

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. PRELOG, Koninkl. ned. Akad. Wetenschap., Proc. B 71, 108 (1968); vgl. auch [17].  
 [2] O. ASCHAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3389 (1902).  
 [3] A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie, Fischer, Jena 1904.  
 [4] W. H. MILLS & C. R. NODDER, J. chem. Soc. 117, 1407 (1920).  
 [5] R. KUHN, in K. FREUDENBERG, «Stereochemie», Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932.  
 [6] D. J. CRAM & H. STEINBERG, J. Amer. chem. Soc. 76, 2753 (1954).  
 [7] W. MOFFIT, J. chem. Physics 25, 467 (1956); Proc. natl. Acad. Sci., U.S. 42, 736 (1956); vgl. auch W. KUHN, in K. FREUDENBERG, «Stereochemie», Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932.  
 [8] G. KROW & R. K. HILL, Chem. Commun. 1968, 430.  
 [9] A. HOREAU, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 228, 2039 (1949).  
 [10] E. HARDEGGER, E. MAEDER, H. M. SEMARNE & D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. 81, 2729 (1959).  
 [11] T. BÜRER, E. MAEDER & H. GÜNTARD, Helv. 40, 1823 (1957).  
 [12] F. WREDEN, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 552 (1869).  
 [13] A. LAPWORTH & W. H. LENTON, J. chem. Soc. 79, 1284 (1901).  
 [14] O. ASCHAN, Acta Soc. Sci. fenn. 27, 1 (1895); vgl. Chem. Zbl. 1895 II, 967.  
 [15] A. HOREAU, Tetrahedron Letters 1961, 506.  
 [16] A. HOREAU & B. KAGAN, Tetrahedron 20, 2431 (1964).  
 [17] R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, Angew. Chem. 78, 413 (1966).

## 181. Hochauflösungs-Protonenresonanz-Spektren von Nitroäthylen, 1-Nitropropen-(1) und 1-Nitropropen-(2)

von H. J. Fröhlin, K. R. Loos<sup>1)</sup> und Hs. H. Günthard

Laboratorium für Physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(25. VII. 68)

*Summary.* The proton resonance spectra of nitroethylene, 1-nitropropene-(1), and 1-nitropropene-(2) have been measured in solution with high resolving power at 60 and 100 MHz. A full set of chemical shift and coupling constants, obtained from analysis of the spectra in terms of ABC, ABX<sub>3</sub> and ABCD<sub>2</sub> systems, respectively, is given.

**1. Einleitung.** – Protonenresonanzspektren von Vinylverbindungen und Propylenen sind in verschiedenen Arbeiten diskutiert worden [1] [2]. Für Nitroolefine scheinen jedoch nur wenige Arbeiten bekannt zu sein [3]. Im Rahmen eines Forschungsprogramms über die Spektren von Nitroäthylen [4] [5] [6] untersuchten wir auch die Protonenresonanzspektren einiger einfacher Nitroäthylene. Wir berichten in dieser Arbeit über die Analyse dieser Spektren.

**2. Experimentelles.** – 2.1. *Substanzen:* Die in dieser Arbeit untersuchten Nitroolefine sind entweder synthetisch hergestellt worden (Nitroäthylen) [7] oder sie wurden uns von Herrn Prof. H. HOPFF (1-Nitropropen-(1), 1-Nitropropen-(2)) zur Verfügung gestellt. Über die geometrische Isomerie von 1-Nitropropen-(1) bestand zu Anfang der Untersuchung keine Kenntnis.

2.2. *Spektrographen und Messmethoden:* Sämtliche Olefine wurden in CDCl<sub>3</sub>-Lösung (ca. 5-proz.) mit Tetramethylsilan als internem Standard bei 24–25°C gemessen, und zwar wurden die Lösungen unter Vakuum hergestellt und in abgeschmolzenen Röhrchen gemessen. Das Spektrum

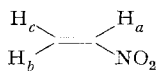
<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: SHELL DEVELOPEMENT Co., Emeryville, Calif. USA.

von 1-Nitropropen-(2) wurde zudem zwecks Untersuchung der Temperaturabhängigkeit zwischen Zimmertemperatur und  $-100^{\circ}\text{C}$  bestimmt.

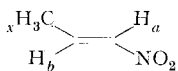
Die Messung der Spektren erfolgte mit einem VARIAN DP-A 60-IL Spektrometer und wurde in einzelnen Fällen ergänzt mit Messungen auf einem HR-100 Instrument.

Zur Analyse wurde ein für das ETH-Rechenzentrum modifiziertes Rechenprogramm Laocoon II [8] verwendet, welches die beobachteten Resonanzfeldstärken mit einer Methode der kleinsten Quadrate iterativ approximiert.

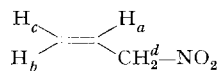
### 3. Resultate. – 3.1. Die Spektren der 3 Nitroolefine



Nitroäthylen  
( $AB_1C$ )



1-Nitropropen-(1)  
( $ABX_3$ )



1-Nitropropen-(2)  
( $ABCD_2$ )

sind in Fig. 1 wiedergegeben.

3.2. Weiter sind in den Tabellen 1, 2, 3 die Resonanzfelder (ausgedrückt in Hz und bezogen auf 60-MHz-Radiofrequenz) aufgeführt, zusammen mit den durch Approximation der Übergangsfrequenzen des Operators

$$\hat{H} = -\gamma \hbar \sum (1 - \sigma_k) I_{k3} + \sum_{i < k} J_{ik}(\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_k)$$

mittels des Laocoon-Programms berechneten Resonanzfeldstärken.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Resonanzfeldstärken von Nitroäthylen, in Hz

exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
$357,5 \pm 0,3$	$357,0 \pm 0,3$	$389,0 \pm 0,3$	$389,5 \pm 0,3$	$423,5 \pm 0,3$	$423,6 \pm 0,3$
357,5	357,7	390,6	390,2	430,5	430,3
364,0	363,8	404,0	404,1	438,0	438,2
364,0	364,5	405,0	404,8	445,0	444,9

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Resonanzfeldstärken von 1-Nitropropen-(1), in Hz

exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
$112,3 \pm 0,3$	$112,2 \pm 0,2$	$118,9 \pm 0,3$	$119,1 \pm 0,2$	$429,6 \pm 0,3$	$429,4 \pm 0,2$
112,3	112,6	119,7	119,5	429,6	429,6
112,3	112,8	410,1	410,5	435,4	435,5
113,1	112,9	411,2	411,2	435,4	435,8
113,1	113,0	411,9	411,5	442,8	442,3
113,1	113,7	411,9	411,6	442,8	442,8
118,1	117,9	424,8	423,9	442,8	443,0
118,9	118,7	424,8	424,1	449,0	449,0
118,9	118,8	424,8	424,5	449,4	449,2
118,9	118,9	424,8	424,7	455,8	455,7
118,9	119,0	424,8	425,0		

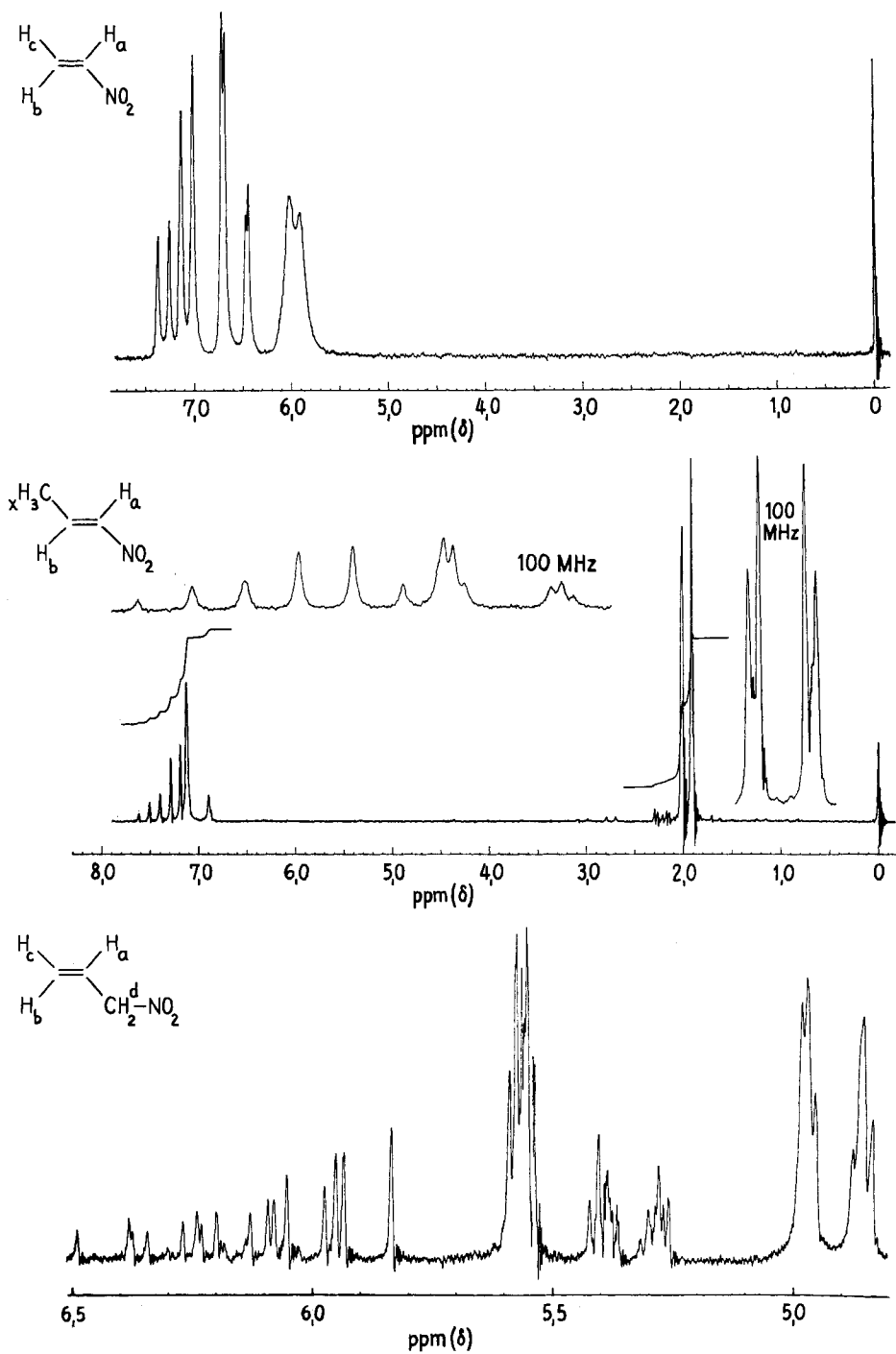


Fig. 1. 60-MHz-<sup>1</sup>H-Resonanz-Spektrum von Nitroäthylen, 1-Nitropropen-(1) und 1-Nitropropen-(2) in  $CDCl_3$

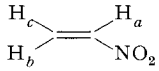
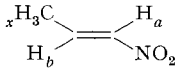
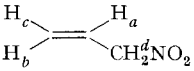
Standard: Tetramethylsilan

Tabelle 3. Gemessene und berechnete Resonanzfeldstärken von 1-Nitropropen-(2), in Hz

exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
290,8 ± 0,3	290,9 ± 0,2	318,5 ± 0,3	318,8 ± 0,2	361,5 ± 0,3	361,4 ± 0,2
290,8	291,0	319,4	319,8	363,1	363,0
291,9	292,0	322,4	322,6	364,7	364,5
291,9	292,4	323,2	323,3	364,7	364,6
293,1	292,7	323,6	323,6	365,4	365,4
293,1	293,4	323,6	323,8	367,6	367,3
297,8	297,5	324,7	324,3	367,6	367,5
297,8	297,8	324,7	324,8	368,1	368,0
298,9	298,5	325,6	325,9	371,2	371,0
298,9	298,6	332,5	332,6	371,2	371,5
298,9	298,7	333,6	333,5	371,7	371,7
298,9	299,0	333,6	333,7	373,7	373,6
299,6	299,5	334,4	334,4	374,1	374,1
315,9	316,2	335,0	334,7	375,7	375,9
317,2	317,0	335,8	335,6	377,9	378,2
317,2	317,3	350,2	350,0	380,4	380,5
317,2	317,5	356,2	355,9	382,2	382,4
318,5	318,2	357,1	356,9	382,6	382,8
318,5	318,5	358,5	358,4	389,0	389,3

Ferner sind in Tabelle 4 die mit diesem Approximationsprozess berechneten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 4. Berechnete chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten

Molekeln			
$\delta_a$	432,6 ± 0,4 Hz 7,21 ppm	420,6 ± 0,1 Hz 7,01 ppm	366,7 ± 0,1 Hz 6,11 ppm
$\delta_b$	398,7 ± 0,4	436,6 ± 0,1	327,8 ± 0,2
$\delta_c$	360,9 ± 0,4	6,65	7,28
$\delta_d$	6,01		329,6 ± 0,2
$\delta_x$		115,9 ± 0,1	295,6 ± 0,2
$J_{ab}$	14,7 ± 0,6 Hz	1,93	4,93
$J_{ac}$	7,0 ± 0,6	13,45 ± 0,22 Hz	16,73 ± 0,30 Hz
$J_{ad}$			10,38 ± 1,7
$J_{ax}$		-1,32 ± 0,12	6,99 ± 0,16
$J_{bc}$	-1,0 ± 0,6		0,75 ± 0,33
$J_{bd}$			-1,50 ± 0,21
$J_{bx}$		7,18 ± 0,16	
$J_{cd}$			-0,99 ± 0,26
mittl. quadr. Abweichung zw. beob. und ber. Resonanzfeldern	0,300 Hz	0,205 Hz	0,226 Hz

**4. Diskussion.** – 4.1. Im allgemeinen fallen die an allen Nitroolefinen bestimmten Kopplungskonstanten in die üblichen Bereiche für Vinylverbindungen [2] und Propene [2] [9]:  $J_{ab} = 12-18$  Hz,  $J_{ac} = 4-12$  Hz,  $J_{bc} = -3,5-+2$  Hz. Sie ordnen sich befriedi-

gend in die von SCHAEFER [10] angegebene Korrelation ein. Hingegen scheint keine Korrelation der chemischen Verschiebungen der Protonen mit der  $\pi$ -Elektronenladungsdichte an den Äthylen-C-Atomen zu bestehen [6].

4.2. Mit den in Tabelle 4 angegebenen chemischen Verschiebungen von Nitroäthylen und 1-Nitropropen-(2) lässt sich das von REDDY *et al.* [11] angegebene Korrelationsdiagramm der Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Protonen b, c vom Dipolmoment des Substituenten in Vinylverbindungen wie folgt ergänzen: Fig. 2 gibt das von diesen Autoren angegebene Diagramm wieder, umgerechnet auf ppm und ergänzt mit den aus Tabelle 4 folgenden Punkten für Nitroäthylen. Die chemischen Verschiebungen von 1-Nitropropen-(1) passen nicht in das Diagramm. Offensichtlich lässt sich das Diagramm nicht (in einfacher Weise) auf 2 Substituenten erweitern. Dagegen ordnen sich die chemischen Verschiebungen von Allylverbindungen ( $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{X}$ ) befriedigend in das Diagramm ein, falls man 1. die Lebensdauer der möglichen Konformationen als klein gegen die reziproke chemische Verschiebungsdifferenz annimmt, und 2. für das Dipolmoment der  $\text{CH}_2\text{X}$ -Gruppe dessen Projektion auf die interne Rotationsachse wählt.

Fig. 2, in welche die so erhaltenen Punkte für  $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{J}$  und  $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{CH}_3$  eingezeichnet sind, zeigt diesen Sachverhalt.

4.3. Die empirischen Konstanten der Spektren von Nitroäthylen sind von früher angegebenen nur unwesentlich verschieden, mit Ausnahme von  $J_{bc}$ , für welche Konstante MOORE *et al.* den Wert  $-2,0$  Hz angegeben haben. In dieser Arbeit fanden wir,

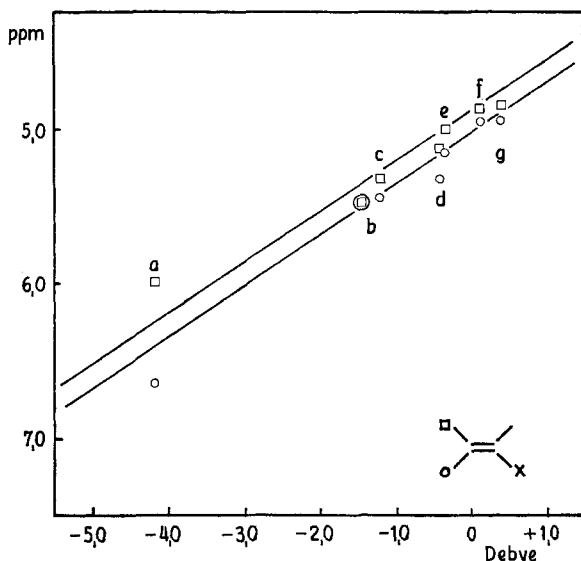


Fig. 2. Diagramm der chemischen Verschiebungen der cis-(o) und trans-(□) Protonen des Vinylsystems in Funktion der Gruppendifolmomente der Substituenten (aus [11] entnommen), ergänzt mit den Werten für Nitroäthylen (a), 1-Nitropropen-(2) (b), Allylcyanid (c), 1-Brompropen-(2) (d), 1-Jodpropen-(2) (e), Propen (f) und 1-Buten (g)

dass sich das Spektrum mit  $-1,0 < J_{bc} < +1,0$  Hz mit nahezu konstanter mittlerer quadratischer Abweichung

$$[\sum (v_{beob.} - v_{ber.})^2]^{1/2} \approx 0,30 \text{ bis } 0,34 \text{ Hz}$$

approximieren lässt. Dabei bleiben auch die Intensitäten innerhalb 4% konstant. Eine genauere Eingrenzung von  $J_{bc}$  wird durch die relativ grosse Halbwertsbreite der Liniengruppe bei 6 ppm erschwert. Diese letztere ist vermutlich eine Folge der Quadrupolrelaxation des  $^{14}\text{N}$ -Kerns der  $\text{NO}_2$ -Gruppe. Aus dem Mikrowellenspektrum [5] ist bekannt, dass die Quadrupol-Kopplungskonstanten sehr klein sind; es ist daher möglich, dass die Quadrupolrelaxation für eine vollständige Unterdrückung der Spin-Spin-Kopplung  $J_{N-H_c}$  zu langsam ist.

4.4. Der Vergleich der Kopplungskonstanten  $J_{ab}$  von Nitroäthylen, 1-Nitropropen-(1) und 1-Nitropropen-(2) zeigt zunächst, dass es sich bei der zweiten Substanz wahrscheinlich um das *trans*-Isomere des 1-Nitropropens-(1) handelt. Die Kopplungskonstante  $J_{ab}$  fällt in den für  $J_{trans}$  von Vinylverbindungen üblichen Bereich. Für  $J_{ax}$  und  $J_{bx}$  sind nur wenige Beispiele bekannt [12]. Die Analyse des Spektrums ergibt in diesem Fall eindeutig eine beste Approximation mit  $J_{ax} = -1,32$  Hz. Das Spektrum ist bis  $-60^\circ$  temperaturunabhängig.

4.5. Das relativ komplizierte Spektrum von 1-Nitropropen-(2) lässt sich am besten approximieren mit den in Tab.4 angegebenen Konstanten. Wie ersichtlich haben in diesem Fall  $J_{ab}$ ,  $J_{ac}$  und  $J_{bc}$  gleiches Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten ordnen sich in die Korrelation von SCHAEFER [10] ein, wenn der  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ -Gruppe ein  $E_x$  im Bereich 2,5 bis 2,8 zugeschrieben wird. Das Spektrum zeigt keine Anzeichen für die Existenz von mehreren Konformationen zwischen Zimmertemperatur und  $-100^\circ$ , so dass vermutlich die Torsionsbarrieren für beide internen Rotationen niedrig sind.

Wir danken der Firma SANDOZ A.G. für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Rechenzentrum ETH für die Erlaubnis zur Durchführung längerer Rechenarbeiten.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. BRUGEL, TH. ANKEL & F. KRÜCKEBERG, Z. Elektrochem. *64*, 1121 (1960); C. N. BANWELL & N. SHEPPARD, Mol. Physics *3*, 351 (1960); S. CASTELLANO & J. S. WAUGH, J. chem. Physics *34*, 295 (1961).
- [2] Für eine Übersicht über Vinyl-Protonenresonanzspektren vgl. J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, High Resolution Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford 1966, Vol. 2.
- [3] D. W. MOORE & J. A. HAPPE, J. physic. Chemistry *65*, 224 (1961).
- [4] K. R. LOOS & HS. H. GÜNTARD, J. chem. Physics *46*, 1200 (1967).
- [5] H. D. HESS, A. BAUDER & HS. H. GÜNTARD, J. mol. Spectroscopy *22*, 208 (1967).
- [6] K. R. LOOS, U. WILD & HS. H. GÜNTARD, Spectrochim. Acta, zur Publikation unterbreitet.
- [7] Für die Herstellung von Nitroäthylen vgl. H. D. HESS, Dissertation ETH Zürich, Nr. 3520, wo die Literatur referiert ist.
- [8] A. BOTHNER-BY & S. CASTELLANO, Mellon Institute 4400 Fifth Ave., Pittsburgh, Pennsylvania 15213.
- [9] L. M. JACKMAN, Applications of NMR Spectroscopy in organic Chemistry, Pergamon Press, New York 1959.
- [10] T. SCHAEFER, Canad. J. Chemistry *40*, 1 (1962).
- [11] G. S. REDDY, J. H. GOLDSTEIN & L. MANDELL, J. Amer. chem. Soc. *83*, 1300 (1961).
- [12] A. A. BOTHNER-BY & C. NAAR-COLIN, J. Amer. chem. Soc. *83*, 231 (1961); A. A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN & H. GÜNTHER, *ibid.* *84*, 2748 (1962).