

Ludger Ernst und Ted Schaefer

## INDO- und CNDO-MO-Berechnungen von weitreichenden H,H-Kopplungen im Vinylcyclopropan

Aus dem Department of Chemistry der University of Manitoba, Winnipeg, Canada

(Eingegangen am 1. Februar 1972)

INDO- und CNDO-MO-Berechnungen der weitreichenden Kopplungen im Vinylcyclopropan und Vergleich mit entsprechenden Rechnungen an Propan, Propen und Butadien sowie mit experimentellen Ergebnissen zeigen, daß die Größe der allylischen Kopplungen  $J_{2,4}$  und  $J_{3,4}$  (Numerierung s. Formel 1) mit einem Hybridisierungsgrad der Cyclopropyl-Kohlenstoffatome zwischen  $sp^2$  und  $sp^3$  vereinbar ist. Die Konjugation zwischen Ring und Doppelbindung kommt jedoch weder in großen  $\pi$ -Beiträgen zu den pseudoallylischen ( $J_{1,5}$  und  $J_{1,6}$ ) noch zu den Kopplungen über fünf Bindungen zum Ausdruck.

### INDO and CNDO MO Calculations of Long-Range Coupling Constants in Vinylcyclopropane

INDO and CNDO MO calculations of long-range coupling constants in vinylcyclopropane and comparison with analogous calculations of propane, propene, and butadiene as well as with experimental values show that the magnitudes of the allylic couplings  $J_{2,4}$  and  $J_{3,4}$  (numbering see formula 1) are compatible with hybridization of the cyclopropyl carbon atoms between  $sp^2$  and  $sp^3$ . Conjugation between ring and double bond, however, is not reflected by large  $\pi$ -contributions to pseudoallylic ( $J_{1,5}$  and  $J_{1,6}$ ) nor to five bond couplings.

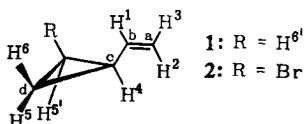
Die Bindungsverhältnisse im Cyclopropan sind mit Hilfe zweier verschiedener Modelle beschrieben worden<sup>1,2</sup>). Das *Walsh*-Modell sieht die Kohlenstoffatome als  $sp^2$ -hybridisiert an; die C—C-Bindungen des Ringes werden gebildet durch extra-annulare Überlappung der Kohlenstoff-p-Orbitale und intra-annulare Überlappung je eines der  $sp^2$ -Orbitale der Kohlenstoffatome. Die verbleibenden  $sp^2$ -Orbitale dienen zur Bildung der C—H-Bindungen. Das Modell der *gebogenen Bindungen* betrachtet die Orbitale, die für die Bildung der C—H-Bindungen benutzt werden, als  $sp^2$ -hybridisiert, während für die C—C-Bindungen  $sp^3$ -Orbitale herangezogen werden. *Bernett*<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß diese beiden Modelle sowohl leicht ineinander als auch in ein Molekülorbital(MO)-Modell transformiert werden können. Unabhängig davon, welches Modell die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten des Cyclopropanmoleküls am besten beschreibt, ist beiden gemeinsam, daß sie den C—C-Bindungen beträchtlich höheren p-Charakter zuschreiben, als er in gesättigten Verbindungen anzutreffen ist. Man erwartet folglich, daß das Cyclopropylsystem zur Konjugation mit p-Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome fähig ist. Diese Konjugationsfähigkeit wurde

<sup>1)</sup> W. A. *Bernett*, J. chem. Educat. 44, 17 (1967).

<sup>2)</sup> D. *Wendisch* in: E. *Müller* (Herausgeber), Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. IV/3, S. 20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

sowohl theoretisch durch Extended-Hückel-MO-Berechnungen<sup>3,4)</sup> als auch experimentell durch NMR-<sup>5,6,7)</sup> und UV-Untersuchungen<sup>8,9)</sup> sowie durch Bestimmung der empirischen Resonanzenergie<sup>10)</sup> erwiesen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu prüfen, ob sich die *Pseudokonjugation*<sup>1)</sup> zwischen einem Cyclopropanring und einer C=C-Doppelbindung in einem nennenswerten  $\pi$ -Beitrag zu den weitreichenden Kopplungen ausdrückt, wie es bei Konjugation zwischen echt ungesättigten Systemen, z.B. in Butadien-Derivaten<sup>11)</sup>, der Fall ist. Zu diesem Zweck führten wir INDO- und CNDO-MO-Berechnungen<sup>12,13)</sup> am Vinylcyclopropan (**1**) durch. Experimentelle Werte für die weitreichenden Kopplungen in dieser Verbindung<sup>14)</sup> und in einigen einfachen Derivaten<sup>15)</sup>, z.B. **2**, sind aus der Literatur bekannt.



## Rechnungen, Ergebnisse und Diskussion

Die innere Rotation von **1** ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. NMR-Untersuchungen<sup>16,17)</sup> haben gezeigt, daß die Rotation um die zentrale Einfachbindung durch ein dreizähliges Torsionspotential zu beschreiben ist. Die energetisch günstigste Konformation entspricht der *s-trans*-Anordnung mit einem  $H^1 - C^b - C^c - H^4$ -Interplanarwinkel  $\varphi$  von  $180^\circ$ . Als weitere Energieminima wurden zwei spiegelbildlich gleiche *gauche*-Konformere mit  $\varphi \approx 80^\circ$  und  $\varphi \approx 280^\circ$  gefunden. Die Energiedifferenz zwischen *gauche*- und *s-trans*-Konformation wurde auf  $0.66 - 0.93$ <sup>16)</sup> bzw.  $0.93 - 0.98$  kcal/Mol<sup>17)</sup> geschätzt. *de Meijere* und *Lüttke*<sup>18)</sup> bestimmten die Geometrie von **1** mittels Elektronenbeugungs-Messungen und erhielten einen Wert von  $1.1 \pm 0.2$  kcal/Mol für  $\Delta G_{293}$ . Demnach liegt **1** zu  $75 \pm 6\%$  in der *s-trans*- und zu  $25 \pm 6\%$  in den beiden *gauche*-Formen vor. Für letztere werden Interplanarwinkel  $\varphi$  von  $60 - 70^\circ$  bzw.  $290 - 300^\circ$  angegeben. Semiempirische Berechnungen der Kon-

- 3) R. Hoffmann, J. chem. Physics **40**, 2480 (1964).
- 4) R. Hoffmann, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3819.
- 5) G. L. Closs und H. B. Klinger, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3265 (1965).
- 6) N. C. Deno, H. G. Richey jr., J. S. Liu, D. N. Lincoln und J. O. Turner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4533 (1965).
- 7) C. U. Pittman jr. und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5123 (1965).
- 8) C. H. Heathcock und S. R. Poulter, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3766 (1968).
- 9) M. S. Jorgenson und T. Leung, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3769 (1968).
- 10) S. W. Staley, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1532 (1967).
- 11) M. Bacon und G. E. Maciel, Molecular Physics **21**, 257 (1971).
- 12) D. L. Beveridge und J. A. Pople, Approximate molecular orbital theory, McGraw-Hill Book Company, New York, N.Y., 1970; J. A. Pople, J. W. McIver jr. und N. S. Ostlund, J. chem. Physics **49**, 2965 (1968).
- 13) Programm 141, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind.
- 14) G. Schrupf, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2571.
- 15) G. Schrupf und W. Lüttke, J. molecular Spectroscopy **34**, 11 (1970).
- 16) G. R. DeMare und J. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5033 (1966).
- 17) H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, Tetrahedron [London] **25**, 1531 (1969).
- 18) A. de Meijere und W. Lüttke, Tetrahedron [London] **25**, 2047 (1969).

formationsenergien, die Torsions- und nichtbindende Wechselwirkungen in Betracht ziehen<sup>19)</sup>, ergaben ebenfalls Energieminima bei  $\varphi=60, 300$  und  $180^\circ$ , wobei die letztere Form um 0.16 kcal/Mol stabiler ist als die ersteren.

In den vorliegenden MO-Berechnungen wurden die Bindungslängen und Valenzwinkel der Elektronenbeugungs-Analyse<sup>18)</sup> zur Bestimmung der Atomkoordinaten benutzt und die weitreichenden Kopplungen von allen olefinischen zu allen Cyclopropylprotonen für die Konformationen mit  $\varphi=60, 180$  und  $300^\circ$  berechnet<sup>20, 21)</sup>. Bei der Mittelung über die verschiedenen Rotameren wurden die relativen Populationen  $p_{180} = 0.75$  und  $p_{60} = p_{300} = 0.125$  verwendet. Für die *gauche*-Konformationen waren 92 Iterationszyklen notwendig, um gemäß den im verwendeten Programm<sup>13)</sup> enthaltenen Kriterien Konvergenz zu erzielen. Bei der *s-trans*-Form konnte dies auch nach 100 Zyklen nicht erreicht werden, so daß die Iteration aus Gründen der Rechenzeit an dieser Stelle abgebrochen wurde. Die Kopplungskonstanten waren jedoch bis dahin auf 0.01 Hz konstant, was im Hinblick auf die vorliegende Diskussion ausreichend ist. Die in dem benutzten Programm (INDO- und CNDO/2-Version) angewandte Parametrisierung ist bereits von Pople und Mitarbb.<sup>12)</sup> beschrieben worden.

Die relative Stabilität der Konformeren wird durch die Rechnung in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden wiedergegeben: das *s-trans*-Konformere ist energetisch günstiger als die *gauche*-Anordnung. Allerdings wird die Energiedifferenz zu klein berechnet; sie beträgt nach der INDO-Methode 0.000308 hartrees (0.19 kcal/Mol), nach der CNDO-Methode 0.000523 hartrees (0.33 kcal/Mol). Für eine Konjugation zwischen dem Cyclopropanring und der Doppelbindung spricht die gefundene Bindungsordnung zwischen den  $p_z$ -Orbitalen von  $C^b$  und  $C^c$ . In der *s-trans*-Form wird sie zu 0.2581 (INDO) bzw. 0.2586 (CNDO) bestimmt; für das *gauche*-Rotamere können keine genauen Angaben gemacht werden, da infolge der Drehung um die  $C^b-C^c$ -Bindung die Vinylgruppe nicht mehr in der  $x-y$ -Ebene liegt, das zu betrachtende  $C^b$ -Orbital also keinen reinen  $p_z$ -Charakter hat. Die Berechnung der Ladungsverteilung ergibt, daß der Cyclopropanring gegenüber der  $C=C$ -Doppelbindung als schwacher Elektronendonator wirkt; die Summe der Ladungen aller Ringatome beträgt nach beiden Methoden +0.033 Einheiten.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine INDO-Untersuchung von *trans*-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan<sup>22)</sup>, in der allerdings eine andere Geometrie zu Grunde gelegt wurde als die von *de Meijere* und *Lüttke*<sup>18)</sup> empfohlene. Die dort berechnete  $\pi$ -Bindungsordnung zwischen  $C^b$  und  $C^c$  beträgt 0.2281, spricht also ebenfalls für die Konjugation zwischen Cyclopropyl- und Vinylsystem.

Die für die relevanten Rotameren berechneten Kopplungen über vier und fünf Bindungen sind in Tab. 1 zu finden. Für die vorherrschende *s-trans*-Form ist außer den INDO- und CNDO-Ergebnissen auch deren Differenz angegeben, die eine Näherung für den  $\pi$ -Beitrag zu der entsprechenden Kopplung darstellt<sup>12)</sup>. Die gemittelten Kopplungskonstanten wurden mittels der oben aufgeführten Rotamerenpopulationen erhalten.

<sup>19)</sup> G. Favini und S. Trovato, Gazz. chim. ital. **97**, 1152 (1967).

<sup>20)</sup> Tatsächlich genügte es, nur *eine gauche*-Form zu berechnen, da aus Symmetriegründen  $J_{n,m}(60^\circ) = J_{n,m'}(300^\circ)$  und  $J_{n,m'}(60^\circ) = J_{n,m}(300^\circ)$ .

<sup>21)</sup> Es sei  $0^\circ < \varphi < 180^\circ$ , wenn  $H^1$  in Formel 1 sich hinter der Papierebene befindet.

<sup>22)</sup> L. D. Kispert, C. Engelman, C. Dyas und C. U. Pittman jr., J. Amer. chem. Soc. **93**, 6948 (1971).

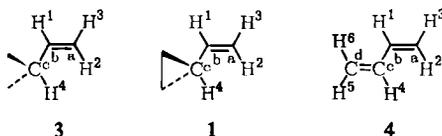
Tab. 1. Berechnete Werte der weitreichenden Kopplungen in Hz für einige Konformationen des Vinylcyclopropan (I) und Vergleich mit experimentellen Daten

$\varphi^a)$	180°		60°		300°		gemittelt <sup>b)</sup>		experimentell		
	INDO	CNDO	INDO	CNDO	INDO	CNDO	INDO	CNDO	1 <sup>c)</sup>	2 <sup>d)</sup>	
4J <sub>2,4</sub>	-1.29	-0.63	-2.48	-0.01	-2.48	-0.01	-1.59	-0.48	-1.11	-0.79	-0.82
4J <sub>3,4</sub>	-0.93	-0.25	-1.25	0.92	-1.25	0.92	-1.01	0.04	-1.05	-0.58	-0.68
4J <sub>1,5</sub>	-0.43	-0.24	1.25	1.35	-0.28	-0.08	-0.20	-0.02	-0.18	0.1	$\begin{cases} 0.0 & (J_{1,5}) \\ -0.19 & (J_{1,5}')$
4J <sub>1,6</sub>	-0.46	-0.15	-0.93	-0.01	0.40	0.40	-0.41	-0.06	-0.35	-0.37	-0.44
5J <sub>2,5</sub>	-0.06	0.04	-0.10	-0.04	0.11	0.13	-0.03	0.04	-0.07	0.05	$\begin{cases} 0.27 & (J_{2,5}) \\ 0.14 & (J_{2,5}')$
5J <sub>2,6</sub>	0.14	0.05	0.09	-0.06	0.24	0.10	0.13	0.04	0.09	0.15	0.0
5J <sub>3,5</sub>	0.17	0.19	-0.02	0.07	0.60	0.45	0.21	0.20	0.01	0.11	$\begin{cases} 0.22 & (J_{3,5}) \\ 0.0 & (J_{3,5}')$
5J <sub>3,6</sub>	0.29	0.18	0.11	0.06	0.30	0.18	0.27	0.17	0.10	0.05	0.19

a) Zur Definition von  $\varphi$  s. Fußnote 21).  
 b) Mittelwert:  $\bar{J} = 0.75 J(180^\circ) + 0.125 J(60^\circ) + 0.125 J(300^\circ)$ , vgl. Text.  
 c) l. c. 14).  
 d) l. c. 15).

### Die allylischen Kopplungen ${}^4J_{2,4}$ und ${}^4J_{3,4}$

Beim Vergleich der gemittelten  $J_{\text{INDO}}$ -Werte mit den experimentellen Daten für **1** und **2** (Tab. 1) fällt auf, daß die berechneten Absolutwerte im allgemeinen zu groß sind. Dies wurde auch in früheren Untersuchungen<sup>11,23</sup> festgestellt. Die relativen Größen und die Vorzeichen werden jedoch zumindest für die Kopplungen über vier Bindungen richtig wiedergegeben. In der *s-trans*-Konformation ist der  $\pi$ -Beitrag zu den allylischen Kopplungen  ${}^4J_{2,4}$  (*cisoid*) und  ${}^4J_{3,4}$  (*transoid*) gleich ( $-0.66$  bzw.  $-0.68$  Hz) in Übereinstimmung mit der *Karplus*-Theorie der  $\pi$ -Kopplung<sup>24</sup>. Aufgrund der verschiedenen  $\sigma$ -Anteile an diesen Kopplungen (s. die CNDO-Werte in Tab. 1) wird für  ${}^4J_{2,4}$  ein größerer Absolutwert berechnet als für  ${}^4J_{3,4}$ , was den experimentellen Befunden entspricht. INDO-Berechnungen von allylischen Kopplungen wurden auch am Propen (**3**)<sup>25</sup> und am Butadien (**4**)<sup>11</sup> durchgeführt. Beim Vergleich (Tab. 2) der für die *s-trans*-Konformationen der drei Moleküle berechneten Kopplungskonstanten findet man sowohl bei  ${}^4J_{2,4}$  als auch bei  ${}^4J_{3,4}$  eine Zunahme des absoluten Wertes in der Reihenfolge **3**, **1**, **4**; eine Zunahme in umgekehrter Reihenfolge ergibt sich für beide Kopplungskonstanten in den *gauche*-Konformationen. Nimmt man als Ursache für dieses Verhalten die Änderung der Hybridisierung des allylischen Kohlenstoffatoms  $C^c$  an, so spricht dies für einen Hybridisierungsgrad des Cyclopropyl-Kohlenstoffatoms in **1**, der zwischen demjenigen der entsprechenden Atome im Propen und im Butadien liegt, also zwischen  $sp^3$  und  $sp^2$ . Ein Vergleich der experimentellen Werte der allylischen Kopplungen in diesen Verbindungen ist nicht sinnvoll, da die Art der am Konformationsgleichgewicht beteiligten Rotameren und deren Populationen für **1**, **3** und **4** verschieden sind.



Tab. 2. Nach der INDO-Methode berechnete allylische Kopplungskonstanten für die *s-trans*- und die *gauche*-Konformation von **3**, **1** und **4**

$\varphi$	<b>3</b>		<b>1</b>		<b>4</b>	
	180°	60°	180°	60°	180°	60°
${}^4J_{2,4}$	-1.15	-2.50	-1.29	-2.48	-1.46	-2.29
${}^4J_{3,4}$	-0.54	-1.52	-0.93	-1.25	-1.26	-0.45

### Die pseudoallylischen Kopplungen ${}^4J_{1,5}$ und ${}^4J_{1,6}$

Wenn man einem Cyclopropanring und einer C=C-Doppelbindung ähnliche sterische und elektronische Merkmale zuschreibt, könnte man eine gewisse Verwandtschaft der Kopplungen  ${}^4J_{1,5}$  und  ${}^4J_{1,6}$  mit den allylischen Kopplungen erwarten.  ${}^4J_{1,5}$  und  ${}^4J_{1,6}$  seien deshalb hier als *pseudoallylische* Kopplungen bezeichnet.

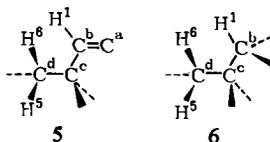
<sup>23</sup> L. Ernst, H. M. Hutton und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **50**, Nr. 12 (1972), im Druck.

<sup>24</sup> M. Karplus, *J. chem. Physics* **33**, 1842 (1960).

<sup>25</sup> M. Barfield, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1066 (1971).

Analog zu den allylischen verhalten sich die pseudoallylischen Kopplungskonstanten insofern, als auch hier der Absolutbetrag von  ${}^4J_{1,6}(\text{cisoid})$  sowohl nach Rechnung als auch nach Experiment größer ist als der von  ${}^4J_{1,5}(\text{transoid})$ . Ebenfalls werden für beide Parameter negative Werte berechnet; experimentell sind  ${}^4J_{1,6}$  in **1** und **2** und  ${}^4J_{1,5}$  in **2** negativ<sup>26)</sup>. Augenfällig bei diesem Vergleich ist jedoch der Größenunterschied zwischen den gemessenen Werten der allylischen und pseudoallylischen Kopplungen, vgl. in **2**  ${}^4J_{2,4} = -0.82$  mit  ${}^4J_{1,6} = -0.44$  Hz und  ${}^4J_{3,4} = -0.68$  mit  ${}^4J_{1,5} = -0.19$  Hz. Dieser Trend wird in den konformationell gemittelten INDO-Werten richtig wiedergegeben:  ${}^4J_{2,4} = -1.59$ ,  ${}^4J_{1,6} = -0.41$  und  ${}^4J_{3,4} = -1.01$ ,  ${}^4J_{1,5} = -0.20$  Hz. Der berechnete  $\pi$ -Beitrag zu den pseudoallylischen Kopplungen ist im Vergleich zu den allylischen stark gedämpft:  $-0.19$  und  $-0.31$  Hz für  ${}^4J_{1,5}$  bzw.  ${}^4J_{1,6}$  in der *s-trans*-Konformation.

Es wäre interessant, die INDO-Werte von  ${}^4J_{1,5}$  und  ${}^4J_{1,6}$  zu vergleichen mit entsprechenden Werten in Systemen, in denen  $C^c$  und  $C^d$   $sp^2$ -hybridisiert sind (Butadien), und solchen, in denen  $sp^3$ -Hybridisierung von  $C^c$  und  $C^d$  vorliegt (Buten-(1)). Butadien (**4**) ist von Bacon und Maciel<sup>11)</sup> berechnet worden, für Buten-(1) (**5**) liegen keine Rechnungen vor, weshalb hier auf den verwandten Fall des Propans (**6**) zurückgegriffen werden muß, der von Barfield<sup>25)</sup> bearbeitet wurde.



Den Konformationen mit  $\varphi = 180$ ,  $60$  und  $300^\circ$  in **1** entsprechen Interplanarwinkel  $H^1-C^b-C^c-C^d$  in **4** von  $30$ ,  $150$  und  $90^\circ$ , somit  $\varphi(H^1-C^b-C^c-H^4)$ -Werte von  $150$ ,  $30$  und  $90^\circ$ , wenn man in Betracht zieht, daß die Funktion  $J(\varphi)$  symmetrisch um  $\varphi = 180^\circ$  ist. Durch Mittelung der diesen Winkeln entsprechenden Kopplungskonstanten aus l. c.<sup>11)</sup> erhält man  ${}^4J_{1,5} = -1.40$  und  ${}^4J_{1,6} = -1.96$  Hz, Werte, die also keineswegs mit denjenigen für **1**,  ${}^4J_{1,5} = -0.20$  und  ${}^4J_{1,6} = -0.41$  Hz, übereinstimmen. Mittelung der berechneten Größen für **6** unter Berücksichtigung der Interplanarwinkel  $\Theta(H^6-C^d-C^c-C^b) = 0^\circ$ ,  $\Theta(H^5-C^d-C^c-C^b) \simeq 150^\circ$  und  $\Theta'(C^d-C^c-C^b-H^1) = 330, 210$  und  $90^\circ$ <sup>27)</sup> für die *s-trans*-, *gauche*<sub>60</sub>- und *gauche*<sub>300</sub>-Konformeren ergibt<sup>28)</sup> hingegen  ${}^4J_{1,5} = -0.27$  und  ${}^4J_{1,6} = -0.70$  Hz in weitaus besserer Übereinstimmung mit **1**. Offensichtlich verhält sich das Cyclopropylsystem in Hinblick auf diese Kopplungskonstanten eher wie ein gesättigter Alkylrest als wie eine C=C-Doppelbindung. Bemerkenswert bei den berechneten pseudoallylischen Kopplungen ist schließlich der große und positive Wert, den  ${}^4J_{1,5}$  in der *gauche*<sub>60</sub>-Konformation annimmt ( $+1.25$  Hz). Hier ist  $\Theta \simeq 150^\circ$  und  $\Theta' \simeq 210^\circ$ , eine Anordnung, die der „W“- oder „Zickzack“-Konformation ( $\Theta = \Theta' = 180^\circ$ , entsprechend

<sup>26)</sup>  ${}^4J_{1,5}$  für **1** ist in l. c.<sup>14)</sup> positiv angegeben; das Vorzeichen ist jedoch wegen des kleinen Absolutwertes (0.1 Hz) vermutlich nicht bestimmt worden.

<sup>27)</sup> Die Winkel  $\Theta$  und  $\Theta'$  sind hier analog zu l. c.<sup>25)</sup> definiert.

<sup>28)</sup> Kopplungskonstanten für Konformationen, deren Interplanarwinkel nicht ganzzahlige Vielfache von  $60^\circ$  sind, wurden durch Interpolation der in l. c.<sup>25)</sup> angegebenen Werte erhalten.

*s-trans/s-trans*) ähnelt und daher einen großen  $\sigma$ -Beitrag zur Kopplung verursacht. Die sterische Beziehung zwischen  $H^1$  und  $H^6$  läßt sich durch  $\Theta \simeq 0^\circ$ ,  $\Theta' \simeq 210^\circ$  beschreiben (entsprechend *s-cis/s-trans*); diese Anordnung hat den anomal großen  $\sigma$ -Beitrag nicht zur Folge, vgl. l. c. 25). Die früher<sup>14)</sup> geäußerte Ansicht, daß  ${}^4J_{1,6}$  in allen Konformationen größer sein sollte als  ${}^4J_{1,5}$ , gilt also der Rechnung nach nicht für die *gauche*<sub>60</sub>-Konformation.

Erst nach Eingang der vorliegenden Arbeit bei der Redaktion wurde uns eine Serie von Publikationen von Günther und Mitarbb.<sup>29)</sup> zugänglich, in denen über die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einer Anzahl verschieden substituierter Vinylcyclopropane berichtet wird. Die dort experimentell gefundenen Trends, z. B. die Abhängigkeit beider allylischer Kopplungen  ${}^4J_{2,4}$  und  ${}^4J_{3,4}$  von der Konzentration des *gauche*-Konformeren, stimmen mit den Resultaten unserer Rechnungen gut überein. Die Ungewißheit bezüglich des Vorzeichens der pseudoallylischen Kopplung  ${}^4J_{1,5}$  (vgl. Fußnote 26)) wird ebenfalls beseitigt: Experiment und Theorie zeigen, daß  ${}^4J_{1,5}$  negativ ist.

#### Die Kopplungen über fünf Bindungen ${}^5J_{2,5}$ , ${}^5J_{2,6}$ , ${}^5J_{3,5}$ , ${}^5J_{3,6}$

Die experimentellen Werte für die Kopplungen über fünf Bindungen sind sehr klein und liegen zwischen 0.05 und 0.27 Hz. Die gemittelten INDO-Werte reichen von  $-0.03$  bis 0.27 Hz. Eine Analogie zum Butadiensystem ist auch hier nicht gegeben; experimentelle Kopplungen über fünf Bindungen im Butadien liegen zwischen 0.60 und 1.34 Hz, berechnete zwischen 0.85 und 2.42 Hz. Die  $\pi$ -Beiträge zu allen vier Kopplungen in **1** werden zu  $|J_{\pi}| \leq 0.1$  Hz berechnet, während sie in **4** etwa 0.8 bis 0.9 Hz betragen. Auch in dieser Hinsicht gleicht der Cyclopropylring einem Alkylrest, indem er die  $\pi$ -Kopplungen wirksam dämpft.

#### Schlußbemerkungen

Die INDO- und CNDO-MO-Rechnungen geben die relative Stabilität der Konformeren von **1** richtig wieder und erweisen eine Konjugation zwischen der Vinylgruppe und dem Cyclopropanring. Diese Konjugation spiegelt sich aber weder in den weitreichenden Kopplungen über fünf Bindungen noch in den pseudoallylischen Kopplungen wider, wobei letztere relativ gut mit entsprechenden Werten für gesättigte Systeme übereinstimmen. Die allylischen Kopplungen hingegen legen für das Cyclopropylsystem einen Hybridisierungsgrad nahe, der zwischen den Werten von gesättigten und ungesättigten Systemen liegt. Bei einer Weiterentwicklung der Theorie der Kernspinkopplung und besserer Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Größen ließen sich die weitreichenden Kopplungen bei der Untersuchung des Rotationsgleichgewichtes verwenden, um auch auf diese Weise zu Aussagen über Art und Gewicht der beteiligten Konformationen zu gelangen.

Dem *National Research Council of Canada* sei für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln gedankt, dem *Rechenzentrum der University of Manitoba* für die großzügige Gewährung von Rechenzeit.

<sup>29)</sup> H. Günther, H. Klose und D. Cremer, Chem. Ber. **104**, 3884 (1971); H. Günther und H. Klose, ebenda **104**, 3898 (1971); H. Günther und D. Wendisch, ebenda **104**, 3914 (1971).