

PROTONENRESONANZ-SPEKTROSKOPIE UNGESÄTTIGTER RINGSYSTEME—IX*

DIE PARTIELLE ANALYSE EINIGER BULLVALEN-SPEKTREN—EIN BEITRAG ZUM PROBLEM DER INNEREN ROTATION BEI VINYLCYCLOPROPANEN

H. GÜNTHER, H. KLOSE und D. WENDISCH†

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

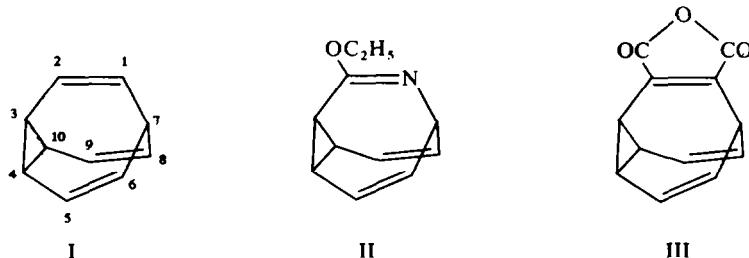
(Received in Germany 2 November 1968; Received in the UK for publication 15 November 1968)

Zusammenfassung—Die Protonenresonanz-Spektren einiger Bullvalene wurden analysiert. Die erhaltenen Kopplungskonstanten werden mit denen im Cycloheptatrien[1,3,5] verglichen. Konsequenzen bezüglich des Potentialverlaufs für die Drehung der Vinylgruppe im Vinylcyclopropan werden abgeleitet. Die Ergebnisse sind mit einem *trans/gauche*-Gleichgewicht vereinbar. Andere Befunde, die diese Annahme stützen, werden diskutiert.

Abstract—The proton resonance spectra of several bullvalenes have been analysed. The coupling constants obtained have been compared with those in 1,3,5-cycloheptatriene. Consequences regarding the torsional potential of the vinyl group rotation in vinylcyclopropane have been derived. The results are in accord with a *trans/gauche* equilibrium. Additional evidence supporting this view is discussed.

EINLEITUNG

IM RAHMEN unserer Untersuchungen der NMR-Spektren cyclischer Olefine^{1–4} haben wir auch die Spektren des Bullvalens⁵ (I) und zweier Bullvalen-Systeme—des 2-Äthoxy-azabullvalens⁶ (II) und des Bullvalen-1,2-dicarbonsäureanhydrids⁷ (III)‡—partiell analysiert. Die Geschwindigkeit der degenerierten COPE-Umlagerung^{8, 9} dieser Verbindungen ist bei Temperaturen unterhalb –80° soweit verlangsamt, dass die Aufnahme und Analyse des hochauflösten NMR-Spektrums, wie es den Protonen der fixierten Strukturen I–III entspricht, möglich wird.



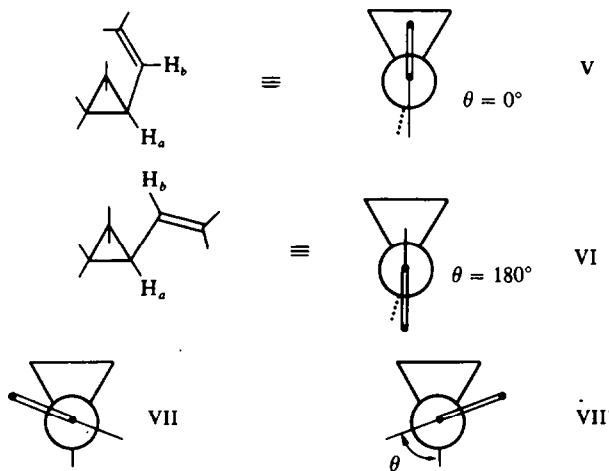
Das Bullvalen-System sollte als überbrücktes Homotropiliden¹⁰ bezüglich seiner Geometrie partielle Ähnlichkeit mit dem Cycloheptatrien-1,3,5 (IV) besitzen, und seine NMR-spektroskopischen Parameter interessieren daher im Zusammen-

* Teil VIII, H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 7033 (1968).

† Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen: Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik.

‡ In dieser Arbeit wird das Bullvalen-Skelett gemäss I numeriert.

hang mit der Analyse des NMR-Spektrums dieser Verbindung.^{2,11} Die vicinale Kopplungskonstante J_{45} im Bullvalen-System erlaubt ferner eine Abschätzung des Wertes, der für die entsprechende Wechselwirkung J_{ab} im hypothetischen *s-cis*-Rotameren des Vinylcyclopropans (V) erwartet werden kann. In früheren Arbeiten^{12,13} ist die Rotationsisomerie der Vinylgruppe im Vinylcyclopropan-System und die Bevorzugung des *s-trans*-Rotameren (VI) NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Eine Entscheidung, ob VI mit V im Gleichgewicht steht, also ein zweizähliges Rotationspotential¹³ vorliegt, oder ob eine Isomerie zwischen VI und zwei *gauche*-Formen (VII, VII'), also ein dreizähliges Rotationspotential,¹² existiert, liess sich jedoch aufgrund dieser Befunde nicht treffen. Wir erhofften uns deshalb von der vorliegenden Untersuchung auch einen Beitrag zur Klärung dieser Frage.



ERGEBNISSE

Die in dieser Arbeit untersuchten Spektren der Verbindungen I-III können bei einer Messfrequenz von 100 MHz teilweise als Systeme erster Ordnung behandelt werden. Wo dies nicht möglich ist, gelingt es durch Anwendung von Doppelresonanz-Experimenten, einfachere Teilsysteme zu erhalten, die direkt analysierbar sind. Die Prüfung dieser Teilergebnisse sowie die Bestimmung der auf diesem Wege nicht zugänglichen Parameter erfolgte mit Hilfe der "trial and error"-Methode durch Vergleich der experimentellen und der theoretischen Spektren. Letztere wurden mittels des LAOCOON II-Programmes¹⁴ berechnet und mit Hilfe eines Daten-Plotters in ihrer Linienform simuliert. Besonders diese Methode erwies sich als wertvoll, da bei grösseren Spinsystemen die Vielzahl der berechneten Linien und deren weitgehende Überlagerung zu charakteristischen Absorptionskurven führt, die bei Vernachlässigung der natürlichen Linienform in einem Strichdiagramm nicht befriedigend reproduziert werden können. Auf das iterative Anpassungsverfahren des LAOCOON II Programmes musste bei den behandelten Spinsystemen von acht, bzw. neun Protonen wegen des hohen Bedarfs an Speicherkapazität verzichtet werden (vergl. experimenteller Teil). Ohnehin wäre eine korrekte Linienzuordnung wegen der erwähnten Überlagerungen erschwert oder unmöglich gewesen.

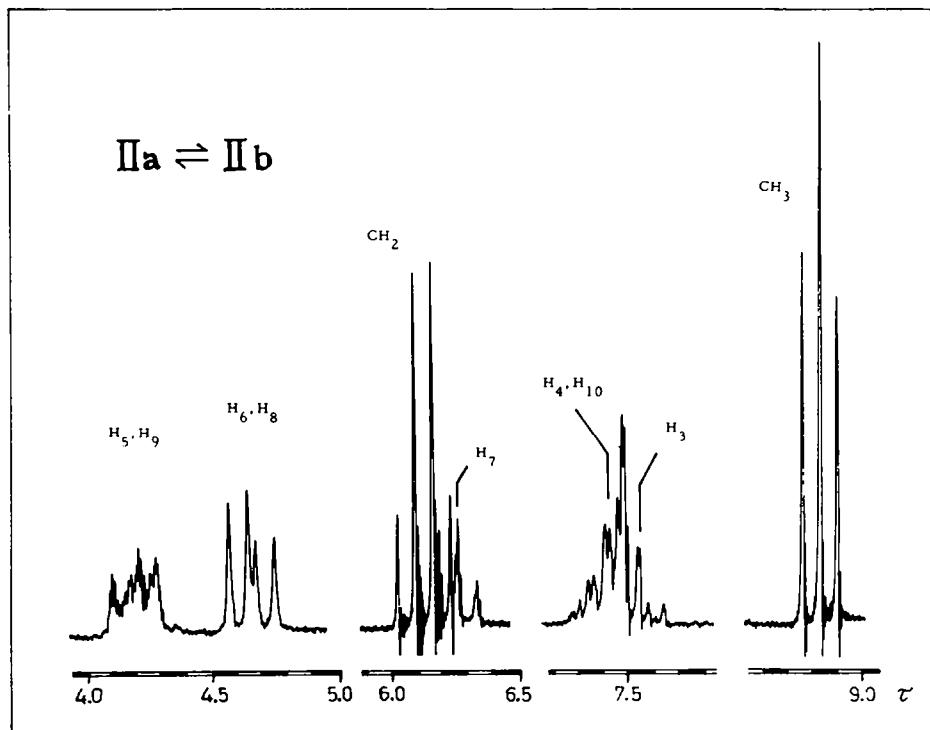


ABB. 1. 100 MHz-Spektrum von IIa \rightleftharpoons IIb bei 53°C in CS_2 ; innerer Standard TMS. Das Triplet von Triplets für H_7 , bei $\tau = 6.27$ ist teilweise durch das Quartett der Methylengruppe verdeckt.

(a) 2-Äthoxy-azabullvalen (II). Das 100 MHz-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 1) ist bei +53° dem von Paquette *et al.*⁹ publizierten 60 MHz-Spektrum des 2-Methoxy-azabullvalens analog und formal mit der fixierten Struktur II vereinbar. Die angegebene Zuordnung der Signale ist durch Doppelresonanz-Experimente sowie durch die Lage der Absorptionssignale und ihre relativen Intensitäten eindeutig festgelegt. Aus dem Spektrum lassen sich die Kopplungskonstanten J_{56} , J_{67} und J_{57}^* direkt entnehmen. Die so erhaltenen Messwerte stimmen mit denen, die unter Doppelresonanz-Bedingungen bestimmt wurden, überein (vergl. Tabelle 1). Durch Entkopplung der olefinischen Protonen H_5 und H_9 gelingt in einem weiteren Doppelresonanz-Experiment die Beobachtung des A_2B -Systems der Cyclopropanprotonen H_3 , H_4 und H_{10} . Die Spin-Spin-Wechselwirkungen mit H_6 und H_8 wurden dabei nicht berücksichtigt, da sie im wesentlichen zu einer Linienverbreiterung im A_2 -Teil des Teilspektrums führen. Proberechnungen unter Einbeziehung der Protonen H_6 , H_7 und H_8 (AB'B'MXX'-Teilsystem) bestätigen dies. Die Analyse des A_2B -Teilspektrums lieferte die Kopplung J_{34} und die relative chemische Verschiebung δ_{34} . Mit Hilfe dieser Daten und Schätzwerten für die restlichen Parameter des AA'BB'MXX'Y-Systems aller acht Protonen von II wurde sodann eine Reihe von Probespektren berechnet, bei denen die Konstanten J_{45} , J_{35} und J_{46} variiert wurden. Beste Über-

* Vergl. Anmerkung (*) in Tabelle 1:

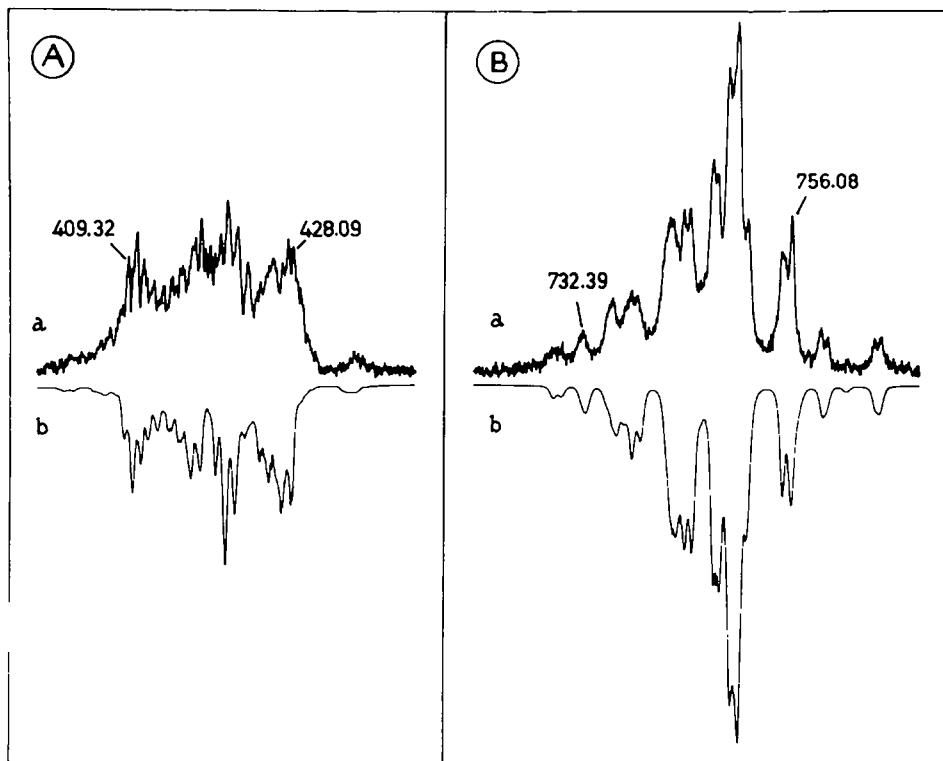


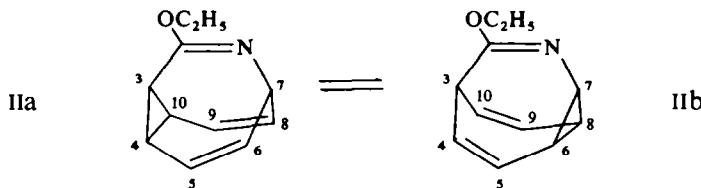
ABB. 2. Resonanzlinien der Protonen H_5 und H_9 (A) sowie H_3 , H_4 und H_{10} (B) von II ($53^\circ C$) in CS_2 ; (a) experimentell, (b) berechnet (vergl. Text). Zahlenangaben in Hz, bezogen auf TMS als inneren Standard bei + 1000.00 Hz; Messfrequenz 100 MHz.

einstimmung zwischen Theorie und Experiment erhielt man mit den in Tabelle 1 aufgeführten Werten. In Abbildung 2 sind Teile des berechneten und experimentellen Spektrums gegenübergestellt. Während das Ergebnis im Cyclopropananteil befriedigend ist, zeigt die berechnete Feinstruktur der olefinischen Resonanzen gegenüber dem experimentellen Spektrum geringfügige Abweichungen. Wir führen dies auf Ungenauigkeiten in den weitreichenden Kopplungen über mehr als drei Bindungen zurück, die durch unsere Analyse nur angenähert werden konnten.

Für die spätere Diskussion der auf diesem Weg erhaltenen Daten sind nun die Veränderungen des Spektrums von II im Temperaturbereich zwischen $+53^\circ$ und -70° von Bedeutung. Hier beobachtet man nämlich, ebenso wie beim Methoxy-derivat,⁹ einen erneuten Wandel der Linienform, obwohl die bei höheren Temperaturen unter Koaleszenz verschiedener Signalgruppen ablaufende Umlagerung, an der alle drei Doppelbindungen beteiligt sind,⁹ für das NMR-Spektrum bereits "eingefroren" ist. Während zunächst lediglich Verschiebungen der Resonanzfrequenzen auftreten, kommt es ab ca. $+10^\circ$ zu Linienverbreiterungen sowohl im Bereich der Resonanzsignale der olefinischen also auch der Cyclopropan-Protonen. Bei -70° wird wiederum ein Spektrum mit scharfen Linien registriert.

Wir deuten diese Erscheinung als Folge einer Homotropilden-Umlagerung,¹⁰ die, ähnlich wie bei anderen überbrückten Homotropilden-Systemen,^{8a} erst bei

Temperaturen unterhalb -50° langsam genug ist, um das NMR-Spektrum nicht mehr zu beeinflussen. Bei $+53^\circ$ ist somit die degenerierte COPE-Umlagerung von II auf den carbocyclischen Molekülteil beschränkt:



Wie die detaillierte Interpretation der spektralen Veränderungen und des Tiefstemperatur-Spektrums von II, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben wird,¹⁵ zeigt, liegt das schnelle Gleichgewicht IIa \rightleftharpoons IIb bei $+53^\circ$ weitgehend auf der Seite des Isomeren IIa, dessen Anteil auf ca. 86% abgeschätzt werden kann. Alle bei $+53^\circ$ für II erhaltenen Parameter sind danach gemäss

$$\tilde{P} = 0.86 P^a + 0.14 P^b \quad (1)$$

Mittelwerte, wobei P^a und P^b die betreffenden Größen in den Grenzformen IIa bzw. IIb darstellen. Für die vicinale Kopplung J_{45}^a , die hier besonders interessiert, ergibt sich somit folgende Bestimmungsgleichung:

$$J_{45}^a = \frac{\tilde{J}_{45} - 0.14 J_{45}^b}{0.86} \quad (2)$$

Aus dem Tiefstemperatur-Spektrum von II (-70°) lässt sich wegen der geringen Konzentration des Isomeren IIb die Konstante J_{45}^b nicht ermitteln. Für J_{56}^a erhält man jedoch einen Wert von 10.9_5 Hz. Unter der Annahme, dass die *cis*-olefinischen Kopplungen für beide Strukturen IIa und IIb gleich sind ($J_{56}^a = J_{45}^b$) ergibt sich danach mit (2) für J_{45}^a ein Wert von 7.7_6 Hz. Berücksichtigt man für J_{56}^a einen Substituenteneffekt des β -ständigen Stickstoffatoms von $+0.4$ Hz, der für J_{45}^b entfällt und dessen Größenordnung aus der gefundenen Änderung von J_{ortho} beim Übergang vom Benzol zum Anilin¹⁶ folgt, so erhöht sich nach entsprechender Korrektur der Wert für J_{45}^a auf 7.8_1 Hz. Die direkte Bestimmung von J_{45}^a durch Analyse des Tiefstemperatur-Spektrums von II gelang bisher nicht.

(b) *Bullvalen-1,2-dicarbonsäureanhydrid* (III). Das Spektrum dieser Verbindung ist bei -95° aufgrund der Integration und Signallage mit der Struktur des Isomeren III vereinbar. Die Gegenwart anderer Isomerer folgt aus dem Auftreten eines Doublets ($J = 8.5$ Hz) bei $\tau = 2.79$ ppm, das Strukturen mit der Anhydridgruppe in 2,3- bzw. 1,7-Stellung zugeordnet werden muss. Die beobachtete Entschirmung entspricht dem bekannten Einfluss einer β -ständigen Carbonylgruppe auf die Resonanzlage eines olefinischen Protons.¹⁷ Durch Doppelresonanz-Experimente lässt sich nachweisen,¹⁸ dass es sich um das 2,3-Isomere handelt, dessen Anteil auf ca. 30% abgeschätzt werden kann, denn für die Gegenwart des 3,4-Isomeren sind keine Hinweise vorhanden.

Da im Bereich der olefinischen Protonenresonanzen eine Überlagerung der Linien beider Isomerer beobachtet wird, ist die Analyse hier bezüglich der weitreichenden Kopplungen nicht möglich. Aus dem Doublet von Doublets der Protonen

H_6 und H_8 in III, das der entsprechenden Absorption in II analog ist (vergl. Abb. 1), lassen sich jedoch die Konstanten J_{56} und J_{67} direkt ablesen. Ebenso kann die relative chemische Verschiebung zwischen H_5, H_9 und H_6, H_8 angenehrt ermittelt werden. Die Bestimmung der interessierenden vicinalen Kopplungskonstanten J_{45} erfolgte sodann mit Hilfe einer Reihe von Proberechnungen unter Einbeziehung aller Protonen der Molekel. Dabei wurden die weitreichenden Konstanten von II übernommen und lediglich J_{45} variiert. Durch partielle Doppelresonanz-Experimente konnten ferner die Resonanzfrequenzen der Protonen H_4, H_{10} und H_7 festgelegt werden, da das Verschwinden der vicinalen Kopplungen J_{45} bzw. J_{67} im Absorptionsbereich der olefinischen Protonen von der Position des H_2 -Feldes im Multiplett der tertiären Protonen abhängt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

(c) *Bullvalen* (I). Das Spektrum von I stellt ein Zehn-Spin-System dar und konnte daher nicht komplett analysiert werden. Zwei Parameter, nämlich J_{56} und δ_{56} lassen sich jedoch durch ein Doppelresonanz-Experiment auf relativ einfache Weise bestimmen. Da die Resonanzen der Cyclopropan-Protonen und des tertiären Protons auch bei 100 MHz Messfrequenz praktisch überlagert sind, kann durch Anwendung nur eines H_2 -Feldes das AA'A''BB'B''-System der olefinischen Protonen erhalten werden, das erwartungsgemäss einem AB-System gleicht (Abb. 3), da die Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen Protonen an verschiedenen Doppelbindungen < 0.5 Hz sind. Für eine Vergleichsrechnung unter Benutzung der so erhaltenen

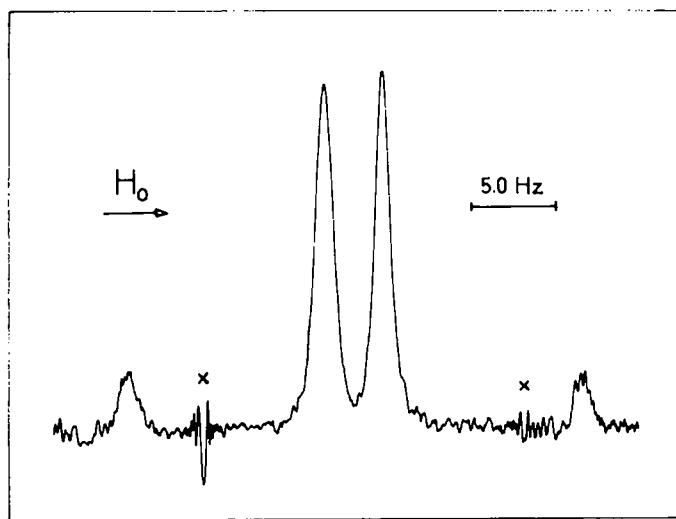


ABB. 3. "Frequency-sweep"-Doppelresonanz-Spektrum der olefinischen Protonen von I bei -83° in CS_2 ; Messfrequenz 100 MHz. Schwebungen sind mit (x) gekennzeichnet; H_2 -Feld bei der Resonanzfrequenz der Protonen H_3 , H_4 , H_{10} und H_7 .

Daten (Tabelle 1) und Schätzwerte für die restlichen Parameter wurde das Spektrum von I sodann als Neun-Spin-Fall behandelt. Obwohl die Resonanzfrequenz von H_7 derjenigen von H_3 , H_4 und H_{10} ähnlich ist, kann wegen der Tatsache, dass H_7

mit H_3 , H_4 und H_{10} praktisch nicht koppelt, für H_7 die X-Näherung³⁴ angewandt werden. Die magnetische Quantenzahl von H_7 ist somit eine "gute" Quantenzahl und die Signale der olefinischen Protonen von I stellen die Überlagerung der AA'A"BB'B"-Teile zweier Untersysteme vom AA'A'BB'B"YY'Y"-Typ dar, in denen die Larmorfrequenzen, je nach dem Spinzustand von H_7 , um den halben Betrag der Kopplungskonstante des betreffenden Protons mit H_7 vergrößert oder verkleinert sind. In Abb. 4 ist die Überlagerung der berechneten AA'A"BB'B"-Teile dieser Untersysteme den experimentellen Signalen der olefinischen Protonen von I gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Näherungen in den Schätzwerten gut und der Betrag für die vicinale Kopplung J_{45} (Tabelle 1) kann damit als gesichert gelten.

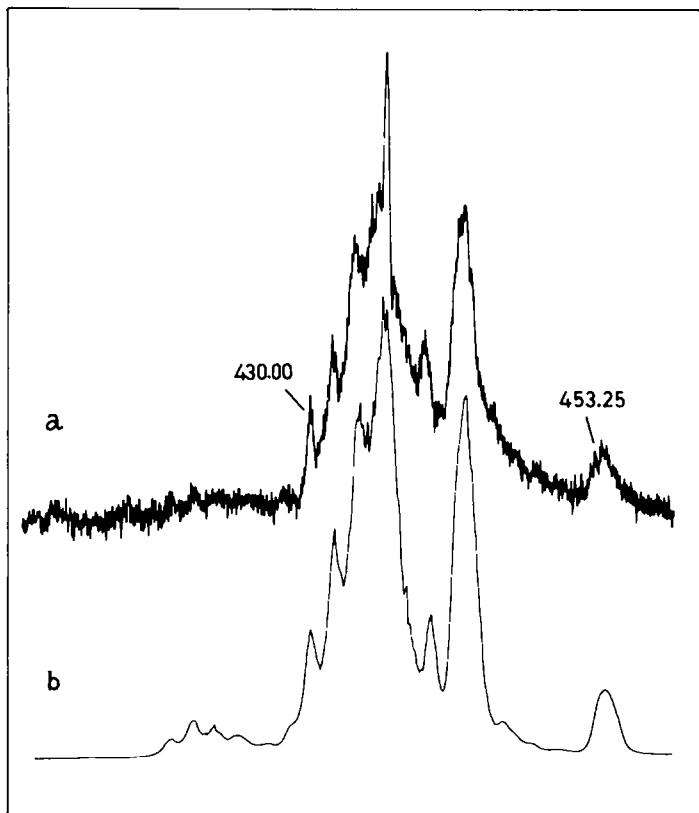


Abb. 4. Experimentelles (a) und berechnetes (b) 100 MHz-Spektrum der olefinischen Protonen von I bei -83°C in CS_2 (vergl. Text); Zahlenangaben wie bei Abb. 2.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse der hier beschriebenen Analysen wegen der angewandten Näherungen zum Teil weniger präzis sind, als es bei Analysen der Spektren kleinerer Spinsysteme heute üblich ist, bei denen Parameter mit einer Genauigkeit von <0.1 Hz erhalten werden können. Insbesondere sind in dieser Arbeit die weitreichenden Kopplungen im allgemeinen nur schlecht bestimmt. Für die vicinalen Spin-Spin-Wechselwirkungen ist mit einem wahrscheinlichen Fehler von ca. 0.3 Hz zu rechnen.

TABELLE 1. NMR-PARAMETER DER VERBINDUNGEN I-III^a
(A) Chemische Verschiebungen (in ppm, τ -Skala)

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7
I	4.41	4.32	~7.9	—	—	—	~7.9
IIa \rightleftharpoons IIb	—	—	7.55	7.43	4.19	4.66	6.27
III	—	—	~6.9	~7.0	3.91	4.17	6.9

(B) Kopplungskonstanten (in Hz)^b

	J_{34}	J_{45}	J_{56}	J_{67}	J_{46}	J_{57}	$J_{4,10}$	J_{35}
I	(8.0)	8.5	11.1	(8.3)	(0.5)	(1.0)	(8.0)	(~0)
IIa \rightleftharpoons IIb	8.7	8.2 7.8 ^c	10.4 ₂ 10.4 ₀ ^d	7.6 ₂ 7.6 ₂ ^d	1.0	1.0	7.5	(~0)
III	(8.0)	8.5	11.3	8.2	(0.5)	(1.0)	(8.0)	(~0)

^a Jeder Parameter, ist, ebenso wie im Text, unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrie nur einmal aufgeführt; I besitzt eine durch C₁ und den Mittelpunkt des Dreiringes festgelegte dreizählig Achse, II und III eine durch die C-Atome 2, 3 und 7 festgelegte Symmetrieebene.

^b Werte in Klammern wurden bei den Proberechnungen nicht variiert. Spin-Spin-Kopplungen zwischen Protonen verschiedener Doppelbindungen wurden Null gesetzt.

^c Berechnet für das Isomere IIa (vergl. Text).

^d Unter Entkopplung von H₃, H₄ und H₁₀ bestimmt.

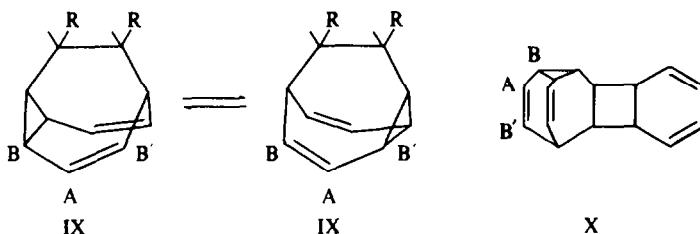
DISKUSSION

(a) Beziehungen zum Cycloheptatrien-1,3,5 (IV). Beim Vergleich der Werte in Tabelle 1 mit den Daten für IV² und denen 7-monosubstituierter Cycloheptatriene⁴ fällt auf, dass die cis-olefinischen Kopplungen J_{56} in beiden Verbindungstypen stark differieren (10.4–11.3 in den Bullvalenen gegenüber 8.9–9.4 Hz in den Cycloheptatrienen). Wir hatten früher² darauf hingewiesen, dass der verhältnismässig kleine Betrag dieser Kopplung in IV möglicherweise auf eine Torsion der C₁–C₂- bzw. C₅–C₆-Doppelbindung¹⁹ zurückgeführt werden kann. Das vorliegende Ergebnis unterstützt diese Deutung, da beim Bullvalen aufgrund der C_{3v}-Symmetrie der Molekel keine Verdrillung der Doppelbindungen anzunehmen ist.

Die Werte für J_{67} in I und III sind dagegen mit dem Betrag der entsprechenden Konstanten im Cycloheptatrien-Molybdäntricarbonyl (VIII) (8.7 Hz)² in guter Übereinstimmung, während J_{45} in den Bullvalenen wieder grösser ist als die analoge Wechselwirkung in IV (5.51 Hz)² und VIII (6.81 Hz).² Der Grund für den beobachteten Anstieg dürfte hier in der Abnahme des Diederwinkels zwischen den betreffenden CH-Bindungen (ca. 50° für IV,²⁰ 0° für I) zu suchen sein. Allerdings muss daneben die unterschiedliche Hybridisierung an C₄ berücksichtigt werden, die Änderungen in den HCC-Valenzwinkeln zur Folge haben kann. Die Röntgenstrukturanalyse des Bullvalens²¹ zeigt ferner eine Aufweitung der CCC-Valenzwinkel an den Doppelbindungen, so dass ein Teil des Anstiegs auch auf diesen Effekt zurückgeführt werden mag, wenn dadurch die HCC-Valenzwinkel verkleinert werden.²² Jedenfalls

ist mit der längeren Bindung im Bullvalen ($1\cdot51 \text{ \AA}^{21}$ gegenüber $1\cdot44 \text{ \AA}$ in IV²⁰) aufgrund der genannten Faktoren keine Abnahme der Kopplung verbunden.

(b) *Beziehungen zum Vinylcyclopropan.* Aufschlussreich ist der für J_{45} in den Bullvalenen gefundene Wert im Zusammenhang mit der eingangs erwähnten Rotationsisomerie des Vinylcyclopropans. In Ergänzung zu den obigen Befunden (Tabelle 1) wird die Größenordnung des Betrages dieser Kopplungskonstanten auch durch Ergebnisse an überbrückten Homotropilden-Systemen (IX) bestätigt. So sind von Schröder *et al.*^{8a} die Kopplungen \tilde{J}_{AB} in diesen Verbindungen im Gebiet des schnellen Austauschs²³ ($\text{IX} \rightleftharpoons \text{IX}'$) zu $9\cdot0$ – $9\cdot5 \text{ Hz}$ bestimmt worden. Wir haben für das System X eine erneute Analyse durchgeführt²⁴ und fanden $\tilde{J}_{AB} = 9\cdot4 \text{ Hz}$. Dieser Betrag ist



als Mittelwert zwischen den Konstanten J_{AB} und $J_{AB'}$ der fixierten Struktur X zu verstehen. Legt man für $J_{AB'}$ den bei I gefundenen Wert von $11\cdot1 \text{ Hz}$ zugrunde, so ergibt sich $J_{AB} (= J_{45})$ nach

$$\tilde{J}_{AB} = \frac{1}{2} J_{AB} + \frac{1}{2} J_{AB'} \quad (3)$$

zu $7\cdot7 \text{ Hz}$.

Es ist demach gerechtfertigt, für die Konstante J_{ab} im hypothetischen *s-cis*-Rotameren V einen Wert im Bereich von $7\cdot7$ – $8\cdot5 \text{ Hz}$ anzunehmen. Da im *s-trans*-Rotameren VI die Kopplung J_{ab} mit Sicherheit grösser ist—sie dürfte etwa 11 – 12 Hz betragen²⁴—sollte beim Vorliegen eines *cis/trans*-Gleichgewichtes im Gebiet des schnellen Austausches der im Vinylcyclopropan für J_{ab} beobachtete Mittelwert stets grösser als $7\cdot7$ – $8\cdot5 \text{ Hz}$ sein. Bereits bei $+76^\circ$ beträgt J_{ab} jedoch $7\cdot94 \text{ Hz}^{25}$ und dürfte bei höherer Temperatur noch weiter abnehmen.* Für den Fall einer *cis/trans*-Rotamerie wäre aus diesem Ergebnis zu folgern, dass Vinylcyclopropan bei 76° nahezu vollkommen in der *s-cis*-Form V vorliegt. Dagegen sprechen jedoch andere Befunde. So konnten einerseits De Mare und Martin²⁵ die Gegenwart des *s-cis*-Rotameren überhaupt in Frage stellen. Andererseits ist durch Elektronenbeugungs-Messungen der Anteil der *s-trans*-Form am Rotameren-Gleichgewicht bei 20° zu 75% bestimmt worden.²⁶ Die Temperaturabhängigkeit der vicinalen Kopplung J_{ab} im Vinylcyclopropan^{13,25} ist danach zwangslös nur mit einem *s-trans/gauche* Gleichgewicht, also einem dreizähligen Rotationspotential vereinbar. Zum gleichen Ergebnis gelangten die erwähnten Untersuchungen.^{25,26}

* Nach unveröffentlichten Untersuchungen mit D. Wendisch ist die entsprechende Kopplungskonstante im *trans*-1,2-Divinylcyclopropan bereits bei Raumtemperatur kleiner als $7\cdot5 \text{ Hz}$. Im *trans*- und *cis*-Propenylcyclopropan sind Werte von $6\cdot5$ und $7\cdot0 \text{ Hz}$ gefunden worden (C. H. Heathcock und S. R. Poulter, unveröffentlicht, zit. in Ref. 30f).

Wie haben ferner versucht, aus den temperaturabhängigen Kopplungs- und Verschiebungsparametern im Vinylcyclopropan²⁵ nach der Methode von Gutowsky *et al.*²⁷ die unbekannten Grenzparameter für die einzelnen Rotameren sowie die betreffenden Energieunterschiede ΔE iterativ zu erhalten. Für einen im Gebiet des schnellen Austauschs²³ beobachteten Parameter \tilde{P} ergeben sich, je nach vorgegebenem Rotationspotential, folgende Beziehungen:

Zweizähliges Potential:

$$\tilde{P} = \frac{P_{cis} + P_{trans} \exp(-\Delta E/RT)}{1 + \exp(-\Delta E/RT)} \quad (4)$$

Dreizähliges Potential (für energiegleiche *gauche*-Formen):

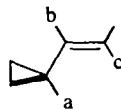
$$\tilde{P} = \frac{2P_{gauche} + P_{trans} \exp(-\Delta E/RT)}{2 + \exp(-\Delta E/RT)} \quad (5)$$

Für den nichtlinearen Angleich der nach (4) bzw. (5) berechneten an die experimentellen Kurven unter Variation der unbekannten Parameter ΔE , P_{trans} , P_{cis} bzw. P_{gauche} benutzten wir verschiedene iterative Rechenprogramme, die jeweils eine Minimisierung der Fehlerquadratsumme $\Sigma(\tilde{P}_{ber} - P_{beob.})^2$ erreichten.

Das Resultat (Tabelle 2) zeigt, dass nur unter der Annahme eines dreizähligen Rotationspotentials befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Das negative Vorzeichen von J_{ab}^{cis} sowie die Absorption von H_b im Bereich aromatischer Protonenresonanzen sind mit den heutigen Kenntnissen über die Vorzeichen vicinaler Kopplungskonstanten²⁸ und die relative Grösse chemischer Verschiebungen²⁸ nicht vereinbar.

TABELLE 2.

Nach dem Verfahren von Gutowsky *et al.*²⁷ berechnete Parameter und Energieunterschiede der möglichen Rotameren des Vinylcyclopropans (*s-trans*, *s-cis*- und *gauche*-Form) unter Verwendung der von De Mare und Martin²⁵ gemessenen Durchschnittswerte; Kopplungskonstanten J in Hz, chemische Verschiebungen in ppm (τ -Skala).



Zweizähliges Rotationspotential

	J_{ab}^{trans}	J_{ab}^{cis}	τ_b^{trans}	τ_b^{cis}	τ_c^{trans}	τ_c^{cis}
CS_2	13.0 ^a	-4.2	5.19	2.57	— ^c	— ^c
	12.3 ^b	-3.1	5.23	2.60	4.98	5.33
ΔE^d	603		959		— ^c	
	652		895		905	
CCl_4	11.1	-3.4	5.19	2.76	— ^c	— ^c
	11.8	-3.9	5.18	2.75	4.94	5.42
ΔE^d	888		874		— ^c	
	990		898		929	

Dreizähliges Rotationspotential

	J_{ab}^{trans}	J_{ab}^{gauche}	τ_b^{trans}	τ_b^{gauche}	τ_c^{trans}	τ_c^{gauche}
CS_2	12.3	1.1	5.16	3.43	4.99	5.26
	11.7	1.0	5.27	3.59	4.97	5.20
ΔE^*		786		1111		1275
		890		899		909
CCl_4	10.8	1.2	5.14	3.52	4.79	5.29
	10.7	1.1	5.24	3.59	4.93	5.25
ΔE^*		1086		1074		488
		1100		899		905

* Obere Eintragung: Methode nach D. W. Marquard, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11, 431 (1963); Programmator D. Mehler, IIM Bonn.

^b Untere Eintragung: PARTAN-Methode nach A. Harkins, *Chem. Eng. Progress Symp. Series 50*, Vol. 60, S. 35 (1964); Programmator H. Saucer, Farbenfabriken Bayer AG, Ing.-Abt. Angewandte Physik.

^c Keine Konvergenz.

^d $E_{cis} - E_{trans}$ in kcal/Mol.

^e $E_{gauche} - E_{trans}$ in kcal/Mol.

Die Übereinstimmung der durch verschiedene mathematische Verfahren erhaltenen Optimalwerte für die unbekannten Parameter schliesst die Möglichkeit, dass bei der Iteration ein lokales Minimum gefunden wurde, mit hoher Wahrscheinlichkeit aus. Deshalb kann; selbst unter Berücksichtigung der relativ grossen Unsicherheit, die dieser iterativen Methode aufgrund unvermeidlicher Messfehler und der Vernachlässigung von Entropieänderungen innewohnt, eine Beteiligung der s-cis-Form als kaum annehmbar gelten.

Die für J_{ab}^{gauche} gefundenen Werte deuten an, dass der wahrscheinlichste Torsionswinkel θ für diese Konformation im Vinylcyclopropan grösser als 60° ist.²² Werte von $70\text{--}80^\circ$, wie sie auch von De Mare²⁵ und Sarel³³ diskutiert wurden, eischen möglich. Für Torsionswinkel um 60° kann man aufgrund früherer Befunde²⁹ J_{ab}^{gauche} -Werte von 3–4 Hz erwarten. Die erhaltenen Energieunterschiede von 0.98 kcal/Mol (in CS_2) bzw. 0.93 kcal/Mol (in CCl_4 , jeweils Mittelwerte) zugunsten der s-trans-Form stimmen mit dem Ergebnis der Elektronenbeugungsmessung²⁶ (1.1 ± 0.2 kcal/Mol für ΔG^{293}) gut überein.

Die Gesamtheit der bisher vorliegenden Befunde ist demnach nur mit der Annahme eines dreizähligen Potentials für die innere Rotation im Vinylcyclopropan vereinbar. Die elektronische Wechselwirkung zwischen π -Bindung und Cyclopropanring,³⁰ die zur Stabilisierung der s-trans-Form beiträgt,³¹ scheint also nicht zu genügen, um die sterisch weniger günstigen Verhältnisse in der s-cis-Form (ekliptische CH-Bindungen) aufzuwiegen. Das System weicht daher in die gauche-Form aus, für die nach neueren UV-spektroskopischen Ergebnissen^{30a,e} ebenfalls mit einer gewissen elektronischen Stabilisierung durch Konjugation gerechnet werden kann.

EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Substanzproben waren analysenrein und zeigten im NMR-Spektrum keine Verunreinigungen. Die Messlösungen wurden im Hochvakuum entgast, mit TMS als innerem Standard versehen

und eingeschmolzen. Als Lösungsmittel dienten Schwefelkolenstoff für I (0·15 molar) und II (0·4 molar) sowie Aceton-d₆ für III (0·28 molar).

Spektren wurden mit einem Varian-HA 100-NMR-Spektrometer bei 100 MHz-Messfrequenz aufgenommen. Als experimentelle Signalsfrequenzen dienten die Mittelwerte der Linienpositionen mehrerer, in beiden Feldrichtungen registrierter Spektren. Der Abstand der Eichmarken (in Hz) vom internen Stabilisierungssignal (TMS) wurde mit einem elektronischen Zähler der Firma Hewlett-Packard, Modell 5512 A, gemessen. Für die Doppelresonanz-Experimente diente ein RC-Generator der gleichen Firma, Modell 4204 A. Die Messonden-Temperatur wurde mit einem Thermopaar kontrolliert.

Rechenprogramme. Da das verwendete LAOCOON II-Programm¹⁴ lediglich die Behandlung von Spin-Systemen bis zu sieben Protonen erlaubt, musste es für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen von Acht- bzw. Neun-Spin-Systemen abgeändert werden. Neben dieser Erweiterung waren Umstellungen nötig, um eine maximale Ausnutzung der Speicherkapazität der zur Verfügung stehenden Rechenanlagen zu gewährleisten. Zur Verkürzung der Rechenzeit wurde ferner das Unterprogramm *MATRIX*, das für die Diagonalisierung der Hamilton-Matrix das Jacobi-Verfahren benutzt, durch das Unterprogramm *SYMQR* ersetzt. Letzteres basiert auf dem Matrix-Diagonalisierungs-Verfahren nach Householder.³² Mit der IBM 7090 Rechenanlage konnten Acht-Spin-Systeme nach diesen Änderungen gelöst werden. Die Rechenzeit betrug dabei ca. 6 Min., gegenüber ca. 20 Min. mit Hilfe des Jacobi-Verfahrens. (grösste Untermatrix der Dimension 70 × 70). Die Rechnungen am Neun-Spin-System von I wurden an der grösseren CDC 6400/6600 Rechenanlage durchgeführt (Rechenzeit ca. 11 Min., grösste Untermatrix der Dimension 125 × 125). Wie bereits oben erwähnt, wurde auf den iterativen Teil des LAOCOON-Programmes verzichtet.

Danksagungen—Herrn Dr. G. Schröder, Karlsruhe, danken wir für die Überlassung einer Probe von I und X, den Herren Dr. P. Wegener und Dr. H. Bestian, Farbwerke Höchst, sowie Dipl.-Chem. H. J. Riebel und Prof. Dr. E. Vogel, Köln, für Proben von II bzw. III. Für die Möglichkeit zur Durchführung orientierender Doppelresonanz-Experimente danken wir Herrn Dr. J. C. Jochims und Fr. G. Taigel, Heidelberg. Für Beratung bei den Programmierarbeiten danken wir Herrn Dr. A. Sattler, Köln. Die Rechnungen wurden an der IBM 7090 Grossrechenanlage des Instituts für Instrumentelle Mathematik, Bonn, und am Rechenzentrum der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen mit einer CDC 6400/6600-Anlage durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹ H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron Letters* 787 (1966).
- ² H. Günther und R. Wenzl, *Z. Naturforschg.* **22b**, 389 (1967).
- ³ H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann.* **706**, 1 (1967).
- ⁴ H. Günther, M. Görslitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5665 (1968).
- ⁵ G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3140 (1964).
- ⁶ P. Wegener, *Tetrahedron Letters* 4985 (1967).
- ⁷ E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H. J. Riebel und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **78**, 599 (1966); *Ibid. (Int. Ed.)* **5**, 590 (1966).
- ⁸ a R. Merenyi, J. F. M. Oth und G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3150 (1964);
b M. Saunders, *Tetrahedron Letters* 1699 (1963);
c A. Allerhand und H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4092 (1965).
- ⁹ L. A. Paquette, T. J. Barton und E. B. Whipple, *Ibid.* **89**, 5481 (1967).
- ¹⁰ W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- ¹¹ a J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3896 (1965);
b H. Günther, *Z. Naturforschg.* **20b**, 948 (1965).
- ¹² H. Günther und D. Wendisch, *Angew. Chem.* **78**, 266 (1966); *Ibid. (Int. Ed.)* **5**, 251 (1966).
- ¹³ W. Lütke und A. de Meijere, *Ibid.* **78**, 544 (1966); **5**, 512 (1966).
- ¹⁴ S. Castellano und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
- ¹⁵ H. Klose und H. Günther, in Vorbereitung.
- ¹⁶ S. Castellano, C. Sun und R. Kostelnik, *Tetrahedron Letters* 4635 (1967).
- ¹⁷ N. S. Bhacca und D. H. Williams, *Application of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 89ff. Holden Day, San Francisco (1966).
- ¹⁸ Unveröffentlichte Messungen von H. Klose.
- ¹⁹ R. E. Davis und A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4583 (1966).

- ²⁰ M. Traetteberg, *Ibid.* **86**, 4265 (1964).
- ²¹ S. M. Johnson, J. S. McKechnie, B. T.-S. Lin und I. C. Paul, *Ibid.* **89**, 7123 (1967).
- ²² M. Karplus, *Ibid.* **85**, 2870 (1963).
- ²³ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1; S. 491. Pergamon Press, Oxford (1965).
- ²⁴ H. Klose, Diplomarbeit, Köln (1966).
- ²⁵ G. R. De Mare und J. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5033 (1966).
- ²⁶ A. de Meijere und W. Lüttke, *Tetrahedron*; wir danken Herrn Prof. Dr. W. Lüttke für die Mitteilung der Ergebnisse vor ihrer Publikation.
- ²⁷ ^a H. S. Gutowsky, G. G. Belford und P. E. McMahon, *J. Chem. Phys.* **36**, 3353 (1962);
^b H. S. Gutowsky, *Pure Appl. Chem.* **7**, 93 (1963).
- ²⁸ Ref. 23, Bd. II, S. 677, 710 ff.
- ²⁹ A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2748 (1962).
- ³⁰ ^a W. G. Dauben und G. H. Berezin, *Ibid.* **89**, 3449 (1967); dort frühere Literatur;
^b G. L. Closs und H. B. Klinger, *Ibid.* **87**, 3265 (1965);
^c H. C. Brown und J. D. Cleveland, *Ibid.* **88**, 2051 (1966);
^e C. H. Heathcock und S. R. Poulter, *Ibid.* **90**, 3766 (1968).
^f M. J. Jorgenson und T. Leung, *Ibid.* **90**, 3769 (1968).
- ³¹ S. W. Staley, *Ibid.* **89**, 1532 (1967).
- ³² P. A. Businger, *Comm. of the ACM*, **8**, 217, 218 (1965).
- ³³ S. Sarel, J. Yovell und M. Sarel-Imber, *Angew. Chem.* **80**, 592 (1968).
- ³⁴ P. Diehl, R. K. Harris und R. G. Jones, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Bd. 3; S. 1, Emsley, Feeney und Sutcliffe; Pergamon Press, London (1967).