

Konformation konjugierter Cyclopropanderivate mit sterischer Hinderung

Rajiha I. Al-Nia'mi und Muthana Shanshal

Department of Chemistry, College of Science, University of Baghdad
Adhamiya, Baghdad, Iraq

Z. Naturforsch. **35a**, 129–136 (1980); eingegangen am 1. September 1979

The Confirmation of Cyclopropane Derivatives with a Rotation Barrier

The influence of α - and o-methyl substituents on the conformation of phenylcyclopropane is studied. Synthesis as well as low temperature PMR studies of the corresponding derivatives are carried out. The changes in the PMR spectra measured at room temperature and -100°C are too small to count for the rotation barrier calculations. For 2,2-dichloro-1-phenyl-cyclopropane (8), 2,2-dichloro-1-methyl-1-phenyl-cyclopropane (9) and 2,2-dichloro-1-o-tolyl-cyclopropane (10) the predicted most stable conformation is the near-bisected in which the aromatic ring is slightly twisted towards the Cl atoms. For 2,2-dichloro-1-(2,6-dimethyl-phenyl)-cyclopropane (11) the planar conformation is predicted to be most stable. MINDO/3-FORCES calculations of the conformations and rotation barriers of similarly methylsubstituted vinyl-cyclopropanes, phenylcyclopropane and 2-cyclopropylpyridine are reported. It is found that introducing a methyl group to the α -position of the three membered ring or to the C_4 atom of the vinyl group causes the deviation of the olefine plane from the bisected conformation by 30° . Similar deviations are expected for the α - and o-methyl-phenyl-cyclopropanes.

Die bisektische Konformation von sterisch ungehinderten und konjugierten Cyclopropanderivaten ist auf Grund von MO-theoretischen Betrachtungen [1] sowie NMR- und UV-Untersuchungen [2–5] bewiesen worden. Die Einführung einer Methylgruppe in die α -Position des Cyclopropylringes im Phenylcyclopropan (1) soll nach Effenberger et al. [6] eine Drehung des Phenylringes zur planaren Konformation verursachen. Prins et al. [7] schließen aus den Photoelektronenspektren, daß eine solche Methylgruppe nur einen minimalen Einfluß auf die Konformation des Phenylringes ausübt. Die Kenntnis der genauen Konformation solcher Derivate ist aber sowohl für das Verständnis als auch für die Voraussage ihrer physikalischen und im besonderen spektroskopischen Eigenschaften von Bedeutung. Im folgenden berichten wir über eine MO-theoretische Untersuchung der Konformation sterisch gehinderter Vinylcyclopropane sowie über NMR-Untersuchungen an analog substituierten Phenylcyclopropanen. Die Wechselwirkung der Molekülorbitale des Cyclopropanes mit den π -MOs des olefinischen Fragments ist in beiden Verbindungsklassen durch eine Störung zweiter Ordnung zu beschreiben [8]. Deshalb sollte die ($\Delta\pi$)-Wechselwirkungsenergie in beiden Fällen von ähnlicher

Größenordnung sein. Man erwartet auch ähnliche Konformationsverhältnisse für die analog methylsubstituierten Vinyl- und Phenylderivate des Cyclopropanes.

MO-Berechnung der Konformation von substituierten Vinylcyclopropanen und von Phenylcyclopropan (1)

Für die MO-Berechnung der molekularen Energie unter Variation aller geometrischen Parameter (Bindungsabstände und Winkel) verwendeten wir das in unserem Arbeitskreis entwickelte MINDO/3-FORCES-Programm [9]. Als erstes Molekül betrachteten wir das Vinylcyclopropan (2) mit verschiedenen Werten des Vinyl-cyclopropyl-Diederwinkels (φ). Abbildung 1 zeigt die berechneten Werte der Bildungsenthalpie dieses Moleküls als Funktion des Dieder-Winkels (φ). Aus der Abbildung ersieht man, daß der Grundzustand einem Dieder-Winkel von $\varphi = 0^\circ$ und einer berechneten Bildungsenthalpie von $\Delta H_f = 33,45$ kcal/mol entspricht. Die entsprechenden Werte des Rotationsübergangszustandes betragen 150° und 39.15 kcal/mol. Der so berechnete Wert der Rotationsbarriere ist mit 5,4 kcal/mol größer als die bisher publizierten experimentellen (1,1 kcal/mol) [10] und theoretischen Daten (3.5 kcal/mol) [11] [12].

Im Grundzustand besitzen die Bindungen $\text{C}_1\text{--C}_8$ und $\text{C}_1\text{--C}_{11}$ die gleiche Länge von 1,516 Å und die

Reprint requests to Prof. M. Shanshal, College of Sciences, Department of Chemistry, University of Baghdad, Adhamiya-Baghdad, Indien.

0340-4811 / 80 / 0100-0129 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

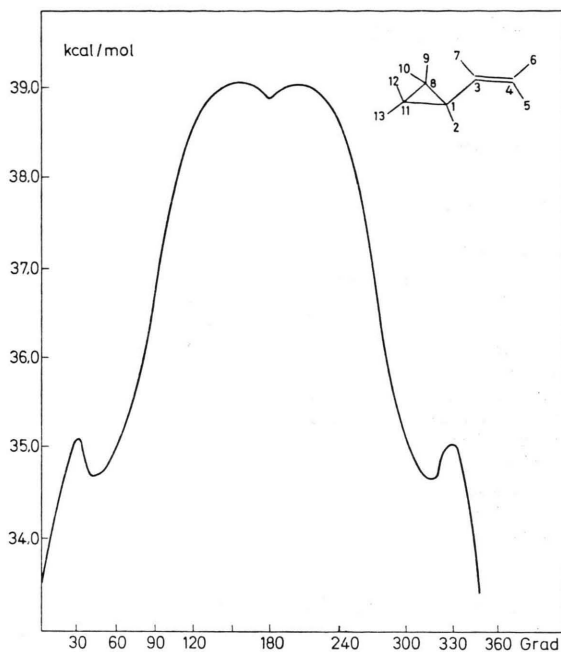


Abb. 1. Berechnete Werte der Bildungsenthalpie von Vinylcyclopropan als Funktion des Dieder-Winkels (φ).

Bindung C_8-C_{11} die Länge von 1,482 Å. Verglichen mit dem berechneten C-C-Abstand im Cyclopropan (1,496 Å) sind die beiden ersten Bindungen verlängert, während die dritte verkürzt ist. Die Verzerrung des Cyclopropyl-Ringes ist auf eine

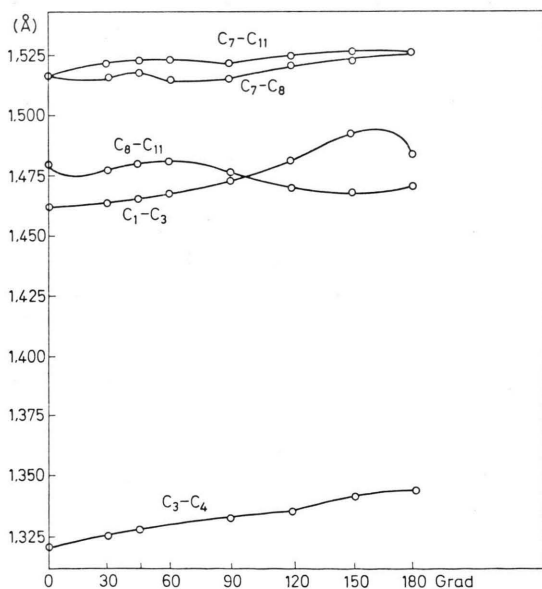


Abb. 2. MINDO/3-FORCES C-C-Bindungslänge des Vinylcyclopropan mit verschiedenen Rotationswinkeln (φ).

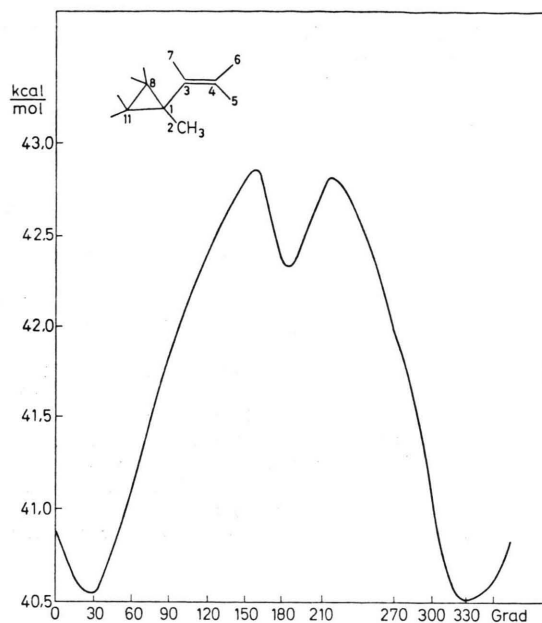


Abb. 3. Berechnete Werte der Bildungsenthalpie von 1-Methyl-1-vinylcyclopropan (**3**) als Funktion des Dieder-Winkels (φ).

Konjugation der olefinischen $C=C$ -Bindung mit dem Ring zurückzuführen. Die innere Rotation des Moleküls verursacht eine Zunahme des C_1-C_3 -Abstandes auf 1,489 Å und des C_3-C_4 -Abstandes auf 1,33 Å. Die C-C-Abstände des Ringes werden durch diese Rotation nicht merklich verändert (Abb. 2), was eine signifikante Konjugation der Vinylgruppe mit den inneren Walsh-Orbitalen in den nichthalbierenden bzw. planaren Zuständen bezeugt. Die Abstände der C-H-Bindungen bleiben während der Rotation fast konstant.

Ähnliche Rechnungen für das 1-Methyl-1-vinylcyclopropan (**3**) ergeben, daß die Rotationsbarriere dieses Moleküls 2,4 kcal/mol beträgt und daß der Grundzustand einen Dieder-Winkel von 150° aufweist. Der kleinere Wert der Rotationsbarriere, verglichen mit dem von **2**, scheint durch die Drehung der Vinylgruppe im Grundzustand, um 30° aus der halbierenden Konformation verursacht zu sein. Eine solche Drehung ist mit einer Zunahme der Energie des Moleküls verbunden. Im Übergangszustand besitzen beide Moleküle ähnliche sterische Verhältnisse und verhalten sich deshalb ähnlich. Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Bildungsenthalpie von **3** als Funktion des Dieder-Winkels (φ).

Ein Vergleich der berechneten C-C-Abstände von **3** in Grund- und Übergangszustand zeigt, daß

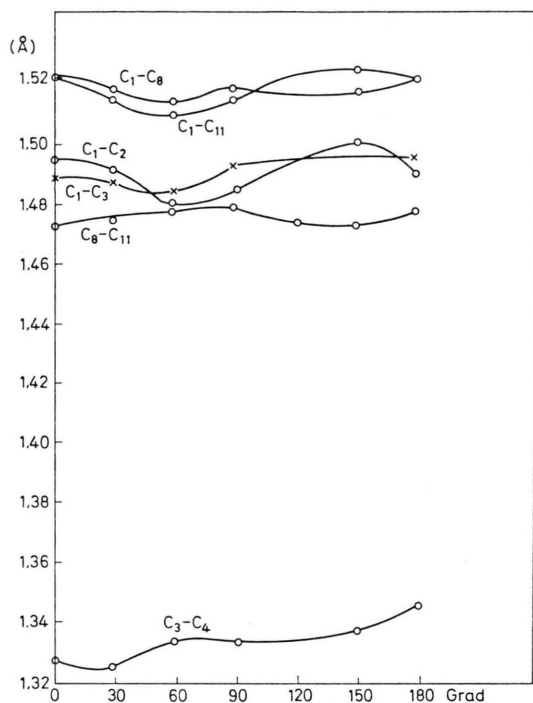


Abb. 4. Berechnete C-C-Abstände des 1-Methyl-1-vinylcyclopropan (3) bei verschiedenen Werten des Dieder-Winkels (φ).

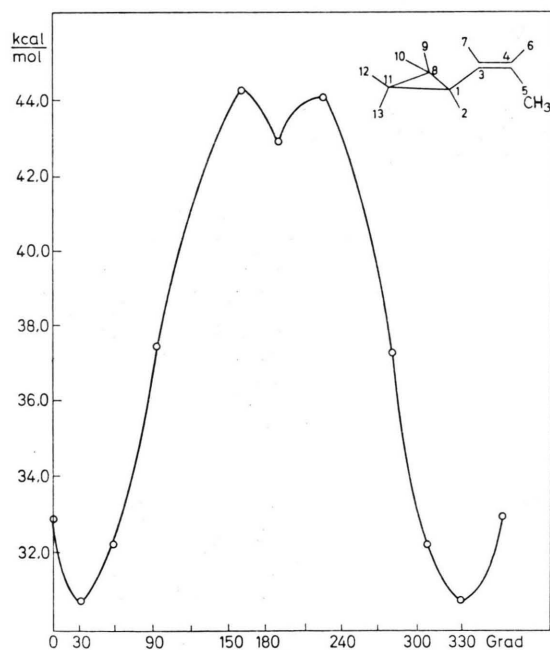


Abb. 5. Berechnete Werte der Bildungsenthalpie von Propenylcyclopropan (4) mit verschiedenen Dieder-Winkeln (φ).

nur die Zweifachbindung C_3-C_4 einer signifikanten Längenänderung unterliegt (Abbildung 4).

Ähnliche Rechnungen für das Propenyl-cyclopropan (4) ergaben einen Dieder-Winkel von 30° und eine Bildungsenthalpie von 31,0 kcal/mol für dessen Grundzustand. Für den Übergangszustand ergaben sich ein Dieder-Winkel von 150° sowie eine Bildungsenthalpie von 44,1 kcal/mol (Abbildung 5). Daraus errechnet sich eine Rotationsbarriere von 13,1 kcal/mol, die höher liegt als die von 3. Diese Zunahme der Barriere ist auf die zusätzliche Abstoßung der Methylgruppe durch die ihr benachbarten Cyclopropylprotonen zurückzuführen.

Unter Berücksichtigung der bisher vorliegenden Rechenergebnisse darf man annehmen, daß die Einführung einer Methylgruppe am C_1 des Cyclopropylringes die innere Rotationsbarriere des Moleküls erniedrigt. Ein ähnliches Ergebnis sollte für die Rotationsenergie des 1-Methyl-1-propenylcyclopropan (5) erwartet werden. Tatsächlich ergab unsere Rechnung für dieses Molekül eine Rotationsbarriere von 10,3 kcal/mol, verglichen mit 13,1 kcal/mol für 4. Die gleiche Rechnung ergab die Werte von 30° für den Dieder-Winkel und 43,7 kcal/mol für die Bildungsenthalpie im Grundzustand sowie 150° und 54,0 kcal/mol im Übergangszustand. Tabelle 1 enthält die berechneten Werte der Bildungsenthalpien, Dieder-Winkel und Rotationsbarrieren der betrachteten Vinylcyclopropanderivate 2 bis 5.

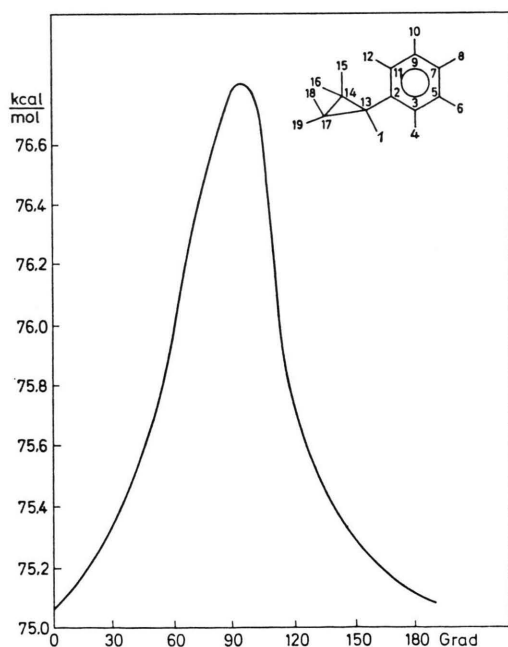
Ähnliche Konformationsverhältnisse erwartet man auch für das 1-Methyl-1-phenylcyclopropan (6) und das o-Tolylcyclopropan (7). Für beide Moleküle ist eine Drehung des Phenylringes um 30° aus seiner halbierenden Konformation in 1

Tab. 1. Berechnete Werte der Dieder-Winkel, Bildungsenthalpien und Rotationsbarrieren der Vinylcyclopropanderivate (2)–(5).

	Dieder-	Bildungs-	Rotations-
	enthalpie	enthalpie	barriere
	($^\circ$)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
Vinylcyclopropan (2)	0°	33,45	5,4
1-Methyl-1-vinylcyclopropan (3)	30°	40,5	2,4
1-Propenylcyclopropan (4)	30°	31,0	13,0
1-Methyl-1-propenylcyclopropan (5)	30°	43,7	10,3

Tab. 2. Berechnete Geometrien (Å und Grad) der Vinylcyclopropanderivate (2)–(5).

1-Propenylcyclopropan (4)	C ₁ H ₂ , 1,110; C ₁ C ₃ , 1,487; C ₃ C ₄ , 1,338; C ₄ C ₅ , 1,471; C ₈ C ₁₁ , 1,481; C ₁ C ₈ , 1,518; C ₁ C ₁₁ , 1,516; C ₃ H ₇ , 1,110; C ₄ H ₆ , 1,103; C ₅ H ₁₄ , 1,117; C ₅ H ₁₅ , 1,102; C ₅ H ₁₆ , 1,116; C ₈ H ₉ , 1,103; C ₈ H ₁₆ , 1,103; C ₁₁ H ₁₂ , 1,109; C ₁₁ H ₁₃ , 1,102; C ₂ C ₁ C ₃ , 117,125
1-Methyl-1-vinylcyclopropan (3)	C ₁ C ₂ , 1,497; C ₁ C ₃ , 1,493; C ₃ C ₄ , 1,322; C ₄ H ₅ , 1,103; C ₄ H ₆ , 1,091; C ₃ H ₇ , 1,113; C ₂ H ₁₄ , 1,112; C ₂ H ₁₅ , 1,110; C ₂ H ₁₆ , 1,110; C ₁ C ₈ , 1,534; C ₁ C ₁₁ , 1,534; C ₈ C ₁₁ , 1,477; C ₈ H ₉ , 1,104; C ₈ H ₁₀ , 1,106; C ₁₁ H ₁₂ , 1,105; C ₁₁ H ₁₃ , 1,105; C ₂ C ₁ C ₃ , 119,84
Vinylcyclopropan (2)	C ₁ C ₈ , 1,517; C ₈ C ₁₁ , 1,482; C ₁ C ₃ , 1,478; C ₃ C ₄ , 1,319; C ₈ H ₉ , 1,108; C ₈ H ₁₀ , 1,103; C ₁₁ H ₁₂ , 1,108; C ₁₁ H ₁₃ , 1,103; C ₁ H ₂ , 1,111; C ₄ H ₅ , 1,099; C ₄ H ₆ , 1,093; C ₃ H ₇ , 1,115; C ₂ C ₁ C ₃ , 115,96
1-Methyl-1-vinylcyclopropan (5)	C ₁ C ₂ , 1,503; C ₃ C ₄ , 1,341; C ₁ C ₃ , 1,516; C ₄ C ₅ , 1,478; C ₁ C ₈ , 1,476; C ₁ C ₁₁ , 1,538; C ₈ C ₁₁ , 1,476; C ₃ H ₇ , 1,176; C ₄ H ₆ , 1,107; C ₈ H ₉ , 1,105; C ₈ H ₁₀ , 1,106; C ₁₁ H ₁₂ , 1,105; C ₁₁ H ₁₃ , 1,106; C ₂ H ₁₄ , 1,113; C ₂ H ₁₅ , 1,111; C ₂ H ₁₆ , 1,109; C ₅ H ₁₇ , 1,108; C ₅ H ₁₈ , 1,111; C ₅ H ₁₉ , 1,107; C ₂ C ₁ C ₃ , 118,533

Abb. 6. Berechnete Werte der Bildungsenthalpie von Phenylcyclopropan (1) mit verschiedenen Werten des Dieder-Winkels (φ).

wahrscheinlich. Wegen des großen Rechenaufwandes beschränkten wir die Rechnung auf 1. Die Rechnung ergab eine bisektische Konformation für den Grundzustand des Moleküls und eine planare Konformation für dessen Rotationsübergangszustand. Die Bildungsenthalpie des Grundzustandes ergab sich zu 75,02 kcal/mol, die des Übergangszustandes zu 76,86 kcal/mol. Die berechnete Rotationsbarriere beträgt dann 1,84 kcal/mol (Abbildung 6). Dieser Wert ist kleiner als der von 2. Entsprechend kleinere Barrieren sind für 6 und 7 anzunehmen.

Die berechnete Geometrie des Grundzustandes von 1 zeigt eine Bindungsalternanz des Phenylringes (Tabelle 3). Die C₂–C₃- bzw. C₂–C₄-Bindungslängen des Phenylringes sind mit 1,478 Å bzw. 1,431 Å größer als die C–C-Bindungslänge des Benzols (1,398 Å) [9], dagegen liegen die C₃–C₅- bzw. C₉C₁₁-Bindungslängen (1,399 Å bzw. 1,392 Å) dem erwähnten Benzolabstand sehr nahe. Auch die C–C-Abstände des Cyclopropylringes weichen vom Abstand im Cyclopropan ab.

Wie bei 2 scheint die Bindungsalternanz in 1 durch die Δ - π -Wechselwirkung verursacht zu werden. Interessant ist auch, daß die Rotation des Phenylringes zum Übergangszustand keine signifikante Veränderung der Geometrie beider Ringe hervorruft. Dies bestätigt unsere Annahme einer

Tab. 3. Berechnete Werte der Bildungsenthalpie und Geometrie (Å und Grad) der Grund- und Übergangszustände von Phenylcyclopropan (1).

Bildungsenthalpie (kcal/mol)		
Grundzustand	75,02	C ₁ C ₂ , 1,477; C ₁ C ₁₄ , 1,520; C ₁ C ₁₇ , 1,520; C ₁₄ C ₁₇ , 1,481; C ₂ C ₃ , 1,478; C ₃ C ₅ , 1,399; C ₅ C ₇ , 1,401; C ₇ C ₉ , 1,405; C ₉ C ₁₁ , 1,392; C ₂ C ₁₁ , 1,431; C ₁ H ₁₃ , 1,111; C ₁₄ H ₁₆ , 1,100; C ₁₇ H ₁₈ , 1,110; C ₃ H ₄ , 1,104; C ₅ H ₆ , 1,101; C ₇ H ₈ , 1,101; C ₉ H ₁₀ , 1,100; C ₁₁ H ₁₂ , 1,110; C ₂ C ₁ C ₃ , 118,3
Übergangszustand (planar)	76,86	C ₁ C ₂ , 1,481; C ₁ C ₁₄ , 1,534; C ₁ C ₁₇ , 1,534; C ₁₇ H ₁₄ , 1,483; C ₂ C ₃ , 1,403; C ₃ C ₅ , 1,420; C ₅ C ₇ , 1,403; C ₇ C ₉ , 1,403; C ₉ C ₁₁ , 1,420; C ₂ C ₁₁ , 1,403; C ₁ H ₁₃ , 1,110; C ₁₄ H ₁₆ , 1,090; C ₁₇ H ₁₈ , 1,090; C ₁₇ H ₁₉ , 1,090; C ₃ H ₄ , 1,090; C ₅ H ₆ , 1,080; C ₇ H ₈ , 1,090; C ₉ H ₁₀ , 1,080; C ₂ C ₁ C ₃ , 115,455

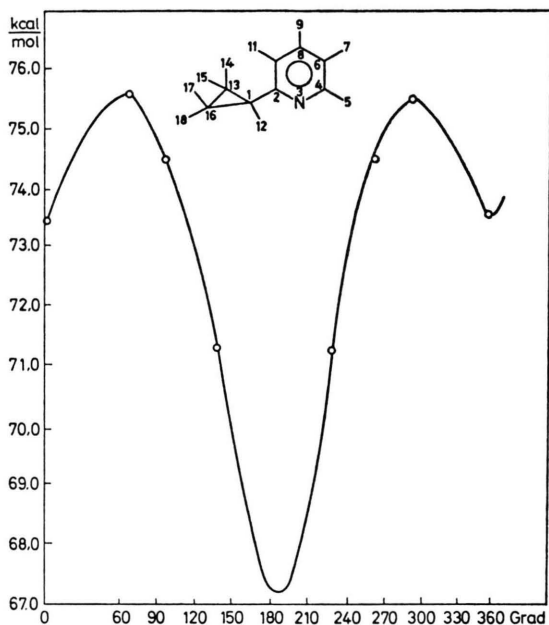


Abb. 7. Berechnete Werte der Bildungsenthalpie von 2-Cyclopropylpyridin (12) mit verschiedenen Dieder-Winkeln (φ).

Tab. 4. Berechnete Werte der Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad) der Übergangs- und Grundzustände von 2-Cyclopropylpyridin (12).

Grundzustand	C_1C_2 , 1,487; C_1C_{13} , 1,520; $C_{13}C_{16}$, 1,482; C_2N , 1,360; C_4N , 1,330; C_4C_6 , 1,412; C_6C_8 , 1,400; C_8C_{10} , 1,410; C_2C_{10} , 1,410; C_4H_5 , 1,112; C_6H_7 , 1,11; C_8H_9 , 1,110; $C_{10}H_{11}$, 1,109; C_1C_{12} , 1,111; $C_{13}H_{14}$, 1,111; $C_{16}H_{18}$, 1,105; $C_2C_1C_{12}$, 116,27
Übergangs- zustand	C_1C_2 , 1,483; C_2N , 1,340; C_4N , 1,338; C_4C_6 , 1,401; C_6C_8 , 1,399; C_8C_{10} , 1,392; C_2C_{10} , 1,422; C_1C_{13} , 1,519; $C_{13}C_{16}$, 1,48; C_1C_{16} , 1,517; C_4H_5 , 1,111; C_6H_7 , 1,100; C_8H_9 , 1,101; $C_{10}H_{11}$, 1,104; C_1H_{12} , 1,112; $C_{13}H_{14}$, 1,101; $C_{16}H_{18}$, 1,102; $C_2C_1C_{12}$, 117,62

konjugativen Wechselwirkung des olefinischen π -Systems mit den inneren Walsh-Orbitalen des Cyclopropans im planaren Zustand [8]. Als letztes Molekül berechneten wir das 2-Cyclopropylpyridin (12), dessen Konformation u. a. durch das einsame Elektronenpaar am Stickstoff bestimmt wird. Es war zu erwarten, daß die Abstoßung des einsamen Elektronenpaares durch das α -H des Cyclopropylringes die Konformation aus der bisektischen dreht und die Rotationsbarriere erhöht. Die Rechnung

ergab jedoch eine bisektische Konformation mit einer endo-Stellung des N-Atoms relativ zum Cyclopropylring (Abbildung 7). Die berechnete Bildungsenthalpie des Grundzustandes beträgt 67,0 kcal/mol, die des Übergangszustandes 75,5 kcal/mol, so daß sich für die Rotationsbarriere 8,5 kcal/mol ergibt. Den berechneten Werten der Bildungsenthalpie entnimmt man, daß der Übergangszustand einem Dieder-Winkel von 60° entspricht. Die exo-Konformation mit einem Dieder-Winkel von 180° und der exo-Stellung des N-Atoms relativ zum Cyclopropylring ist entsprechend unserer Rechnung um 6 kcal/mol weniger stabil als der Grundzustand. Tabelle 4 zeigt die berechneten geometrischen Parameter von 12.

H^1 -NMR-Spektren

Wegen des zu erwartenden kleinen Betrages der Rotationsbarriere von Phenylcyclopropanderivaten, dessen Erfassung Messungen bei sehr tiefen Temperaturen erfordern würde ($\leq -150^\circ C$) begrenzten wir die NMR-Messungen auf Raumtemperatur und eine Temperatur in der Nähe von $-100^\circ C$. Dadurch war es uns möglich, die Konformation dieser Moleküle zu studieren. Es zeigte sich auch, daß alle gemessenen Spektren sehr kompliziert waren. Eine Analyse erster Ordnung war für sie deshalb nicht möglich.

Das Spektrum von 1, das aus drei Multipletts besteht [12] ist bekannt. Das erste Multiplett bei 0,4–1,1 ppm gehört den vier Methylenprotonen des Cyclopropylringes; das zweite bei 1,55–2,05 ppm dem α -H desselben Ringes, und das dritte bei 6,9–7,4 ppm ist das Multiplett der Aromatenprotonen. Die NMR-Messung bei $-80^\circ C$ ergab eine Verschiebung des Aromaten-Multipletts zu höherem Feld (6,8–7,3 ppm) und eine Tieffeldverschiebung des α -H-Signals. Beide Verschiebungen sind durch eine Zunahme der Population der bisektischen Konformation bei tiefer Temperatur zu erklären. Bei dieser Konformation fallen die beiden o-Protonen des Phenylringes in das abschirmende Feld des Cyclopropylringes und verursachen deswegen die Hochfeldverschiebung des gesamten Aromaten-Multipletts. Das α -H fällt in die Ebene des Phenylringes, so daß das entsprechende Signal zu tieferem Feld verschoben wird.

Tabelle 5. Gemessene NMR-Daten der Phenylcyclopropanderivate.

Cyclopropyl-Derivat	Temp.	α -H	β -H, β' -H	α -CH ₃	Aromat.-CH ₃	Aromat.-H
1	32°C	1,80 (m)	0,75 (m)	—	—	7,15 (m)
	— 80°C	1,72 (m)	0,95 (m)	—	—	7,05 (m)
6	32°C	—	0,75 (m)	1,4 (s)	—	7,15 (m)
	— 80°C	—	0,75 (m)	1,4 (s)	—	7,00 (m)
7	32°C	1,85 (m)	0,85 (m)	—	2,4 (s)	7,00 (m)
8	26°C	2,99 (t)	1,93 (m)	—	—	7,33 (s)
			2,03 (m)			
	— 93°C	3,14 (t)	2,21 (m)	—	—	7,39 (s)
9			2,1 (m)			
	26°C	—	1,83 (m)	1,66 (s)	—	7,23 (m)
10	—100°C	—	2,03 (m)	1,66 (s)	—	7,43 (m)
	26°C	2,93 (m)	2,07 (m)	—	2,45 (s)	7,13 (m)
11			1,97 (m)			
	—100°C	3,03 (m)	2,2 (m)	—	2,46 (s)	7,24 (m)
			2,10 (m)			
11	26°C	2,25 (t)		—	2,15 (s), 2,28 (s)	7,0 (m)
	—100°C	2,15 (t)		—	2,15 (s), 2,28 (s)	6,85 (m)

Eine ähnliche Verschiebung des Aromatensignals bei tiefer Temperatur wird auch für das 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan (**6**) gemessen. Die Verschiebung zu höherem Feld zeigt, daß auch dieses Molekül die bisektische oder eine sehr ähnliche Konformation bevorzugt (Tabelle 5).

Das Signal der Aromatenprotonen von o-Tolyl-cyclopropan (**7**) wird — im Gegensatz zu **6** — bei niedriger Temperatur nach tieferem Feld verschoben. Diese Verschiebung deutet darauf hin, daß die Konformation dieses Moleküls bei tiefer Temperatur zur planaren Konformation verschoben wird. Eine Modellbetrachtung der Moleküle **6** und **7** zeigt, daß bei der bisektischen Konformation die sterische Hinderung im Falle von **7** größer als im Fall von **6** ist.

Das Spektrum des 2,2-Dichloro-1-phenyl-cyclopropan (**8**) bei Raumtemperatur zeigt ein breites Signal, dessen Zentrum bei 7,33 ppm liegt, für die Aromatenprotonen. Es enthält ferner ein Triplett bei 2,99 ppm für das α -H und zwei Multipletts bei 2,03 ppm für das trans-Cyclopropyl-Proton sowie bei 1,93 ppm für das cis-H. Die Tieffeldverschiebung der Aromatenprotonen, verglichen mit den Aromatenprotonen von **1**, ist auf die Anwesenheit der beiden Cl-Atome zurückzuführen. Bei -93°C zeigte das Spektrum eine Verschiebung des Aromatensignals nach tieferem Feld (7,39 ppm). Auch das Signal des cis-Cyclopropylprotons wird nach tieferem Feld verschoben (2,15–2,27 ppm). Die

Verschiebung beider Signale deutet auf die Stabilisierung einer nahezu bisektischen Konformation hin, bei der der Phenylring den beiden Cl-Atomen zugekehrt wird, so daß die benachbarten Phenylprotonen dem Einfluß der elektronegativen Cl-Atome ausgesetzt sind. Eine ähnliche Verschiebung des Resonanzsignals der Aromatenprotonen bei niedriger Temperatur (-100°C) nach tieferem Feld ist im Spektrum des 1-Methyl-1-phenyl-2,2-dichloro-cyclopropan (**9**) zu finden (Tabelle 5). Auch für dieses Molekül ist bei tiefer Temperatur auf Grund des NMR-Spektrums eine Konformation anzunehmen, bei der der Phenylring aus der bisektischen Struktur in Richtung der beiden Cl-Atome gedreht wird. Aus den Werten der Tabelle ist ersichtlich, daß die chemische Verschiebung der α -Methylprotonen durch die Temperaturerniedrigung nicht geändert wird.

Das NMR-Spektrum von 1-(o-Tolyl)-2,2-dichloro-cyclopropan (**10**) zeigt ebenfalls eine Verschiebung des Aromatensignals nach tieferem Feld, seine Konformation läßt sich aber nicht ohne Betrachtung der Konformation des 1-(2,6-Dimethylphenyl)-2,2-dichloro-cyclopropan (**11**) diskutieren. Die Konformationen beider Moleküle sollten ähnlich sein und hauptsächlich von der Abstoßung der Methylgruppen des Aromaten durch die α -H des Cyclopropylringes bestimmt werden. Das Spektrum von **11** zeigt bei Raumtemperatur ein Triplett bei 2,3–2,6 ppm, das dem α -H des Cyclopropyl-

ringes zuzuordnen ist (Tabelle 5). Den beiden Methylgruppen sind zwei Signale zuzuordnen; das erste bei 2,15 ppm sollte der CH₃-Gruppe entsprechen, die den Methylenprotonen des Cyclopropylringes gegenübersteht (in einer planaren Konformation des Moleküls). Das zweite Signal entspricht einer chemischen Verschiebung von 2,28 ppm und gehört der CH₃-Gruppe, die den beiden Cl-Atomen benachbart ist. Demnach besitzt das Molekül eine planare Konformation. Bei niedriger Temperatur war keine signifikante Änderung des Spektrums zu beobachten. Auch für **10** darf man auf Grund der NMR-Spektren eine planare Konformation bei niedriger Temperatur annehmen. Die Verschiebung des Aromatensignals nach tieferem Feld (Tab. 5) ist damit zu erklären, daß bei der planaren Konformation die Methylgruppe den beiden Methylenprotonen gegenüberliegt, während das o-H des aromatischen Ringes auf der Seite der beiden Cl-Atome steht.

Experimenteller Teil

Derivate des 1-Phenyl-2,2-dichloro-cyclopropanes

Für die Synthese dieser Verbindungen wurde die Grenzphasenkatalysierte Reaktion des entsprechen-

den Styrols mit CHCl₃ und NaOH in Gegenwart katalytischer Mengen von Triethyl-benzyl-ammoniumchlorid (TEBA) nach Makosza und Wawt-zyniewicz verwendet [13]. Das Reaktionsprodukt wurde aus der Reaktionsmischung mit Äther extrahiert, über CaCl₂ getrocknet und anschließend zweifach fraktioniert. Die erhaltenen Ausbeuten und Analysenwerte sind in Tab. 6 enthalten.

Substituierte Phenylcyclopropane

Die Entchlorierung erfolgte nach Dale und Swartzentruber [14] mit Na und feuchtem Methanol (siehe auch [15]). Die erhaltenen flüssigen Produkte wurden zweimal destilliert. Ausbeuten und Analysenwerte sind in Tab. 7 enthalten.

Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Gleiter, Darmstadt, Dr. P. Fischer, Stuttgart und Dr. A. Zschunke, MLU-Halle, für die 100 MHz NMR-Aufnahmen. Alle C-, H-, N-Analysen wurden vom Alfred-Bernhard Microanalytischen Laboratorium, Elbach über Engelskirchen, BRD, durchgeführt.

Tabelle 6. 1-Phenyl-2,2-dichloro-cyclopropane aus den entsprechenden Styrolen

Ausgangsmaterial				Reak-tions-zeit	Temp. (°C)	Produkt	Ausbeute (g)	Sdp./Torr	Analyse		
Styrol-derivat (g)	HCCL ₃ (g)	TAB (g)	50proz. NaOH (ml)						C	H	Cl
11,8	24	0,4	20	12 hrs	55	9	15 (75%)	80°/5	59,72 59,80	5,01 5,12	35,17 ber. 35,08 gef.
16,5	285	1,0	100	48 hrs	50	10	22 (82%)	124°/15	59,72 60,12	5,01 5,07	35,16 ber. 34,90 gef.
13,2	118 g	1,0	100	60 hrs	50	11	15 (70%)	140°/17	61,40 61,47	5,57 5,54	33,02 33,00

Tabelle 7. Substituierte Phenylcyclopropane aus den entsprechenden 1-Phenyl-2,2-dichloro-cyclopropanen.

Ausgangsmaterial						Produkt	Ausbeute (g)	Sdp./Torr	Summen-formel	Analyse	
g	Na (g)	CH ₃ OH (g)	H ₂ O (ml)	Äther (ml)						C	H
9	10,1	23	200	10	60	6	5,0 (60%)	69°/18	C ₁₀ H ₁₂	90,85 90,76	9,15 ber. 9,19 gef.
10	9,5	23	150	10	60	7	6,0 (65%)	32°/3	C ₁₀ H ₁₂	90,85 90,78	9,15 ber. 9,20 gef.

- [1] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949).
- [2] J. E. Music u. F. A. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5256 (1960).
- [3] A. L. Goodman u. R. H. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 908 (1964).
- [4] G. L. Gloss u. H. B. Klinger, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3265 (1965).
- [5] K. B. Wiberg u. B. J. Nist, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1226 (1961).
- [6] P. Fischer, W. Kurtz u. F. Effenberger, *Chem. Ber.* **106**, 549 (1973).
- [7] I. Prins, J. W. Verhoeven, Th. J. Deboer u. C. Worell, *Tetrahedron* **33**, 127 (1977).
- [8] M. Shanshal, *Z. Naturforsch.* **27a**, 1665 (1972).
- [9] S. M. Khalil u. M. Shanshal, *Theoret. Chim. Acta* **46**, 27 (1977).
- [10] G. R. DeMare u. J. S. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5033 (1966).
- [11] F. A. Van Catledge, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1173 (1973).
- [12] W. J. E. Parr u. T. Schaefer, *J. Mol. Spectry.* **61**, 479 (1976).
- [13] M. Makosza u. W. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4659.
- [14] W. J. Dale u. P. E. Swartzentruber, *J. Org. Chem.* **24**, 955 (1959).
- [15] F. Effenberger u. W. Kurtz, *Chem. Ber.* **106**, 511 (1973).