

**55. Einfluss der Orientierung von Substituenten auf die chemische Verschiebung von  $^{13}\text{C}$**   
**II.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-spektroskopische Untersuchung von substituierten Spiro[cyclopropan-1',9-fluorenen]**

von Hans Fritz, Tammo Winkler, André M. Braun<sup>1)</sup> und Christian Decker

CIBA-GEIGY AG., CH-4002 Basel und Laboratoire de Photochimie Générale,  
 ERA C.N.R.S. No 386, Ecole Supérieure de Chimie, F-68093 Mulhouse

(12.XII.77)

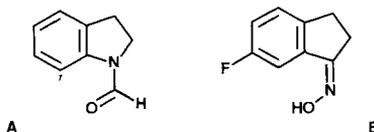
**Effect of the Orientation of Substituents on the Chemical Shift of  $^{13}\text{C}$**

**II.  $^{13}\text{C}$ -NMR. Study of Substituted Spiro[cyclopropane-1',9-fluorenes]**

*Summary*

The  $^{13}\text{C}$ -NMR. spectra of spiro[cyclopropane-1',9-fluorenes] substituted at the cyclopropane ring have been assigned, largely with the aid of selective proton decoupling. The effects of the substituents upon the chemical shifts of the aromatic carbons are orientation dependent. The effects of *cis*-substituents on  $\gamma$ -carbon atoms are large and negative (inducing high field shifts), those of *trans*-substituents smaller and dependent on the electron donor/acceptor properties of the substituents. The effects on  $\delta$ -carbon atoms in close proximity of the substituents are large and positive; they are interpreted in terms of electric field effects.

**Einleitung.** – In einer vorangegangenen Veröffentlichung [1] haben wir den Einfluss der Orientierung der Carbonylgruppe in formylierten und acetylierten Indolinen auf die chemische Verschiebung des drei Bindungen entfernten Atoms C(7) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Carbonylgruppe dann eine starke Verschiebung nach tieferem Feld verursacht (*ca.* 7 ppm), wenn sie in der räumlich nahen *endo*-Konformation **A** vorliegt. Entsprechende Tieffeldverschiebungen beobachtet man auch in der *syn*-Anordnung von Indanon-oximen (z. B. **B**) gegenüber der entsprechenden *anti*-Anordnung. Diese weitreichenden Einflüsse der Orientierung von Substituenten auf die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung können zur Konfigurations- bzw. Konformationsanalyse verwendet werden, zumal da sie



<sup>1)</sup> Neue Adresse: Institut de Chimie Physique, EPFL, Ecublens, CH-1015 Lausanne.

Beträge aufweisen, die in der Grössenordnung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Effekte liegen. Im Rahmen dieser Untersuchungen haben wir die Spektren von substituierten Spiro[cyclopropan-1',9-fluoren] (vgl. *Schema*) vermessen, die in diesem Zusammenhang deshalb von Interesse sind, weil sie ein starres Molekelgerüst mit wohldefinierter Geometrie aufweisen: wegen des Spirozentrums steht der Cyclopropanring senkrecht zur Ebene des Fluoren-Ringsystems. Einführung eines Substituenten in den Cyclopropanring führt zur Aufhebung der im Grundkörper **1** vorhandenen  $C_{2v}$ -Symmetrie und zu einer starken Differenzierung ursprünglich symmetrieäquivalenter C-Atome des aromatischen Systems in Bezug auf ihre räumliche Lage zum Substituenten. Diese Differenzierung ermöglicht die Untersuchung der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung der Substituenten.

*Schema*<sup>a)</sup>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>1</b>	H	H	H
<b>2</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H
<b>3</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	H
<b>4</b>	CN	H	H
<b>5</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
<b>7</b>	H	CN	CN
<b>8</b>	H	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>
<b>9</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>
<b>10</b>	Anhydrid der <i>cis</i> -Dicarbonsäure		
<b>11</b>	H	H	H
<b>12</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	H
<b>13</b>	CN	H	H
<b>14</b>	H	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>
<b>15</b>	H	CN	CN
<b>16</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>
<b>17</b>	H	H	
<b>18</b>	CH <sub>3</sub>	H	
<b>19</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	

a) Die Numerierung weicht vom üblichen Gebrauch ab und dient nur zur Bezeichnung der C-Atome.

**Ergebnisse.** - Die Strukturen der untersuchten Verbindungen sind im vorangehenden *Schema* zusammengestellt. Neben den an C(3') bzw. C(2') und C(3') substituierten Spiro[cyclopropan-1',9-fluoren]-Derivaten **1-10** wurden auch die 1,1-Diphenylcyclopropane **11-16** untersucht, die sich von den Fluorenverbindungen durch die freie Drehbarkeit der Phenylkerne unterscheiden.

Bei den Fluorenverbindungen **1-10** wurden auch die Protonenspektren (*Tab. 1*, vgl. auch [2]) untersucht, da für die Zuordnung der C-Atome der aromatischen Ringe die Kenntnis der chemischen Verschiebungen der Aromatenprotonen notwendig ist. Diese Protonen absorbieren bei 100 MHz in einem recht engen Bereich. Deshalb wurden die Spektren bei 360 MHz aufgenommen. Die Zuordnung der Aromatenprotonen beruht auf folgenden Überlegungen. Die Verbindungen mit  $C_{2v}$ -Symmetrie (**1**, **5**, **7**, **8**) weisen in der Aromatenregion nur vier verschiedene

Tabelle 1. *Chemische Verschiebung der Aromatenprotonen von 1-10*  
(in CDCl<sub>3</sub>, Numerierung siehe Schema)

Verbindung Nr.	H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(6)	H-C(7)	H-C(8)
1	7,04	7,29	7,34	7,83	7,83	7,34	7,29	7,04
2	7,47	7,23	7,32	7,83	7,78	7,32	7,27	7,01
3	7,58	7,28	7,38	7,81	7,79	7,38	7,30	7,03
4	7,40	7,40	7,46	7,84	7,82	7,41	7,30	6,96
5	7,18	7,28	7,34	7,85	7,85	7,34	7,28	7,18
7	7,34	7,41	7,53	7,85	7,85	7,53	7,41	7,34
8	7,56	7,29	7,40	7,79	7,79	7,40	7,29	7,56
9	7,67	7,29	7,41	7,81	7,78	7,39	7,30	6,97
10	7,52	7,33	7,49	7,85	7,80	7,47	7,35	6,95

chemische Verschiebungen auf. H-C(1) (bzw. H-C(8)) absorbiert bei wesentlich höherem Feld als H-C(4) (bzw. H-C(5)) infolge des abschirmenden Effektes des Cyclopropanrings [3]. H-C(2) ist dann von H-C(3) durch Entkopplung unterscheidbar. Die Verbindungen ohne C<sub>2v</sub>-Symmetrie weisen acht verschiedene chemische Verschiebungen auf. Das Signal bei höchstem Feld ist stets H-C(8), da es durch den Dreiring abgeschirmt ist und nicht durch dessen - abgewandte - Substituenten beeinflusst wird, die für H-C(1) eine Verschiebung nach tieferem Feld verursachen (vgl. H-C(1) bzw. H-C(8) in 1 mit denjenigen in 5, 7 und 8). Bestrahlung von H-C(8) ergibt dann wegen der *ortho*-, *meta*- und *para*-Kopplungen die Zuordnungen der Protonen H-C(5) bis H-C(7). Die übrigen Aromaten-

Tabelle 2. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen der Spiro[cyclopropan-1',9-fluorene] 1-10 in CDCl<sub>3</sub>  
(Strukturen und Numerierung der C-Atome siehe Schema)

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	118,53	123,68	122,87	121,11	121,68	124,04	121,05	122,68	126,81	120,90
2	126,72	125,58 <sup>a)</sup>	126,95	127,32 <sup>a)</sup>	126,12	125,74 <sup>a)</sup>	127,98	127,31	126,66	128,10 <sup>a)</sup>
3	125,90	125,58	127,04	127,77 <sup>a)</sup>	125,42	125,46 <sup>a)</sup>	129,52	127,84	127,61	129,42 <sup>b)</sup>
4	119,92	120,05 <sup>b)</sup>	119,89	120,31	119,91	120,19 <sup>b)</sup>	120,86	119,86	119,75 <sup>b)</sup>	121,00 <sup>c)</sup>
5	119,92	119,45 <sup>b)</sup>	119,89	120,31	119,91	119,38 <sup>b)</sup>	120,86	119,86	119,85 <sup>b)</sup>	120,36 <sup>c)</sup>
6	125,90	125,58	127,04 <sup>a)</sup>	127,88 <sup>a)</sup>	125,42	125,36 <sup>a)</sup>	129,52	127,84	127,35 <sup>a)</sup>	129,19 <sup>b)</sup>
7	126,72	126,67 <sup>a)</sup>	127,17 <sup>a)</sup>	127,32	126,12	126,87	127,98	127,31	127,74 <sup>a)</sup>	128,45 <sup>a)</sup>
8	118,53	118,36	118,65	118,53	121,68	117,96	121,05	122,68	118,36	119,05
9	29,33	35,48	37,04	34,85	39,80	37,43	38,72	42,44	39,12	42,78
10	148,04	150,72	146,45	143,57	146,04	150,27	137,74	141,57	145,45	141,76
11	139,84	138,78 <sup>c)</sup>	139,86	140,39 <sup>b)</sup>	140,53	138,70 <sup>c)</sup>	141,19	140,93	139,88	142,28 <sup>d)</sup>
12	139,84	140,50 <sup>c)</sup>	141,05	140,67 <sup>b)</sup>	140,53	141,87 <sup>c)</sup>	141,19	140,93	141,72	139,09 <sup>d)</sup>
13	148,04	145,30	142,59	140,94	146,04	142,97	137,74	141,57	138,34	137,05
2'	18,20	20,97	20,88	21,21	33,53	28,13	18,89	35,98	33,94	35,78
3'	18,20	46,71	32,68	14,37	33,53	28,13	18,89	35,98	33,94	35,78
Substi- tuenten		32,10 (C)	169,99 (C=O)	117,98	13,47	8,26	114,30	168,26 (CO)	167,15 (CO)	165,47
		30,40 (CH <sub>3</sub> )	51,98 (OCH <sub>3</sub> )					52,28 (OCH <sub>3</sub> )	52,13 (OCH <sub>3</sub> )	

<sup>a)</sup><sup>b)</sup><sup>c)</sup><sup>d)</sup> Zuordnung unsicher.

protonen können in Analogie zu den Verbindungen mit  $C_{2v}$ -Symmetrie zugeordnet werden.

Verbindung **6**, *cis*-2,3-Dimethyl-spiro[cyclopropan-1',9-fluoren], war nur im Gemisch mit dem *trans*-Isomeren erhältlich, so dass zwar das  $^{13}C$ -, nicht aber das  $^1H$ -NMR.-Spektrum ausgewertet werden konnte.

Die  $^{13}C$ -chemischen Verschiebungen der Fluorenverbindungen (Tab. 2) mit  $C_{2v}$ -Symmetrie sind ebenfalls leicht zuzuordnen. So ist die Zuordnung von C(1) bis C(8) durch selektive Protonenentkopplung möglich. Gleichzeitig kann dabei C(11) bzw. C(12) von C(10) bzw. C(13) durch die residuelle vicinale Kopplung der letzteren mit den Cyclopropanprotonen unterschieden werden. An Verbindung **8** wurden Versuche mit dem Verschiebungsreagens  $Yb(fod)_3$  ausgeführt, die die durch selektive Entkopplung getroffenen Zuordnungen bestätigen: So wird z. B. C(2) stärker verschoben als C(3).

Die Fluorenverbindungen ohne  $C_{2v}$ -Symmetrie weisen zwölf verschiedene aromatische C-Atome auf. Eine eindeutige Zuordnung war nicht in allen Fällen möglich. Die in diesem Zusammenhang besonders interessante Zuordnung von C(1) und C(8) konnte jedoch in jedem Fall durch selektive Entkopplung oder durch Experimente mit  $Yb(fod)_3$  vorgenommen werden. Die Zuordnung von C(10) und C(13) gelingt mit Hilfe der residuellen vicinalen Kopplung mit den Cyclopropanprotonen. Diese erlaubt es, C(10) und C(13) von den beiden anderen quaternären Atomen C(11) und C(12) zu unterscheiden und gleichzeitig zwischen C(10) und C(13) zu differenzieren, da C(10) eine grosse, C(13) hingegen eine kleine residuelle Kopplung aufweist. C(11) und C(12) wurden in den Verbindungen **3** und **9** aufgrund ihrer zusätzlichen Verschiebungen in Gegenwart von  $Yb(fod)_3$  unterschieden. In den übrigen Verbindungen ohne  $C_{2v}$ -Symmetrie ist die Zuordnung von C(11) und C(12) nicht experimentell gesichert.

Tabelle 3.  $^{13}C$ -Chemische Verschiebungen der 1,1-Diphenyl-cyclopropane **11-16** in  $CDCl_3$

C-Atom <sup>a)</sup>	<b>11</b> <sup>c)</sup>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
C(1')	145,79	140,28	138,99	140,13	136,70	136,45
C(1'')	145,79	144,84	142,32	140,13	136,70	145,30
C(2')	128,45	129,66	129,40	128,56	129,40	130,39
C(2'')	128,45	127,61	127,77	128,56	129,40	127,41
C(3')	128,30	128,35	128,80	128,56	128,48	127,80
C(3'')	128,30	128,50	128,80	128,56	128,48	128,75
C(4')	125,97	127,01	127,91 <sup>b)</sup>	127,31	129,05	127,10
C(4'')	125,97	126,56	127,36 <sup>b)</sup>	127,31	129,05	127,01
C(1)	29,91	39,90	38,21	47,01	44,37	43,77
C(2)	16,44	20,13	20,97	32,10	18,04	32,01
C(3)	16,44	28,83	12,17	32,10	18,04	32,01
Substi- tuenten		171,04 51,58	119,46	169,05 51,98	115,58	168,39 51,78

a) Zur Bezifferung der C-Atome vgl. *Schema*.

b) Zuordnung unsicher.

c) Vgl. [14]. Die dort angegebenen Werte (gegen externes TMS und ohne Angabe des Lösungsmittels) stimmen nicht mit den von uns gemessenen überein.

*Tabelle 3* gibt die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der 1,1-Diphenyl-cyclopropan-Verbindungen **11–16** wieder. *Ortho*- und *meta*-C-Atome lassen sich durch ihre unentkoppelten Spektren differenzieren [4]. Die aromatischen C-Atome in **12** und **16** (Verbindungen ohne  $C_{2v}$ -Symmetrie) wurden aufgrund ihrer zusätzlichen Verschiebungen in Gegenwart von  $\text{Yb}(\text{fod})_3$  zugeordnet und diejenigen in **13** in Analogie dazu.

*Tabelle 4* enthält die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Fluorene **17–19**, die zu Vergleichszwecken aufgenommen wurden (siehe auch [5]). **19** konnte nur in einem Gemisch mit **17** und **18** aufgenommen werden.

**Diskussion.** – Die aus der Analyse der Spektren erhaltenen Daten erlauben die Diskussion von zwei verschiedenen Arten von Substituenteneinflüssen, nämlich einerseits den Einfluss des Spiro-cyclopropanrings auf die Aromaten-C-Atome und andererseits den Einfluss der Substituenten am Cyclopropanring auf diese C-Atome.

Der Einfluss des Spiro-cyclopropanrings ergibt sich aus einem Vergleich der Spektren der Fluorene **17–19** mit denjenigen des Spiro[cyclopropan-1',9-fluorens] (**1**). Am auffallendsten ist die Hochfeldverschiebung von 4 ppm für C(1) und C(8) von **1** gegenüber denjenigen von 9,9-Dimethylfluoren (**19**). Diese Hochfeldverschiebung dürfte überwiegend auf unterschiedlichen  $\gamma$ -Effekten beruhen. Die Winkelveränderung an C(9) bewirkt nämlich eine Änderung der relativen Anordnung der C-Atome und Protonen des Substituenten an C(9) (Cyclopropyl- $\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_3$ ) und H–C(1) (bzw. H–C(8)). Der Einfluss der Anisotropie des Dreirings dürfte klein sein, da er von der gleichen Grössenordnung ist, wie für Protonen (d. h. ca. 0,5 ppm, vgl. [3]). Ein Vergleich mit den Verschiebungen der aromatischen C-Atome von 1,1-Diphenyl-cyclopropan (**11**) (*Tab. 3*) schliesst aus, dass die Hochfeldverschiebung von C(1) und C(8) einfach eine Folge der besseren Elektronendonatoreigenschaften des Dreirings gegenüber der  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ist.

Der Einfluss der Substituenten am Cyclopropanring auf die chemischen Verschiebungen der aromatischen C-Atome kann den *Tabellen 2, 3* und *5* entnommen werden. Hierbei sollen zunächst die weitreichenden, über die Bindungen übertrageneffekte auf die C-Atome in *p*-Stellung zum C(9) besprochen werden und anschliessend die Effekte der Substituenten auf die  $\gamma$ - und  $\delta$ -C-Atome. Die Verschiebung von C(3) und C(6) in **1–10** bzw. von C(4') und C(4'') in **11–16** hängen

Tabelle 4.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebung der Fluorene **17–19** in  $\text{CDCl}_3$

C-Atom	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	C-Atom	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
C(1)				C(9)	36,82	42,44	46,76
bzw. C(8)	124,93	124,03	122,54	C(10)			
C(2)				bzw. C(13)	143,16	149,02	153,60
bzw. C(7)	126,63	126,96	127,21 <sup>a)</sup>	C(11)			
C(3)				bzw. C(12)	141,67	140,57	139,19
bzw. C(6)	126,63	126,96	126,96 <sup>a)</sup>	CH <sub>3</sub>	-	18,18	27,08
C(4)							
bzw. C(5)	119,81	119,86	119,95				

a) Zuordnung unsicher.

Tabelle 5. Einfluss der Substituenten am Cyclopropanring auf die chemische Verschiebung von einigen C-Atomen der aromatischen Ringe<sup>a)</sup>

Substituent	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	CN	<i>trans</i> -di-CH <sub>3</sub>	<i>cis</i> -di-CH <sub>3</sub>	<i>trans</i> -di-CN	<i>trans</i> -di-COOCH <sub>3</sub>	<i>cis</i> -di-COOCH <sub>3</sub>	Anhydrid der <i>cis</i> -Dicarbonsäure
Verbindung	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
C-Atom									
C(10)	2,68	-1,55	-4,47	-2,00	2,23	-10,30	-6,47	-2,59	-6,28
C(13)	-2,74	-5,43	-7,10	-2,00	-5,07	-10,30	-6,47	-9,70	-10,99
C(1)	5,15	4,36	2,58	3,15	5,51	2,52	4,15	8,28	2,37
C(8)	-0,17	0,18	0,0	3,15	-0,60	2,52	4,15	-0,17	0,52
Verbindung		<b>12</b>	<b>13</b>			<b>15</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	
C-Atom									
C(1')		0,95	-3,47			-9,09	-5,66	-0,49	
C(1'')		-5,51	-6,80			-9,09	-5,66	-9,34	
C(2')		1,21	0,95			0,95	0,11	1,94	
C(2'')		-0,84	-0,68			0,95	0,11	-1,04	

<sup>a)</sup> Die angegebenen Werte sind die Unterschiede der chemischen Verschiebung von substituierter und unsubstituierter Verbindung. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach tieferem Feld.

von der Elektronendonator/-akzeptor-Eigenschaft der Substituenten am Dreiring ab. So bewirken CN- und COOCH<sub>3</sub>-Gruppen eine deutliche Verschiebung nach tiefem Feld, während Alkylsubstituenten eine geringfügige Hochfeldverschiebung verursachen. Die Tieffeldverschiebung ist in den Dicyan-Verbindungen **7** und **15** mit 3,6 bzw. 3,1 ppm besonders ausgeprägt. Die Unterschiede der Verschiebungen der beiden para-C-Atome in den Verbindungen ohne C<sub>2v</sub>-Symmetrie zeigen, dass sogar diese weitreichenden Effekte noch von der Orientierung der Substituenten abhängig sind. Der Einfluss der Donator/Akzeptor-Eigenschaft der Substituenten am Dreiring kann auch an den - allerdings viel kleineren - Verschiebungen der Protonen H-C(3) und H-C(6) in **1-10** festgestellt werden.

Der Einfluss der Orientierung der Substituenten kommt erwartungsgemäss viel stärker bei den Verschiebungen der Atome C(10) und C(13) in **1-10** bzw. C(1') und C(1'') in **11-16** zum Ausdruck, die sich in  $\gamma$ -Stellung zu den Substituenten befinden. *Cis*-ständige Substituenten verschieben nach höherem Feld; *trans*-ständige CN- und COOCH<sub>3</sub>-Gruppen verursachen Hochfeldverschiebungen, *trans*-ständige CH<sub>3</sub>- und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-Gruppen dagegen kleine Verschiebungen nach tieferem Feld (vgl. auch [6]). Dies steht im Einklang mit der Beobachtung einer entsprechenden Abhängigkeit des *trans*- $\gamma$ -Effektes von der Substituenten-Elektro negativität bei an C(17) derivatisierten 4-Östrenen [7]. Die  $\gamma$ -Effekte sind annähernd additiv, wie die Verbindungen **5-9** und **15** zeigen (vgl. jedoch die Diester **14** und **16**).

Die Verschiebungen von C(1) und C(8) der Spiro-Verbindungen **2-10** und der *ortho*-C-Atome der 1,1-Diphenyl-cyclopropane gegenüber den jeweiligen unsubstituierten Verbindungen repräsentieren den  $\delta$ -Effekt der Substituenten. Solche  $\delta$ -Effekte können grosse Beträge (meist Verschiebungen nach tieferem Feld) auf-

weisen, wenn Substituent und  $\delta$ -ständiges C-Atom räumlich nahe benachbart sind [8]. Im Einklang mit diesen Befunden sind die  $\delta$ -Effekte in den Verbindungen **2-10** ausgeprägt orientierungsabhängig. So wird das räumlich nahe C-Atom C(1) der mono- und *cis*-disubstituierten bzw. C(1) und C(8) der *trans*-disubstituierten Verbindungen deutlich nach tieferem Feld verschoben (vgl. *Tab. 5*). Dagegen wird das weit entfernte C-Atom C(8) der mono- und *cis*-disubstituierten Verbindungen nur geringfügig verschoben. Auch die  $\delta$ -Effekte sind annähernd additiv. Man vergleiche z. B. die Verschiebung von C(1) in **3** (4,36 ppm) mit derjenigen in **9** (8,28 ppm). Als weiteres Beispiel liessen sich die *trans*- und *cis*-Dimethylverbindungen anführen: **5**: 3,15 ppm, **6**: 5,15 ppm.

Die beobachteten  $\delta$ -Effekte können hauptsächlich als elektrische Feldeffekte interpretiert werden. Die  $\delta$ -Effekte in den alkylsubstituierten Verbindungen **2**, **5** und **6** beruhen dabei auf *van-der-Waals*-Wechselwirkungen [9]. Damit steht im Einklang, dass die *t*-Butylgruppe einen grösseren  $\delta$ -Effekt hervorruft als die Methylgruppen, da der Abstand zwischen den Protonen der *t*-Butylgruppe und H-C(1) kleiner ist, als derjenige zwischen den Protonen der Methylgruppe und H-C(1). Die geringen Verschiebungen von C(3) und C(6) in **2**, **5** und **6** legen nahe, dass Elektronendonator/-akzeptor-Eigenschaften der Substituenten, die über Bindungen übertragen werden, nur eine geringe Rolle für die  $\delta$ -Effekte spielen. Anders liegen die Verhältnisse bei den polaren Substituenten. Hier beruhen die  $\delta$ -Effekte vor allem auf dipolinduzierten Feldeffekten. Jedoch können Beiträge der Donator/Akzeptor-Eigenschaften der Substituenten (an die  $\delta$ -Effekte) nicht ausgeschlossen werden. Für einen grossen Anteil des Feldeffektes spricht der geringe  $\delta$ -Effekt von C(8) in den mono- bzw. *cis*-disubstituierten Verbindungen. Damit im Einklang steht auch der grosse Unterschied des  $\delta$ -Effektes auf C(1) des *cis*-Diesters **9** (8,28 ppm) und des entsprechenden Anhydrids **10** (2,37 ppm). Dieser Unterschied dürfte nämlich daher rühren, dass die zeitlich gemittelte Orientierung der COOCH<sub>3</sub>-Gruppen von der starren Anhydridanordnung abweicht, weswegen verschieden grosse Feldeffekte erzeugt werden. Der Einfluss der Donator/Akzeptor-Eigenschaften der Substituenten sollte dagegen für die beiden Substituenten-Systeme recht ähnlich sein.

Die Substituenten am Cyclopropanring rufen auch Tieffeldverschiebungen der nahen Protonen an C(1) hervor, die sich mit dem Dipolmoment und der Anisotropie der Substituenten (COOCH<sub>3</sub>, CN) bzw. mit *van-der-Waals*-Wechselwirkungen (CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) erklären lassen [10].

Die  $\delta$ -Effekte auf die *ortho*-C-Atome der 1,1-Diphenyl-cyclopropane sind bedeutend kleiner als diejenigen auf die C(1) von **2-10**. Dies beruht auf der freien Drehbarkeit um die C(1)-C(1')- bzw. C(1)-C(1'')-Bindungen in **11-16**. Dadurch verteilt sich der Einfluss des Substituenten auf zwei gleichwertige *o*-Stellungen. Zudem ermöglicht es die freie Drehbarkeit des Arylsubstituenten, dass dieser eine andere - zeitlich gemittelte - Orientierung zum Cyclopropanring einnimmt, als sie für das Arylsystem in den Spiro[cyclopropan-1',9-fluorenen] vorgegeben ist.

Wir danken unseren Mitarbeitern *H.J. Pöschel*, *G. Persy* und *K. Gimmel* für die Ausführung der präparativen Arbeiten. Mikroanalysen verdanken wir der Abteilung Elemente-Analytik (Leitung Dr. *H. Wagner*), Massenspektren dem Laboratorium für Massenspektroskopie (Leitung Dr. *W.J. Richier*) und präparative und analytische gas-chromatographische Arbeiten der Abteilung Stofftrennung (Leitung *F. Delley*) der *Ciba-Geigy AG*, Basel.

## Experimenteller Teil

Die *Herstellung* bzw. *Reinigung* der Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6**, **8-11**, **17** und **18** ist in unseren vorangegangenen Veröffentlichungen [11] und der dort angegebenen Literatur beschrieben. Die folgenden Verbindungen sind nach den nachfolgend aufgeführten Literaturangaben hergestellt worden: **4** [12], **7** [13], **12** [14], **13** [15], **14** und **16** [16].

Verbindung **15** wurde in Analogie zu **7** aus Diphenyldiazomethan und Fumaronitril hergestellt. Dabei entsteht ein Isomerengemisch, aus dem das *trans*-Isomere **15** durch fraktionierte Kristallisation aus  $\text{CHCl}_3$  isoliert werden kann, Smp. 215°.

9,9-Dimethyl-fluoren (**19**) wurde nach *Blum-Bergmann* [17] synthetisiert. Das aufgearbeitete Produktgemisch (**17**, **18** und **19**) enthielt ca. 33% **19**.

Spiro[cyclopropan-1',9-fluoren] (**1**) wurde erstmals durch Photolyse (*Philips* HPK 125, Pyrex) von Diazofluoren in einer bei  $\text{N}_2(\text{liq.})$ -Temperatur mit Äthylen gesättigten Freon-11-Lösung hergestellt. Der eingedampfte Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral, 1:1500, Cyclohexan) gereinigt; Smp. (Petroläther) 69–71° (70–71° [18]).

Eine analog ausgeführte Photolyse von Diphenyldiazomethan ergab Benzophenonazin und Tetraphenyläthylen mit je ca. 30% Ausbeute. Verbindung **11** verdanken wir Herrn Dr. *P. Fischer*, Universität Stuttgart.

Für die Angaben betreffend Aufnahme der NMR.-Spektren s. [19].

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Fritz & T. Winkler*, *Helv.* 59, 903 (1976).
- [2] *C. S. Panda*, *Indian J. Chemistry B* 15, 193 (1977).
- [3] *S. Forsen & T. Norin*, *Tetrahedron Letters* 1964, 2845.
- [4] *M. Begtrup*, *Acta chem. Scand.* 27, 3101 (1973).
- [5] *J. B. Stothers, C. T. Tan & N. K. Wilson*, *Org. magn. Res.* 9, 408 (1977).
- [6] *W. Kitching, M. Mariott, W. Adcock & D. Doddrell*, *J. org. Chemistry* 41, 1671 (1976).
- [7] *H. J. Schneider, W. Gschwendtner & U. Buchheit*, *J. magn. Res.* 26, 175 (1977).
- [8] Vgl. z. B. Lit. 4 in [1], sowie *J. B. Stothers & C. T. Tan*, *Canad. J. Chemistry* 54, 917 (1976); *D. J. Loomes & M. J. T. Robinson*, *Tetrahedron* 33, 1149 (1977).
- [9] *J. G. Batchelor*, *J. magn. Res.* 18, 212 (1975).
- [10] *L. M. Jackman & S. Sternhell*, 'Applications of NMR. Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford 1969.
- [11] *A. M. Braun, H. G. Cassidy, R. C. Schulz & H. Tanaka*, *Makromol. Chem.* 146, 195 (1971); *W. J. Richter & A. M. Braun*, *Helv.* 56, 569 (1973); *G. Ravier, C. Decker, A. M. Braun & J. Faure*, *Tetrahedron Letters* 1977, 1919.
- [12] *L. Horner & E. Lingnau*, *Liebigs Ann. Chem.* 573, 30 (1951).
- [13] *L. Horner & E. Lingnau*, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 21 (1955).
- [14] *O. A. Subbotin, A. S. Kozmin, Yu. K. Grishin, N. M. Sergeev & I. G. Bolesov*, *Org. magn. Res.* 4, 53 (1972).
- [15] *J.-C. Cognacq*, *Hexachimie SA., Belg.* 807.630 (1974).
- [16] *J. v. Alphen*, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 62, 210 (1943).
- [17] *O. Blum-Bergmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 484, 26 (1930).
- [18] *R. Mechoulam & F. Sondheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4386 (1958).
- [19] *H. Fritz, P. Hug, H. Sauter, T. Winkler & E. Logemann*, *Org. magn. Res.* 9, 108 (1977).