

Harald Günther und Detlef Wendisch

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

Die Analyse der Spektren von *trans*-2-Vinyl-cyclopropylisocyanat sowie *trans*- und *cis*-2-Vinyl-cyclopropan-carbonester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 9. Juli 1971)

Die ¹H-NMR-Spektren der Titelverbindungen sind bezüglich chemischer Verschiebungen und H,H-Kopplungskonstanten analysiert worden. Die erhaltenen Daten werden im Hinblick auf die Konformation der Systeme diskutiert und mit den entsprechenden Parametern im Cyclopropan und im Vinylcyclopropan verglichen. Zur Deutung der Substituenten-Abhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten wird das Walsh-Modell des Cyclopropanes herangezogen. Für die Vermittlung der Fernkopplungen erweist sich der Dreiring weniger effektiv als die Doppelbindung.

¹H-n.m.r. Studies on the Rotational Isomerism in the Vinylcyclopropane System, III *)

The Analysis of the Spectra of *trans*-2-Vinylcyclopropyl Isocyanate as well as *trans*- and *cis*-2-Vinylcyclopropanecarboxylate

The ¹H-n.m.r. spectra of the title compounds have been analysed in terms of chemical shifts and H,H-coupling constants. The data obtained are discussed with respect to the conformation of the systems and are compared with the corresponding parameters of cyclopropane and of vinylcyclopropane. The Walsh model of cyclopropane is used for the interpretation of the substituent effects on the vicinal H,H-coupling constants. The three membered ring is shown to be less effective in the mediation of long range coupling constants than the double bond.

Über die Ergebnisse der Analyse des ¹H-NMR-Spektrums von *trans*-2-Vinyl-cyclopropylisocyanat (1)¹⁾ und *trans*-2-Vinyl-cyclopropan-carbonester (2)²⁾ haben wir erstmals 1966 kurz berichtet³⁾. Damals konnte gezeigt werden, daß von den möglichen Rotameren die *s-trans*-Form 3 in beiden Verbindungen am stabilsten ist. Zum gleichen Ergebnis kamen unabhängig Lüttke und de Meijere⁴⁾ anhand einer Analyse des ¹H-NMR-Spektrums von Hexadeutero-vinylcyclopropan (4). Die Frage, welches

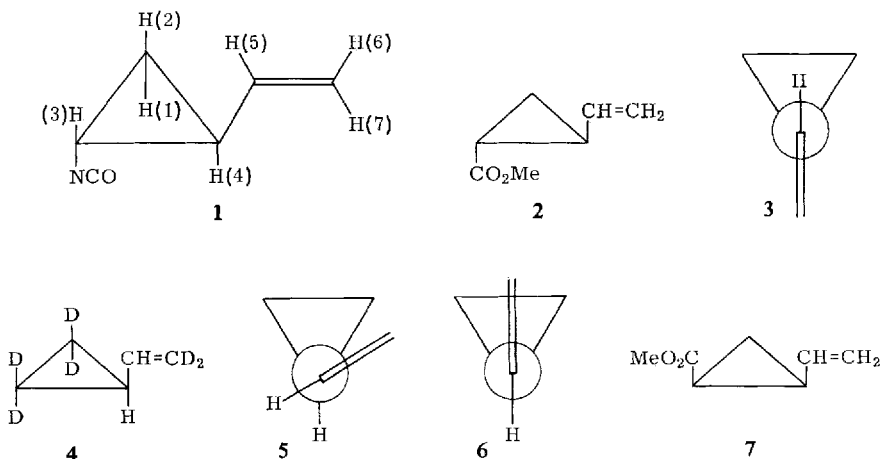
*) II. Mitteil. siehe I. c.³⁰⁾.

1) E. Vogel, R. Erb, G. Lenz und A. A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. **682**, 1 (1965).

2) E. Vogel und R. Erb, Angew. Chem. **74**, 76 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 53 (1962).

3) H. Günther und D. Wendisch, Angew. Chem. **78**, 266 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 251 (1966).

4) W. Lüttke und A. de Meijere, Angew. Chem. **78**, 544 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 521 (1966).



die energiereiche Komponente im Rotameren-Gleichgewicht des Vinylcyclopropan ist, konnte allein aufgrund der NMR-Messungen jedoch nicht entschieden werden. Neuere Resultate⁵⁻⁷⁾ haben inzwischen gezeigt, daß es sich dabei um die *gauche*-Form **5** und nicht, wie teilweise vermutet⁴⁾, um die *s-cis*-Form **6** handelt. Die kompletten Daten für die Verbindungen **1** und **2** sowie für den von uns ebenfalls untersuchten *cis*-2-Vinyl-cyclopropan-carbonester (**7**) können nun auf der Grundlage eines *s-trans*/*gauche*-Gleichgewichtes diskutiert werden.

Neben diesem Aspekt interessierte uns auch die Frage, ob die elektronische Wechselwirkung zwischen Dreiring und Doppelbindung, für die eine große Zahl experimenteller Hinweise bekannt ist⁸⁻¹²⁾, in den untersuchten Verbindungen zum Auftreten weitreichender Spin,Spin-Kopplungen führt. Solche Wechselwirkungen sind in ungesättigten Systemen häufig beobachtet worden¹³⁾ und in vielen Fällen für die Elektronenstruktur der betreffenden Verbindung aufschlußreich¹⁴⁾.

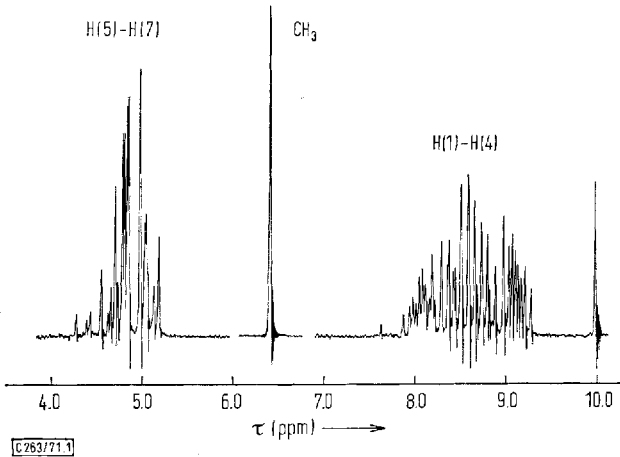
Ergebnisse

Wie Abbild. 1 am Beispiel des Esters **2** stellvertretend zeigt, werden in den ¹H-NMR-Spektren der Systeme **1***) , **2** und **7** die Resonanzen der vinylicchen Protonen H(5)–H(7) im Bereich $\tau = 4.5\text{--}5.1$ ppm gefunden, während diejenigen der Dreiringpro-

*) Im folgenden gilt für alle Verbindungen sinngemäß die im Formelbild **1** gewählte Protonen-Numerierung.

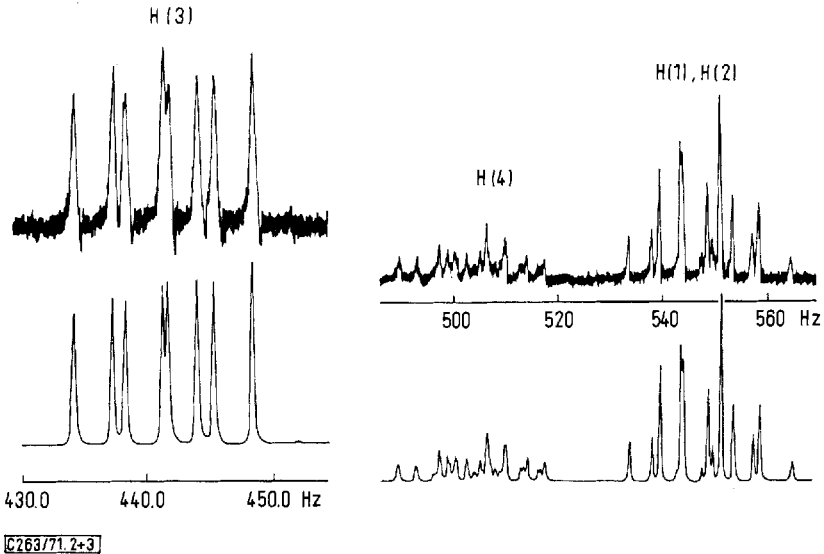
- 5) G. R. DeMare und J. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5033 (1966).
- 6) H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, Tetrahedron [London] **25**, 1531 (1969).
- 7) A. de Meijere und W. Lüttke, Tetrahedron [London] **25**, 2047 (1969).
- 8) J. P. Pete, Bull. Soc. chim. France **1967**, 357.
- 9) S. Sarel, J. Yovell und M. Sarel-Imber, Angew. Chem. **80**, 592 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 577 (1968).
- 10) R. Hoffmann, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2907.
- 11) H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 5173.
- 12) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Horning und G. Schröder, Helv. chim. Acta **53**, 1645 (1970).
- 13) M. Barfield und B. Chakrabarti, Chem. Reviews **69**, 757 (1969).
- 14) H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2967.

tonen H(1), H(2) und H(4) bei hohem Feld erscheinen. Bei **1** liegen die Resonanzlinien des tertiären Protons H(3) deutlich abgesetzt zwischen diesen Absorptionsbereichen, während bei **2** und **7** die Reihenfolge $\tau_4, \tau_3, \tau_1, \tau_2$ bzw. $\tau_3 \sim \tau_4, \tau_2, \tau_1$ gilt.



Abbild. 1. 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des *trans*-2-Vinyl-cyclopropan-carbonsäure-methyl-esters (**2**) in CS_2 mit Tetramethylsilan als internem Standard

Die Analyse ließ sich bei allen Systemen am zweckmäßigsten mit einer partiellen Betrachtung der Teilsysteme H(4)—H(7) und H(1)—H(4), die Spinsysteme vom ABCX- bzw. ABCM-Typ darstellen, einleiten. Auf diese Weise erhielt man brauchbare



Abbild. 2. ^1H -NMR-Absorption des Protons H(3) im *trans*-2-Vinyl-cyclopropylisocyanat (**1**) in CCl_4 bei 60 MHz. Die Frequenzskala bezieht sich auf internes TMS bei +600.00 Hz

Abbild. 3. ^1H -NMR-Absorption der Protonen H(1), H(2) und H(4) des *trans*-2-Vinyl-cyclopropylisocyanats (**1**) in CCl_4 bei 60 MHz. Frequenzskala wie bei Abbild. 2.

Ausgangsparameter für eine komplette iterative Anpassung der 7-Spinsysteme, die mit Hilfe des Programms LAOCOON II¹⁵⁾ durchgeführt wurde. Wegen der stark gekoppelten Natur der Spektren erhielt man damit auch die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten. Die Analyse galt als abgeschlossen, wenn die Standardabweichung zwischen berechneten und experimentellen Linienfrequenzen kleiner als der mittlere Meßfehler der Einzellinien war. Als Beispiel für die erzielte Übereinstimmung sind experimentelles und berechnetes Spektrum für die Cyclopropan-Protonen von 1 in Abbild. 2 und 3 gegenübergestellt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (in ppm, τ -Skala) und H,H-Kopplungskonstanten (in Hz) der Systeme 1, 2, 7, 8 und 9

Verbindung	1	1	1	2	2	7	8 ¹⁶⁾	9 ¹⁷⁾
Lösungs- mittel	CCl ₄	CS ₂	CS ₂	CS ₂	CS ₂	Benzol		Benzol
Temperatur	+37°	+37°	-40°	+37°	-40°	+37°		ca. +35°
τ_1	9.001 ^{a)}	9.023 ^{a)}	9.009 ^{a)}	8.748 ^{a)}	8.757 ^{a)}	6.356 ^{b)}		6.626 ^{b)}
τ_2	9.138	9.152	9.152	9.132	9.109	5.997		6.923
τ_3	7.362	7.403	7.363	8.471	8.461	5.489		6.923
τ_4	8.381	8.417	8.406	8.126	8.147	5.591		5.907
τ_5	4.574	4.574	4.712	4.649	4.778	1.248		1.941
τ_6	5.063	5.064	5.070	5.079	5.074	2.205		2.222
τ_7	4.979	4.979	4.947	4.915	4.877	2.051		2.427
$J(1,2)$	-5.80	-5.84	-5.81	-4.15	-4.20	-4.62	-4.34	-4.49
$J(1,3)$	4.07	4.10	4.03	5.13	5.02	7.88	5.58	6.22
$J(1,4)$	9.53	9.62	9.51	8.85	8.65	8.58	8.97	8.16
$J(1,5)$	-0.13	-0.15	-0.16	-0.10	-0.13	-0.09	—	0.10
$J(1,6)$	0.01	0.0	0.02	0.02	0.02	0.01	—	0.11
$J(1,7)$	0.01	0.03	0.02	0.0	0.05	0.01	—	0.05
$J(2,3)$	7.30	7.30	7.38	8.30	8.27	5.99	8.97	9.25
$J(2,4)$	6.38	6.28	6.36	6.19	6.15	6.91	5.58	4.89
$J(2,5)$	-0.05	-0.10	-0.06	-0.30	-0.07	-0.24	—	-0.37
$J(2,6)$	0.0	0.0	0.0	0.02	0.0	0.0	—	0.05
$J(2,7)$	0.0	0.0	0.02	0.02	0.02	0.01	—	0.15
$J(3,4)$	3.03	3.04	2.99	3.92	3.83	8.39	5.58	4.89
$J(3,5)$	-0.01	0.0	0.0	-0.06	-0.04	-0.13	—	-0.37
$J(3,6)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.08	—	0.05
$J(3,7)$	0.0	0.0	0.0	0.01	-0.02	0.04	—	0.15
$J(4,5)$	7.70	7.78	8.50	8.17	9.04	9.31	—	8.34
$J(4,6)$	-0.69	-0.67	-0.48	-0.56	-0.58	-0.33	—	-0.58
$J(4,7)$	-0.83	-0.92	-0.81	-0.76	-0.61	-0.37	—	-0.79
$J(5,6)$	10.19	10.00	10.41	10.32	10.09	10.34	—	10.40
$J(5,7)$	17.19	17.37	16.92	16.99	17.12	17.18	—	17.08
$J(6,7)$	1.40	1.40	1.50	1.44	1.52	1.89	—	1.78
$\Delta f^c)$	0.05	0.05	0.08	0.06	0.09	0.08	—	—

^{a)} Bezogen auf internes Tetramethylsilan = 10.00 ppm.

^{b)} Bezogen auf internes Benzol = 0.00 ppm.

^{c)} Standardabweichung zwischen experimentellen und berechneten Linienfrequenzen (in Hz).

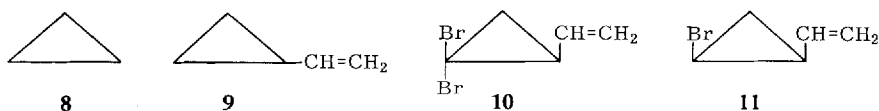
¹⁵⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics **41**, 3863 (1968).

¹⁶⁾ V. S. Watts und J. H. Goldstein, J. chem. Physics **46**, 4165 (1967).

¹⁷⁾ G. Schruppf, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2571.

Für **7** gestaltete sich die Analyse in CCl_4 als Lösungsmittel schwierig, da hier eine zufällige paarweise Entartung der Resonanzfrequenzen der Dreiringprotonen beobachtet wird. Die Verwendung von Benzol führte dagegen aufgrund spezifischer Lösungsmittel-Effekte zu einer ausreichenden Separierung aller Protonenresonanzen.

Wegen der eingangs erwähnten Rotations-Isomerie war es wünschenswert, auch die Temperaturabhängigkeit der einzelnen NMR-Parameter zu untersuchen, um daraus Rückschlüsse auf das Rotameren-Verhältnis und die relative Stabilität der einzelnen im Gleichgewicht stehenden Konformationen ziehen zu können. **1** und **2** wurden daher in CS_2 bei $+37^\circ$ und -40° komplett analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind, zusammen mit den in der folgenden Diskussion interessierenden Parametern des Cyclopropan¹⁶⁾ (**8**) und Vinylcyclopropan (**9**)¹⁷⁾, in Tab. 1 zusammengestellt.



Über eine partielle Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von **2** und **7** haben auch *Weitkamp* und *Korte* berichtet¹⁸⁾. Wie der Vergleich mit unseren Ergebnissen und bekannten NMR-Parametern des Dreirings¹⁹⁾ zeigt, sind die dort erhaltenen Daten jedoch inkorrekt.

Diskussion

1. H,H-Kopplungskonstanten

a) Statische Spin,Spin-Kopplungen

Wir wenden uns zunächst den Parametern zu, die in guter Näherung vom Rotameren-Gleichgewicht nicht beeinflusst werden, und die wir in diesem Sinne als „statisch“ bezeichnen. Es sind dies die Spin,Spin-Wechselwirkungen innerhalb der Gruppe der Dreiringprotonen bzw. der Vinylprotonen. Wie Tab. 1 zeigt, sind diese Daten erwartungsgemäß innerhalb des Meßfehlers von der Temperatur und vom Lösungsmittel *) unabhängig.

H,H-Kopplungskonstanten in substituierten Cyclopropanen sind hinreichend bekannt¹⁹⁾ und die für die Systeme **1**, **2** und **7** bestimmten Werte fallen in die erwarteten Bereiche. Zieht man die für **8** und **9** erhaltenen Daten zum Vergleich heran, so zeigt sich für **1** die vorauszusehende negative Änderung²⁰⁾ der geminalen Kopplung $J(1,2)$. Die Methoxycarbonyl-Gruppe besitzt dagegen auf diese Konstante in **2** und **7** nur einen geringen Einfluß, der knapp außerhalb der Meßfehlergrenze liegt und interessanterweise für beide Verbindungen verschiedenes Vorzeichen aufweist.

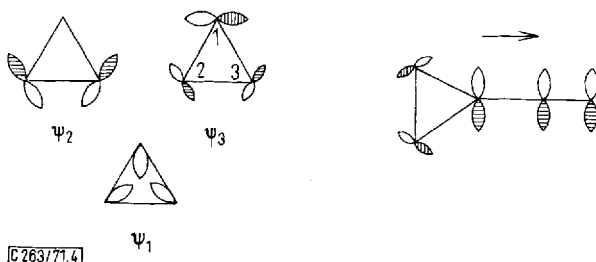
*) Dies gilt sicher nicht, wenn polare Lösungsmittel verwandt werden.

18) *H. Weitkamp* und *F. Korte*, *Tetrahedron* [London] **20**, 2125 (1964).

19) *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 275, 286, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.

20) *J. A. Pople* und *A. A. Bothner-By*, *J. chem. Physics* **42**, 1339 (1965).

Von den vicinalen Konstanten sind $J(1,3)$, $J(2,3)$ und $J(3,4)$ in allen Systemen gegenüber ${}^3J_{cis}$ und ${}^3J_{trans}$ in **8** und **9** kräftig reduziert. Bereits die Einführung der Vinylgruppe bedingt hier merkliche Veränderungen, wie der Vergleich der Daten für **8** und **9** zeigt. So nehmen die Kopplungskonstanten des zum Substituenten α -ständigen Protons H(4) ab, während diejenigen der β -ständigen Protonen zunehmen. Danach ist die Vinylgruppe formal als elektronegativer Substituent aufzufassen^{21, 22}, zumal auch 2J in **9** negativer²⁰ wird. Inwieweit die Beeinflussung der vicinalen Kopplungskonstanten dabei über das σ -Gerüst verläuft oder als Ausdruck der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Dreiring und Doppelbindung^{10, 11} gelten kann, muß dahingestellt bleiben. Immerhin ist die Hybridisierung der Dreiring-C-Atome von derjenigen der olefinischen C-Atome nicht so verschieden, daß hier ein Elektronegativitäts-Unterschied von der Größe zu erwarten wäre, wie er zwischen sp^3 - und sp^2 -hybridisierten C-Atomen angenommen wird²³. Die erwähnte elektronische Wechselwirkung zwischen Dreiring und Doppelbindung sollte andererseits nach einem kürzlich diskutierten Modell^{10, 11} zu Änderungen in den Bindungslängen führen, die mit den beobachteten Änderungen der Kopplungskonstanten beim Übergang von **8** nach **9** im Einklang sind. Wie Abbild. 4 zeigt, kommt es durch Elektronentransfer zur Verminderung der antibindenden Wechselwirkung zwischen den Zentren 2 und 3 im Walsh-Orbital Ψ_3 . Parallel dazu nimmt die bindende Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 2 sowie 1 und 3 ab. Da H,H-Kopplungskonstanten empfindlich auf Änderungen der Bindungslänge reagieren^{24, 25}, wäre für **9** eine Vergrößerung von $J(1,3)$ und $J(2,3)$ sowie eine Verkleinerung von $J(1,4)$ und $J(2,4)$ zu fordern. Genau dies wird experimentell beobachtet. Elektronenbeugungs-Messungen für **9**⁷) haben im Vergleich zu **8** eine Verlängerung der C—C-Bindungslängen im Dreiring ergeben, allerdings wurde bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse eine einheitliche Dreiring-Bindungslänge zugrundegelegt, so daß über eine mögliche Verkürzung der Bindung C(2)—C(3) keine Aussagen gemacht werden können. Ein solcher Effekt ist jedoch im 7,7-Dicyan-norcaradien-System durch Röntgenstrukturdaten belegt²⁶). Im Falle von **9** könnten daher die NMR-Daten für kleine Variationen der Bindungslängen



Abbild. 4. Besetzte Walsh-Orbitale des Cyclopropan und Wechselwirkung eines Akzeptororbitals mit Ψ_3

21) F. Hruska, G. Kotowycz und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **43**, 2827 (1965).

22) S. Castellano und C. Sun, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4741 (1966).

23) G. Pilcher und H. A. Skinner, *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 937 (1962).

24) M. Karplus, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).

25) J. B. Pawliczek und H. Günther, *Tetrahedron [London]* **26**, 1755 (1970).

26) C. J. Fritchie jr., *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **20**, 27 (1966).

möglicherweise empfindlicher sein als die Elektronenbeugungs-Messung. Nach unseren Beobachtungen an ungesättigten Sechsringen²⁵⁾ genügt bereits eine Änderung von 0,015 Å, um eine Änderung der Kopplungskonstanten von 0,5 Hz zu erreichen.

Für **2** wäre bei der qualitativen Anwendung des oben zitierten Modells die unterschiedliche Akzeptoreigenschaft der Vinylgruppe einerseits und der CO₂R-Gruppe andererseits zu berücksichtigen. Da letztere überwiegt, sollte besonders die Dreiringbindung *trans* zur Estergruppe gestärkt und alle anderen Bindungen, vorwiegend aber diejenige zwischen den beiden Substituenten geschwächt werden. Tatsächlich ist $J(2,4)$ mit 6,15 Hz sehr groß, während $J(3,4)$ mit 3,92 Hz um 1,21 Hz kleiner ist als $J(1,3)$. In diesem Zusammenhang interessiert, daß für die Cyclopropan-carbonsäure im Vergleich zu **8** ebenfalls ein starker Anstieg der ³J-Werte im unsubstituierten H₂C—CH₂-Fragment gefunden wurde, während sich die restlichen ³J-Werte und die geminale Kopplung nur geringfügig bzw. praktisch garnicht ändern²⁷⁾. Da weder die Vinyl- noch die CO₂R-Gruppe im herkömmlichen Sinne — d. h. bezüglich ihres direkt an den Dreiring gebundenen Schlüsselatoms — als hinreichend elektronegative Substituenten anzusprechen sind, lassen sich die immerhin beträchtlichen Änderungen der Kopplungskonstanten hier besser mit dem skizzierten Akzeptor-Modell als mit einem Elektronegativitäts-Effekt erklären.

Bei der Isocyanat-Gruppe sollte wegen des freien Elektronenpaares am Stickstoff die Akzeptoreigenschaft zurücktreten und damit die Elektronegativität des Schlüsselatoms bestimmend für die Kopplungskonstanten werden. Für **1** findet man daher neben der Verkleinerung von ²J stärkere Änderungen der Kopplungen $J(3,4)$, $J(1,3)$ und $J(2,3)$, jedoch für $J(2,4)$ eine Änderung, die in der gleichen Größenordnung liegt wie diejenige der entsprechenden Konstanten in der Verbindung **2** (1,47 gegenüber 1,30 Hz).

Diese Befunde legen nach unserer Meinung den Schluß nahe, daß für den Substituenten-Einfluß auf die Kopplungskonstanten am Dreiring zwei Mechanismen maßgebend sind: Ein auf das σ -Gerüst beschränkter Elektronegativitäts-Effekt ähnlich demjenigen, der für monosubstituierte Benzole diskutiert wird²²⁾, und ein nach dem oben skizzierten Modell wirkender π -Mechanismus, der über die Änderungen der Bindungslängen die Kopplungskonstanten mittelbar beeinflußt. Weitere Experimente sind notwendig, um diese Hypothese zu erhärten, doch wird es nur selten möglich sein, beide Effekte klar zu trennen.

Für die *cis*-Verbindung **7** macht man ähnliche Beobachtungen wie für **2**. Die ³J-Werte des dem Substituenten benachbarten Protons ändern sich um ca. -1 Hz, während die Kopplung $J(2,4)$ um 2 Hz ansteigt.

Die Kopplungskonstanten der Vinylprotonen in allen untersuchten Systemen fallen in die üblichen Bereiche¹⁹⁾ und zeigen keine Besonderheiten.

b) Variable Spin, Spin-Kopplungen

Für alle Kopplungskonstanten zwischen den olefinischen Protonen einerseits und den Dreiringprotonen andererseits kann angenommen werden, daß diese Parameter

²⁷⁾ ^{27a)} K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2788 (1963); ^{27b)} K. M. Creceley, V. S. Watts und J. H. Goldstein, J. molecular Spectroscopy **30**, 184 (1969).

in den einzelnen Rotameren differieren. Da wir im Temperaturbereich unserer Messungen zeitliche Mittelwerte beobachten, ist zu erwarten, daß diese Daten vom Rotameren-Verhältnis und damit von der Temperatur abhängig sind.

Das Konformations-Gleichgewicht ist bei den Verbindungen **1**, **2** und **7** durch die Gegenwart des zusätzlichen Substituenten kompliziert. Betrachten wir zunächst nur die Vinylgruppe, so sind hier — legt man das für **9** nachgewiesene *s-trans/gauche*-Gleichgewicht⁵⁻⁷⁾ zugrunde — die beiden *gauche*-Konformeren nicht mehr energiegleich. Darüber hinaus können auch die Substituenten — Isocyanat- und Estergruppe — bestimmte Konformationen relativ zum Dreiring einnehmen. Liegt hier ebenfalls ein dreizähliges Potential vor, so existieren für jede der betrachteten Verbindungen insgesamt neun verschiedene Konformere. Bei einem zweizähligen Rotationspotential, das nach den im Falle des Cyclopropan-carbaldehyds erhaltenen Ergebnissen²⁸⁾ zumindest für die CO₂R-Gruppe wahrscheinlicher ist, hat man dagegen mit sechs Konformeren zu rechnen.

Über die bevorzugte Stellung der Vinylgruppe relativ zum Dreiring sollten nach bisherigen Erfahrungen^{29,30)} im wesentlichen die Kopplungskonstanten $J(4,5)$, $J(4,6)$ und $J(4,7)$ Auskunft geben, die mit den entsprechenden Werten für die Stammverbindung **9**¹⁷⁾ verglichen werden müssen.

Für **1** ist bei Raumtemperatur eine Abnahme von $J(4,5)$ festzustellen, während die allylischen Wechselwirkungen $J(4,6)$ und $J(4,7)$ dem Betrag nach größer, also negativer geworden sind. Nach den in der II. Mitteil. dieser Reihe³⁰⁾ gemachten Ausführungen ist bei **1** danach die *gauche*-Form am Rotameren-Gleichgewicht stärker beteiligt. Wie Vergleichsmessungen am n-Propylisocyanat³¹⁾ gezeigt haben, ist der Substituenten-Einfluß auf die Kopplung $J(4,5)$ gering. Hier wie im Buttersäure-methylester fanden wir durch die Analyse des A₃B₂C₂-Systems der Propylprotonen die Kopplung J_{AB} zu 7.4 Hz, während für n-Butan 7.5 Hz angegeben wurde³²⁾. Die gemessene Veränderung von $J(4,5)$ im System **1** ist also nicht als Substituenten-Effekt zu deuten, der darüber hinaus noch von umgekehrtem Vorzeichen sein sollte^{21, 22)}.

Beim Ester **2** dürften andererseits die Verhältnisse ähnlich liegen wie beim Stammsystem: Alle Kopplungskonstanten unterscheiden sich nur minimal. Signifikante Änderungen sind jedoch beim *cis*-Ester **7** festzustellen. $J(4,5)$ ist gegenüber dem Vergleichswert von **9** nahezu um 1 Hz angestiegen, während beide allylische Kopplungskonstanten in ihrem Betrag um ca. 50% reduziert sind. Das läßt sich mit einer deutlichen Verschiebung des Rotameren-Gleichgewichtes zugunsten der *s-trans*-Form erklären, die hier offenbar wegen der *cis*-Stellung beider Substituenten am Dreiring bevorzugt wird. Wahrscheinlich kann dadurch die sterische Wechselwirkung zwischen diesen Gruppen, die in den *gauche*-Konformationen zu erwarten ist, vermindert werden.

Bei -40° ist für **1** und **2** eine beträchtliche Vergrößerung der Kopplung $J(4,5)$ zu verzeichnen, deren Ursache zweifellos die Verlagerung des Rotameren-Gleichge-

²⁸⁾ L. S. Bartell und J. P. Guillory, J. chem. Physics **43**, 647 (1965).

²⁹⁾ H. Günther, H. Klose und D. Cremer, Chem. Ber. **104**, 3884 (1971).

³⁰⁾ H. Günther und H. Klose, Chem. Ber. **104**, 3898 (1971), vorstehend.

³¹⁾ H. Klose, Diplomarbeit, Univ. Köln 1966.

³²⁾ J. R. Cavanaugh und B. P. Dailey, J. chem. Physics **34**, 1094 (1961).

wichts zugunsten der *s-trans*-Form ist. Auch die positiven Änderungen der allylischen Wechselwirkungen $J(4,6)$ und $J(4,7)$ stimmen damit überein. Die *s-trans*-Form stellt damit das stabilere Rotamere dar.

Neben den allylischen Wechselwirkungen $J(4,6)$ und $J(4,7)$ sind von den Fernkopplungen in den untersuchten Systemen, wie Tab. 1 zeigt, lediglich die Konstanten $J(1,5)$, $J(2,5)$ und — mit Einschränkung — $J(3,5)$ signifikant von Null verschieden. Ihr Betrag ist jedoch im Vergleich zu den 4J -Werten, die über das Elektronensystem der Vinylgruppe vermittelt werden, drastisch verringert. Dabei scheint $J(1,5)$ vom Rotameren-Gleichgewicht praktisch nicht beeinflusst zu werden, während der Betrag von $J(2,5)$ mit steigender Konzentration an *s-trans*-Form abnimmt. Für beide Konstanten finden wir, im Gegensatz zu der bei **9** gemachten Beobachtung¹⁷⁾, ein negatives Vorzeichen, das mit dem Vorzeichen der 4J -Kopplungen im Butadien³³⁾ übereinstimmt. Negative Vorzeichen für diese Konstanten wurden auch beim 2,2-Dibrom-1-vinylcyclopropan (**10**) gefunden³⁴⁾, während man für *cis*-2-Brom-1-vinylcyclopropan (**11**) $J(1,5) = 0$, $J(2,5) = -0.44$ und $J(3,5) = -0.19$ Hz erhielt³⁴⁾. Dieses Ergebnis stimmt mit unseren Befunden am *cis*-Ester **7**, berücksichtigt man die wahrscheinlichen Meßfehler von ± 0.1 Hz, gut überein.

Unterschiedliche Ergebnisse liegen für die Kopplungen über fünf Bindungen, d. h. diejenigen zwischen den geminalen Methylenprotonen am Dreiring und an der Vinylgruppe, vor. Wir finden bei unseren Analysen, wie oben erwähnt, Werte, die von Null praktisch nicht verschieden sind, während für **9**, **10** und **11** Werte zwischen Null und 0.27 Hz angegeben werden^{17,34)}. Berücksichtigt man die Meßfehler und die Unsicherheiten, die bezüglich des Vorzeichens bestehen, so sind diese Daten für die Konformationsanalyse praktisch ohne Bedeutung.

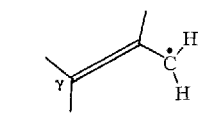
Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die bisherigen experimentellen Untersuchungen lediglich für die Spin,Spin-Wechselwirkungen über vier Bindungen zu verlässlichen Ergebnissen geführt haben, wobei das Vorzeichen von $J(1,5)$ in **9** noch nicht gesichert erscheint. Verglichen mit der Vinylgruppe zeigt sich der Dreiring bei der Vermittlung der magnetischen Spin,Spin-Wechselwirkung zwischen Protonen wesentlich weniger effektiv. Dies ergibt einmal der Vergleich der Kopplungskonstanten im Vinylcyclopropan-System mit denen im Butadien-(1.3)³³⁾ und zum anderen die Gegenüberstellung der Wechselwirkungen zwischen H(5) und den Dreiringprotonen einerseits sowie H(4) und den geminalen Methylenprotonen der Vinylgruppe andererseits in den bisher untersuchten Vinylcyclopropanen. Ist der Dreiring beteiligt, so sind die 4J -Werte um ca. 50% oder mehr verkleinert, während die 5J -Werte so stark abgenommen haben, daß ihre eindeutige Bestimmung schwierig wird. Die H,H-Kopplung erscheint daher zum Studium der elektronischen Wechselwirkung zwischen Dreiring und Doppelbindung wenig geeignet. Ob dafür eine ungünstige Geometrie der σ -Bindungen oder die speziellen Überlappungsverhältnisse der Dreiringorbitale mit benachbarten $2p_z$ -Kohlenstofforbitalen verantwortlich sind, muß dahingestellt bleiben. Eine starke Reduktion des π -Anteils an den Fern-

³³⁾ R. T. Hobgood jr. und J. H. Goldstein, J. molecular Spectroscopy **12**, 76 (1964).

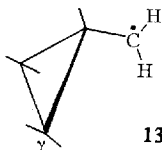
³⁴⁾ G. Schruppf und W. Lüttke, J. molecular Spectroscopy **34**, 11 (1970).

³⁵⁾ A. Carrington und A. D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, S. 91, Harper and Row, New York 1967.

kopplungen wird durch die Abnahme der ESR-Hyperfein-Kopplungskonstanten $a_H(\gamma)$ beim Übergang vom Allyl- zum Cyclopropylcarbinyl-Radikal³⁶⁾ (**12**, **13**) sicherlich nahegelegt *).



$$a_\gamma = 14-15 \text{ G}$$



$$a_\gamma = 2-3 \text{ G}$$

2. Chemische Verschiebungen

Im Gegensatz zu den Spin,Spin-Wechselwirkungen sind wegen der magnetischen Nachbargruppen-Effekte auf die chemischen Verschiebungen die Resonanzfrequenzen aller Protonen in den untersuchten Systemen vom Rotameren-Gleichgewicht und damit von der Temperatur abhängig. Nach den in der vorangegangenen Mitteilung³⁰⁾ entwickelten Vorstellungen ist dabei für die Vinylprotonen der Einfluß der diamagnetischen Anisotropie des Dreirings bestimmend, während umgekehrt für die Dreiringprotonen der Anisotropie-Effekt der Doppelbindung den Ausschlag gibt. In unseren Systemen kommen zusätzlich die Nachbareffekte der Isocyanat- und Estergruppen in Betracht.

Mit abnehmender Temperatur resultiert für **1** und **2** eine deutliche Abschirmung des Protons H(5) und eine Entschirmung für H(7) (vgl. Tab. 1), ein sicherer Hinweis für einen Zuwachs an *s-trans*-Form. τ_6 wird nur geringfügig verändert, wobei das Vorzeichen des Effektes in beiden Verbindungen verschieden ist. Dies läßt auf weitreichende Abschirmungseffekte der Substituenten schließen.

Von den Protonen am Dreiring werden bei **2** mit abnehmender Temperatur die Resonanzen von H(2) und H(3) paramagnetisch verschoben. Das gleiche gilt für H(3) in **1**, während sich die Resonanz von H(2) hier praktisch nicht ändert. Das zur Vinylgruppe *trans*-ständige Proton H(1) wird — ebenso wie H(4) — nur wenig beeinflusst, wobei die geringe Verschiebung bei **1** paramagnetisch, bei **2** jedoch diamagnetisch ist. Eine einfache Deutung ist hier wegen der sich überlagernden Effekte beider Substituenten nicht zur Hand. Dazu kommt, daß weder der Potentialverlauf noch quantitative Daten über die Anisotropie-Effekte hinreichend bekannt sind. Aus dem gleichen Grund lassen sich aus einem Vergleich der Resonanzfrequenzen im *cis*-Ester **7** mit denen in **9** keine gesicherten Schlüsse ziehen, zumal hier noch spezifische Lösungsmittel-einflüsse in Rechnung gestellt werden müßten.

Für die in der vorangegangenen Mitteilung³⁰⁾ diskutierte Zuordnung der Methylresonanzen im Tetra- und Hexamethyl-vinylcyclopropan ist von Bedeutung, daß für **9** aufgrund der Analyse¹⁷⁾ die stärkere Abschirmung des zur Vinylgruppe *cis*-ständigen Nachbarprotons am Dreiring gesichert ist. Gleiches sollte für die Protonen der Methylgruppen gelten, deren Signale wir daher entsprechend zugeordnet haben.

* Vgl. dazu auch die Untersuchung über weitreichende Kopplungen durch Epoxidringe (P. Joseph-Nathan und E. Diaz, Org. Magn. Res. 3, 193 (1971)).

³⁶⁾ J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1877 (1969).

Die Energiedifferenz zwischen *trans*- und *gauche*-Rotameren in **1** und **2** ist früher³⁾ von uns auf 0.6 bzw. 0.7 kcal/Mol abgeschätzt worden. Jetzt kann dieses Ergebnis mit Hilfe der besser bekannten Daten für $J(4,5)_{trans}$ und $J(4,5)_{gauche}$ überprüft werden.

Unter der vereinfachenden Annahme energieglicher *gauche*-Formen erhält man für den Molenbruch p_A der *trans*-Form den Ausdruck

$$p_A = \frac{J(4,5) - J(4,5)_{gauche}}{J(4,5)_{trans} - J(4,5)_{gauche}}$$

Danach können mit den Daten der Tab. 1 die Gleichgewichtskonstanten K für -40° und $+37^\circ$ berechnet werden. Für $J(4,5)_{trans}$ wurde dabei der Wert 11.1 Hz verwendet, während $J(4,5)_{gauche}$ einmal mit 1.1 Hz⁶⁾ und bei einer zweiten Rechnung mit 2.7 Hz⁷⁾ angesetzt wurde. Wie die Ergebnisse (Tab. 2) zeigen, sind die ΔH^0 -Werte, die sich nach der van't Hoff'schen Gleichung aus der Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ableiten lassen, dafür nicht sonderlich empfindlich.

Tab. 2. Gleichgewichts-Konstanten $K(p_{trans}/p_{gauche})$ und ΔH^0 -Werte für die Systeme **1** und **2**

	Temp.	$K^a)$	ΔH^0 (cal/Mol)	$K^b)$	ΔH^0 (cal/Mol)
1	+37°	3.91	700	3.07	690
	-40°	5.69		4.45	
2	+37°	4.84	870	3.72	930
	-40°	7.71		6.14	

a) Berechnet mit ${}^3J_{gauche} = 1.1$ Hz.

b) Berechnet mit ${}^3J_{gauche} = 2.7$ Hz.

Innerhalb unserer Näherung ist nach diesen Resultaten die Energiedifferenz zwischen den Rotameren beim Ester **2** derjenigen im Vinylcyclopropan ($\Delta G^0(293) = 1.1 \pm 0.2$ kcal/Mol⁷⁾) sehr ähnlich, während in **1** ein geringerer Energieunterschied vorliegt. Ob dafür eine Destabilisierung der *trans*-Form oder eine Stabilisierung der *gauche*-Form verantwortlich ist, kann momentan nicht entschieden werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachspende.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Substanzen waren gaschromatographisch rein. Die Meßlösungen wurden am Hochvak. entgast und in die NMR-Meßzelle eingeschmolzen. Die Spektren wurden mit einem Varian A 60-Protonenresonanz-Spektrometer aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte nach der Seitenbanden-Methode³⁷⁾. Von den interessierenden Bereichen wurden jeweils fünf Aufnahmen in beiden Richtungen des statischen Feldes registriert, wobei die größtmögliche Dehnung (1 Hz/cm) verwendet wurde. Zur Bestimmung der Linienfrequenzen wurden die Ergebnisse der Einzelmessungen arithmetisch gemittelt. Die Standardabweichung lag in der Regel unter 0.1 Hz, so daß auch die Fehler in den durch die Analyse ermittelten Parametern nicht größer als 0.1 Hz sind. Zur Temperaturmessung diente das Methanolvermometer.

³⁷⁾ J. T. Arnold und M. E. Packard, J. chem. Physics **19**, 1608 (1951).