den Tabellen I–4 zusammengestellt. Für die Ergebnisse von **6** verweisen wir auf die Tabelle 1 der vorstehenden Mitteilung¹⁾.

Diskussion

Für die Deutung der experimentellen Befunde ist es wichtig, zunächst nochmals die Vorstellungen über die zu erwartenden charakteristischen NMR-Parameter der drei möglichen Konformationen des Vinylcyclopropan-Systems, der *s-trans*- (**8**), der *gauche*- (**9**) und der *s-cis*-Form (**2**), zusammenzufassen.

Bezüglich der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{a,b} = J(1,2)^*$ (vgl. **2**) kann auf die I. Mitteil. dieser Reihe¹⁾ verwiesen werden, in der wir eine modifizierte *Karplus*-Gleichung für die Torsionswinkel-Abhängigkeit dieser Wechselwirkung abgeleitet haben. Danach sind für die einzelnen Rotameren in der obigen Reihenfolge Beträge von 11.1, 1.0–3.0 und 7.5 Hz zu erwarten. Der größere Bereich für $J(1,2)$ in der *gauche*-Konformation folgt aus der Tatsache, daß der Torsionswinkel hier aufgrund der Molekülstruktur weniger gut definierbar und daher für die einzelnen Systeme mehr oder weniger verschieden ist. Im Gegensatz zum Äthan kann man bei **1** für die *gauche*-Konformation einen Torsionswinkel von 60° sicher nicht voraussetzen.

Für die Systeme **1** und **3** sollten neben der vicinalen auch die allylischen Kopplungskonstanten ${}^4J_{cis} [=J(1,4)]$ und ${}^4J_{trans} [=J(1,3)]$ aufschlußreich sein, da diese Wechselwirkungen ebenfalls vom Torsionswinkel Φ abhängig sind (**10**)⁴⁾. Für ${}^4J_{trans}$ ist diese Abhängigkeit kürzlich ausführlich diskutiert worden^{5 a-c)}. Danach kann in der *s-trans*-Form **8** ($\Phi = 180^\circ$) gemäß der in Abbild. 2 gezeigten Kurve ein Wert von ca. -1.0 Hz

*) Im folgenden wird diese Konstante im Einklang mit der für **3** gewählten Protonen-Numerierung mit $J(1,2)$ bezeichnet.

4) M. Karplus, J. chem. Physics **33**, 1842 (1960).

5a) A. A. Bothner-By und D. Jung, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2342 (1968).

5b) H. Günther, Z. Naturforsch. **24b**, 680 (1969).

5c) M. Barfield, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1066 (1971).

Tab. 1. ¹H-NMR-Parameter des 1.1.2.2-Tetramethyl-3-vinyl-cyclopropan (3); chemische Verschiebungen in ppm (τ -Skala), Kopplungskonstanten in Hz

$^{\circ}\text{C}$	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(2,3)$	$J(2,4)$	$J(3,4)$	$\tau_{\text{CH}_3}^{\text{trans}}$	$\tau_{\text{CH}_3}^{\text{cis}}$	δ_{va}
a) 20 Vol.-% in CS_2													
-69	9.114	4.580	5.134	5.040	10.03	-0.37	-0.57	10.29	16.79	2.28	8.911	9.003	5.55
-53	9.114	4.577	5.126	5.034	10.00	-0.41	-0.53	10.25	16.82	2.25	8.913	9.006	5.62
-33	9.117	4.573	5.118	5.027	9.94	-0.47	-0.54	10.25	16.86	2.27	8.914	9.009	5.74
-13.5	9.117	4.568	5.110	5.023	9.70	-0.47	-0.78	10.36	16.73	2.29	8.913	9.011	5.86
+14	9.118	4.564	5.103	5.019	9.47	-0.71	-0.73	10.35	16.76	2.28	8.914	9.013	5.96
+37	9.118	4.553	5.096	5.013	9.33	-0.70	-0.73	10.35	16.74	2.32	8.913	9.015	6.12
b) 20 Vol.-% in Dekalin													
+14	9.07	4.523	5.071	4.983	9.36	-0.71	-0.75	10.33	16.85	2.32	8.908	9.001	5.57
+36.5	9.07	4.514	5.064	4.980	9.25	-0.79	-0.69	10.31	16.83	2.32	8.909	9.003	5.69
+60	9.07	4.508	5.059	4.978	9.18	-0.75	-0.89	10.27	17.10	2.31	8.908	9.006	5.87
+81	9.08	4.508	5.060	4.983	8.92	-0.79	-0.87	10.48	16.90	2.27	8.907	9.007	6.02
+104.5	9.08	4.505	5.059	4.986	8.84	-0.79	-0.95	10.34	17.03	2.26	8.907	9.009	6.14
+121.5	9.08	4.499	5.056	4.985	8.70	-0.80	-0.92	10.46	16.97	2.26	8.906	9.011	6.29
+144	9.08	4.494	5.052	4.986	8.51	-0.85	-0.92	10.46	17.04	2.22	8.904	9.010	6.36
+156	9.08	4.492	5.053	4.989	8.44	-0.84	-0.84	10.45	17.02	2.26	8.904	9.010	6.40

a) Relative chemische Verschiebung zwischen den Methylenresonanzen (in Hz).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten des [2-Methyl-propenyl]-cyclopropan (4); chemische Verschiebungen in ppm (τ -Skala), Kopplungskonstanten in Hz

$^{\circ}\text{C}$	τ_2	$J(1,2)$
a) 20 Vol-% in CS_2 , Meßfrequenz 100 MHz		
-96	5.704	9.77
-80	5.685	9.71
-62	5.663	9.54
-46	5.642	9.41
-29	5.622	9.30
-10	5.600	9.13
+7	5.567	8.90
+29	5.541	8.76
b) 10 Vol-% in Dekalin, Meßfrequenz 60 MHz		
+41.5	5.467	8.47
+61	5.449	8.32
+82.5	5.426	8.16
+102	5.407	8.01
+121.5	5.389	7.90
+141.5	5.369	7.73
+161.5	5.350	7.60

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten des 1.1.2.2-Tetramethyl-3-[2-methyl-propenyl]-cyclopropan (5); chemische Verschiebungen in ppm (τ -Skala), Kopplungskonstanten in Hz

$^{\circ}\text{C}$	τ_2	τ_1	$J(1,2)$	$\tau_{\text{CH}_3}^{\text{trans}}$	$\tau_{\text{CH}_3}^{\text{cis}}$	δ^{va}
a) 15 Vol-% in CS_2 , Meßfrequenz 60 MHz						
-66.5	5.208	9.193	7.87	8.918	9.105	11.18
-42	5.189	9.196	7.50	8.915	9.107	11.49
-22	5.179	9.201	7.33	8.914	9.110	11.72
-5.5	5.171	9.203	7.17	8.912	9.109	11.78
+10.5	5.164	9.201	7.12	8.911	9.109	11.89
+36.5	5.155	9.204	7.01	8.910	9.110	12.02
b) 20 Vol-% in Dekalin, Meßfrequenz 60 MHz						
+12	5.081	9.144	6.80	8.894	9.085	11.44
+38	5.076	9.149	6.74	8.893	9.085	11.54
+87	5.066	9.148	6.62	8.889	9.085	11.76
+126.5	5.058	9.151	6.53	8.888	9.086	11.86
+158.5	5.052	9.171	6.53	8.886	9.085	11.96

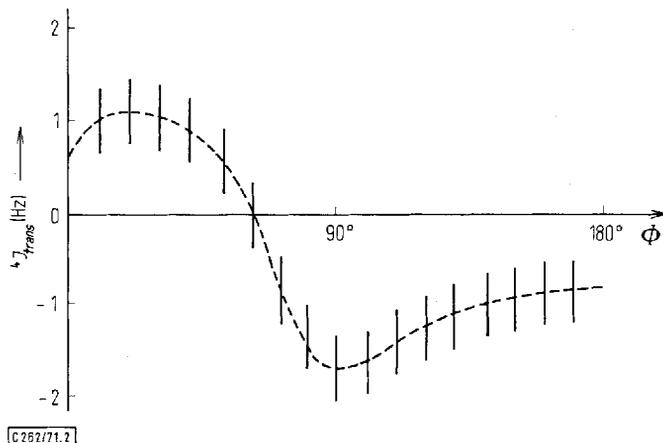
a) Relative chemische Verschiebung zwischen den Methylresonanzen am Dreiring (in Hz).

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten des 9-[(2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropyl)-methylene]-fluorens (7); chemische Verschiebungen in ppm (τ -Skala), Kopplungskonstanten in Hz

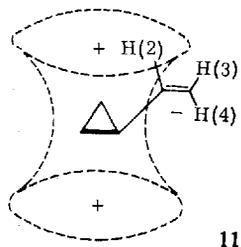
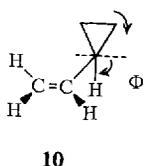
$^{\circ}\text{C}$	τ_2	τ_1	$J(1,2)$	$\tau_{\text{CH}_3}^{\text{trans}}$	$\tau_{\text{CH}_3}^{\text{cis}}$	δ^{va}
a) 0.23 m in CS_2 , Meßfrequenz 100 MHz						
-92	3.566	8.205	8.49	8.649	8.857	20.86
-30	3.563	8.209	8.40	8.651	8.864	21.22
+29	3.559	8.207	8.29	8.653	8.867	21.35
b) 0.22 m in Dekalin, Meßfrequenz 60 MHz						
+37	3.488	—	8.49	8.674	8.872	11.89
+84	3.491	—	8.35	8.669	8.872	12.21
+125	3.486	—	8.29	8.665	8.872	12.39
+161	3.484	—	8.22	8.662	8.870	12.50

a) Relative chemische Verschiebung zwischen den Methylresonanzen in Hz.

erwartet werden, während in der hypothetischen *s-cis*-Form **2** ($\Phi = 0^\circ$) $^4J_{trans} + 1.0$ Hz betragen sollte. In der *gauche*-Form **9** dürfte wegen des stärkeren π -Anteils an der Kopplung der Wert dagegen von Null nur wenig verschieden ($\Phi \sim 50-70^\circ$) oder stärker negativ sein ($\Phi \sim 70-100^\circ$). Für $^4J_{cis}$ kann in der *gauche*-Form mit einem negativen Wert gerechnet werden, da der positive σ -Anteil (M-Mechanismus)⁶⁾ weitgehend entfällt. Aus dem gleichen Grund sollte der Betrag dieser Kopplung in den Rotameren **2** und **8** etwa gleich sein. Im 1.1-Di-tert.-butyl-propen-(2) und im Butadien-(1.3) wurden -0.63 bzw. -0.86 Hz gefunden^{7,18)}.



Abbild. 2. Torsionswinkel-Abhängigkeit der allylischen H,H-Kopplung $^4J_{trans}$ nach l. c.^{5b)}



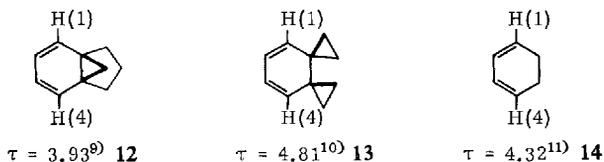
Für die Lage der Resonanzfrequenzen ist im Vinylcyclopropan die diamagnetische Anisotropie des Dreiringes⁸⁾ von großer Bedeutung²⁾. Repräsentieren wir die durch den Dreiring erzeugten Abschirmungseffekte schematisch wie in **11**, so ist in der *trans*-Form für die Resonanzfrequenz von H(2) mit einer diamagnetischen und für die von H(4) mit einer paramagnetischen Verschiebung zu rechnen. Für die *gauche*- und *cis*-Form sind dagegen die Verhältnisse umgekehrt, da sich jetzt H(4) im abschirmenden Bereich des Dreiringes befindet, während H(2) entschirmt wird.

⁶⁾ M. Barfield, J. chem. Physics **41**, 3835 (1964).

⁷⁾ A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2748 (1962).

⁸⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 98 ff., 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.

Für die unterschiedliche Beeinflussung der Resonanzfrequenz von H(2) durch die diamagnetische Anisotropie des Dreiringes in der *gauche*- und in der *s-trans*-Konformation von **1** sind die Daten der Verbindungen **12** und **13** im Vergleich zu denen des Cyclohexadiens-(1.3) (**14**) von Interesse. Im Norcaradiensystem **12** befinden sich die Protonen H(1) und H(4) etwa in der gleichen räumlichen Relation zum Dreiring wie H(2) im *gauche*-Rotameren von **1**, während das Dispiro[2.0.2.4]decadien-(7.9) (**13**) als Modell für das entsprechende *s-trans*-Rotamere dienen kann. Die paramagnetische Verschiebung in einen Fall und die erhöhte Abschirmung im anderen Fall treten deutlich zu Tage.



Um die Interpretation des Zahlenmaterials der Tabellen 1–4 zu erleichtern, sind die wichtigsten Daten in den Abbild. 3–5 graphisch dargestellt. Die Meßpunkte wurden dabei durch Geraden verbunden, um die Änderungen der Parameter mit der Temperatur besser deutlich zu machen. Wir werden im folgenden auch in qualitativem Sinn von der „Steigung“ einer Kurve sprechen, obwohl es sich nicht um lineare Beziehungen handelt.

a) Das Verbindungspaar **1** und **3**

Vergleicht man die für **3** erhaltenen Ergebnisse mit denen des Systems **1** (Abbild. 3), so fällt sofort die geringere Änderung der Resonanzfrequenz von H(2) mit der Temperatur auf. Zwei Gründe können dafür verantwortlich sein: Entweder ist die Energiedifferenz zwischen den im Gleichgewicht stehenden Konformationen sehr klein, d. h. die Gleichgewichtskonstante *K* von **1** nur wenig verschieden, oder die chemische Verschiebung von H(2) zeigt für die einzelnen Rotameren nur geringe Unterschiede.

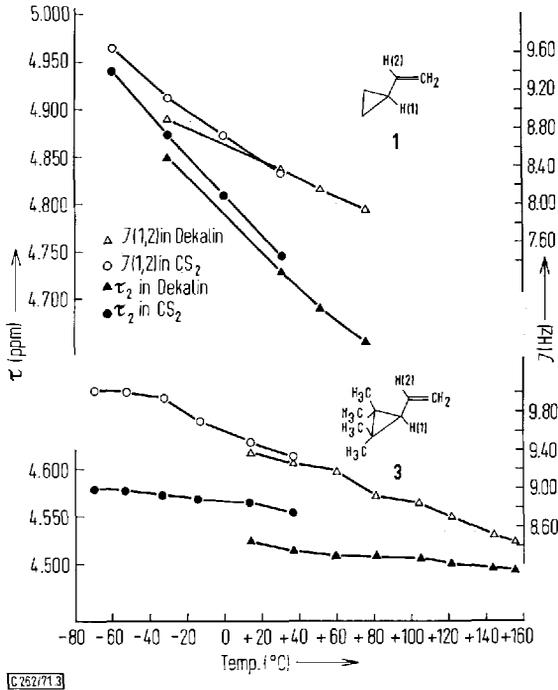
Daß die zweite Möglichkeit die wahrscheinlichere ist, folgt aus den Änderungen der vicinalen Kopplungskonstanten *J* (1,2), die in beiden Verbindungen sehr ähnlich sind, wenn man die entsprechenden Kurven im Temperaturbereich zwischen +80° und –30° vergleicht. Die abnehmende Steigung unterhalb –30° im Falle von **3** deutet an, daß wir hier mit einem Wert von ca. 10.0 Hz dem Grenzwert für die *s-trans*-Form schon sehr nahe kommen. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß auch bei **3**, wie im Falle von **1**, ein *s-trans*/*gauche*-Gleichgewicht vorliegt, das allerdings – wie der größere Absolutbetrag für *J* (1,2) bei gleicher Temperatur nahelegt – stärker nach der Seite der *s-trans*-Form hin verschoben ist.

Unabhängig davon zeigen die Beträge der allylischen Spin,Spin-Wechselwirkung *J* (1,3) eindeutig, daß im Falle von **3** ein dreizähliges Rotationspotential vorliegt. Die negative Änderung dieser Konstanten mit steigender Temperatur – also mit zunehmender

⁹⁾ H. Günther und H.-H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. **706**, 1 (1967).

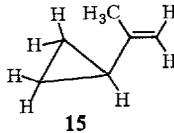
¹⁰⁾ A. de Meijere, Angew. Chem. **82**, 934 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 899 (1970).

¹¹⁾ M. A. Cooper, D. D. Elleman, C. D. Pearce und S. L. Manatt, J. chem. Physics **53**, 2343 (1970).



Abbild. 3. Temperatur-Abhängigkeit der NMR-Parameter in den Verbindungen 1²⁾ und 3

der Konzentration an energiereichem Rotameren — ist nur mit einer stärkeren Beteiligung der *gauche*-Form verträglich. Eine höhere Konzentration an *s-cis*-Rotamerem mit positivem ${}^4J_{trans}$ hätte zwangsläufig zu einer Abnahme des Absolutbetrages von $J(1,3)$ führen müssen. Die Voraussage, daß eine stärkere Beteiligung der *gauche*-Form sich durch einen stärker negativen ${}^4J_{trans}$ -Wert zu erkennen gibt, ist inzwischen auch beim [1-Methyl-vinyl]-cyclopropan (15) bestätigt worden¹²⁾. Der Vorzeichenwechsel von ${}^4J_{trans}$ erweist sich somit einmal mehr als wichtiges Kriterium für die Konformationsanalyse^{5b)}. Auch die für 3 gefundene Änderung von $J(1,4)$ stimmt, in Ergänzung zum obigen Befund, mit der Zunahme der *gauche*-Form bei höherer Temperatur überein.



Worauf ist nun die gegenüber 1 geringere Verschiebungsdifferenz des Protons H(2) zwischen *s-trans*- und *gauche*-Form der Verbindung 3 zurückzuführen? Wir machen dafür die zur Vinylgruppe *cis*-ständigen Methylgruppen verantwortlich, die infolge eines von der Waals-Effektes eine Entschirmung¹³⁾ des Protons H(2) in der *s-trans*-

12) G. Schrupf, Tetrahedron Letters [London] 1970, 2571.

13) l. c. 8), S. 105.

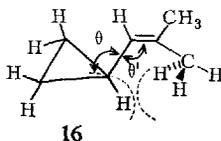
Form bewirken können. Wie Modelle zeigen, ist die Annäherung beider Gruppen dafür hinreichend groß. Solche paramagnetischen Verschiebungen sind kürzlich in der Reihe 1.4-Dideutero-, 1.4-Dimethyl- und 1.4-Di-tert.-butyl-naphthalin beobachtet worden¹⁴. Hier treten für die Protonen H(5) und H(8) Entschirmungen von -0.24 und -0.84 ppm auf, wenn Deuterium durch Methyl oder tert.-Butyl ersetzt wird. In unserem System liegt die Resonanz von H(2) bei -60° um ca. 0.34 ppm bei tieferem Feld als in **1**, während bei 37° , wenn die Konzentration der *s-trans*-Form abgenommen hat, die Differenz nur noch 0.19 ppm beträgt.

Für die anderen Resonanzfrequenzen werden signifikante Änderungen nur für τ_3 und — bei tiefer Temperatur — für τ_4 beobachtet. Bemerkenswert ist, daß für H(4) mit sinkender Temperatur in CS₂ eine stärkere Abschirmung gefunden wird, während man für dieses Proton im Stammsystem **1** eine paramagnetische Verschiebung findet². Der Einfluß des Dreiringes auf die chemische Verschiebung von H(4) in der *gauche*-Form scheint daher in den einzelnen Systemen verschiedenes Vorzeichen zu besitzen. Geringe Änderungen im Torsionswinkel können dafür der Grund sein.

Aufschlußreich für das Rotameren-Gleichgewicht ist schließlich die Änderung der Verschiebungsdifferenz zwischen den Resonanzen der zur Vinylgruppe *cis*- und *trans*-ständigen Methylgruppen in **3**. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man einen Anstieg von 0.010 ppm in CS₂ und 0.015 ppm in Dekalin. Dabei wird im wesentlichen das Signal bei höherem Feld diamagnetisch verschoben. Dies ist verständlich wenn man berücksichtigt, daß in der *gauche*-Form die *cis*-Methylgruppen in den abschirmenden Bereich der diamagnetischen Anisotropie der Doppelbindung¹⁵ gelangen.

b) Das Verbindungspaar **4** und **5**

Aus dem Temperaturverhalten der ¹H-NMR-Daten von **4** (Abbild. 4) kann gefolgert werden, daß hier die Verhältnisse denen bei **1** sehr ähnlich sind. Bei -60° findet man für beide Verbindungen etwa gleich große Beträge für die Kopplungskonstante $J(1,2)$ (9.64 Hz für **1** bei -60° , 9.54 Hz für **4** bei -62°). Auch die Werte dieser Konstanten bei Raumtemperatur sind nicht sehr verschieden. Dagegen ist die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz τ_2 bei **4** weniger stark ausgeprägt. Es fällt ferner auf, daß H(2) in **4** um ca. 0.70 – 0.75 ppm stärker abgeschirmt ist. Diese Änderung kann als Substituenteneinfluß der Methylgruppen gewertet werden, die durch ihren induktiven Effekt die Elektronendichte am α -C-Atom der Doppelbindung erhöhen. So findet man in der Reihe Äthylen, Propen und 1.1-Dimethyl-äthylen die Resonanzfrequenzen der entsprechenden Protonen bei $\tau = 4.71, 5.12/5.04$ und 5.41 ppm^{16,17}), eine Beobachtung, die dem obigen Befund auch quantitativ entspricht.

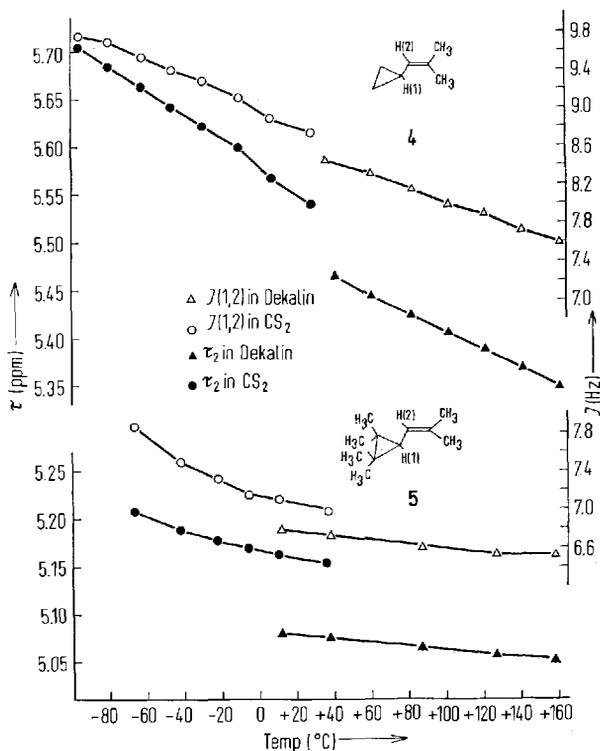


¹⁴) M. A. Cooper und S. L. Manatt, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4646 (1970).

¹⁵) l. c. 8), S. 83.

¹⁶) G. S. Reddy und J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2045 (1961).

¹⁷) A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Amer. chem. Soc. **83**, 231 (1961).



C262/71.4

Abbild. 4. Temperatur-Abhängigkeit der NMR-Parameter in den Verbindungen 4 und 5

Detaillierte Aussagen über den Potentialverlauf für die innere Rotation im System 4 lassen sich anhand unserer experimentellen Daten nicht machen. Als Besonderheit könnte hier eine geringe Destabilisierung der *s-trans*-Form auftreten, da sich nach 16 das Cyclopropylproton und eine der Methylgruppen an der Doppelbindung sterisch behindern können. Allerdings ist diese nichtbindende Wechselwirkung in einer gestaffelten Anordnung, wie sie 16 zeigt, sicher nicht gravierend und sehr wahrscheinlich geringer, als die analoge Wechselwirkung, die wir für 6 diskutiert hatten¹⁾. Eine ähnliche Wechselwirkung im Butadien-(1,3)-System führt erst beim 2-tert.-Butyl-butadien-(1,3) zu einer Destabilisierung der *s-trans*-Konformation¹⁸⁾, während beim Isopren, das dem Modell 16 am nächsten kommt, immer noch die planare *s-trans*-Form gefunden wird¹⁹⁾.

Wie zahlreich die Variationsmöglichkeiten selbst in dem hier zur Diskussion stehenden, verhältnismäßig einfachen System sind, demonstrieren die Ergebnisse für die Methylverbindung 5. Wir hatten zunächst erwartet, hier eine besonders große Kopplungskonstante $J(1,2)$ zu finden, da nun aufgrund einer Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen am Dreiring und Doppelbindung eine erhebliche Destabilisierung der

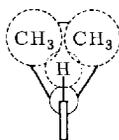
¹⁸⁾ R. T. Hobgood und J. H. Goldstein, J. molecular Spectroscopy 12, 76 (1964).

¹⁹⁾ D. R. Lide jr. und M. Jen, J. chem. Physics 40, 252 (1964).

gauche-Form eintreten sollte. Wie die Daten der Tab. 3 zeigen, ist dies nicht der Fall. Bei Raumtemperatur beträgt $J(1,2)$ nur 7.01 Hz und nimmt bei Temperaturerhöhung auf 6.53 Hz (bei 158.5°) ab. Dies ist der gleiche Betrag, der für die analoge Kopplung in einer Reihe methylsubstituierter Cyclopropane gefunden wurde¹⁾. Er kommt dem von uns abgeleiteten Grenzwert für den statistischen Mittelwert (5.0 Hz)¹⁾ bereits sehr nahe. Dessen ungeachtet zeigen die Daten, daß hier — wie in allen anderen Fällen — die *s-trans*-Form die stabilste Konformation ist. Die Zunahme der Parameter $J(1,2)$ und τ_2 mit abnehmender Temperatur sind damit vereinbar.

Für den relativ kleinen Betrag, den wir für $J(1,2)$ finden, bieten sich zwei Interpretationen an: Einmal könnte dieser Befund als Anzeichen dafür gewertet werden, daß der Torsionswinkel im *gauche*-Rotameren bei **5** nahe 90° liegt. $J(1,2)_{gauche}$ wäre dann besonders klein und der Beitrag zum Durchschnittswert $J(1,2)$, den wir messen, nur gering. Die im Vergleich zu **4** geringere Temperatur-Abhängigkeit der Resonanzfrequenz τ_2 könnte — ähnlich wie beim Verbindungspaar **1/3** — ihre Ursache im abschirmenden Beitrag der *cis*-Methylgruppen am Dreiring haben. Tatsächlich ist der Absolutbetrag für τ_2 in der Hexamethylverbindung um ca. 0.4–0.5 ppm geringer als in **4**.

Zum anderen fällt auf, daß sich der Betrag von $J(1,2)$ in **5** mit steigender Temperatur asymptotisch dem Grenzwert 6.5 Hz nähert. Im Einklang damit ist auch die Änderung der Resonanzfrequenz τ_2 im Hochtemperaturbereich geringer als unterhalb von 0°. Diese Beobachtungen legen die Annahme nahe, daß bei **5** die Energiedifferenz zwischen *s-trans*- und *gauche*-Form relativ niedrig ist. Der gegenüber **4** geringere Absolutbetrag von τ_2 wäre dann zwanglos als Folge einer höheren Konzentration an *gauche*-Rotameren zu verstehen und die weniger starke Temperatur-Abhängigkeit der NMR-Parameter eine Konsequenz der geringeren Gleichgewichts-Verschiebung. Eine hohe Konzentration an *gauche*-Form wäre auch mit der relativ großen Differenz zwischen den Resonanzfrequenzen der *cis*- und *trans*-Methylgruppen am Dreiring vereinbar, die gegenüber **3** verdoppelt ist. Dabei ist wichtig, daß eine der Methylresonanzfrequenzen in beiden Verbindungen übereinstimmt und daher mit hoher Wahrscheinlichkeit der zur Vinylgruppe *trans*-ständigen Methylgruppe zugeordnet werden kann*). In **5** wäre also die *cis*-Methylgruppe, die sich in der *gauche*-Form im abschirmenden Bereich der Doppelbindung befindet, um 0.1 ppm diamagnetisch verschoben. Gleichzeitig ändert sich die Verschiebungsdifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Methylresonanz nur um 4–7%, während in **3** Änderungen von 9–13% beobachtet werden (Tabellen 3 und 1). Dieser Befund läßt sich mit der zuerst geschilderten Alternative weniger gut vereinbaren, die zweite Deutungsmöglichkeit ist nach unserer Meinung wahrscheinlicher.



*) Bezügl. der Zuordnung der Methylresonanzen vgl. die folgende Mitteilung dieser Reihe: H. Günther und D. Wendisch, Chem. Ber. **104**, 3914 (1971), nachstehend.

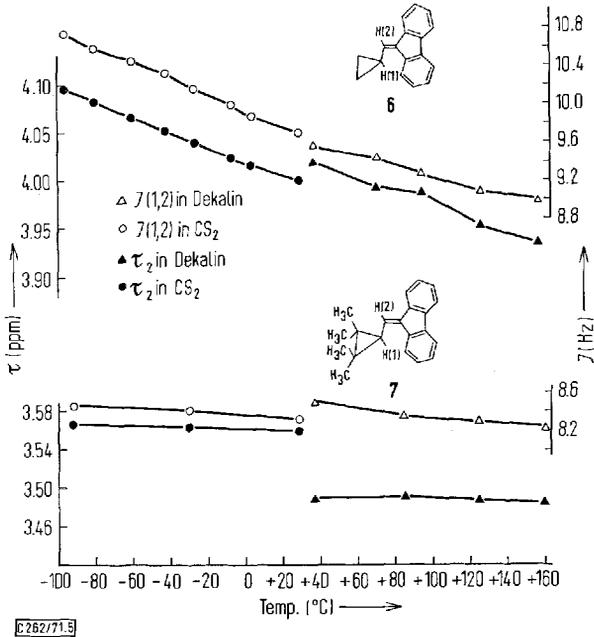
Die vermutete Abnahme der Energiedifferenz zwischen *trans*- und *gauche*-Form dürfte bei **5** wieder auf einen van der Waals-Effekt zurückzuführen sein. Hier können nach Modellbetrachtungen sterische Wechselwirkungen zwischen olefinischen und Cyclopropanproton einerseits und den Methylgruppen andererseits angenommen werden. Zusätzlich zu der bereits bei **4** diskutierten Wechselwirkung vom Typ **16** haben wir bei **5** in der *s-trans*-Form noch mit einer solchen zwischen H(2) und den *cis*-Methylgruppen am Dreiring zu rechnen (**17**). Während daher die in **16** angedeutete nichtbindende Wechselwirkung durch eine wenig Energie erfordernde Änderung des Valenzwinkels Θ leicht vermindert werden kann, ist dies bei **5** nicht der Fall. Eine Verkleinerung von Θ' bzw. eine Vergrößerung von Θ verstärkt hier die Abstoßung zwischen H(2) und den Methylgruppen am Dreiring.

Zu untersuchen ist noch, inwieweit der Wert von 6.5 Hz, den wir für $J(1,2)$ in **5** bei hoher Temperatur beobachten, mit den Betrachtungen über die Torsionswinkel-Abhängigkeit dieser Konstanten, wie sie in Teil I¹⁾ angestellt wurden, konform geht. Legt man auch für **5** den Wert $J(1;2)_{trans} = 11.1$ Hz zugrunde, so ergibt sich $J(1,2)_{gauche}$ unter der Annahme, daß bei 160° eine statistische Rotameren-Verteilung vorliegt, zu 4.2 Hz. Danach wäre aufgrund unserer modifizierten *Karplus*-Kurve für die *gauche*-Konformation von **5** ein Torsionswinkel von ca. 120° zu fordern. Nach Modellbetrachtungen ist dieser Betrag wahrscheinlicher als der anfangs erwogene von ca. 90° .

c) Das Verbindungspaar **6** und **7**

Wie im Falle von **4/5** führt die Einführung der Methylgruppen am Dreiring hier ebenfalls zu einer Abnahme des Betrages von $J(1,2)$ und einer paramagnetischen Verschiebung für τ_2 . Auch die Temperatur-Abhängigkeit dieser Parameter ist für die Tetramethylverbindung drastisch reduziert (Abbild. 5). Eine Destabilisierung der *s-trans*-Form und damit ein ausgeglicheneres Rotameren-Verhältnis erscheint — ähnlich wie bei **5** — wegen der Möglichkeit zu starken nichtbindenden Wechselwirkungen plausibel. Die Differenz $\tau_{CH_3}^{cis} - \tau_{CH_3}^{trans}$ ändert sich nur geringfügig. Die Zunahme bei höherer Temperatur ist mit einem Anstieg der Konzentration des *gauche*-Rotameren vereinbar. Allerdings fällt auf, daß in Dekalin im Gegensatz zu den Verhältnissen im Lösungsmittel CS₂ und den Ergebnissen für **3** die Änderung der erwähnten Differenz im wesentlichen auf einer paramagnetischen Verschiebung des Resonanzsignals bei tieferem Feld beruht, das der zur Vinylgruppe *trans*-ständigen Methylgruppe zugeordnet wird (vgl. oben). Daß diese in der *gauche*-Konformation stärker beeinflusst wird als die Resonanzfrequenz der *cis*-Methylgruppe, kann seine Ursache im besonderen Torsionswinkel des *gauche*-Rotameren haben. Dies läßt sich quantitativ jedoch nicht nachprüfen, da weder der Torsionswinkel noch die diamagnetische Anisotropie des Substituenten mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Eine ähnliche Beobachtung wird für **5** gemacht.

$J(1,2)$ ändert sich bei **7** stetig und wir nehmen nicht an, daß bei 161° bereits der statistische Mittelwert erreicht ist. Der größere Betrag dieser Konstanten zeigt an, daß beim Verbindungspaar **6/7** die *s-trans*-Form stärker am Gleichgewicht beteiligt ist als beim Verbindungspaar **4/5**. Eine Erklärung dafür kann in der elektronischen



Abbild. 5. Temperatur-Abhängigkeit der NMR-Parameter in den Verbindungen 6 und 7 Wechselwirkung zwischen Substituent und Dreiring²⁰⁾ gesehen werden. Die im Vergleich zur Doppelbindung stärkeren Akzeptoreigenschaften des Fluorenylidenrestes (Ausbildung des Dibenzocyclopentadienyl-Anions!) stabilisieren die bisektische *s-trans*-Konformation in den Verbindungen 6 und 7 weit mehr als es die π -Bindung in 4 und 5 vermag.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Beschreibung der Versuche

1. Synthesen

[2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropyl]-methanol: In einem 250-ccm-Dreihalskolben wurde zu 5.7 g (150 mMol) LiAlH_4 , gelöst in 100 ccm absol. Äther, unter Rühren eine Lösung von 36.7 g (212 mMol) 2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylester²¹⁾ in 50 ccm absol. Äther langsam zutropft. Nach Beendigung der Zugabe ließ man das Reaktionsgemisch 10 Min. unter Rückfluß kochen. Unter Eiskühlung wurden dann 5 ccm H_2O zugegeben, um das überschüss. LiAlH_4 zu zersetzen, und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Anschließend wurde das Carbinol mit Äther extrahiert und die vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels über eine 20-cm-Füllkörperkolonne wurde der Alkohol i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 26.1 g (96%); Sdp 12 72°; n_D^{20} 1.4507.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 74.87 H 12.47

²⁰⁾ H. Günther, *Tetrahedron Letters* [London] 1970, 5173.

²¹⁾ A. P. Meshcheryakow und I. E. Dolgii, *Iswest.-Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk.* 1960, 931, *C. A.* 54, 24436e (1960).

2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropan-carbaldehyd: Unter Rühren und mit Wasserbadkühlung wurden in einem 500-ccm-Dreihalskolben zu 250 ccm Pyridin vorsichtig und in kleinen Portionen insgesamt 25 g CrO_3 gegeben. Anschließend ließ man noch eine Stde. bei Raumtemperatur rühren und tropfte dann eine Lösung von 11 g (86 mMol) [*2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropyl*]-methanol in 100 ccm Pyridin zu. Nach 14stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgut in 1 l Wasser geschüttet und 4mal mit je 200 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zunächst mit 200 ccm H_2O gewaschen und die ätherische Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, um das noch im Ätherextrakt verbliebene Pyridin vollständig in das Hydrochlorid zu überführen. Anschließend wurde die organische Phase mit 100 ccm H_2O , mit 150 ccm gesätt. NaHCO_3 -Lösung und wiederum mit 100 ccm H_2O gewaschen. Die wäbr. Phasen der einzelnen Extraktionen wurden dann mit 200 ccm Äther nachbehandelt und die organische Phase mit dem Hauptextrakt vereinigt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels über eine 20-cm-Füllkörperkolonne destillierte man den Aldehyd i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 6.6 g (61%); Sdp.₁₃ 54°; n_D^{20} 1.4515.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 75.92 H 10.93

IR (in Substanz): 2998, 2952, 2930, 2879, 2742, 2742, 2718, 1690, 1452, 1380, 1040, 875/cm.

NMR: CH_3 τ 8.71, 8.80; CHO, CH τ 0.48, 8.75 ppm; $J = 5.0$ Hz.

1.1.2.2-Tetramethyl-3-vinyl-cyclopropan (3): In einem 100-ccm-Dreihalskolben ließ man zu einer Suspension von 8.1 g (20 mMol) *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre eine ätherische Lösung von 20 mMol *n-Butyllithium* tropfen. Man ließ 2 Stdn. rühren und gab dann 1.9 g (15 mMol) *2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropan-carbaldehyd* in 10 ccm absol. THF langsam zu. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stdn. stehengelassen. Anschließend wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen 150 ccm Wasser hinzugegeben und 4mal mit je 50 ccm Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Extrakte über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abgedampft und das Olefin über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 1.6 g (86%, bez. auf eingesetzten Aldehyd); Sdp.₅₆ 53°; n_D^{20} 1.4428.

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98

Gef. C 86.86 H 12.89 Mol.-Gew. 124 (massenspektroskop.)

IR (in Substanz): 3071, 2980, 2930, 2862, 2721, 1630, 1450, 1376, 1028, 989, 892/cm.

NMR: s. Tab. 1.

[*2-Methyl-propenyl*]-cyclopropan (**4**) wurde ebenfalls durch Wittig-Reaktion aus Cyclopropan-carbaldehyd und Triphenylphosphin-isopropyliden nach obiger Vorschrift synthetisiert.

Zu einer Lösung von *Triphenylphosphin-isopropyliden* in Tetrahydrofuran/Äther, hergestellt aus 8.65 g (20 mMol) *Isopropyl-triphenyl-phosphoniumjodid* in 25 ccm absol. THF und einer ätherischen Lösung von 20 mMol *n-Butyllithium*, ließ man 1.05 g (15 mMol) *Cyclopropan-carbaldehyd* in 10 ccm absol. THF tropfen. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet, wie oben beschrieben. Ausb. 1.14 g (79%, bez. auf Aldehyd). Sdp.₇₆₀ 103–104°; n_D^{20} 1.4440.

C_7H_{12} (96.2) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.33 H 12.45

IR (in Substanz): 3080, 3030, 3000, 2961, 2910, 2872, 2855, 2724, 1674, 1640, 1436, 1377, 1042, 1017, 805/cm.

NMR: s. Tab. 2.

1.1.2.2-Tetramethyl-3-(2-methyl-propenyl)-cyclopropan (5) wurde analog **3** durch Wittig-Reaktion von 2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropan-carbaldehyd mit Isopropyl-triphenyl-phosphoniumjodid unter Verwendung von *n*-Butyllithium als Base synthetisiert.

Triphenylphosphin-isopropyliden wurde entsprechend der obigen Vorschrift aus 6.5 g (15 mMol) *Isopropyl-triphenyl-phosphoniumjodid* und 15 mMol ätherischer *n*-Butyllithium-lösung in 20 ccm absol. THF hergestellt. Es wurden 1.26 g (10 mMol) des *Aldehyds* in 10 ccm absol. THF zuge tropft und wie oben aufgearbeitet. Ausb. 1.22 g (81%, bez. auf Aldehyd). Sdp.₁₃ 55°; *n*_D²⁰ 1.4526.

C₁₁H₂₀ (152.3) Ber. C 86.76 H 13.24 Gef. C 86.74 H 13.19

IR (in Substanz): 2980, 2920, 2868, 2728, 1664, 1447, 1376, 1041/cm.

NMR: s. Tab. 3.

9-[(2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropyl)-methylen]-fluoren (7): Zu einer Lösung von *Fluorenyl-(9)-lithium* in Äther, bereitet aus 5.3 g (32 mMol) *Fluoren* in 30 ccm absol. Äther und 32 mMol *n*-Butyllithium, ließ man 2.0 g (15.85 mMol) *2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropan-carbaldehyd*, in 10 ccm absol. Äther gelöst, bei Raumtemperatur zutropfen und rührte noch 1/2 Stde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der Hydrolyse mit Wasser wurden die Reaktionsprodukte mit Äther extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das nach dem Abziehen des Äthers erhaltene Rohprodukt wurde chromatographiert, um das Fluoren von **7** abzutrennen (Säule: 3.2 cm Durchmesser, 110 cm Länge; 450 g Al₂O₃, standardisiert nach Brockmann; Pentan als Eluierungsflüssigkeit). Die Fraktionen wurden dünnschichtchromatographisch untersucht. Die Fraktionen mit reinem **7** wurden vereinigt und das Pentan abgedampft. **7** wurde 3 mal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (48%, bez. auf eingesetzten Aldehyd); Schmp. 70–71°.

C₂₁H₂₂ (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08

Gef. C 91.93 H 8.11 Mol.-Gew. 274 (massenspektroskop.)

IR (4000–800/cm in CCl₄; 800–500/cm in CS₂; jeweils 20proz.): 3058, 2980, 2936, 2912, 2862, 2724, 1630, 1602, 1447, 1440, 1377, 725/cm.

NMR: s. Tab. 4.

UV (in Cyclohexan): λ_{max} 234 nm (ε = 45 800); 250.5 (32 500); 261 (36 400); 292 (16 900); 302 (17 600); 322 (18 500); Schulter: 227 (36 000); 240.5 (33 400).

2. NMR-Messungen

Die verwendeten Substanzen waren analysen- bzw. gaschromatographisch rein und wurden zur Messung in spektroskopisch reinem CS₂ bzw. Dekalin gelöst. Die Lösungen wurden am Hochvak. entgast, mit Tetramethylsilan als Referenzsubstanz versetzt und in der NMR-Meßzelle eingeschmolzen.

Die Spektren wurden mit einem Varian A-60 und z. T. mit einem Varian HA-100 Spektrometer aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte mit der Seitenbanden-Methode²²⁾, im ersten Fall durch Modulation des Referenzsignals mit Hilfe eines Hewlett Packard Frequenzgenerators 202A und Bestimmung der Frequenz-Differenzen mittels eines Hewlett Packard elektronischen Zählers 5212A. Die Temperatur wurde bis –60° mit Hilfe des Methanol-Thermometers, unterhalb –60° mit Hilfe eines Thermopaars gemessen. Jeweils drei bis fünf Spektren wurden in beiden Richtungen des statischen Feldes von den interessierenden Bereichen der einzelnen Spektren registriert und die Linienfrequenzen arithmetisch gemittelt. Die Standardabweichung lag in der Regel unter 0.1 Hz.

²²⁾ J. T. Arnold und M. E. Packard, J. chem. Physics **19**, 1608 (1951).