

UV-Absorptionsspektren methylsubstituierter Phenylcyclopropane

Nuhudh D. Bhaya und Muthana Shanshal

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

Z. Naturforsch. **35a**, 137–143 (1979); eingegangen am 1. September 1979

UV absorption Spectra of Methylsubstituted Phenylcyclopropanes

The UV absorption spectra of phenyl-cyclopropane (1), 267 nm, 1-methyl-1-phenyl-cyclopropane (2), 259 nm, o-tolyl-cyclopropane (3), 264 nm, m-tolyl-cyclopropane (4), 270 nm, and p-tolyl-cyclopropane (5), 280 nm are recorded in the gas phase, in methanol and in n-hexane. The hypsochromic shifts in the spectra of both 2 and 3 are explained in terms of a twisting of the phenylring out of the bisected conformation which causes an increase in the excitation energy. The spectra of 4 and 5, in which no steric factors are expected to twist the phenylring, show typical inductively caused bathochromic shifts. The vibronic structuring of all the absorption spectra are analyzed and found to include the frequencies 984, 964 and 1100 cm^{-1} that are attributed to the ν_{as} and the $\tilde{\nu}_s$ vibrations of the cyclopropyl ring in the excited state. The results of the analysis confirm a recent assumption of a strong participation of the Δ_{as} Walsh MO of these Molecules in their electronic excitation processes.

Das zuerst von Rogers [1] gemessene UV-Absorptionsspektrum des Phenylcyclopropan (1) wurde von Music und Matsen [2] unter der Annahme einer orthogonalen Konformation des Cyclopropanrings zum Phenylring (bisektische Konformation) und einer Wechselwirkung der Molekülorbitale beider Ringe diskutiert. Beim Studium der Spektren mehrerer konformationsstabilier Phenylcyclopropane kamen Goodman und Eastman zu dem Ergebnis, daß die UV-Spektren dieser Verbindungen nicht notwendig konformationsabhängig sind [3]. Es läßt sich jedoch anhand von Moleküllmodellen zeigen, daß die Konformation aller von diesen Autoren untersuchten Derivate geringfügig von der bisektischen abweicht, so daß die Unterschiede in den gemessenen Wellenlängen wohl auf der Größe des aliphatischen Rings beruhen (Abbildung 1). Die Konformationsabhängigkeit der UV-Spektren sollte durch das Ausmaß der Wechselwirkung der π -MOs des Phenylrings mit den Walsh-MOs des Cyclopropylrings (Δ - π -Wechselwirkung) bestimmt werden [4]. Eine maximale Wechselwirkung ist nach dem Walsh-Modell bei einer orthogonalen (bisektischen) Konformation beider Ringe zueinander anzutreffen. Eine Drehung des Phenylrings aus dieser Konformation verursacht eine Abnahme der Wechselwirkungsenergie und somit eine Veränderung der Energie der Molekülorbitale des Moleküls. Eine solche Änderung in den MO-Energien eines Moleküls sollte die Änderung seines

UV-Spektrums verursachen. Verständlicherweise gilt diese Überlegung auch für das Vinylcyclopropan.

Im Rahmen des bekannten „Perturbation Molecular Orbital“ (PMO)-Modells [5] läßt sich diese Wechselwirkung als eine Störung zweiter Ordnung beider MO-Systeme beschreiben [6]. Es ist jedoch zu beachten, daß eine ad hoc-Annahme von: $\beta_{C-C, \text{Walsh}} = \beta_{C-C, \text{Olefin}}$ zu einer falschen Sequenz der berechneten MOs führen kann. Sicherer ist es, der Rechnung die relativen, experimentellen MO-Energien zugrunde zu legen. Bei einer Störung zweiter Ordnung nimmt die Energie des höherliegenden MOs zu und die des tiefliegenden ab. Liegt die Energie des höchsten π -MOs höher als die der entarteten Walsh-MOs (10,6 eV) [8], wie bei Äthylen (10,51 eV) [8] und Benzol (9,3 eV) [8], so wird das HOMO des neuen Systems (Vinylcyclopropan bzw. Phenylcyclopropan) ein π -MO sein (Abb. 2). Liegt dagegen die Energie des höchstliegenden π -MOs tiefer als die der entarteten Walsh-MOs, wie etwa bei Ketonen (14,09 eV) [8] oder Azomethinderivaten (12,17 eV) [8], so verursacht die Wechselwirkung eine Abnahme der π -MO-Energie und eine Zunahme der Δ -MO-Energie

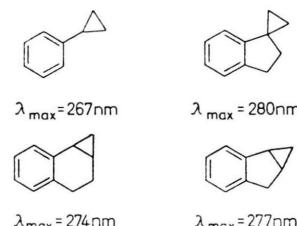


Abb. 1. Von Goodman und Eastman untersuchte Phenylcyclopropane.

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

0340-4811 / 80 / 0100-0137 \$ 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 digitized 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.

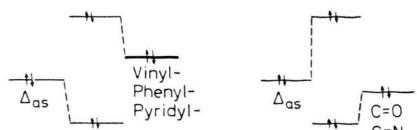


Abb. 2. Sequenz der durch die Wechselwirkung eines π -MOs mit einem Walsh MO erzeugten MOs.

(Abb. 2). Sowohl für das Vinylcyclopropan [9] als auch für das Phenylcyclopropan [10] ist der π -Charakter des HOMOs durch die Photoelektronenspektren bestätigt worden.

Die Bezeichnung „ π -MO“ ist jedoch nur im Rahmen einer Störung erster Ordnung zu verwenden. Bei Störungen höherer Ordnung muß berücksichtigt werden, daß das neu gebildete und hochliegende MO aus der Kombination zweier MOs, π und Δ_{as} , erzeugt wird

$$\psi_{\text{HOMO}} = a \psi_{\pi} + b \psi_{\Delta_{as}},$$

wobei der Koeffizient $a > b$ ist. Demnach sollte die Drehung des Phenylrings bzw. der Vinylbene eine Abnahme der Energie des HOMOs im entsprechenden Cyclopropyllderivat und somit eine kurzwellige Verschiebung seiner längstwelligen Absorptionsbande verursachen.

Eine Bestätigung unserer Annahme findet man in den von Heathcock und Poulter [10] sowie Leung und Jorgensen [11] publizierten UV-Daten von Vinylcyclopropanderivaten (Tabelle 1). Ein Vergleich der Daten beider Systeme zeigt, daß die Einführung einer Methylgruppe in die α -Position des Cyclorings eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande verursacht.

Wie wir zeigen konnten [12], verursacht eine solche Methylgruppe die Drehung der olefinischen Ebene aus der bisektischen Konformation um 30° . Die hypsochrome Verschiebung ist dann auf diese Drehung zurückzuführen. Im folgenden berichten

Tab. 1. Daten der von Heathcock und Poulter [10] sowie Leung und Jorgensen [11] gemessenen UV-Spektren.

Cyclopropanderivative (nm)	1-Methyl-cyclopropanderivative (nm)
1-(2-propenyl)-	196
1-(2-cis, butenyl)-	193,5
1-(2-trans, butenyl)-	196,0
1-(2-cis, propargylic acid, ethylester)	236,0
1-(2-trans, propargylic acid ethylester)	238
	192
	190,0
	189,0
	231
	217

wir über eigene Untersuchungen der UV-Spektren verschiedener sterisch gehinderter Phenylcyclopropane.

UV-Absorptionsspektren von Phenylcyclopropanen

Bei der Wiederholung der Messung des UV-Spektrums von 1 erhielten wir, im Gegensatz zu dem von Rogers publizierten Spektrum [1] eine Absorptionsbande mit scharfer Schwingungsstruktur in der Gasphase, n-Hexan und in Methanol. Nach unserer Messung liegt das Maximum der Absorption in beiden Lösungsmitteln bei 267 nm und in der Gasphase bei 270 nm. Verglichen mit dem Benzolspektrum, $\lambda_{\text{max}} = 256$ nm, zeigt es eine bathochrome Verschiebung von 11 nm. Eine ähnliche Schwingungsstruktur zeigt das Spektrum von 1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan (2), dessen Absorptionsmaximum bei einer kürzeren Wellenlänge (259 nm in n-Hexan bzw. Methanol und 257 nm in der Gasphase) liegt als das von 1. Die kürzere Wellenlänge ist auf die Schwächung der $\Delta\pi$ -Konjugation zurückzuführen, die eine Folge der Drehung des Phenylrings aus der bisektischen Konformation ist. Die abgeleitete Konformationsänderung ist im Einklang mit den NMR-Ergebnissen von Effenberger et al. [13] sowie mit unseren MO-theoretischen und experimentellen Befunden [12]. Auch das Spektrum von o-Tolyl-cyclopropan (3) zeigt eine hypsochrome Verschiebung von λ_{max} , verglichen mit 1. Die gemessene kürzere Wellenlänge ($\lambda_{\text{max}} = 264$ nm) in beiden Lösungsmitteln ist ebenfalls auf eine Drehung des Phenylrings aus der bisektischen Konformation zurückzuführen. Die kleinere Änderung in λ_{max} von 3, verglichen mit 2 wird offenbar durch den zusätzlichen induktiven Effekt der am Phenylring substituierten Methylgruppe verursacht. Dieser induktive Effekt sollte noch deutlicher werden, wenn die Einführung der CH_3 -Gruppe in Positionen erfolgt, die keine signifikante sterische Hinderung erlauben. So zeigen die Absorptionsmaxima von m-Tolylcyclopropan (4) und p-Tolylcyclopropan (5) größere λ_{max} -Werte (270 nm bzw. 280 nm in beiden Lösungsmitteln) als die des unsubstituierten Phenylcyclopropan. Tabelle 2 enthält die gemessenen UV-Daten der Phenylcyclopropane 1–5.

Auffällig ist die Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden in allen gemessenen Spektren, deren genauere Analyse Aussagen über die Natur

Tab. 2. UV-Absorptionsdaten von Phenylcyclopropanen.

Cyclopropanderivat	n-Hexan λ_{\max} (nm)	ϵ	Gas Phase λ_{\max} (nm)
Phenylcyclopropan (1)	267	305	270
1-Methyl-1-phenyl-(2)	259	271	257
1-(o-Tolyl)-(3)	264	217,4	—
1-(m-Tolyl)-(4)	270	282,5	—
1-(p-Tolyl)-(5)	280	360,0	278

des angeregten Zustandes und dessen Schwingungsniveaus zulassen sollte. Auf Grund der vorher erwähnten Zusammensetzung des HOMOs von **1** aus einem π - und einem Δ_{as} -Anteil erwartet man, daß die Schwingungsdifferenzen der Absorptionsbanden C-C-Schwingungsfrequenzen des Phenyl- und des Cyclopropylrings entsprechen. Das Auftreten von C-H-Schwingungsfrequenzen ist wegen des ($\Delta + \pi$)-Charakters der an der elektronischen Anregung beteiligten MOs nicht zu erwarten. Ingold et al. [14] gelang es, die Schwingungsfrequenzen von 530 cm^{-1} und 920 cm^{-1} (Atmung und asymmetrische Schwingung) des angeregten Benzolmoleküls in dessen UV-Spektrum zu identifizieren. Vom Cyclopropan kennt man heute noch keine Werte für die Schwingung im angeregten Zustand. Man erwartet jedoch, daß diese Werte den bekannten C-C-Frequenzen des Grundzustandes (1030 cm^{-1} sowie 1050 cm^{-1} für die antisymmetrischen (ν_{as}) und 1200 cm^{-1} für die symmetrische (ν_s) Schwingung [15] sehr nahe kommen. Tabelle 3 enthält die gemessenen ν_{as} -Frequenzen einiger Arylcyclopropane im Grundzustand. Wegen des Aufbaus des Phenylcyclopropan-HOMOs darf man eine Schwächung der C-C-Bindung im Cyclopropylring und eine Erniedrigung seiner ν_{as} -Frequenzen im angeregten Zustand auf Werte unterhalb 1000 cm^{-1} erwarten. Tabelle 4 enthält die Wellenzahldifferenzen zwischen den im UV-Spektrum von **1** auftretenden Schwingungsmaxima.

Tab. 3. Gemessene IR-Frequenzen für die ν_{as} Schwingungen einiger Phenylcyclopropane im Grundzustand.

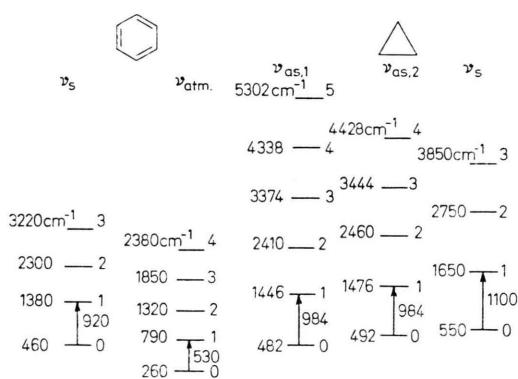
Cyclopropanderivat	cm^{-1}
Phenylcyclopropan (1)	1025, 1045
1-Methyl-1-phenyl-(2)	1010, 1030
o-Tolyl-(3)	1030, 1040
m-Tolyl-(4)	1020, 1040
p-Tolyl-(5)	1020, 1060

Tab. 4. Wellenzahldifferenzen der Schwingungsmaxima im UV-Spektrum von (**1**).

Wellenzahlen	cm^{-1}
$\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$	950
$\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2$	1035
$\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_3$	956
$\tilde{\nu}_5 - \tilde{\nu}_4$	1008
$\tilde{\nu}_6 - \tilde{\nu}_5$	908

Die berechneten Wellenzahlen lassen sich als Übergänge zu verschiedenen Schwingungsniveaus des Cyclopropylrings im angeregten Zustand deuten. Sie können jedoch nur den beiden antisymmetrischen Schwingungen (ν_{as}) und der viel höher liegenden symmetrischen Schwingung (ν_s) zugeordnet werden. Abbildung 3 zeigt schematisch die verschiedenen Schwingungsterme (ν_{as}) im angeregten Zustand, wobei auf Grund der berechneten Werte von $\Delta\tilde{\nu}$ für dieses Molekül und der Werte der anderen Moleküle die Frequenzen 984 cm^{-1} und 964 cm^{-1} für die beiden antisymmetrischen Schwingungen angenommen wurden. Abbildung 4 zeigt das UV-Spektrum von **1** in n-Hexan und in der Gasphase.

Die weitgehend durch die ν_{as} -Schwingungen des Dreirings im angeregten Zustand hervorgerufene Strukturierung der Absorptionsbande weist auf eine starke Beteiligung des Δ_{as} MOs am HOMO des Moleküls hin. Die kleineren Intensitäten der beiden ersten Schwingungsmaxima, verglichen mit den Intensitäten anderer Maxima, zeigen weiter, daß die Bindungsordnung im Cyclopropylring infolge der elektronischen Anregung abnimmt.

Abb. 3. Vorgeschlagene Schwingungsterme des Phenylcyclopropan (**1**) im angeregten Zustand.

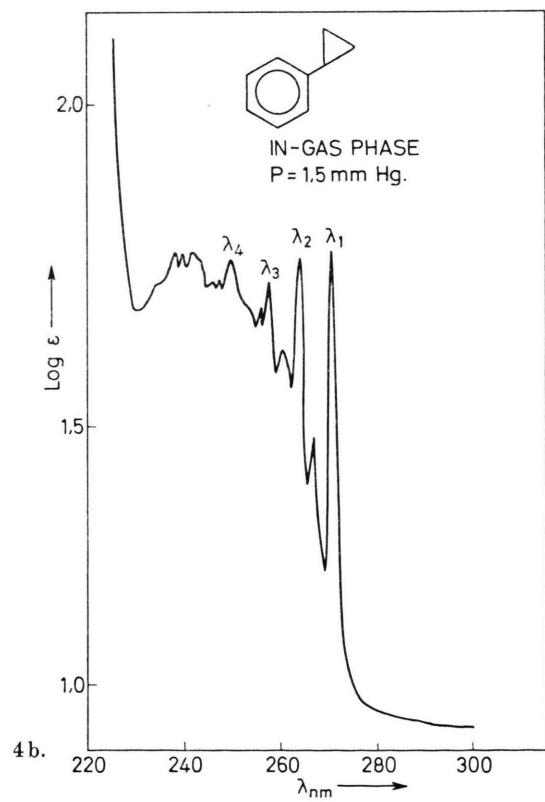
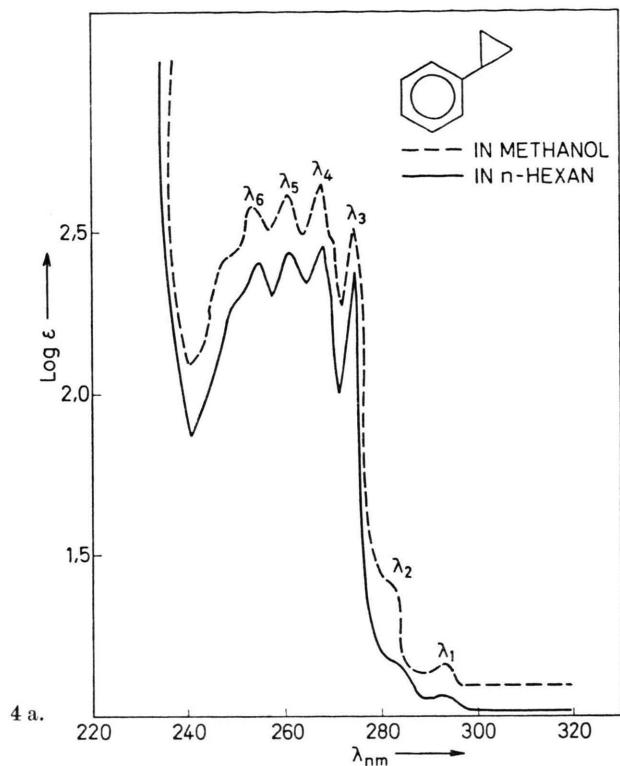


Abb. 4. UV-Spektrum von (1) in n-Hexan (a) und in der Gasphase (b).

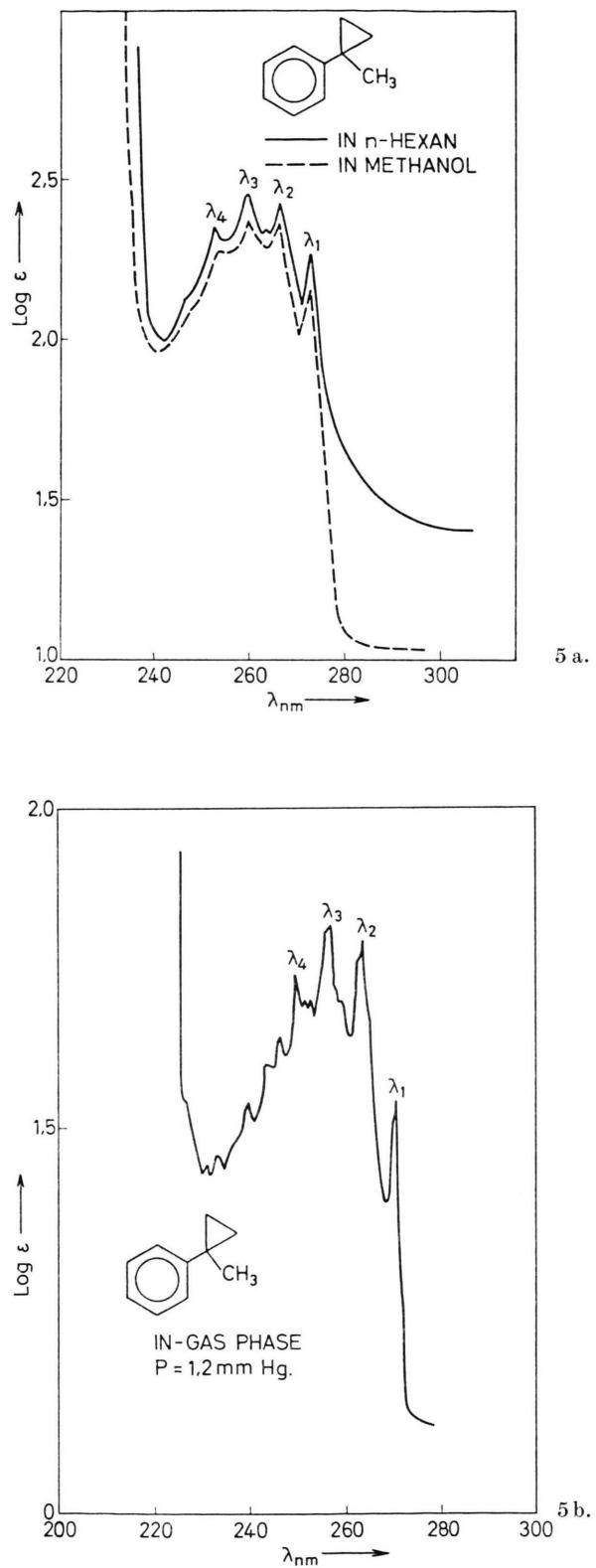


Abb. 5. UV-Spektrum von 1-Methyl-1-phenylcyclopropan (2) in n-Hexan (a) und in der Gasphase (b).

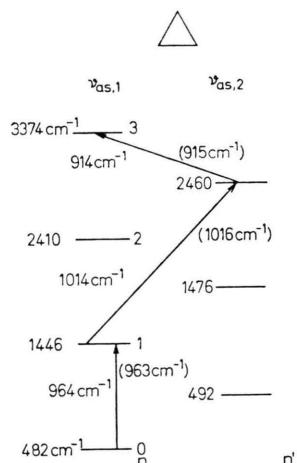


Abb. 6. Vorgeschlagene Schwingungsterme von **2** im elektronisch angeregten Zustand.

Eine ähnliche Schwingungsstruktur findet man im Spektrum von **2** (Abbildung 5). Die berechneten Wellenzahlen der aufeinanderfolgenden Maxima sind 963 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} und 915 cm^{-1} . Auch sie lassen sich durch eine Überlagerung der ν_{as} -Schwingungen des Cyclopropylringes im angeregten Zustand erklären (Abb. 6). Sie beweisen ferner eine

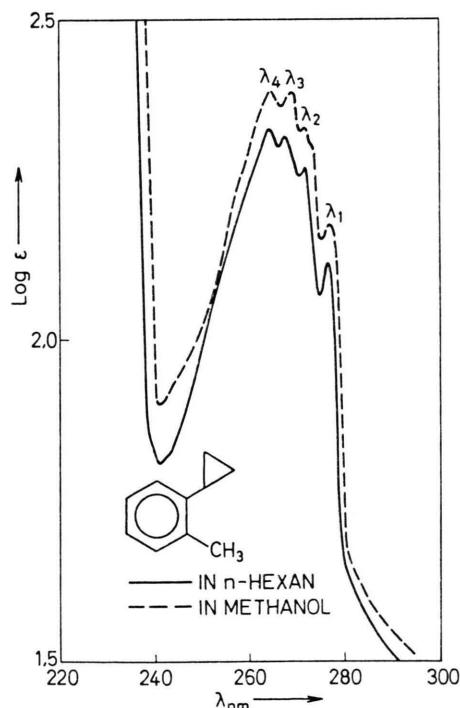


Abb. 7. UV-Spektrum von o-Tolyl-cyclopropan (**3**) in n-Hexane.

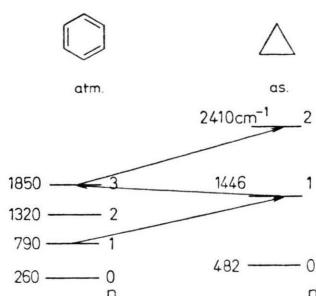


Abb. 8. Schwingungsterme von **3** im elektronisch angeregten Zustand.

starke Beteiligung des ursprünglich antisymmetrischen Walsh-MOs (Δ_{as}) an der Bildung des HOMOs dieses Moleküls.

Die Einführung einer Alkylgruppe in den Phenylring erhöht die Energie seines HOMOs auf Grund des induktiven Effektes [16]. Als Folge dieser Störung zweiter Ordnung wird dann die Beteiligung des Δ_{as} an der Bildung des HOMOs kleiner als beim unsubstituierten **1** sein. Dies führt zum Auftreten von Schwingungsmaxima, die durch Anregungen

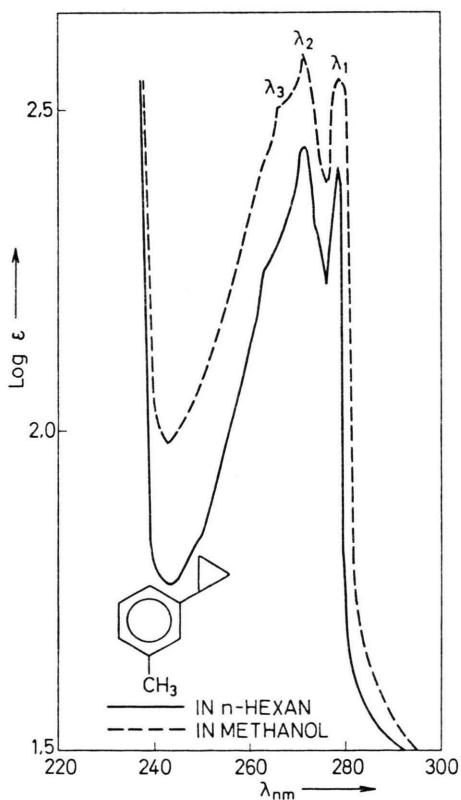


Abb. 9. UV-Spektrum von m-Tolyl-cyclopropan (**4**).

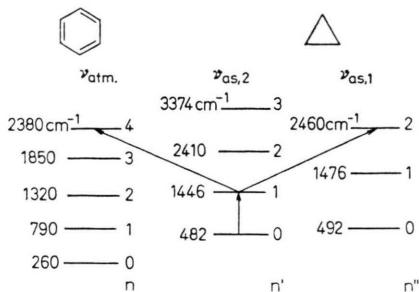


Abb. 10. Schwingungsterme von **4** im elektronisch angeregten Zustand.

zu den entsprechenden Phenylschwingungen, neben den Cyclopropylschwingungen, erklärbar sind. So zeigt das Spektrum von **3** (Abb. 7), die folgenden Wellenzahldifferenzen zwischen den Schwingungsmaxima: 668 cm^{-1} , 413 cm^{-1} und 565 cm^{-1} . Sie lassen sich durch Anregung zu den folgenden Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes erklären (Abb. 8): ν_{atm} , Benzol ($n=1$); ν_{as} , Cyclopropan ($n=1$); ν_{as} , Benzol ($n=3$); ν_{as} , Cyclopropan ($n=2$). Auch das Spektrum von **4** zeigt eine Schwingungsstruktur mit Wellenzahldifferenzen von 935 cm^{-1} und 985 cm^{-1} , die ebenfalls auf ν_{as} -Schwingungen des Cyclopropylringes sowie ν_{atm} des Phenylringes zurückgeführt werden können (Abb. 9 und 10).

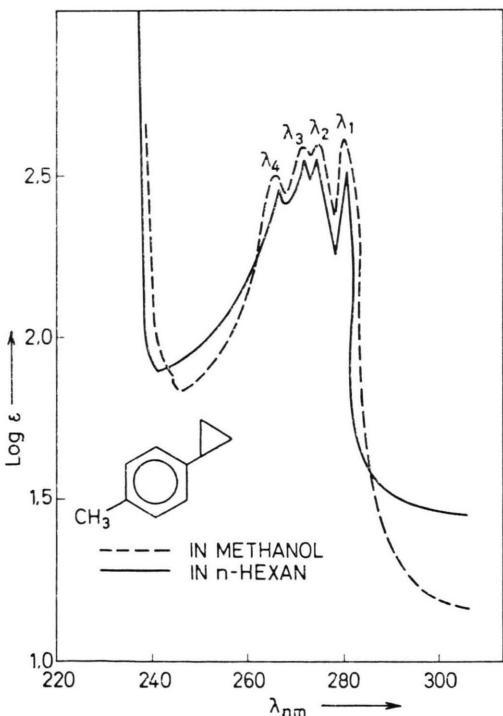


Abb. 11. UV-Spektrum von p-Tolyl-cyclopropan (**5**) in n-Hexan.

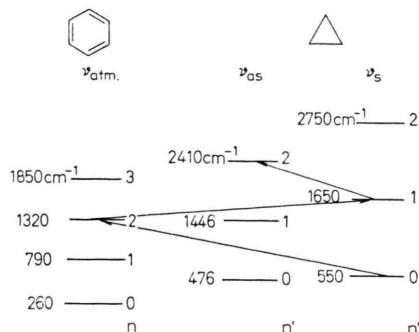


Abb. 12. Schwingungsterme von **5** im elektronisch angeregten Zustand.

Das Spektrum von **5** zeigt eine kompliziertere Schwingungsstruktur als die der Verbindungen **1–4**. Die Wellenzahldifferenzen von 782 cm^{-1} , 404 cm^{-1} und 829 cm^{-1} lassen sich nicht ohne die Hinzunahme der ν_{s} -Schwingung des Cyclopropylrings mit einer angenommenen Frequenz von 1100 cm^{-1} (1200 cm^{-1} im elektronischen Grundzustand) deuten. Berücksichtigt man diese Schwingung, so kann gezeigt werden, daß die Differenzen durch die einander folgenden Übergänge zu den Cyclopropyl- und Phenyl-Schwingungsniveaus im angeregten Zustand hervorgerufen werden (Abb. 11 und 12).

Damit läßt sich zusammenfassend folgern, daß die elektronische Anregung von Phenylcyclopropanen im UV-Gebiet, die das Auftreten von Cyclopropyl-Schwingungen im Spektrum verursacht, von einem aus der Kombination eines Δ_{as} - und eines π -MOs resultierenden MO ausgeht.

Experimenteller Teil

Phenylcyclopropan (**1**) wurde durch Pyrolyse von 5-Phenyl-2-pyrazolin nach Beech et al. [17] hergestellt, die Derivate **2** und **3** nach der vorher publizierten Methode [12]. Die Elementaranalysen und physikalischen Konstanten aller synthetisierten Substanzen stimmten mit Literaturwerten überein. Nach dem gleichen Verfahren [12] synthetisierten wir auch die Produkte **4** und **5** sowie die entsprechenden Dichlorlderivate 2,2-Dichlor-1-m-tolylcyclopropan (**6**) und 2,2-Dichlor-1-p-tolyl-cyclopropan (**7**). Tabelle 5 enthält Einzelheiten der Reaktionen sowie die C, H, (Cl)-Analysenwerte der neuen Verbindungen. Alle Substanzen wurden nach dreifacher Destillation der UV-Messung unterworfen. Alle UV-Spektren wurden mit einem Beckman, Acta MVII Spektrophotometer aufgenommen.

Tabelle 5.

2,2-Dichloro-tolyl-cyclopropan											
Styrol (g)	HCCl ₃ (g)	TAB (g)	50% NaOH (ml)	Reak- tions- Zeit	Temp. (°C)	Produkt (g)	Ausbeute (g)	Sdp./ Torr	Analyse		
									C	H	Cl
11.8	12	2	22	36	50	6	15 (74%)	98/2	59.72	5.01	35.25 ber.
11.8	12	2	22	36	50	7	15 (74%)	94/1	59.58	4.99	35.78 gef.

Tolyl-cyclopropan									
Ausgangs- produkt (g)	Na (g)	CH ₃ OH (g)	H ₂ O (ml)	Äther (ml)	Produkt	Ausbeute g (% d.Th.)	Sdp./Torr	Analyse	
								C	H
14	37	333	13	80	4	5 (55%)	88/0.6	90.85	9.14 ber.
14	37	333	13	80	5	6 (65.2%)	36/0.2	90.82	8.97 gef.

[1] M. T. Rogers u. J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 843 (1946).
[2] J. F. Music u. F. A. Matsen, *ibid* **72**, 5256 (1950).
[3] R. H. Eastman u. A. L. Goodman, *ibid* **86**, 908 (1964).
[4] A. D. Walsh, *Nature London* **159**, 165 (1947) und *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949).
[5] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.
[6] M. Shanshal, *Z. Naturforsch.* **27a**, 1665 (1972).
[7] M. Shanshal, *Z. Naturforsch.* **31a**, 488 (1976).
[8] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung u. G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1645 (1970). E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi u. A. de Meijere, *ibid* **56**, 1594 (1973).
[9] I. Prins, J. W. Verhoeven, Th. J. Deboer u. C. Worrall, *Tetrahedron* **33**, 127 (1977).
[10] C. H. Heathcock u. S. R. Poulter, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3766 (1968).
[11] M. J. Jorgensen u. T. Leung, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3769 (1968).
[12] R. I. Al-Niaimi u. M. Shanshal, eingereichte Arbeit.
[13] P. Fischer, W. Kurtz u. F. Effenberger, *Chem. Ber.* **106**, 549 (1973).
[14] E. M. Garforth, C. K. Ingold u. H. G. Poole, *J. Chem. Soc. London* **1948**, 406.
[15] J. L. Duncan u. D. C. McKean, *J. Mol. Spectr.* **27**, 177 (1968).
[16] Siehe H. A. Staab, *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959.