

# ZUR IDENTIFIZIERUNG DER CYCLOPROPANSTRUKTUR

## NIR- UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CYCLOPROPANEN

H. WEITKAMP und F. KORTE

Shell Grundlagenforschung Gesellschaft m.b.H., Schloss Birlinghoven, Siegkreis

(Received 6 May 1964)

**Zusammenfassung**—NIR-Spektroskopie kann zur Identifizierung von Cyclopropanen dienen, wenn wenigstens eine Methylengruppe im Cyclopropanring enthalten ist. Mittelständige Olefine und Phenylgruppen stören nicht. Endständige Olefine verhalten sich im NIR wie Cyclopropane.

Ergänzende NMR-Messungen erlauben die Ermittlung der sterischen Konfiguration von Cyclopropanen. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten sowie der Einfluss verschiedener Substituenten auf die magnetische Abschirmung *cis*- und *trans*-ständiger Methylenprotonen einiger mono- und disubstituierter Cyclopropane wurden bestimmt.

**Abstract**—NIR-spectroscopy is a suitable method for the identification of cyclopropanes, if the cyclopropane ring contains at least one methylene group. Internal olefins and phenyl groups do not interfere. Terminal olefins behave in the NIR like cyclopropanes.

Additional NMR-measurements allow the determination of the steric configuration of cyclopropanes. The spin-spin coupling constants as well as the influence of different substituents on the magnetic shielding of methylene protons in *cis*- and *trans*-position in some mono- and disubstituted cyclopropanes have been determined.

FRÜHER berichteten wir,<sup>1</sup> dass IR- und UV-Spektren nur bedingt geeignet sind, das Vorliegen einer Cyclopropanstruktur zu erkennen. Mehrere Autoren berichten nun, dass Cyclopropane im nahen Infrarot um 1635 und 2220  $m\mu$  absorbieren.

Ueber die Absorptionsintensitäten wurden keine Angaben gemacht. Wir haben daher von einer grösseren Zahl verschieden substituierter Cyclopropane NIR-Spektren registriert und die molaren Extinktionskoeffizienten der Cyclopropan  $>CH_2$ -Schwingung bestimmt.

Ferner wurden einige Benzolderivative sowie end- und mittelständige Olefine gemessen. Es ergibt sich, dass NIR-Spektren zur Erkennung der Cyclopropanstruktur geeignet sind. Bisher wurde lediglich gefunden, dass auch endständige Olefine bei der gleichen Wellenlänge mit vergleichbarer Intensität absorbieren.

Olefine und Cyclopropane lassen sich nun leicht durch PMR-Spektroskopie unterscheiden, wobei gleichzeitig wertvolle Informationen über die Konfiguration gewonnen werden können. Hier sind in letzter Zeit eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich mit der Grösse und den Vorzeichen der Kopplungskonstanten beschäftigen.

Die Analyse der Konfiguration eines di- und höhersubstituierten Cyclopropanes ist dadurch wesentlich vereinfacht. Woran es noch mangelt, ist eine bessere Kenntnis des Einflusses verschiedenartiger Substituenten auf die magnetische Abschirmung *cis*- und *trans*-ständiger vicinaler Protonen. Wir haben deshalb die PMR-Spektren einiger mono- und disubstituierter Cyclopropane analysiert.

<sup>1</sup> H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* **95**, 2280 (1962).

### NIR-spektroskopische Untersuchungen von Cyclopropanen

O'Connor<sup>2</sup> berichtet, dass Cyclopropane im NIR-Bereich zwei spezifische Absorptionsbanden haben, bei  $\sim 1650\text{ m}\mu$  den 1. Oberton der CH-Valenzschwingung und bei  $\sim 2230\text{ m}\mu$  eine Kombinationschwingung. Gassman<sup>3</sup> untersuchte den Bereich zwischen 1624 und 1650  $\text{m}\mu$ . Washburn und Mahoney<sup>4</sup> geben für die beiden Absorptionslagen eine Bande bei 1630 bis 1650  $\text{m}\mu$  und eine 4–6 mal intensivere Bande bei 2230  $\text{m}\mu$  an. Gleichzeitig stellen sie fest, dass endständige Olefine eine den Cyclopropanen vergleichbare Absorption zeigen.

Wir untersuchten eine grössere Anzahl verschieden substituierter Cyclopropane und bestimmten sowohl die Bandenlagen als auch die molaren Extinktionskoeffizienten. Das erste Absorptionsmaximum liegt zwischen 1624–1640  $\text{m}\mu$ , das zweite zwischen 2216–2231  $\text{m}\mu$ . Die molaren Extinktionskoeffizienten der Bande um 1625  $\text{m}\mu$  variieren von 0.28–1.10 [ $\text{cm}^2/\text{Mol}$ ], die  $\epsilon$ -Werte der Bande bei 2230  $\text{m}\mu$  von 1.09–5.18 [ $\text{cm}^2/\text{Mol}$ ]. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden  $\epsilon_{2225}:\epsilon_{1625}$  ergab Werte von 2.16–6.14. Die einzelnen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für Cyclopropane, die keine Methylen-Gruppe mehr im Ring enthalten, konnten wir in den beiden Bereichen keine Absorption feststellen.

Um festzustellen, welche anderen Gruppen ein vergleichbares Absorptionsverhalten zeigen, haben wir die Spektren von end- und mittelständigen Olefinen sowie von Benzolderivaten gemessen.

Es wird gefunden, dass endständige Olefine im gleichen Bereich wie die Cyclopropane absorbieren. Die Absorptionsmaxima werden zwischen 1612 und 1637  $\text{m}\mu$  sowie 2221 und 2232  $\text{m}\mu$  gefunden. Die entsprechenden Extinktionskoeffizienten sind 0.27–0.59 [ $\text{cm}^2/\text{Mol}$ ] für die erste Bande, und 0.61–1.69 für die zweite. Das Intensitätsverhältnis der beiden Absorptionsbanden  $\epsilon_{2225}:\epsilon_{1625}$  ist 1.69–3.78 (Tabelle 2). Mittelständige Olefine absorbieren in den angegebenen Bereichen nicht. Benzol und seine Derivate absorbieren wie Cyclopropane um 1630  $\text{m}\mu$ . Die molaren Extinktionskoeffizienten sind jedoch kleiner als bei Cyclopropanen. Ein zweites Absorptionsmaximum wird um 2260  $\text{m}\mu$  gefunden und liegt um  $\sim 30\text{ m}\mu$  höher, als die bisher für Cyclopropane beobachteten Absorptionslagen.

Das NIR-Spektrum kann somit zur Identifizierung der Cyclopropanstruktur dienen, wenn wenigstens eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Cyclopropanring enthalten ist, auch dann, wenn im gleichen Molekül noch Phenylgruppen oder mittelständige Doppelbindungen vorhanden sind. Zwischen einem endständigen Olefin und einem Cyclopropan kann aufgrund des NIR-Spektrums nicht unterschieden werden. Doch lässt sich eine endständige Doppelbindung im IR durch Absorptionsbanden bei 1640–1650  $\text{cm}^{-1}$  und 880–920  $\text{cm}^{-1}$  nachweisen. Ob Verbindungen neben einer endständigen Doppelbindung noch einen Cyclopropanring enthalten, kann weder durch IR noch NIR-Messungen eindeutig ermittelt werden.

### Kernresonanzmessungen an Cyclopropanen

In den letzten Jahren wurde über Näherungsverfahren berichtet, die die Abschätzung der Grösse der Kopplungskonstanten geminaler und vicinaler Protonen erlauben.

Der H—C—H-Winkel geminaler Protonen des Cyclopropanes ist im Bereich

<sup>2</sup> R. T. I. O'Connor, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **38**, 641 (1961).

<sup>3</sup> P. G. Gassman, *Chem. & Ind.* 740 (1962).

<sup>4</sup> L. W. H. Washburn und M. J. Maloney, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 504 (1954).

TABELLE I. NIR-ABSORPTION VON CYCLOPROPANEN

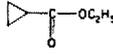
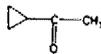
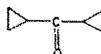
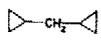
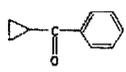
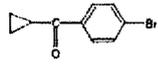
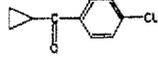
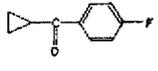
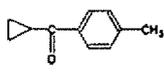
Substanz	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$	$\epsilon$	$\frac{\epsilon_{1625}}{\epsilon_{1625}}$
	1625 2216	0.50 3.06	6.41
	1628 2224	0.58 3.18	5.52
	1627 2221	0.57 3.04	5.33
	1624 2219	0.58 2.86	4.92
	1629 2226	0.56 2.85	5.09
	1629 2228	0.94 5.18	5.54
	1640 2231	1.10 4.33	3.94
	1638 2228	0.53 2.03	3.83
	1638 2224	0.50 1.92	3.84
	1638 2228	0.98 4.23	4.34
	1631 2225	0.61 2.90	4.75
	1628 2225	0.64 2.71	4.26
	1629 2225	0.65 2.93	4.50
	1629 2230	0.62 3.22	5.23
	1630 2221	0.62 3.37	5.45

TABELLE I (contd.)

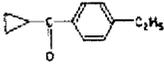
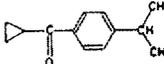
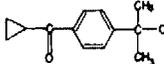
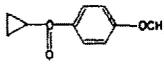
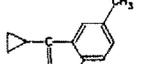
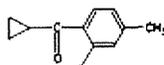
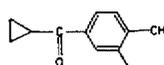
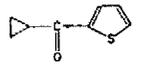
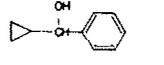
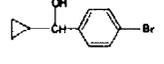
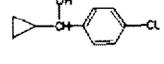
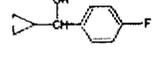
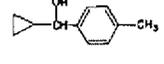
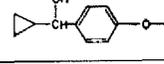
Substanz	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$	$\epsilon$	$\frac{\epsilon_{2225}}{\epsilon_{1625}}$
	1630 2226	0.50 2.59	5.17
	1628 2226	0.61 3.05	4.98
	1629 2225	0.62 3.22	5.23
	1629 2224	0.61 3.19	5.23
	1632 2229	0.53 3.08	5.77
	1626 2226	0.47 2.78	5.91
	1630 2226	0.44 2.48	5.64
	1629 2225	0.74 2.93	3.94
	1636 2226	0.63 2.33	3.70
	1635 2227	0.58 2.28	3.94
	1638 2224	0.55 2.22	4.04
	1634 2226	0.57 2.34	4.10
	1636 2226	0.52 2.04	3.94
	1635 2227	0.55 2.50	4.56

TABELLE 1 (contd.)

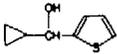
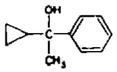
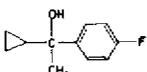
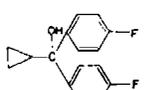
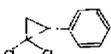
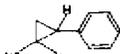
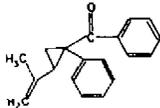
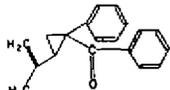
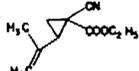
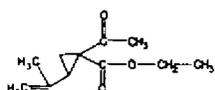
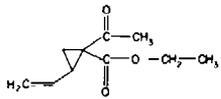
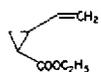
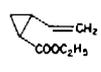
Substanz	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$	$\epsilon$	$\frac{\epsilon_{2222}}{\epsilon_{1625}}$
	1639 2226	1.09 2.36	2.16
	1634 2228	0.57 2.14	3.75
	1633 2227	0.59 2.41	4.08
	1633 2227	0.56 2.43	4.36
	1634 2225	0.60 2.34	3.87
	1630 2221	0.38 1.09	2.86
	1626 2229	0.28 0.59	2.09
	1630 2231	0.36 1.12	3.09
	1632 2219	0.78 1.47	1.89
	1632 2218	0.39 1.00	2.56
	1626 2216	0.53 1.87	3.53
	1627 2212	0.33 0.76	2.30

TABELLE 1 (contd.)

Substanz	$\lambda_{\max}$ in m $\mu$	$\epsilon$	$\frac{\epsilon_{2225}}{\epsilon_{1635}}$
	1628 2210	0.49 1.80	3.67
 <i>trans</i>	1629 2218	0.74 1.69	2.27
 <i>cis</i>	1631 2219	0.70 2.07	2.96

114.5–118°. <sup>5–9</sup> Bei Anwendung der Ueberlegung von Gutowsky *et al.*<sup>10</sup> ergeben sich Kopplungskonstanten von 4.5–7 Hz.<sup>11</sup> In Abhängigkeit von der Art der Substituenten wurden Kopplungskonstanten von 0 bis –9 Hz<sup>1,8,9,11–13</sup> gefunden.

Ausgehend von einem H—C—H-Winkel von 114.5–118° errechnet sich ein Diederwinkel von 131–134° für *trans*-ständige Protonen und von 0° für *cis*-ständige. Das entspricht bei Anwendung der Karplus Ableitung<sup>14,15</sup> 3.8–4.3 bzw. 8.2 Hz, während bei Anwendung der von Conroy<sup>16</sup> angegebenen Daten 6.4–7.0 bzw. 8.0 Hz gefunden werden.<sup>11</sup> In Uebereinstimmung mit den theoretischen Abschätzungen wurde bisher immer gefunden, dass die *Trans*kopplung kleiner ist als die *Cis*kopplung. Je nach Substitution wird  $J_{cis}$  von 7.3–11.2 Hz und  $J_{trans}$  von 3.9–8.0 Hz gefunden.<sup>9,11–13,17</sup> Ferner ergeben die Messungen, dass die Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstanten denen der vicinalen entgegengesetzt sind. Man nimmt allgemein an, dass die Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstanten in Cyclopropanen negativ sind.<sup>8,11–13</sup>

Für eine Routineanalyse von Cyclopropanen sind Grösse und Vorzeichen der Kopplungskonstanten hinreichend bekannt. Was für eine Routineanalyse fehlt, ist eine gute Kenntnis des Einflusses verschiedenartiger Substituenten auf die magnetische Abschirmung *cis*- und *trans*-ständiger vicinaler Protonen.

Am einfachsten sollten sich solche Daten aus der Analyse monosubstituierter

<sup>5</sup> O. Hassel und J. H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.* **1**, 149 (1947).

<sup>6</sup> E. Goldish, *J. Chem. Education* **36**, 408 (1959).

<sup>7</sup> O. Bestianson und M. Traetteberg, *Tetrahedron* **17**, 147 (1962).

<sup>8</sup> H. M. Hutton und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **41**, 684 (1963).

<sup>9</sup> J. D. Graham und M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2249 (1962).

<sup>10</sup> H. S. Gutowsky, M. Karplus und D. M. Grant, *J. Chem. Phys.* **31**, 1278 (1959).

<sup>11</sup> D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3218 (1963).

<sup>12</sup> K. B. Wiberg und B. J. Nist, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2788 (1963).

<sup>13</sup> H. M. Hutton und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **41**, 2429 (1963).

<sup>14</sup> M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).

<sup>15</sup> M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).

<sup>16</sup> H. Conroy, *Advan. Org. Chem.* **2**, 265 (1960).

<sup>17</sup> H. Hutton und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **40**, 875 (1962).

TABELLE 2. NIR-ABSORPTION VON OLEFINEN UND BENZOLDERIVATEN

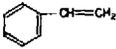
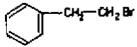
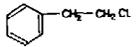
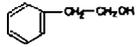
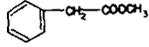
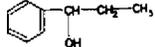
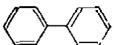
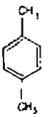
Substanz	$\lambda_{\text{max}}$ in $m\mu$	$\epsilon$	$\frac{\epsilon_{2226}}{\epsilon_{1636}}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	1635 2231	0.37 1.18	3.22
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	1637 2232	0.37 1.27	3.43
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1633 2228	0.31 1.17	3.78
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1613 2221	0.35 1.09	3.17
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1622 2229	0.39 1.14	2.94
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1612 2226	0.46 1.48	3.25
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1627 2237	1.02 1.73	1.69
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1637 2227	0.27 0.61	2.22
	1630 2227	0.59 1.09	1.85
	1630 1645 2272	0.11 0.10 0.11	
	1633 1643 2275	0.07 0.09 0.65	
	1633 2254	0.08 1.10	
	1631 2260	0.08 1.06	
	1631 1642 2286	0.12 0.13 0.96	
	1631 1643 2254	0.08 0.09 1.72	
	1680 2212 2266	0.63 0.29 0.84	

TABELLE 2 (contd.)

Substanz	$\lambda_{\text{max}}$ in $m\mu$	$\epsilon$
	1632 1644 2224	0.16 0.17 0.24
	1644 2279	0.05 1.20
	1654 2276	0.08 1.23
	1661	0.18
	1663	0.30
	1665	0.41
	1656	1.18

Cyclopropane gewinnen lassen. Es handelt sich hierbei um die Auflösung eines  $A_2B_2C$ -Systems. Die Analyse wird kompliziert, weil der Shiftunterschied der A und B-Protonen gering ist, sodass selbst bei den grössten heute vorhandenen Feldstärken Multipletts mit einem mittleren Bandenabstand von ca. 1–2 Hz erhalten werden.

Bisher liegen nur wenige Daten vor. Wiberg und Nist<sup>13</sup> analysierten die Spektren von Cyclopropancarbonsäure und Cyclopropylbromid. Sie fanden, dass der Einfluss dieser Substituenten auf die nachbarständigen *cis*- und *trans*-ständigen Methylenprotonen entgegengesetzt ist.

Wir haben einige weitere mono- und 1,2-disubstituierte Cyclopropane analysiert, um den Einfluss verschiedener Substituenten auf die magnetische Abschirmung nachbarständiger Methylenprotonen zu bestimmen.

Die PMR-Spektren von Cyclopropyl-*p*-fluorphenylketon und Cyclopropyl-*p*-methoxyphenylketon wurden bei 60 und 90 MHz aufgenommen. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten und magnetischen Abschirmungsparameter wurden mit dem Iterationsverfahren von Swalen und Reilly<sup>18</sup> bestimmt. Die Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie geben eine gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Bandenlagen sowie der relativen Intensitäten. Beide Substituenten bewirken, dass die *trans*-Protonen stärker abgeschirmt sind als die *cis*-Protonen. Sie verhalten sich demnach wie die Carboxylgruppe.<sup>13</sup>

<sup>18</sup> J. D. Swalen und C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* 37, 21 (1962).

TABELLE 3. MAGNETISCHE ABSCHIRMUNGSPARAMETER UND SPIN-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN EINIGER CYCLOPROPANE

Magnetische Abschirmungsparameter $\tau$ (TMS = 10)	Spin-Spin-Kopplungskonstanten		
	$J_{vic}$ (Hz)	$J_{gem}$ (Hz)	$J_{trans}$ (Hz)
1 9.09	(1,2) 19.1		
2		(1,4) 4.0 (2,3)	(1,3) -7.8 (2,4)
3 8.87	(3,4) 10.2		
4		(1,5) 8.4 (2,5)	(3,5) 3.7 (4,5)
5 7.45			
1 9.14	(1,2) 11.2		
2		(1,4) 2.3 (2,3)	(1,3) -8.4 (2,4)
3 8.90	(3,4) 19.6		
4		(1,5) 9.2 (2,5)	(3,5) 5.4 (4,5)
5 7.47			

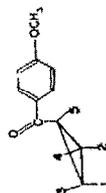
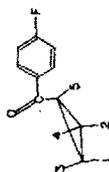
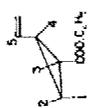
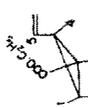
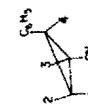


TABELLE 3 (contd.)

Magnetische Abschirmungsparameter $\tau$ (TMS = 10)		Spin-Spin-Kopplungskonstanten		
		$J_{cis}$ (Hz)	$J_{trans}$ (Hz)	$J_{gem.}$ (Hz)
	1	9.083 ± 0.004	(1, 3) 3.63 ± 0.4	(1, 2) -7.89 ± 0.4
	2	8.723 ± 0.004	(3, 4) 4.29 ± 0.4	
	3	8.399 ± 0.004	(2, 4) 3.40 ± 0.4	
	4	8.050 ± 0.005	weitere Kopplungen (2, 5) 3.45 ± 0.4 (3, 5) 3.47 ± 0.5	
	1	8.858 ± 0.004	(2, 3) 7.98 ± 0.4	(1, 3) 4.50 ± 0.3
	2	8.836 ± 0.004	(2, 4) 7.60 ± 0.4	
	3	8.148 ± 0.005	(3, 4) 0.28 ± 0.4	
	4	8.142 ± 0.005	weitere Kopplungen (2, 5) 4.77 ± 0.4 (3, 5) 1.01 ± 0.6 (4, 5) 10.72 ± 0.7	
	1	8.890 ± 0.005	(2, 3) 8.36 ± 0.6	(1, 2) -7.93 ± 0.6
	2	8.555 ± 0.006	(1, 4) 7.58 ± 0.6	
	3	8.206 ± 0.008	(2, 4) 4.54 ± 0.8	
	4	7.612 ± 0.010	(1, 3) 3.80 ± 0.5 (3, 4) 4.34 ± 1.1 (2, 4) 4.54 ± 0.8	
	1	8.748 ± 0.006	(2, 3) 7.03 ± 0.6	(1, 2) -5.81 ± 0.6
	2	8.657 ± 0.006	(1, 4) 9.36 ± 0.7	
	3	8.494 ± 0.008	(1, 3) 3.69 ± 0.4 (3, 4) 5.77 ± 1.2 (2, 4) 5.85 ± 0.9	
	4	7.570 ± 0.011		

Das Isomerengemisch von *trans*- und *cis*-1-Vinyl-2-carbäthoxycyclopropan wurde gaschromatographisch getrennt. Die Stellung der Substituenten ergibt sich durch Vergleich der PMR-Spektren von *trans*- bzw. *cis*-1-Vinyl-2-carbäthoxycyclopropan mit den entsprechenden Spektren der *cis* und *trans*-Chrysanthemumsäure.<sup>17</sup> In Übereinstimmung mit den Chrysanthemumsäuren ist  $\tau_{\text{H}(3) \text{ cis}} < \tau_{\text{H}(3) \text{ trans}}$  und  $\tau_{\text{H}(4) \text{ cis}} > \tau_{\text{H}(4) \text{ trans}}$ . Ferner ist dann die Shiftdifferenz von H(1) und H(2) in der *Trans*-verbindung gross und in der *Cis*-verbindung praktisch gleich Null, was gut mit dem Verhalten der Methylgruppen, die den Dreiring in den Chrysanthemumsäuren substituieren, übereinstimmt. Ausserdem ist wie auch in den Chrysanthemumsäuren  $J_{(34) \text{ cis}} > J_{(34) \text{ trans}}$ . Die Stellung von H(1) und H(2) lässt sich nunmehr festlegen, nach der Erfahrung, dass die *Cis*-Kopplungen immer grösser sind als die entsprechenden *Trans*-Kopplungen. Nach Festlegung der Stellung von H(1) und H(2) folgt, dass der Einfluss der Vinylgruppe dem Einfluss der Carbäthoxygruppe entgegengesetzt ist. Die Vinylgruppe bewirkt eine stärkere Abschirmung des *trans*-Protons und die Carbäthoxygruppe eine solche des *cis*-Protons. Die Effekte addieren sich in der *Trans*-verbindung, sodass der Shiftunterschied der geminalen Protonen gross wird. In der *Cis*-verbindung kompensieren sich die Effekte, sodass nur noch eine geringfügige Shiftdifferenz zwischen den geminalen Protonen verbleibt (Tabelle 3).

Im *trans*-1-Phenyl-2-carbäthoxycyclopropan und *trans*-1-Phenyl-2-cyanocyclopropan ist ebenfalls die Shiftdifferenz der geminalen Protonen gross. Es kann daher angenommen werden, dass die Phenylgruppe analog der Vinylgruppe eine stärkere Abschirmung der *trans*-ständigen Protonen bewirkt. Die Cyanogruppe verhält sich wie die Carbäthoxygruppe. Damit stimmt überein, dass das Spektrum von 1-Cyano-1-carbäthoxycyclopropan für die Cyclopropanprotonen nur ein scharfes Singulett bei  $8.36 \tau$  liefert.

#### EXPERIMENTELLES

**NIR-Spektren.** Zur Aufnahme der NIR-Spektren benutzten wir das Cary 14 Spektralphotometer. Die Registrierung erfolgte linear in Extinktion. Lösungsmittel war  $\text{CCl}_4$ . Die Schichttiefe betrug 1 cm. Die Extinktionskoeffizienten wurden nach

$$\varepsilon = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \lg \frac{I_0}{I}$$

bestimmt. ( $M$  = Molgewicht,  $c$  = Konzentration in g/l,  $d$  = Schichttiefe in cm).  $\text{CCl}_4$  zeigt in 1 cm Schichttiefe gemessen gegen Luft in dem diskutierten Wellenlängenbereich keine Absorption.

**NMR-Spektren.** Die NMR-Spektren wurden mit dem KIS-2 von Trüb Täuber, Zürich, bei 90 MHz aufgenommen, Vergleichsspektren mit dem A-60, Varian, Palo Alto. Als innerer Standard diente TMS. Lösungsmittel waren  $\text{CCl}_4$  und Aceton- $\text{D}_6$ .

**Berechnung der Spektren.** Die Spektren wurden mit Hilfe der Computerprogramme NMREN-2, NMRIT und MARIPL von J. D. Swalen und C. A. Reilly<sup>18</sup> berechnet.

**Substanzen.** Alle Verbindungen waren gaschromatographisch rein.

Herrn Prof. Dr. E. Vogel, Köhl, sind wir zu Dank verpflichtet für die Überlassung einiger Substanzen.

Herrn Dr. C. A. Reilly, Emeryville, USA, danken wir für die Überlassung gesteteter Programmkartensätze zur Berechnung der NMR-Spektren.

Die Untersuchungen wurden unter Mitarbeit von Herrn H. Au und Fräulein R. Barth ausgeführt.