

MICHAEL HANACK, HEINZ EGGENSPERGER und SUNGZONG KANG

Notiz über Infrarotspektren von Cyclopropanverbindungen¹⁾

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 4. April 1963)

Während mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie ein Cyclopropanring relativ sicher zu erkennen ist²⁾, gelingt dessen Identifizierung durch alleinige Anwendung der IR-Spektroskopie schwieriger. Für den infrarotspektroskopischen Nachweis des Cyclopropanringes sind Banden in drei Spektralbereichen verwendet worden:

1. Banden im Bereich von 3000 bis 3100/cm (C—H-Valenzschwingung)
2. Banden im Bereich von 1000 bis 1030/cm (Ringdeformationsschwingungen)
3. Banden im Bereich von 850 bis 870/cm (CH-Wagging-Schwingungen)

S. E. WIBERLEY und S. C. BUNCE³⁾ konnten bei Verwendung eines Lithiumfluoridprismas zeigen, daß die C—H-Valenzschwingungen des Cyclopropanringes bei 3100 (asymmetrisch) und bei 3012/cm (symmetrisch) liegen. In einer neueren Untersuchung an 60 monosubstituierten Cyclopropanen fanden sie charakteristische C—H-Valenzschwingungen im Bereich von 2995 bis 3033/cm und 3072 bis 3099/cm⁴⁾.

Bei Verwendung eines Natriumchloridprismas sind die C—H-Valenzschwingungsbanden im Bereich von 3000 bis 3100/cm, besonders wenn das Molekül noch zusätzlich eine Doppelbindung enthält, nicht sicher zu erkennen. Eine Untersuchung an 20 verschiedenen substituierten Cyclopropanderivaten durch C. F. H. ALLEN, T. J. DAVIS, W. J. HUMPHLETT und D. W. STEWART⁵⁾ sowie von 42 verschiedenen substituierten Cyclopropanderivaten durch H. WEITKAMP, U. HASSERODT und F. KORTE²⁾ ergab, daß Banden in diesem Bereich keine eindeutige Identifizierung des Cyclopropanringes erlauben.

J. M. DERFER, E. E. PICKETT und C. E. BOORD⁶⁾, V. A. SLABEY^{7,8)} sowie S. A. LIEBMANN und B. J. GUDZINOWICCS⁹⁾ konnten an einer größeren Zahl von Cyclopropanderivaten zeigen, daß stets eine Bande im Bereich von 1000 bis 1030/cm auftritt. Sie wurde als charakteristisch für einen Cyclopropanring angesehen und der Ringdeformationsschwingung zugeordnet^{10,11)}. Dagegen kommen ALLEN, DAVIS, HUMPHLETT und STEWART⁵⁾ sowie WEITKAMP, HASSERODT und KORTE²⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen zu der Ansicht, daß auch diese Banden keine sichere Identifizierung des Cyclopropanringes erlauben, da sie von Substituenten zu stark beeinflußt werden können.

¹⁾ Vgl. M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Liebigs Ann. Chem. **648**, 1 [1961].

²⁾ S. z. B. H. WEITKAMP, U. HASSERODT und F. KORTE, Chem. Ber. **95**, 2280 [1962].

³⁾ Analytic. Chem. **24**, 623 [1952].

⁴⁾ S. E. WIBERLEY, S. C. BUNCE und W. H. BAUER, Analytic. Chem. **32**, 217 [1960].

⁵⁾ J. org. Chemistry **22**, 1291 [1957].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 2482 [1949].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 4928 [1952]; **76**, 3604 [1954].

⁸⁾ Vgl. auch R. J. MOHRBACHER und N. H. CROMWELL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 401 [1957].

⁹⁾ Analytic. Chem. **33**, 931 [1961].

¹⁰⁾ Vgl. auch C. BRECHER, E. KRIKORIAN, J. BLANC und R. S. HALFORD, J. chem. Physics **35**, 1097 [1961].

¹¹⁾ Vgl. auch L. J. BELLAMY, The Infrared-Spectra of Complex Molecules, S. 29, Methuen and Co., London 1959.

Verbindung	Dargestellt aus	Cyclopropanabsorptions- banden in cm^{-1} um 820 um 860 um 1020		
c.Prop · CO · $\text{CH}_2\text{Cl}^*)$	Cyclopropancarbon- säurechlorid, Di- azomethan und konz. Salzsäure ¹²⁾	815	—	1025
c.Prop · CO · CH_2F	Cyclopropancarbon- säurechlorid, Di- azomethan und Fluorwasserstoff ¹²⁾	812	850	1012
$\text{H}_3\text{C}-\triangle-\text{CO} \cdot \text{c.Prop}$	γ -Butyrolacton und γ -Valerolacton ¹³⁾	808, 813, 830	858	1011, 1021
c.Prop · CO · C_6H_5	Benzol und γ -Chlor- butyrylchlorid ¹⁴⁾	816	868	1027
c.Prop · CO · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{F}(p)$	Fluorbenzol und γ -Chlor-butyryl- chlorid ¹⁴⁾	837	869	1031
c.Prop · CO · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}(p)$	Brombenzol und γ -Chlor-butyryl- chlorid ¹⁴⁾	819, 830	869	1033
c.Prop · CH(OH) · CH_2F	Fluormethyl-cyclo- propyl-keton und Lithiumaluminium- hydrid ¹²⁾	820	858	1020
$\text{H}_3\text{C}-\triangle-\text{CH(OH)} \cdot \text{c.Prop}$	2-Methyl-dicyclo- propylketon und Lithiumaluminium- hydrid ¹³⁾	825	—	1011, 1020
$(\text{c.Prop})_2\text{C(OH)} \cdot \text{CH}_3$	Dicyclopropylketon und Methyl- magnesiumbromid ¹⁵⁾	810, 821	—	1018
$(\text{c.Prop})_3\text{COH}$	Dicyclopropylketon und Cyclopropyl- magnesiumbromid ¹⁵⁾	813	858	1018
c.Prop · CH(OH) · C_6H_5	Phenylcyclopropyl- keton und Lithium- aluminiumhydrid ¹⁴⁾	827	858	1029
c.Prop · CH(OH) · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{F}(p)$	[4-Fluor-phenyl]- cyclopropyl-keton und Lithiumalu- miniumhydrid ¹⁴⁾	825	853	1016, 1033
c.Prop · CH(OH) · $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}(p)$	[4-Brom-phenyl]- cyclopropyl-keton und Lithiumalu- miniumhydrid ¹⁴⁾	810	865	1011, 1037

^{*)} c.Prop. bedeutet Cyclopropyl.

12) M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Chem. Ber. 96, 1341 [1963].

13) M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Chem. Ber. 96, 1259 [1963].

14) M. HANACK und S. KANG, unveröffentlichte Versuche.

15) M. HANACK und H. EGGENSPERGER, Liebigs Ann. Chem. 663, 31 [1963].

Verbindung	Dargestellt aus	Cyclopropanabsorptions- banden in cm^{-1} um 820 um 860 um 1020		
c.Prop · CH_2OCH_3	Cyclopropylcarbinol und Diazomethan ¹⁵⁾	808, 830	—	1021
(c.Prop) ₂ CHOCH ₃	Dicyclopropylcarbinol und Diazomethan ¹³⁾	812, 828	855	1018
c.Prop · CH(OCH ₃) · C ₆ H ₅	Phenyl-cyclopropyl- carbinol und Diazomethan ¹⁴⁾	836	867	1018
c.Prop · CH(OCH ₃) · C ₆ H ₄ · F(p)	[4-Fluor-phenyl]- cyclopropyl-carbinyl- tosylat und absol. Methanol ¹⁴⁾	826	—	1019
c.Prop · CH(OCH ₃) · C ₆ H ₄ · Br(p)	[4-Brom-phenyl]- cyclopropyl-carbinyl- tosylat und absol. Methanol ¹⁴⁾	813	—	1018
(c.Prop) ₂ CH(O · CO · CH ₃)	Dicyclopropylcarbinol und Acetanhydrid ¹⁵⁾	825	—	1020
c.Prop · CH(O · CO · CH ₃) · C ₆ H ₅	Phenyl-cyclopropyl- carbinol und Acetyl- chlorid in Pyridin ¹⁴⁾	815	845	1027
(c.Prop) ₂ CH · NH · CO · C ₆ H ₅	Dicyclopropylketoxim und Natrium in Äthanol ¹⁵⁾	807, 830	—	1025
c.Prop · CH(NH ₂) · C ₆ H ₅	Phenyl-cyclopropyl- ketoxim und Na- trium in Äthanol ¹⁴⁾	—	876	1019
c.Prop · CH(NH ₂) · C ₆ H ₄ · F(p)	[4-Fluor-phenyl]- cyclopropyl-ketoxim und Natrium in Äthanol ¹⁴⁾	826	881	1020
c.Prop · CH(NH ₂) · C ₆ H ₄ · Br(p)	[4-Brom-phenyl]- cyclopropyl-ket- oxim und Natrium in Äthanol ¹⁴⁾	827	878	1018
c.Prop · CH(Cl) · CH ₃	Methylcyclopropyl- carbinol und Phos- phorpentachlorid ¹⁵⁾	822	—	1019
$\text{H}_3\text{C}-\triangle-\text{CH}_2\text{-c.Prop}$	2-Methyl-dicyclo- propylketon nach HUANG-MINLON reduziert	810, 821, 828	857	1005, 1017
c.Prop · COF	Cyclopropancarbon- säure, Benzoylchlorid und Kaliumfluorid ¹²⁾	818	—	1030
c.Prop · CH · CH · CH · CH ₂	4-Brom-1-cyclo- propyl-butene-(1) und Alkoholat ¹⁵⁾	807	860	1018
c.Prop · CH · CH · CH ₂ · CH ₂ Cl	Dicyclopropylcarbinol und Phosphor- pentachlorid ¹⁵⁾	810	855	1020

Verbindung	Dargestellt aus	Cyclopropanabsorptions- banden in cm^{-1}		
		um 820	um 860	um 1020
c.Prop-CH:CH-CH ₂ -CH ₂ Br	Dicyclopropylcarbinol und 60-proz. Bromwasserstoff- säure ¹⁵⁾	810	850	1020
c.Prop-CH:CH-CH ₂ -CH ₂ OH	entspr. Acetat verseift ¹³⁾	810	855	1019
c.Prop-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	Durch Hydrieren von 1-Cyclopropyl- buten-(1)-ol-(4) ¹⁴⁾	822	869	1012
c.Prop-CH:CH-CH ₂ -CH ₂ O-CO-CH ₃	4-Brom-1-cyclopropyl- buten-(1) und Kaliumacetat ¹³⁾	810	860	1020
c.Prop-C(CH ₃):CH-CH ₂ -CH ₂ Cl	Methyl-dicyclo- propyl-carbinol und Phosphorpenta- chlorid ¹⁵⁾	820 (?)	—	1018
c.Prop-C(CH ₃):CH-CH ₂ -CH ₂ Br	Methyl-dicyclo- propyl-carbinol und Bromwasserstoff- säure ¹⁵⁾	816 (?)	—	1015
c.Prop-CH:CH-CH ₂ -CH(Br)-CH ₃	2-Methyl-dicyclo- propylcarbinol und Bromwasserstoff- säure ¹³⁾	810	847	1020
(c.Prop) ₂ C:CH-CH ₂ -CH ₂ Cl	Tricyclopropylcar- binol und Phosphor- pentachlorid ¹⁵⁾	815 (?) 830 (?)	858	1018
(c.Prop) ₂ C:CH-CH ₂ -CH ₂ Br	Tricyclopropylcar- binol und Brom- wasserstoffsäure ¹⁵⁾	815 (?) 830 (?)	867	1020
(c.Prop) ₂ C- 	Dicyclopropylketon und Cyclopen- tadien ¹⁵⁾	809 825	—	1025
	Reduktion von Bi- cyclo[3.1.0]- hexanon-(2) ¹⁶⁾	810	869	1021
		825	857	1022
	Bicyclo-[3.1.0]- hexanol-(2) und Diazomethan ¹⁶⁾	814	860	1021
		827	862	1021

¹⁶⁾ M. HANACK und H. ALLMENDINGER, unveröffentlichte Versuche.

Die Banden um 860/cm sind weniger charakteristisch, sie werden nicht bei allen Cyclopropanverbindungen gefunden. WEITKAMP, HASSERODT und KORTE²⁾ wiesen nach, daß von 42 untersuchten Cyclopropanverbindungen nur 17% in diesem Bereich absorbieren.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Cyclopropanverbindungen haben wir die IR-Spektren von 43 Verbindungen aufgenommen, die einen Cyclopropanring enthalten. Alle in der Tabelle angeführten Verbindungen zeigen im Bereich von 1000 bis 1030/cm eine starke Absorption. Enthält die untersuchte Verbindung neben einem Cyclopropanring noch eine Hydroxylgruppe, so läßt sich die Ringdeformationsschwingung nicht mehr mit Sicherheit erkennen. In Übereinstimmung mit DERFER⁶⁾ und SLABEY⁷⁾ wurde festgestellt, daß die Banden um 860/cm weniger charakteristisch sind. 13 der untersuchten Verbindungen zeigten in diesem Gebiet überhaupt keine Absorption, die übrigen Verbindungen nur eine Bande geringer Intensität.

Alle untersuchten Cyclopropanverbindungen wiesen dagegen Banden zwischen 810 und 825/cm auf, die bei Abwesenheit einer unsymmetrisch trisubstituierten Doppelbindung mit zur Charakterisierung der Cyclopropanverbindung verwendet wurden.

Befindet sich in α -Stellung zum Cyclopropanring eine Ketogruppe, so wird in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen^{8, 17, 18)} die Carbonylfrequenz im Vergleich zu aliphatischen Ketonen herabgesetzt:

Diisopropylketon	($\nu_{C=O}$)	1722/cm
Isopropylcyclopropylketon		1702/cm
Dicyclopropylketon		1694/cm
2-Methyl-dicyclopropylketon		1688/cm

Befinden sich in Nachbarstellung zur Ketogruppe elektronegative Substituenten, so wird die Carbonylfrequenz erhöht:

Methylcyclopropylketon	($\nu_{C=O}$)	1715/cm
Chlormethyl-cyclopropyl-keton		1720/cm
Fluormethyl-cyclopropyl-keton		1740/cm
Cyclopropancarbonsäurechlorid		1785/cm
Cyclopropancarbonsäurefluorid		1840/cm

Die Infrarotspektren wurden mit dem IR-Spektrographen IR 4 der Firma Beckman aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

¹⁷⁾ M. L. JOSIEN, N. FUSON und A. S. CARY, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4445 [1951]; N. FUSON M. L. JOSIEN und E. M. SHELTON, ebenda **76**, 2526 [1954].

¹⁸⁾ Vgl. auch G. W. CANNON, A. A. SANTILLI und P. SHENIAN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1660 [1959].