

## NMR-Spektroskopische Untersuchung der Konformation und Reaktivität von Cyclopropylbenzolen<sup>1)</sup>

Peter Fischer\*, Walter Kurtz und Franz Effenberger

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Azenbergstr. 14

Eingegangen am 28. August 1972

Für eine Reihe cyclopropyl-substituierter Benzole wird aufgrund der zusätzlichen diamagnetischen Abschirmung der aromatischen Protonen durch das Anisotropiefeld des Dreirings die bevorzugte Konformation im Grundzustand ermittelt. Van der Waals-Wechselwirkung zwischen Methylgruppe und *o*-H-Atomen erzwingt bei den 1-Methylcyclopropyl-Verbindungen weitgehend die elektronisch ungünstige symmetrische Orientierung, während Cyclopropylbenzole, die im Dreiring nicht substituiert sind, ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen bisektischer (F) und symmetrischer Einstellung (G) zeigen. Ein 1-Methylcyclopropyl-Rest vermag auch die positive Ladung im Übergangszustand der elektrophilen Substitution weniger zu stabilisieren als Cyclopropyl selbst. *o*-Ständige Br- und NO<sub>2</sub>-Substituenten fixieren eine 1-Methylcyclopropyl-Gruppe in der symmetrischen Konformation; der C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Rest dagegen wird nur um  $\sim 15^\circ$  aus der bisektischen Orientierung gedreht und gleichzeitig in *syn*-Stellung zum *o*-H-Atom gehalten. Dies zeigt die verstärkte Abschirmung dieser Protonen sowie die hohe Reaktivität bei elektrophilen Zweitsubstitutionen.

### N.M.R. Spectroscopic Investigation of the Conformation and Reactivity of Cyclopropylbenzenes<sup>1)</sup>

The predominant ground state conformation for a series of cyclopropyl-substituted benzenes is evaluated on the basis of the additional diamagnetic shielding of the aromatic protons due to cyclopropyl ring anisotropy. Van der Waals interaction between the methyl group and *o*-aryl hydrogens enforces the electronically unfavourable symmetrical conformation in 1-methylcyclopropyl compounds, whereas in the case of cyclopropylbenzenes unsubstituted in the three-membered ring a temperature-dependent equilibrium exists between bisected (F) and symmetrical (G) orientation. The 1-methylcyclopropyl group is also less effective in stabilizing the positive charge in the transition state of electrophilic substitution than cyclopropyl itself. *o*-Br or *o*-NO<sub>2</sub> substituents firmly hold the 1-methylcyclopropyl moiety in the symmetrical conformation, while C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> is twisted by only  $\sim 15^\circ$  from the bisected orientation, with the three membered ring in *syn*-position to the *o*-hydrogens. Evidence for this are increased shielding of these protons and high reactivity towards electrophilic substitution.

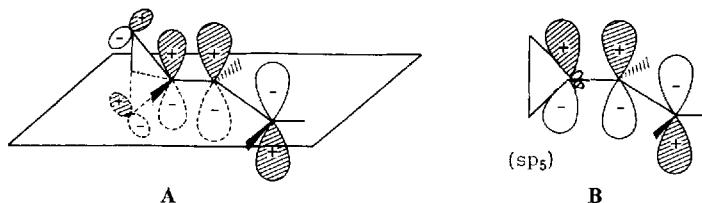
Ein Cyclopropanring wirkt in der Wechselbeziehung mit ungesättigten Systemen, bei der Stabilisierung aliphatischer Carbonium-Ionen und gegenüber elektrophilen Agentien als Elektronendonator; aus der Literatur wird deutlich, daß die Stärke der Wechselwirkung hierbei in hohem Maße von der geometrischen Ausrichtung der

<sup>1)</sup> 5. Mitteil. zur elektrophilen Aromatensubstitution; 4. Mitteil.: I. c.<sup>17)</sup>; gleichzeitig 1. Mitteil. über Konformation und Reaktivität bei elektronenreichen  $\pi$ -Systemen.

Cyclopropylringebene abhängt<sup>2)</sup>. Wie hoch die Wechselwirkung zwischen Dreiring und aromatischen  $\pi$ -Systemen zu veranschlagen ist, wie stark sich dieser Einfluß auf das Reaktionsverhalten der Aromaten auswirkt und inwieweit konformative Faktoren auch hierbei eine entscheidende Rolle spielen, ist noch wenig untersucht<sup>3a-c)</sup>.

## 1. Wechselwirkung zwischen Cyclopropanring und $\pi$ -Systemen

Zur Beschreibung des Bindungssystems im Cyclopropanring sind mehrere Modellvorstellungen entwickelt worden<sup>4a,b)</sup>. *Bennett*<sup>5)</sup> konnte zeigen, daß die Hybridorbitale des *Walsh*- ( $sp_2^3p^1$ ) und des „bent bond“-Modells von *Coulson* und *Moffitt* ( $sp_2^2sp_5^2$ )<sup>6)</sup> ineinander transformierbar, beide Formulierungen also mathematisch äquivalent sind. Aus beiden Modellen wie aus einer EHT-Rechnung von *Hoffmann*<sup>7)</sup> folgt gleichermaßen Konzentration von p-Elektronendichte in der  $C_3$ -Ringebene, und zwar außerhalb der C—C-Verbindungslien. Ein Cyclopropyl-Substituent vermag demnach in elektronische Wechselwirkung mit olefinischen oder aromatischen  $\pi$ -Systemen zu treten; Voraussetzung für eine ausreichende Überlappung ist allerdings koplanare Einstellung des Dreirings zu den p-Orbitalen des ungesättigten Systems. Von den beiden oberen entarteten *Walsh*-Orbitalen ist nur eines antisymmetrisch hinsichtlich der angegebenen Symmetrieebene und damit zur Wechselwirkung mit  $\pi$  bzw.  $\pi^*$  befähigt (A); B zeigt die analoge Überlappung für ein  $sp_5$ -Atom-Orbital im „bent bond“-Modell<sup>5)</sup>.



Beim Vinylcyclopropan ist die elektronisch günstige koplanare Anordnung von Dreiring und olefinischem  $\pi$ -System sowohl in der *s-cis*- (C) wie in der *s-trans*-Konformation (E) gegeben; daraus würde ein zweizähliges Rotationspotential für die C—C-Einfachbindung resultieren<sup>8)</sup>.

<sup>2)</sup> Zusammenfassung: *M. Charton*, The Olefinic Properties of Cyclopropanes, S. 525—568, in The Chemistry of Alkenes, Bd. 2, Herausgeber *J. Zabicky*, Interscience Publishers, New York 1970.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> *H. C. Brown* und *J. C. Cleveland*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2051 (1966). — <sup>3b)</sup> *T. Sharpe* und *J. C. Martin*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1815 (1966). — <sup>3c)</sup> *R. C. Hahn*, *T. F. Corbin* und *H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3404 (1968).

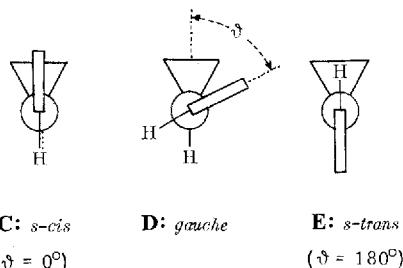
<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> *A. D. Walsh*, Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949). — <sup>4b)</sup> *C. A. Coulson* und *W. E. Moffitt*, Philos. Mag. **40**, 1 (1949); *C. A. Coulson* und *T. H. Goodwin*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3161.

<sup>5)</sup> *W. A. Bennett*, J. chem. Ed. **44**, 17 (1967).

<sup>6)</sup> *M. Randić* und *Z. Maksić*, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **3**, 59 (1965).

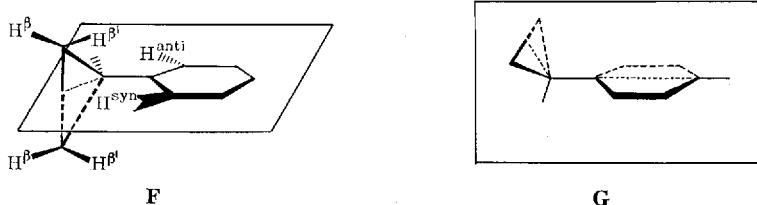
<sup>7)</sup> *R. Hoffmann*, J. chem. Physics **40**, 2480 (1964).

<sup>8)</sup> *W. Lüttke* und *A. de Meijere*, Angew. Chem. **78**, 544 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 512 (1966).



NMR-Messungen<sup>9,10)</sup> und Elektronenbeugungsversuche<sup>10)</sup> haben jedoch zweifelsfrei erwiesen, daß das Rotationspotential des Vinylcyclopropans außer der energiearmen *s-trans*-Form (75 % bei 25°)<sup>10)</sup> nur zwei — energiegleiche — *gauche*-Konformationen ( $\vartheta \pm 60\text{--}80^\circ$ ) als definierte Minima aufweist. Auch bei einer Reihe von  $\beta,\beta$ - bzw. 2,2,3,3-substituierten 1-Vinylcyclopropanen stellt die *s-trans*-Form (E) die tiefste Potentialmulde dar, obwohl aufgrund von van der Waals-Wechselwirkungen E benachteiligt und das Gleichgewicht zugunsten der *gauche*-Konformation ( $\vartheta$  ca.  $\pm 120^\circ$ ) verschoben wird<sup>11)</sup>. C erscheint lediglich für Cyclopropancarbaldehyd als energetisch günstigste Konformation gesichert<sup>12)</sup>.

Im Phenylcyclopropan bedingt nun die — elektronisch vorteilhaftere — koplanare Einstellung des Dreirings stets eine *s-cis*-Anordnung (*syn*-H in F); da die Aromatenebene den Cyclopropanring unter  $90^\circ$  mittig schneidet, wird diese Konformation in der Literatur als „bisektisch (bisccted)“ bezeichnet. Aufgrund der Befunde beim Vinylcyclopropan, wo die elektronische Wechselwirkung offenbar nur in der *s-trans*-Form die sterische Hinderung zu überspielen vermag, wäre daher zu erwarten, daß Cyclopropylbenzol bevorzugt oder gar ausschließlich in der „symmetrischen Konformation“ G vorliegt, mit einem um  $90^\circ$  gedrehten Cyclopropylrest.



Wie die Photoelektronenspektren von Bullvalenen zeigen, ist bei geeigneter — koplanarer — Anordnung das Überlappungsintegral zwischen einem olefinischen C-Atom und einem Cyclopropan-Kohlenstoff nur unwesentlich kleiner als das zwischen zwei  $sp_2$ - $\pi$ -Zentren<sup>13)</sup>. Warum die Wechselwirkung im Grundzustand dennoch relativ

<sup>9)</sup> *G. R. de Mare und J. S. Martin, J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5033 (1966).

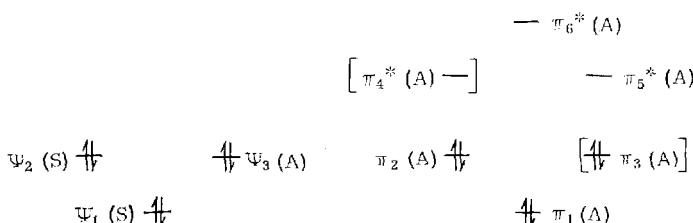
10) *A. de Meijere und W. Lüttke, Tetrahedron [London] 25, 2047 (1969).*

11) 11a) *H. Günther, H. Klose und D. Cremer, Chem. Ber.* **104**, 3884 (1971). — 11b) *H. Günther und H. Klose, ebenda* **104**, 3898 (1971). — 11c) *H. Günther und D. Wendisch, ebenda* **104**, 3914 (1971).

<sup>12)</sup> L. S. Bartell und J. P. Guillory, J. chem. Physics **43**, 647 (1965).

<sup>13)</sup> *P. Bischof, R. Gleiter, H. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder*, *Helv. chim. Acta* **53**, 1645 (1970).

gering bleibt, verdeutlicht das MO-Schema<sup>13)</sup>: die besetzten Orbitale,  $\psi_3$  im Dreiring und  $\pi$  im Olefin, zeigen beide antisymmetrisches Verhalten (A) zur angegebenen Symmetrieebene (A), so daß die Stabilisierung der unteren Linearkombination in erster Näherung durch die Destabilisierung des oberen Niveaus kompensiert wird. Lediglich die — wesentlich schwächere — Wechselwirkung beider besetzter MOs mit dem freien  $\pi^*$ -Orbital (Symmetrieverhalten ebenfalls A) bringt einen Netto-Energiegewinn für die koplanare Anordnung. Das Orbitaldiagramm für die bisektische Konformation F des Cyclopropylbenzols ist vergleichbar aufgebaut:



Alle sechs Benzolorbitale sind antisymmetrisch (A) zur Bezugsebene und lassen sich daher prinzipiell mit dem *Walsh*-Orbital  $\psi_3$  kombinieren. Für die gefüllten Orbitale werden sich Stabilisierung und Destabilisierung wieder in etwa die Waage halten; anders als beim Vinylcyclopropan stehen jedoch im Cyclopropylbenzol drei unbesetzte  $\pi^*$ -Orbitale für Linearkombination mit Netto-Energiegewinn zur Verfügung. (Der Koeffizient der eingeklammerten Funktionen  $\pi_3$  und  $\pi_4^*$  an C-1 des Benzolrings ist nahezu Null und die Wechselwirkung daher nur gering.) So wird verständlich, daß bei *p*-substituierten Cyclopropylbenzolen die bisektische Konformation trotz der *s-cis*-Struktur eindeutig nachgewiesen werden konnte<sup>14, 15)</sup>.

## 2. Konformation von Cyclopropyl- und (1-Methylcyclopropyl)benzolen

Die im Rahmen unserer synthetischen Arbeiten<sup>16, 17)</sup> über Cyclopropylbenzole dargestellten ein- bzw. mehrfach cyclopropyl-substituierten Derivate ermöglichen eine systematische Untersuchung, inwieweit sich Substitution am C-1 im Dreiring sowie in der *o*-Stellung des Benzolkerns auf die relative Orientierung von Cyclopropan- und Benzolring und auf die Lage des Gleichgewichts **F**  $\rightleftharpoons$  **G** auswirkt. Der Winkel zwischen Dreiring und  $\pi$ -System läßt sich bei Aryl- anders als bei Vinylcyclopropanen nicht aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstante  $^3J_{1,1}$  berechnen. Stattdessen kann man den Anisotropieeffekt des Cyclopropylrests als Sensor für seine geometrische Ausrichtung nutzen<sup>9)</sup>. Diese weitreichende anisotrope Abschirmung (long range shielding) läßt sich über einen in der Ebene der leichter beweglichen C—C-Bindungselektronen induzierten Ringstrom<sup>18)</sup>, zum andern über eine ungewöhnlich hohe

<sup>14)</sup> G. L. Closs und H. B. Klinger, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3225 (1965).

<sup>15)</sup> T. Sharpe und J. C. Martin, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1815 (1966).

<sup>16)</sup> F. Effenberger und W. Kurtz, Chem. Ber. **106**, 511 (1973).

<sup>17)</sup> W. Kurtz, P. Fischer und F. Effenberger, Chem. Ber. **106**, 525 (1973), vorstehend.

<sup>18)</sup> D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3218 (1963).

Anisotropie der drei C—C-Einfachbindungen erklären<sup>19)</sup>. Nach beiden Modellen errechnet sich für Kerne, die sich über dem Cyclopropanring nahe dessen dreizähleriger Drehachse befinden, diamagnetische Abschirmung, während die Resonanzen von Kernen, die in die  $C_3$ -Ebene zu liegen kommen, nach niedrigerem Feld verschoben werden sollten.

In der bisektischen Konformation (F) des Cyclopropylbenzols liegt ein *o*-Proton (*syn*-H) direkt über dem Dreiring; aufgrund der niedrigen Rotationsbarriere ( $\sim 1.5$  kcal/mol<sup>14)</sup>) ist aber auch bei tiefen Temperaturen nur ein mittleres *syn-anti*-Signal für 2-, 6-H zu erwarten. Doch läßt sich aufgrund beider Modellvorstellungen für das *o*-Protonensignal in der bisektischen Form F eine deutliche Verschiebung zu höherem Feld relativ zur Resonanzfrequenz in der symmetrischen Konformation G voraussagen. Sofern bei einem Cyclopropylaromatens das Konformere F merklich am Rotamerengleichgewicht beteiligt ist, sollten daher zum Dreiring *o*-ständige Ringprotonen besser abgeschirmt sein als die entsprechenden Arylprotonen in Benzolderivaten, die statt des Cyclopropyls einen aliphatischen Alkylrest tragen.

Tab. 1. Aromatische Ringprotonensignale von 1,3,5-Trialkylbenzolen und ihren Derivaten [ $\delta$ (ppm), bezogen auf TMS als int. Standard, 1.0 M in  $CCl_4$ , 20°]



R	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
2-Brom-	6.670	6.785	7.20 <sup>20)</sup>	6.885 (1)	6.460 (2)
2,4-Dibrom-	6.785	—	7.41 <sup>21)</sup>	7.030 (3)	6.450 (4)
2-Nitro-	—	—	—	7.375a)	6.475 (5)
	—	—	—	7.122 (6)	6.543 (7)

a) Zu etwa 50% im Gemisch mit Monobromierungs- und Ringöffnungsprodukt.

Alkylsubstituenten erhöhen die  $\pi$ -Elektronendichte im Benzol, bevorzugt in *o*- und *p*-Position; entsprechend erscheint das Signal der aromatischen Ringprotonen im Mesitylen relativ zu Benzol um 0.65 ppm zu höherem Feld verschoben. In der Reihe  $CH_3 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$  steigt zwar der induktive Effekt des Substituenten, doch zeigen die sperrigeren Reste merkliche van der Waals-Wechselwirkung mit den *o*-ständigen H-Atomen<sup>20)</sup>, die daher, verglichen mit Mesitylen, bei zunehmend tieferem Feld in Resonanz treten (Tab. 1). Abgesehen von Anisotropieeinflüssen läßt sich ein 1-Methylcyclopropyl-Rest zwischen  $CH(CH_3)_2$  und  $C(CH_3)_3$  einordnen; seine sterischen Ansprüche entsprechen in etwa denen einer Isopropylgruppe. Mit  $\delta$  6.89 ppm fügt sich das Aromatensignal von 1,3,5-Tris(1-methylcyclopropyl)benzol (1) somit gut in die in Tab. 1 gegebene Folge ein; anomale Abschirmung durch den Dreiring ist nicht ersichtlich. Anhand eines Stuart-Kalottenmodells<sup>22)</sup> wird deutlich, daß sich die van der Waals-Radien der  $\alpha$ -Methyl- und der *o*-Arylprotonen in der bisektischen Konformation F von 1 stark überschneiden: für eine annähernd spannungsreie An-

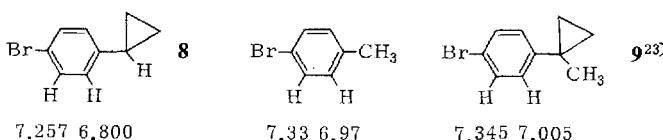
19) K. Tori und K. Kitahonoki, J. Amer. chem. Soc. **87**, 386 (1965).

20) W. A. Gibbons und V. M. S. Gil, Molecular Physics **9**, 163 (1965).

21) W. A. Gibbons und V. M. S. Gil, Molecular Physics **9**, 167 (1965).

22) Catalin Covalent Models, Extended Series.

ordnung fordert das Molekülmodell eine Verdrillung der Cyclopropanringe um mindestens  $\pm 35^\circ$  gegenüber **F**. Die Arylprotonen von 1,3,5-Tricyclopropylbenzol (**2**) dagegen zeigen deutlich erhöhte Abschirmung; sie absorbieren bereits bei höherem Feld als die Kernprotonen im Mesitylen, so daß bei **2** wie bei den in der Literatur beschriebenen *p*-substituierten Cyclopropylbenzolen<sup>14, 15)</sup> eine erhebliche Beteiligung der bisektischen Konformation am Grundzustand anzunehmen ist. Anders als bei den 1-Methylcyclopropyl-Verbindungen läßt sich aus dem Kalottenmodell für Cyclopropylbenzole, die im Dreiring nicht substituiert sind, in dieser Konformation auch keine nennenswerte sterische Wechselwirkung mit den *o*-ständigen H-Atomen ablesen. Dieser grundsätzliche Unterschied zwischen dem 1-Methyl- und dem freien Cyclopropylsubstituenten wird ebenso aus der Lage des 3-, 5-H-Signals in den Brombenzolen **8** und **9** deutlich.



Da die *o*-Protonen in **8** nur einem Dreiring benachbart sind, während die aromatischen H-Atome in **2** unter dem Einfluß zweier Cyclopropylreste stehen, ist die anisotrope diamagnetische Abschirmung in **8** gegenüber **9** betragsmäßig auch nur etwa halb so groß wie in **2** relativ zu **1**.

*Gibert* und *Seyden-Penne*<sup>24)</sup> haben aus dem — leicht paramagnetisch verschobenen —  $\text{CH}_3$ -Signal in 1-Methyl-1-phenylcyclopropanen auf eine bisektische Konformation geschlossen; die oben angeführten Befunde widerlegen dies klar. Eine temperaturabhängige Untersuchung macht dies noch deutlicher. Temperaturniedrigung muß, sofern bei einem Cyclopropylaromataten die beiden Konformationen **G** und **F** nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen, den Anteil des aufgrund der elektronischen Wechselwirkung energieärmeren bisektischen Konformeren erhöhen; damit kommen die *o*-Arylprotonen im Mittel häufiger in den diamagnetischen Anisotropiebereich des Dreirings zu liegen und müssen so bei zunehmend höherem Feld in Resonanz treten. *Closs* und *Klinger*<sup>14)</sup> konnten dies an der Differenz der chemischen Verschiebung zwischen *o*- und *m*-Protonen in 4-Deutero-1-cyclopropylbenzol bestätigen, die von  $+33^\circ$  bis  $-100^\circ$ , entsprechend zunehmendem Gewicht der bisektischen Anordnung, von 10.9 auf 15.3 Hz zunimmt, während ( $\delta_m - \delta_o$ ) bei *p*-Deuteriotoluol temperaturunabhängig ist.

Tab. 2. Chem. Verschiebung  $\delta$  (ppm) der Arylprotonen von 1,3,5-Tricyclopropylbenzol (**2**) und 1,3,5-Tris(1-methylcyclopropyl)benzol (**1**), bezogen auf die Kernprotonen von Mesitylen als int. Standard<sup>a)</sup>, in Abhängigkeit von der Temperatur (jeweils 1.0 M in  $\text{CDCl}_3$ )

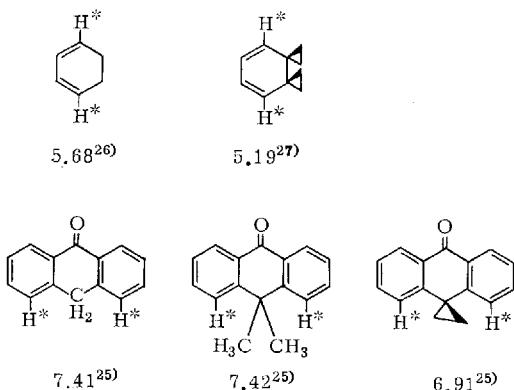
T [°C]	-72.0	-51.9	-32.1	-7.6	+13.9	+32.7
<b>2</b>	-0.314	-0.289	-0.262	-0.248	-0.216	-0.190
<b>1</b>	+0.235	+0.230	+0.222	+0.227	+0.223	+0.232

<sup>a)</sup> Bezogen auf das aromatische Protonensignal von 1,3,5-Triisopropylbenzol ergibt sich derselbe Befund.

<sup>23)</sup> Im Gemisch mit Ausgangs- und Ringöffnungsprodukt<sup>17)</sup>.

<sup>24)</sup> C. *Gibert* und J. *Seyden-Penne*, Bull. Soc. chim. France **1970**, 2410.

Wir haben nun für 1,3,5-Tris(1-methylcyclopropyl)benzol (**1**) und 1,3,5-Tricyclopropylbenzol (**2**) ebenfalls die Temperaturabhängigkeit des Aromatensignals untersucht, wobei die chemischen Verschiebungen jeweils auf die Kernprotonen von Mesitylen als internen Standard bezogen sind (Tab. 2). Bei **1** bleibt die Resonanz der Arylprotonen relativ zu der von Mesitylen über den gesamten Temperaturbereich konstant, während sie bei **2** mit sinkender Temperatur stetig zu höherem Feld wandert. **F** ist demnach am Grundzustand von (1-Methylcyclopropyl)benzolen nicht beteiligt, der Substituent entspricht in seiner Wechselwirkung mit dem Aromaten einer normalen Alkylgruppe (diese Schlußfolgerung gilt jedoch *nur für den Grundzustand*)\*). Dagegen ist das Vorliegen der energetisch günstigeren bisektischen neben der energiereicheren symmetrischen Konformation auch für Tricyclopropylbenzol gesichert. An Modellverbindungen wurde der zusätzliche diamagnetische Einfluß eines in der bisektischen Einstellung fixierten Cyclopropanringes auf *cis*-ständige *o*-H-Atome ( $H^*$  in den unten aufgeführten Formelbildern), bezogen auf  $H$  oder  $CH_3$ , zu  $\Delta\delta = -0.50$  ppm bestimmt<sup>11b, 25)</sup>.



Damit läßt sich der Anteil des Konformeren **F** am Grundzustand von **2** bei  $20^\circ$  zu annähernd 40 %, bei  $-72^\circ$  zu ungefähr 60 % abschätzen; falls die *o*-H-Resonanzen durch das Anisotropiefeld des Dreirings in der Konformation **G** im Vergleich zu einer Methylgruppe paramagnetisch verschoben werden, sind diese Werte entsprechend höher anzusetzen. Diese Schätzung läßt eine eventuelle wechselseitige Beeinflussung der Rotationsfreiheitsgrade der drei  $C_3H_5$ -Reste außer Betracht; dies erscheint gerechtfertigt, da die Arylprotonen in **2** — mit zwei benachbarten Cyclopropylringen — von  $+32^\circ$  auf  $-72^\circ$  in etwa die doppelte diamagnetische Verschiebung erfahren, wie sie in diesem Bereich für die *o*-H-Atome von *p*-Deutero-cyclopropylbenzol gefunden wurde<sup>14)</sup>.

\*<sup>1)</sup> *Anm. b. d. Korr. (5. 12. 72): L. M. Stock und P. E. Young, J. Amer. chem. Soc. **94**, 4247 (1972), verweisen in einer Arbeit über die Nitrierung von Cyclopropylbenzolen ebenfalls auf den starken Einfluß von Methylgruppen in 1- sowie in *syn*-2- bzw. 3-Stellung des Dreirings auf die Konformation von Cyclopropylbenzolen.*

<sup>25)</sup> S. Forsén und T. Norin, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2845.

<sup>26)</sup> M. A. Cooper, D. D. Elleman, C. D. Pearce und S. L. Manatt, J. chem. Physics **53**, 2343 (1970).

<sup>27)</sup> A. de Meijere, Angew. Chem. **82**, 934 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 899 (1970).

Über eine detailliertere Studie der Temperaturabhängigkeit sowie über den Einfluß von Methylgruppen in 2-Stellung am Dreiring und von Substituenten unterschiedlicher Elektronenaffinität in der *p*-Position von Cyclopropylbenzol<sup>28)</sup> werden wir gesondert berichten. Anhand von Tieftemperaturspektren, wo mit einem weitgehenden Einfrieren der energetisch günstigsten Konformation gerechnet werden kann, wollen wir auch versuchen, mit neuesten Suszeptibilitätsdaten<sup>30)</sup> zu halbquantitativen Aussagen über den Winkel zwischen Dreiring und Aromat in Abhängigkeit von Substituenten zu gelangen.

### 3. Konformation und Reaktivität substituierter Cyclopropylbenzole

Im folgenden soll die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Cyclopropylaromataten bei elektrophilen Aromatensubstitutionen<sup>17)</sup> sowie der Einfluß von zum Cyclopropylrest *o*-ständigen Substituenten auf die Konformation und damit auf die Reaktivität bei weiteren Umsetzungen<sup>17)</sup> erörtert werden. Bei 2-Brom-1,3,5-tris(1-methylecyclopropyl)-benzol (**3**) schränkt der Br-Substituent die freie Drehbarkeit der beiden *o*-Cyclopropyl-Gruppen noch weiter ein; nach dem Kalottenmodell können sie sich aus der symmetrischen Konformation etwa 20° vom Br weg und höchstens 10° auf das Br zu bewegen. Die Verschiebung des Aromatensignals von **3** um 0.145 ppm zu tieferem Feld verglichen mit **1** (Tab. 1) ist aber nicht darauf zurückzuführen, daß in **3** bisektische Einstellung der Dreiringe nicht mehr möglich ist, sondern beruht auf der sterischen Wechselwirkung (buttrressing) zwischen Br und den *o*-ständigen 1-Methylcyclopropyl-Resten. Für die Bromderivate von Mesitylen und 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol ist ein analoger low field shift beschrieben<sup>21)</sup> ( $\Delta\delta$  0.115 bzw. 0.21 ppm); wie bei den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen fügt sich die 1-Methylcyclopropyl-Gruppe in ihrem sterischen Einfluß damit auch hier zwischen Methyl und *tert*-Butyl.

Bei **4** dagegen, dem Bromierungsprodukt von Tricyclopethylbenzol **2**, treten die Arylprotonen relativ zur freien Verbindung sogar bei geringfügig höherem Feld in Resonanz. Die sterischen Verhältnisse in diesem Molekül erlauben, wie das Modell erweist, eine Konformation, in der der Dreiring gegenüber der bisektischen Einstellung um ~15° verdrillt ist. Wenn man sich die Cyclopropyl-MOs statt aus *p*- aus *sp*<sub>5</sub>-Hybriden aufgebaut denkt, verringert sich das Überlappungsintegral mit einem *p*- $\pi$ -Orbital bei einer Verdrillung von 0° auf 10–15° nur geringfügig<sup>5)</sup>. Die am Kalottenmodell ermittelte Konformation von **4** erscheint so als Kompromiß zwischen geringster sterischer Hinderung und optimaler elektronischer Wechselwirkung durchaus plausibel. Da eine *syn*-Einstellung zu dem raumerfüllenden Brom-Substituenten nicht möglich ist, kann die Ebene der Cyclopropylringe in 1,3-Position nur auf die Arylprotonen hin ausgerichtet sein, die somit zweimal häufiger in den diamagnetischen Anisotropiebereich zu liegen kommen als in **2**. Sie erfahren daher selbst bei einer

<sup>28)</sup> Bei der Untersuchung von UV-Spektren haben Hahn und Mitarbb.<sup>29)</sup> festgestellt, daß sich die Konformation des Cyclopropanrings nur dann meßbar auf die Energie von Elektronenübergängen auswirkt, wenn das  $\pi$ -System, etwa aufgrund von NO<sub>2</sub>-Substituenten, eine hinreichende Elektronenaffinität besitzt.

<sup>29)</sup> R. C. Hahn, P. H. Howard, S. M. Kong, G. A. Lorenzo und N. S. Miller, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3558 (1969).

<sup>30)</sup> R. C. Hahn und P. H. Howard, J. Amer. chem. Soc. **94**, 3134 (1972).

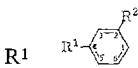
gewissen Abwinkelung der Dreiringe besseres long range shielding, so daß der frequenzerhöhende „buttressing“-Effekt der doppelten  $\sigma$ -Substitution mehr als ausgeglichen wird. In ihrer annähernd bisektischen Einstellung können die  $C_3H_5$ -Reste in **4** die positive Ladung einer  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufe gut stabilisieren; entsprechend glatt läßt sich **4** bei  $-65^\circ$  ohne störende Nebenreaktionen ein zweites Mal bromieren (**5**). Bei **3**, wo diese zusätzliche mesomere Stabilisierung des  $\sigma$ -Komplexes nicht mehr möglich ist (s. o.), verläuft die Kernbromierung sehr viel langsamer: die Umsetzung liefert neben der Dibromverbindung in etwa gleicher Menge das Produkt eines konkurrierenden Angriffs am Cyclopropansystem (Ringöffnung), der durch die Methylgruppe im Dreiring noch zusätzlich begünstigt wird<sup>17)</sup>. Selbst in der kationischen  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufe vermag demnach die elektronische Wechselwirkung die sterische Hinderung nicht ganz zu überspielen; ein 1-Methylcyclopropyl-Rest stabilisiert die positive Ladung im Übergangszustand der elektrophilen Substitution merklich schlechter als eine  $C_3H_5$ -Gruppe<sup>31)</sup>.

**1** wie **2** lassen sich gut nitrieren; die Kernprotonensignale beider Nitroderivate **6** und **7** sind im Vergleich zu denen der Bromprodukte **3** und **4** gleichermaßen um 0.09 ppm zu tieferem Feld verschoben. Da die 1-Methylcyclopropyl-Gruppen aufgrund der weitgehend eingeschränkten freien Drehbarkeit vergleichbar ausgerichtet sein müssen, bedeutet dieser Befund, daß sich auch die  $\sigma$ -Cyclopropylreste in **7** in derselben annähernd bisektischen Einstellung befinden wie in **4**. Die Nitrogruppe muß dann jedoch relativ stark gegen die Ebene des Aromaten verdrillt sein und wird dessen Reaktivität nur wenig mindern. Nitrierung unter normalen Bedingungen liefert daher überwiegend das Dinitroprodukt (Aromatensignal  $\delta$  6.66 ppm); auf der Stufe der einfachen Substitution läßt sich die Reaktion nur anhalten, wenn man das Nitrierungsmittel in äquimolarer Menge einsetzt<sup>17)</sup>.

Auch bei den 1-Brom-2,4-dialkylbenzolen **10**–**12** führt die zunehmende von der Waals-Wechselwirkung zwischen Alkylsubstituenten und Kernprotonen in der Reihe  $CH_3 < CH(CH_3)_2 < 1-CH_3-c-C_3H_4$  zu einer Verschiebung der Aromatensignale zu tieferem Feld (Tab. 3), wobei erwartungsgemäß 3-H diesen Einfluß am ausgeprägtesten wiederspiegelt. Wie empfindlich die Aryl-Resonanzen in einer solchen Serie auf feine Strukturänderungen ansprechen, zeigt die Konstanz der 5-,6-H-Signale, wenn man in **12**  $R^2 = 1-CH_3-c-C_3H_4$  durch  $CH(CH_3)_2$  ersetzt; die 3-H-Absorption in **13** andererseits liegt genau zwischen den für **11** und **12** gemessenen Werten. Beim Übergang von **13** nach **14** (Austausch des 1-Methylcyclopropyl-Rests in Position 4 gegen  $c-C_3H_5$ ) findet man den erwarteten high field shift für 3-H (0.16 ppm) und sehr viel deutlicher für 5-H (0.27 ppm). Ersatz auch des Isopropyl- durch einen Cyclopropyl-Substituenten (**15**) läßt 5-, 6-H unberührt, während 3-H um 0.37 ppm besser abgeschirmt erscheint. Noch deutlicher wird die weitgehende Fixierung des Dreirings in der bisektischen Konformation durch ein  $\sigma$ -ständiges Br in der Reihe der 1,5-Dibrom-Produkte. Bei der Methyl- und Isopropyl-Verbindung wandert das 3-H-Signal im Vergleich zu **10** bzw. **11** weiter zu niedrigerem, im 1,5-Dibrom-2,4-dicyclopropylbenzol

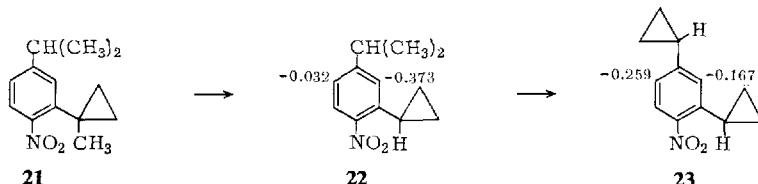
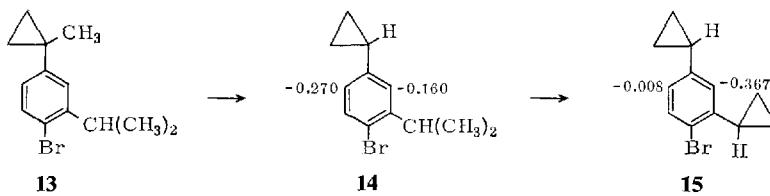
<sup>31)</sup> *Anm. b. d. Korr. (5. 12. 72); L. M. Stock und P. E. Young, J. Amer. chem. Soc. **94**, 4247 (1972), finden für die Nitrierung von 1-Methylcyclopropylbenzol ebenfalls einen geringeren partiellen Geschwindigkeitsfaktor als für Cyclopropylbenzol<sup>17)</sup>.*

Tab. 3. Arylprotonensignale<sup>a)</sup> substituierter 1,3-Dialkylbenzole<sup>17)</sup> [δ (ppm), bezogen auf TMS als int. Standard, 1,0 M in CCl<sub>4</sub>, 20°]

	R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	Weitere Substituenten	3-H	5-H	6-H
<b>10</b>	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	1-Brom-	6.95	6.75	7.42
<b>11</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-Brom-	7.053	6.837	7.357
<b>12</b>	1-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		1-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1-Brom-	7.179	6.862	7.320
<b>13</b>	1-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-Brom-	7.120	6.869	7.337
<b>14</b>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-Brom-	6.960	6.591	7.296
<b>15</b>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1-Brom-	6.593	6.591	7.299
<b>16</b>	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	1,5-Dibrom-	7.020	7.620	—
<b>17</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5-Dibrom-	7.130	7.668	—
<b>18</b>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1,5-Dibrom-	6.474	7.652	—
<b>19</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-Nitro-	7.260	7.120	7.593
<b>20</b>	1-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		1-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1-Nitro-	7.354	7.105	7.561
<b>21</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1-Nitro-	7.363	7.153	7.593
<b>22</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1-Nitro-	6.990	7.121	7.696
<b>23</b>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1-Nitro-	6.823	6.862	7.682

<sup>a)</sup> Die spektroskopischen Parameter sind mit dem „Spin Simulation Program for NMR SS-100 8 K“ (Dwg. No. 9951128, Varian Publication No. 87 - 131 - 403) für Spectro System 100/Data 620 i in Verbindung mit einem NMR-Spektrometer Varian T 60 bestimmt worden. Innerhalb eines Spinsystems beträgt der Fehler in der chem. Verschiebung der einzelnen Kerne zueinander  $\pm 0.02$  Hz, für die absolute Lage, bezogen auf TMS, sind  $\pm 0.5$  Hz als oberste Fehlergrenze anzusetzen.

(18) dagegen zu höherem Feld (lagegleich mit dem Aromatensignal von **5**). **15** wird bei  $-65^\circ$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Fe-Katalyse glatt bromiert (90% Ausbeute); die bessere  $\sigma$ -Komplex-Stabilisierung durch den einen C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Rest, der wegen des *o*-Brom-Substituenten stärker in der bisektischen Konformation fixiert ist<sup>32)</sup>, vermag offensichtlich den desaktivierenden Einfluß des Halogens zu kompensieren. Bei der 1-Methylcyclopropyl-Verbindung **12** andererseits hält das Br einen Dreiring in der symmetrischen



<sup>32)</sup> Erst ein zweiter *o*-Substituent zwingt dann auch den Cyclopropylrest in die symmetrische Konformation, wie Brown und Cleveland bereits bei der Solvolyse von 3-Methyl- bzw. 3,5-Dimethyl-4-cyclopropylbenzylchlorid beobachtet haben<sup>3a)</sup>.

Einstellung fest. Der reaktionshemmende Effekt des Brom wird verstärkt, und die Tieftemperaturbromierung mißlingt; konkurrierender Angriff am Cyclopropan liefert ausschließlich Ringöffnungsprodukte.

Aufschlußreich ist noch ein Vergleich der durch den Cyclopropyl-Substituenten verursachten Signalverschiebung zwischen 1-Brom- und 1-Nitro-Derivaten. Ersatz eines Alkylrestes in *o*-Stellung zum Heterosubstituenten durch Cyclopropyl (**14** → **15**, **21** → **22**) gibt für 3-H eine um 0.37 ppm verbesserte Abschirmung. Beim Übergang von  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  oder 1- $\text{CH}_3$ -*c*- $\text{C}_3\text{H}_4$  zu *c*- $\text{C}_3\text{H}_5$  in Position 4 wird 3-H nur um 0.16, 5-H dagegen um 0.26 ppm zu höherem Feld verschoben. Diese Diskrepanz ist nur so zu erklären, daß der Cyclopropylrest bevorzugt die bisektische Konformation mit der Ebene *syn* zu 5-H einnimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeiten.

---

[328/72]