

## Substituenteneffekte pericyclischer Reaktionen: Das Cycloheptatrien-Norcaradien-Problem, untersucht an C-7-monosubstituierten Verbindungen \*)

Werner Betz und Jörg Daub \*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55\*\*)

Eingegangen am 11. Februar 1974

Methylkationen, stabilisiert durch nachbarständige Alkoxy- oder Alkylaminogruppen und gebunden an C-7, ermöglichen es, drei charakteristische Lagen des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtes zu simulieren:

1. Mit energieniedrigem Cycloheptatrien-Niveau im 7-Bis(alkylamino)methyl-Kation **9a**.  
2. Mit nahezu energiegleichen Cycloheptatrien- und Norcaradien-Grundzuständen in den 7-Alkoxy(amino)methyl-Kationen **9b–e**  $\rightleftharpoons$  **10b–e**. 3. Mit energieniedrigem Norcaradien-Grundzustand in der 7-(1,3-Dioxolan-2-ylidm)-Verbindung **10f**. In **10f** ist der Substituent *exo*-ständig. Thermodynamische Daten der schnellen und reversiblen Gleichgewichte **9b–e**  $\rightleftharpoons$  **10b–e** werden bestimmt. Die C-7-Substituentenbeeinflussung des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtes wird diskutiert und durch das MO-Modell beschrieben.

### Substituenteffects in Pericyclic Reactions:

#### The Cycloheptatriene-Norcaradiene-Problem, investigated in C-7-Monosubstituted Compounds \*)

Characteristic features of the cycloheptatriene-norcaradiene potential curves can be simulated by using methyl cations, which are stabilized by heterofunctional groups and bound to C-7:

1. The potential curve corresponding to low energy cycloheptatriene is realized for the 7-bis(alkylamino)methyl cation **9a**. 2. Cycloheptatriene and norcaradiene are energetically comparable in the case of the 7-alkoxy(amino)methyl cations. At room temperature **9b–e** and **10b–e** form a fast dynamic equilibrating system. 3. Norcaradiene **10f** comprises the lower minimum of the potential curve for the 7-(1,3-dioxolan-2-ylidm) cation. In **10f** the substituent is in the *exo*-position. Using variable temperature <sup>1</sup>H-n.m.r., thermodynamic parameters are determined for the equilibria **9b–e**  $\rightleftharpoons$  **10b–e**. The influence of C-7-substituents on the cycloheptatriene-norcaradiene equilibrium is discussed and visualized using the MO-model.

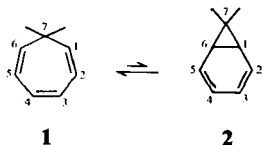
In der Gruppe von Reaktionen mit pericyclischen Sechs-Elektronen-Umlagerungen und „aromatischen“ Übergangszuständen<sup>1)</sup> nimmt das Cycloheptatrien-Norcaradien-

\*) Vorhergehende Mittel. in dieser Reihe: I.c.<sup>17)</sup>.

\*\*\*) Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31.

1) 1<sup>a)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969). — 1<sup>b)</sup> M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971). — 1<sup>c)</sup> H. E. Zimmerman, *Accounts Chem. Res.* **4**, 272 (1971). — 1<sup>d)</sup> C. W. Jefford und U. Burger, *Chimia* **25**, 297 (1971).

System<sup>2)</sup> eine Ausnahmestellung ein. Trotz der geometrischen Voraussetzungen für einen Reaktionsablauf mit relativ geringer Aktivierungsenergie<sup>1)</sup> ist durch die starken Elektronenwechselwirkungen in **2** das thermodynamische Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$  vollkommen zur Seite des Cycloheptatriens verschoben.



Bei den unsubstituierten Verbindungen konnte eine Besetzung des Norcaradien-Grundzustandes **2** weder durch kinetische<sup>3)</sup> noch durch spektroskopische<sup>4)</sup> Methoden zweifelsfrei erfaßt werden. Es wurden zahlreiche Ansätze unternommen, die Norcaradienstruktur in den Bereich des Erfäßbaren zu rücken. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

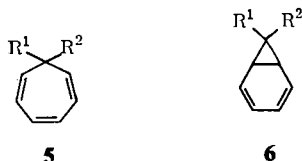
- a) Destabilisierung des Cycloheptatriens.
- b) Stabilisierung des Norcaradiens.

Doppelbindungsspezifische Anellierung von Benzolringen in **1** oder **2** bewirken die Fixierung der jeweiligen Struktur<sup>5)</sup>. Verknüpfungen von C-1 und C-6 mit Ringen unterschiedlicher Größe legen die Cycloheptatrien- oder die Norcaradienstruktur fest<sup>6)</sup>. C-7-Substituenten<sup>7)</sup> haben einen strukturbestimmenden Einfluß auf das Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$ . Von den Spiroverbindungen **3** und **4** sind Beispiele bekannt mit Cycloheptatrien- und Norcaradien-Struktur und mit schnellem dynamischem Gleichgewicht  $3 \rightleftharpoons 4$ <sup>8)</sup>.

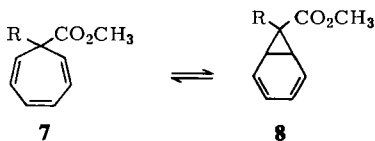
- 2) 2a) G. Maier, *Angew. Chem.* **79**, 446 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 402 (1967).
- 2b) D. Wendisch in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 509, Thieme, Stuttgart 1972; H. Kessler, ebenda Bd. V/1d, S. 305; Untersuchungen über ähnliche Systeme mit Heteroatomen. — 2c) E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967). — 2d) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **83**, 11 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 11 (1971). — 2e) W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **106**, 970 (1973), und dort zitierte Literatur.
- 3) 3a) R. Huisgen und W. D. Wirth, zitiert in R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82**, 783 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 751 (1970). — 3b) T. Tsuji, S. Teratake und H. Tanida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 2033 (1969).
- 4) 4a) E. J. Corey, H. J. Burke und W. A. Remers, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4941 (1955). — 4b) H. Günther und T. Keller, *Chem. Ber.* **103**, 3231 (1970), und dort zitierte Literatur.
- 5) 5a) E. Buchner und S. Hediger, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **36**, 3502 (1903). — 5b) W. v. E. Doering und M. J. Goldstein, *Tetrahedron* **5**, 53 (1959). — 5c) R. Huisgen und G. Juppe, *Chem. Ber.* **94**, 2332 (1961). — 5d) E. Vogel, D. Wendisch und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 443 (1964). — 5e) J. S. Swenton und D. M. Madigan, *Tetrahedron* **28**, 2703 (1972), und dort zitierte Literatur.
- 6) 6a) R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2893 (1963). — 6b) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 673. — 6c) E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **759**, 1 (1972), und dort zitierte Literatur.
- 7) Um eine einheitliche Numerierung von Cycloheptatrienen und Norcaradienen verwenden zu können, wird entgegen den IUPAC-Regeln im Cycloheptatrien das Kohlenstoffatom mit der funktionellen Gruppe mit C-7 bezeichnet.
- 8) 8a) M. Jones jr., *Angew. Chem.* **81**, 83 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 76 (1969). — 8b) D. Schönleber, *Chem. Ber.* **102**, 1789 (1970). — 8c) D. Rewicki und C. Tuchscherer, *Angew. Chem.* **84**, 31 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 44 (1972). — 8d) H. Dürr und H. Kober, *Chem. Ber.* **106**, 1565 (1973).



Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften, z. B. **5**, **6** ( $R^1 = R^2 = \text{CN}$ ), stabilisieren die Norcaradien-Struktur.



Durch die Kombination verschiedener ziehender Substituenten ( $R^1$  und  $R^2$  mit positiven  $\delta$ -Konstanten) konnte unterschiedliche Gleichgewichtseinstellung **5**  $\rightleftharpoons$  **6** nachgewiesen werden<sup>9,10</sup>. Unklarheiten gibt es über die Gründe, die insbesondere bei den C-7-disubstituierten Verbindungen **5**, **6** die jeweilige Gleichgewichtseinstellung verursachen. Im Laufe der Zeit ist eine große Zahl möglicher Faktoren postuliert worden<sup>9</sup>. Die Schwierigkeit bei der Benennung der Hauptbeiträge in C-7-disubstituierten Verbindungen liegt bei der Einschätzung der Wechselwirkung der Substituenten und der daraus resultierenden, für die Gleichgewichtseinstellung mitentscheidenden Energiewerte. Konjugative Wechselwirkung zwischen Substituenten und Dreiring in **6** und die damit verbundene Ladungsübertragung kann als einer der Hauptfaktoren für die Stabilisierung des Norcaradiens angesehen werden<sup>11</sup>.



	R
a	$\text{C}_6\text{H}_5$
b	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
c	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Anwendung des MO-Konzepts und der Störungstheorie untermauern die Wechselwirkung von C-7-Elektronenpaarakzeptor-Substituenten und Norcaradien<sup>12</sup>. Unter-

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> E. Ciganek, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 652 (1965). — <sup>9b)</sup> E. Ciganek, ebenda **93**, 2207 (1971). — <sup>9c)</sup> G. E. Hall und J. D. Roberts, ebenda **93**, 2203 (1971). — <sup>9d)</sup> J. A. Berson, D. R. Hartter, H. Klinger und P. W. Grubb, *J. Org. Chem.* **33**, 1669 (1968). — <sup>9e)</sup> M. Görnitz und H. Günther, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969). — <sup>9f)</sup> M. Franck-Neumann und Ch. Buechecker, *Angew. Chem.* **82**, 549 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 526 (1970). — <sup>9g)</sup> H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972). — <sup>9h)</sup> H. Günther, W. Peters und R. Wehner, ebenda **106**, 3683 (1973).

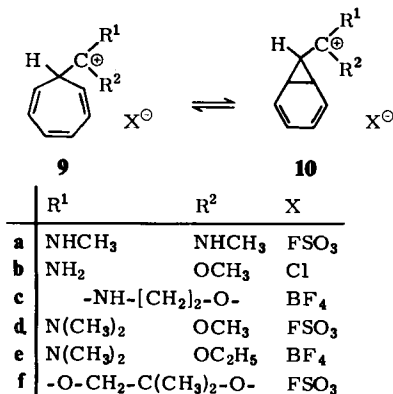
<sup>10)</sup> Das Cycloheptatrien **5** ( $R^1 = R^2 = \text{CF}_3$ ) paßt sich nicht in diese Aufreihung ein: J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3896 (1965).

<sup>11)</sup> C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1969.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907. — <sup>12b)</sup> H. Günther, ebenda **1970**, 5173. — <sup>12c)</sup> W.-D. Stöhrer und J. Daub, *Angew. Chem.* **86**, 54 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 86 (1974).

suchungen der Gleichgewichte  $7 \rightleftharpoons 8$  mit NMR ergeben allerdings nicht die nach diesem Konzept zu erwartende Isomerenverteilung. Für die Gleichgewichtseinstellung  $7 \rightleftharpoons 8$  wird für  $K = [8]:[7]$  mit  $^1\text{H-NMR}$  die Abstufung  $\mathbf{a} > \mathbf{b} > \mathbf{c}$  gefunden<sup>9c)</sup>, mit  $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen werden nahezu gleiche Gleichgewichtseinstellungen in  $7\mathbf{a} - \mathbf{c} \rightleftharpoons 8\mathbf{a} - \mathbf{c}$  abgeleitet<sup>9h)</sup>.

In den C-7-monosubstituierten Verbindungen **9** und **10** ist die Zahl der Faktoren, die die Gleichgewichtslage beeinflussen, vermindert. Bisher gab es allerdings keine direkten Hinweise für das Vorliegen der Norcaradienstruktur in einfachen C-7-monosubstituierten Systemen<sup>13,14)</sup>. Wir untersuchten die Abhängigkeit des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtes von C-7-Substituenten in der Reihe **9**, **10**<sup>15,16)</sup>.



Die Verbindungen **9**, **10** sind teilweise sehr labil gegen Temperaturerhöhung. Synthese und chemische Eigenschaften der N-N-, O-N- und O-O-Kationen sind ausführlich beschrieben<sup>17)</sup>. Für die Konstitutions- und teilweise auch für die Konfigurationszuordnung von **9**, **10** hat sich die Protonenresonanz-Spektroskopie als geeignete Methode erwiesen. Die Aussagen zur Konstitution sind vorweg angeben:

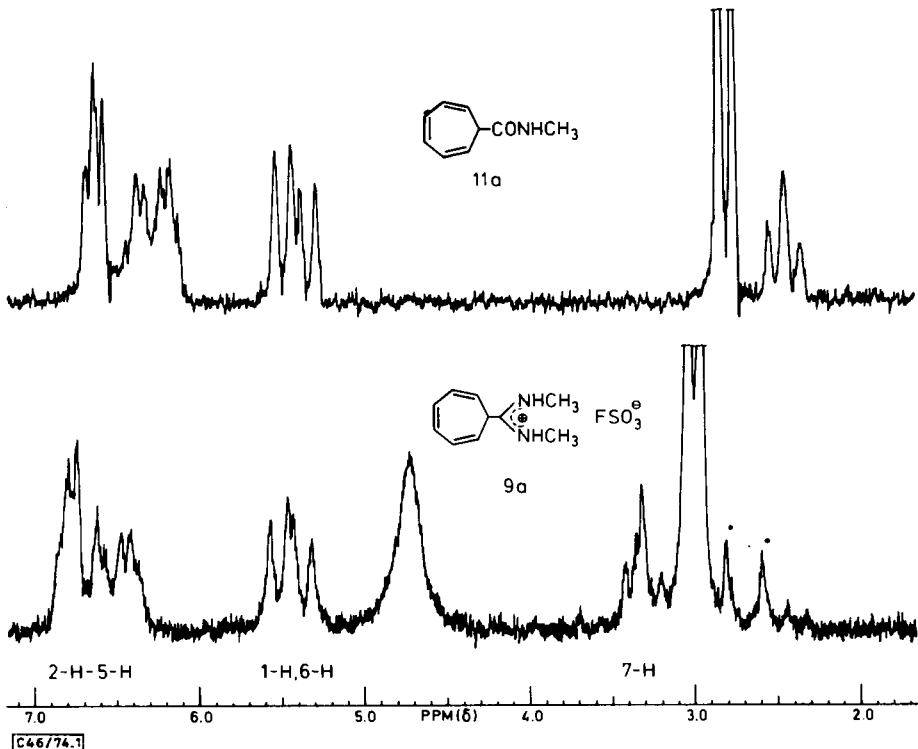
- Es wird als Regel angesehen, daß das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht oder das Norcaradien lediglich in C-7-disubstituierten Verbindungen nachweisbar ist, siehe<sup>9b)</sup>. Über Norcaradienzwischenstufen bei Solvolysereaktionen von C-7-monosubstituierten Verbindungen: *G. D. Sargent, N. Lowry und S. D. Reich*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5985 (1967); *L. A. Paquette und G. L. Thompson*, ebenda **95**, 2364 (1973); *P. Warner und Shih-Lai Lu*, ebenda **95**, 5099 (1973).
- $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch läßt sich im 7-Cyancycloheptatrien das Norcaradienisomere nicht nachweisen. *C. H. Bushweller, M. Sharpe und S. J. Weininger*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 453. Im 2,5,7-Triphenylnorcaradien muß die Stabilisierung der bicyclischen Struktur durch die Wechselwirkung der C-2- und C-5-Phenylgruppen mit dem Dienstrukturteil bewirkt werden: *T. Mukai, H. Kubota und T. Toda*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3581. 7-Phenylcycloheptatrien liegt ausschließlich in der Trienstruktur vor. *A. P. ter Borg und H. Kloosterziel*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 741 (1963).
- Vorläufige Mitteilungen über diese Untersuchungen: <sup>15a)</sup> *W. Betz und J. Daub*, *Angew. Chem.* **83**, 289 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 269 (1971). — <sup>15b)</sup> *J. Daub und W. Betz*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3451.
- Zur Vereinfachung wird **9a**, **10a** abgekürzt als N-N-Kation, **9b–e**, **10b–e** als O-N-Kation und **9f**, **10f** als O-O-Kation bezeichnet. Für Cycloheptatrien wird teilweise CHT, für Norcaradien NCD verwendet.
- J. Daub, W. Betz und K. M. Rapp*, *Liebigs Ann. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

Tab. 1. Lage des Gleichgewichts  $9 \rightleftharpoons 10$  in Abhängigkeit der C-7-Substituenten a–f

Verbindung 9, 10	Gleichgewichtslage
a	Cycloheptatrien-Seite 9
b–e	schnelles, dynamisches Gleichgewicht $9 \rightleftharpoons 10$
f	Norcaradien-Seite 10

## Spektren

In den Abb. 1 und 2 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des N-N-Kations **9a**, des O-N-Kations **9d**  $\rightleftharpoons$  **10d** und als Vergleich die 7-Cycloheptatriencarbonsäureamide **11a** und **11b** gezeigt, Abb. 3 enthält die Spektren des O-O-Kations **10f** und 7-Cycloheptatriencarbonsäureesters **12** zum Vergleich. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **9a**, **9b–e**  $\rightleftharpoons$  **10b–e** und **10f** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zusätzlich sind entsprechende Daten von **13**, einem Norcaradien-Standard und von **14**, einem Cycloheptatrien-Standard, angegeben. Als Vergleich enthält Tab. 3 entsprechende Daten aus Spektren von 7-Cycloheptatriencarbonsäureamiden **11** und des 7-Cycloheptatriencarbonsäureesters **12**. Die chemischen Verschiebungen von 7-H und 1-H, 6-H in den O-N-Kationen sind temperaturabhängig. Die

Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9a** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  und **11a** in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{TMS}}$ ); [·] Verunreinigung

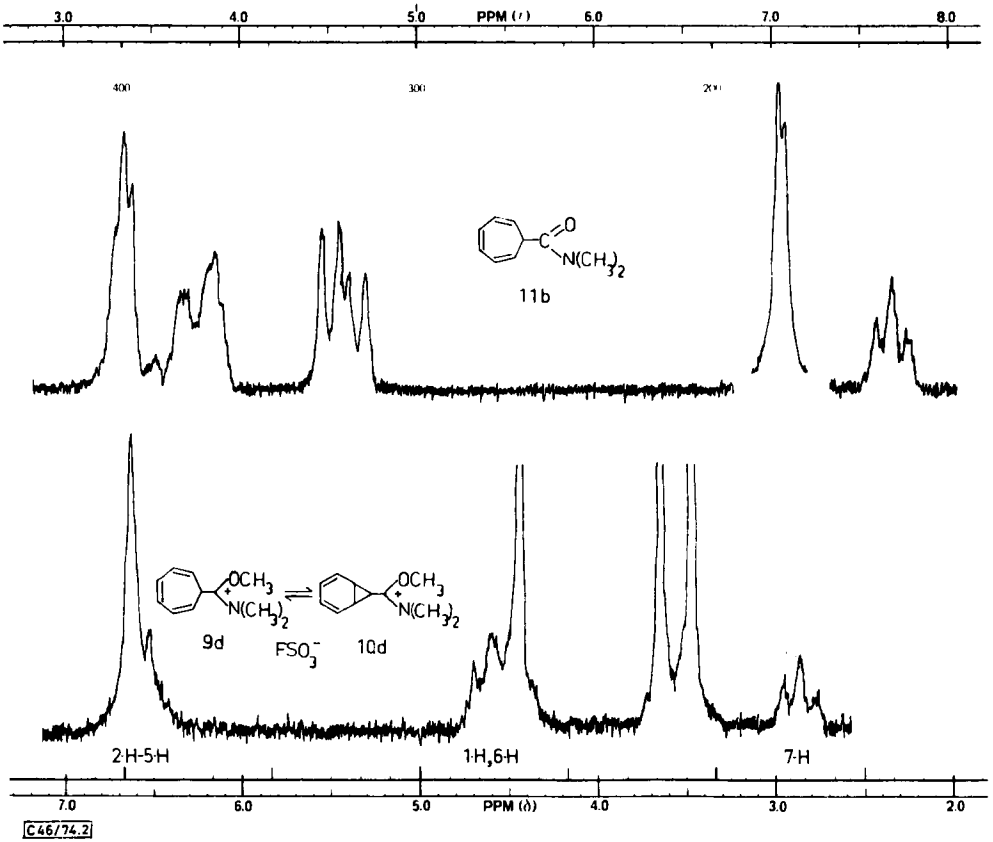
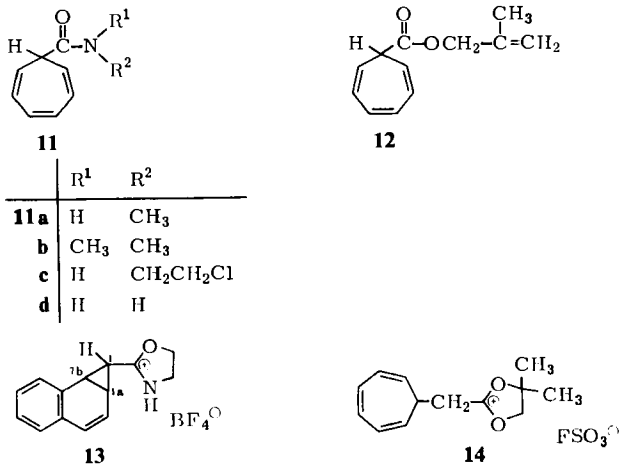


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **9d** ⇌ **10d** in CDCl<sub>3</sub> und **11b** in CCl<sub>4</sub> (δTMS)



Tab. 2. Chemische Verschiebungen ( $\delta_{\text{TMS}}$  in ppm) und Kopplungskonstanten ( $J$  in Hz) von **9a–e**, **10b–f**, **13** und **14**

Verbindung		7-H	1-H, 6-H	2-H, 3-H 4-H, 5-H	$J_{1,7(6,7)}$	$J_{1,2(5,6)}$
<b>9a</b>	a)	3.30 <sup>b)</sup>	5.45	6.50; 6.77	6.5	9.0
<b>9b</b> $\rightleftharpoons$ <b>10b</b>	c)	3.14	4.88	6.23–6.59	6.5	6.8
<b>9c</b> $\rightleftharpoons$ <b>10c</b>	d)	3.10	$\approx$ 5.10 <sup>e)</sup>	6.20–6.70	6.0	e)
<b>9d</b> $\rightleftharpoons$ <b>10d</b>	d)	2.86	4.54	6.37–6.79	6.0	6.5
<b>9e</b> $\rightleftharpoons$ <b>10e</b>	d)	2.90	4.63	6.15–6.60	5.5	$\approx$ 6.0 <sup>f)</sup>
<b>10f</b>	g)	1.10	3.63	6.40	3.5	
<b>13</b>	h)	1.24	6-H 3.11 1-H 3.59		3.2	4.5
<b>14</b>	i)	2.45	5.30	2-H, 5-H 6.30 3-H, 4-H 6.75		

a) In  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

b) Teilweise verdeckt.

c) In  $\text{SO}_2$ ;  $\text{CHCl}_3$  innerer Standard  $\delta_{\text{TMS}} = 7.27$  ppm.d) In  $\text{CDCl}_3$ .e) Verdeckt durch  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ .f) Verdeckt durch  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .g) In  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerer Standard  $\delta_{\text{TMS}} = 5.30$  ppm; Aufnahmetemperatur  $-43.5^\circ\text{C}$ .h) In  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Bezifferung wie in einfachen Norcaradienen.i) In  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerer Standard, Aufnahmetemperatur  $-35.0^\circ\text{C}$ .Tab. 3. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Säureamide **11** und des Esters **12**

	7-H	$\delta_{\text{TMS}}$ -Werte in ppm			Kopplungskonstanten	
		1-H, 6-H	2-H, 5-H	3-H, 4-H	$J_{1,7(6,7)}$	$J_{1,2(5,6)}$
<b>11a</b> <sup>a)</sup>	2.47	5.43	6.28	6.63	5.5	8.5
<b>11b</b> <sup>a)</sup>	2.35	5.40	6.25	6.65	5.5	9.0
<b>11c</b> <sup>a)</sup>	2.60	5.46	6.35	6.65	6.0	8.5
<b>11d</b> <sup>b)</sup>	2.57	5.45	6.32	6.67	6.0	9.3
<b>12</b> a)	2.61	5.45	6.24	6.64	5.5	9.0

a) In  $\text{CDCl}_3$ .

b) K. Takahashi, H. Yamamoto und T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 200 (1970).

bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte sind in den Tab. 4–7 zusammengefaßt. Der Meßbereich ist eingeeengt, nach unten durch die Löslichkeit und nach oben durch die Umlagerung<sup>17)</sup> der Verbindungen.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in **9b**  $\rightleftharpoons$  **10b**<sup>a)</sup>

Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Chemische Verschiebung in Hz	
	7-H	1-H, 6-H
+30.0	188	295
-21.5	185	291
-57.1	178	284

a) In  $\text{SO}_2$ ; innerer Standard  $\text{CHCl}_3 = 436$  Hz.

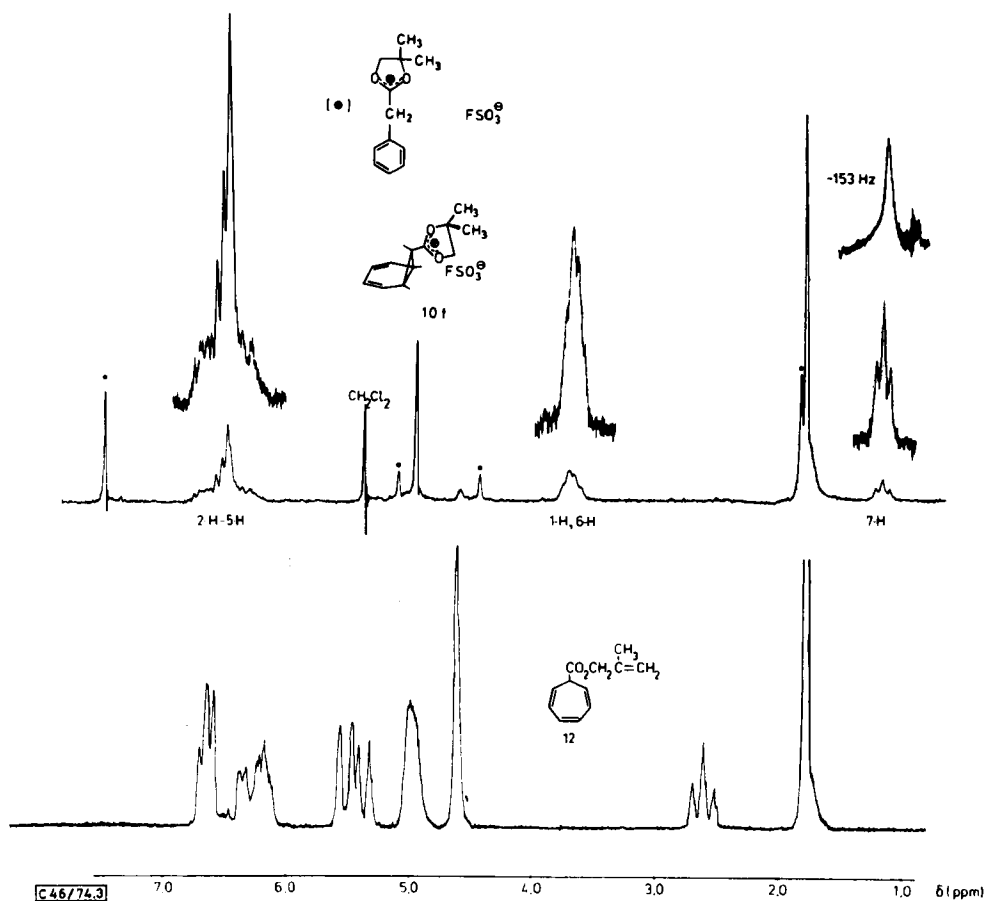


Abb. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **10f** in  $\text{SO}_2$  und **12** in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{TMS}}$ ); [ $\bullet$ ] entsteht bei der Darstellung; Entkopplung {1-H,6-H} 7-H

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in **9c**  $\rightleftharpoons$  **10c<sup>a</sup>**)

Temp. (°C)	Chemische Verschiebung in Hz 7-H <sup>b)</sup>
+30.0	185.0
-8.5	182.5
-42.5	179.0
-58.0	177.0

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$ , innerer Standard TMS.

<sup>b)</sup> Signale von 1-H und 6-H verdeckt.



Tab. 6. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in **9d**  $\rightleftharpoons$  **10d**<sup>a)</sup>

Temp. (°C)	Chemische Verschiebung in Hz	
	7-H	1-H, 6-H
30.0	174.8	274.1
16.8	177.2	276.1
6.2	177.5	277.1
-15.4	178.6	279.3
-49.2	183.6	287.9
-61.9	184.5	290.0
-70.3	187.0	292.5
-76.9	189.5	295.1
-88.6	> 192	299.8

a) In  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (1:1), innerer Standard TMS.

Tab. 7. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in **9e**  $\rightleftharpoons$  **10e**<sup>a)</sup>

Temp. (°C)	Chemische Verschiebung in Hz	
	7-H	1-H, 6-H
+30.0	177.5	280.0
-21.5	181.0	286.0
-51.0	185.0	293.0
-57.1	187.0	296.0

a) In  $\text{CD}_3\text{CN}$ , innerer Standard TMS.

## Auswertung

### Konstitution

Das Protonenspektrum des N-N-Kations **9a** besitzt die vier typischen Bandengruppen für 7-H; 1-H, 6-H; 2-H, 5-H und 3-H, 4-H mit den entsprechenden Strukturierungen wie sie für C-7-monosubstituierte Cycloheptatriene bekannt sind<sup>14,18</sup>). Außerdem sind im Vergleich zum Carbonsäureamid **11a**, einem „Cycloheptatrien-Standard“, in **9a** insbesondere 7-H und 1-H, 6-H nach tieferem Feld verschoben (Tab. 8). Folgende Punkte sprechen für ein schnelles, dynamisches Gleichgewicht der O-N-Kationen: 1. Das schmale Multiplett der Protonen 2-H, 3-H, 4-H, 5-H in **9b** – **e**  $\rightleftharpoons$  **10b** – **e** (Aufnahmetemperatur +30°C) und das Multiplett der entsprechenden Protonen in **5**  $\rightleftharpoons$  **6**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$  (Aufnahmetemperatur +30°C)<sup>9e)</sup> haben große Ähnlichkeit. Für die Dicarbonsäure-dimethylester **5**, **6** ist bei Raumtemperatur in der NMR-Zeitskala ein schnelles dynamisches Gleichgewicht nachgewiesen worden<sup>9d,e)</sup>. Die Anisotropie des Dreirings im Norcaradien **10** dürfte für das Zusammenrücken der Protonen 2-H bis 5-H zu dem AA'BB'-Multiplett maßgeblichen Anteil haben<sup>20</sup>). 2. In den O-N-Verbindungen **9b** – **e**  $\rightleftharpoons$  **10b** – **e** sind die Absorptionen für

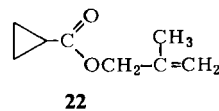
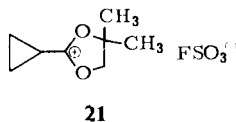
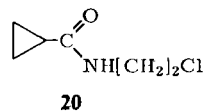
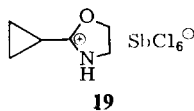
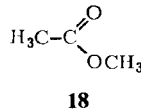
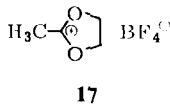
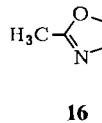
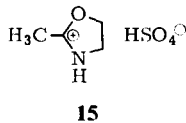
18) Siehe Abb. 1 und Tab. 3.

19) 19a) H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5665 (1968). – 19b) H. Kessler und E. Müller, *Z. Naturforsch.* **22B**, 283 (1967).

20) 20a) H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann. Chem.* **706**, 1 (1967). – 20b) Über Anisotropieeffekte von Cyclopropanen: J. R. Lacher, J. W. Pollock und J. D. Park, *J. Chem. Phys.* **20**, 1047 (1952); K. Tori und K. Kitahonoki, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 386 (1965); R. C. Hahn und P. H. Howard, ebenda **94**, 3143 (1972).

Tab. 8. Differenzen ( $\Delta\delta$  in ppm) der chemischen Verschiebungen von Kationen ( $\delta_k$  in ppm) und Carbonsäurederivaten ( $\delta_c$  in ppm)

Kation	Carbonsäurederivat	$\Delta\delta = \delta_k - \delta_c$	
		$\alpha$ -H	$\beta$ -H
<b>9a</b> <sup>a)</sup>	<b>11a</b> <sup>b)</sup>	$\approx +0.85$	$+0.02$
<b>9b</b> $\rightleftharpoons$ <b>10b</b> <sup>c)</sup>	<b>11d</b> <sup>b,d)</sup>	$+0.57$	$-0.57$
<b>9c</b> $\rightleftharpoons$ <b>10c</b> <sup>b)</sup>	<b>11c</b> <sup>b)</sup>	$+0.50$	$-0.45$
<b>9d</b> $\rightleftharpoons$ <b>10d</b> <sup>b)</sup>	<b>11b</b> <sup>e)</sup>	$+0.51$	$-0.86$
<b>9e</b> $\rightleftharpoons$ <b>10e</b> <sup>b)</sup>	<b>11b</b> <sup>e)</sup>	$+0.55$	$-0.77$
<b>10f</b> <sup>c,f)</sup>	<b>12</b> <sup>b)</sup>	$-1.51$	$-1.82$
<b>15</b> <sup>g)</sup>	<b>16</b> <sup>h)</sup>	$+0.93$	
<b>17</b> <sup>i)</sup>	<b>18</b> <sup>i)</sup>	$+0.66$	
<b>19</b> <sup>b)</sup>	<b>20</b> <sup>b)</sup>	$+0.65$	$+0.62$
<b>21</b> <sup>c)</sup>	<b>22</b> <sup>b)</sup>	$+0.70$	$+0.98$

a) In  $\text{CD}_3\text{OD}$ .b) In  $\text{CDCl}_3$ .c) In  $\text{SO}_2$ .d) K. Takahashi, H. Yamamoto und T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 200 (1970).e) In  $\text{CCl}_4$ .f)  $t = -43.5^\circ\text{C}$ .g) S. P. Mc Manus, J. T. Carroll und C. U. Pittman, jr., J. Org. Chem. **35**, 3768 (1970);  $\delta_{\text{CH}_3} = 2.9$  ppm.h) M. A. Weinberger und R. Greenhalgh, Can. J. Chem. **41**, 1038 (1963);  $\delta_{\text{CH}_3} = 1.97$  ppm.i) C. B. Anderson, E. C. Friedrich und S. Winstein, Tetrahedron Lett. **1963**, 2037; H. Paulsen und H. Behre, Chem. Ber. **104**, 1264 (1971);  $\delta_{\text{CH}_3} = 2.01$  ppm.j) L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press 1969;  $\delta_{\text{CH}_3} = 2.01$  ppm.

7-H paramagnetisch und die für 1-H, 6-H diamagnetisch verschoben im Vergleich zu den 7-Cycloheptatriencarbonsäureamiden (Tab. 8). Die beiden gegenläufigen Änderungen der chemischen Verschiebungen beim Übergang vom Säureamid zum O-N-

Kation (paramagnetisch durch positives Zentrum am C-7-Substituenten und diamagnetisch durch Cyclopropanstruktur im Norcaradien) führen dabei durch ihre unterschiedlichen Größen für 7-H und 1-H, 6-H zu den gefundenen Verhältnissen. 3. Tab. 2 zeigt, daß sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der O-N-Kationen **9b–e** und des Norcaradiens **13** erheblich unterscheiden. Dies wird noch ergänzt durch die in Tab. 9 aufgeführten chemischen Verschiebungen von Cycloheptatrienen und Norcaradienen.

Tab. 9. Chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm von 1-H, 6-H in C-7-disubstituierten Cycloheptatrienen und Norcaradienen

Verbindungen	Cycloheptatrien		Norcaradien	
	$\delta_{\text{TMS}}$ in ppm	$J_{1,2}$ in Hz	$\delta_{\text{TMS}}$ in ppm	$J_{1,2}$ in Hz
<b>5,6</b> ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3^{\text{a}}$ )	5.72	9.5	2.86	3.0
<b>7a, 8ab</b> <sup>b</sup> )	5.00	8.3	3.99	6.7
<b>7b, 8bb</b> <sup>b</sup> )	5.04	8.3	3.41	5.8
<b>7c, 8cb</b> <sup>b</sup> )	5.57	9.1	3.17	5.8

a) 1. c.<sup>9c1</sup>.

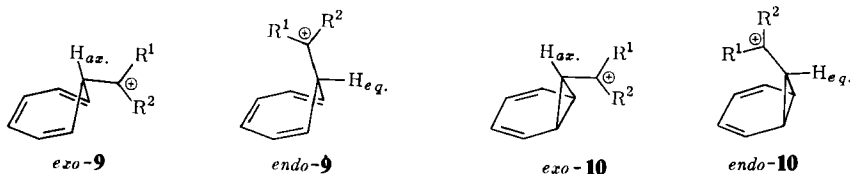
b) 1. c.<sup>9c1</sup>.

Die  $\delta$ -Werte von 1-H, 6-H für die O-N-Kationen entsprechen Mittelwerten von Cycloheptatrienen und Norcaradienen (Tab. 9). Die Begründung für die Norcaradienstruktur in der Dioxolan-2-ylum-Verbindung **10f** beruht auf den deutlich diamagnetischen Verschiebungen von 7-H und 1-H, 6-H im Vergleich zum 7-Cycloheptatriencarbonsäureester **12** (Tab. 8), auf der Verschiedenheit der  $\delta$ -Werte und Kopplungskonstanten von **10f** und dem Cycloheptatrien **14** (Tab. 2) und auf der Ähnlichkeit des Protonenspektrums von **10f** und den Norcaradienen **13** (Tab. 2) und **8b**<sup>15b</sup>).

Die Kopplungskonstanten  $J_{1,7}$  und  $J_{1,2}$  der Kationen stimmen überein mit den in Tab. 1 angegebenen Strukturzuordnungen. In der Reihe **9a**; **9b–e**  $\rightleftharpoons$  **10b–e**; **10f** nehmen sowohl die Kopplungen zwischen 1-H und 7-H als auch zwischen 1-H und 2-H stetig ab. Diese Änderungstendenz ist charakteristisch für die stetige Konstitutionsänderung von Cycloheptatrien zu Norcaradien<sup>20a</sup>) und der damit verbundenen Änderung von Bindungsabständen, Bindungswinkeln und Interplanarwinkeln<sup>21</sup>).

### Konfiguration

Die strukturisomeren Cycloheptatriene **9** und Norcaradiene **10** können als zwei Diastereomerenpaare vorliegen (*exo-9*, *endo-9* und *exo-10*, *endo-10*)<sup>22</sup>).



<sup>21</sup>) Interplanarwinkelabhängigkeit von vicinalen H,H-Kopplungen über die C—C-Einfachbindung in Vinylcyclopropanen: H. Günther, H. Klose und D. Cremer, Chem. Ber. **104**, 3884 (1971).

Die Kopplungskonstante  $J_{1,7\text{eq}}$  ist größer als  $J_{1,7\text{ax}}$ <sup>22c, 22h</sup> in **9**. Im N-N-Cycloheptatrien-kation **9a** koppeln 1-H und 7-H gleich stark wie in den Säureamiden (Tab. 2 u. 3). Da für Cycloheptatriencarbonsäurederivate ein Gleichgewicht von *exo*- und *endo*-Isomeren mit höherer Beteiligung der *exo*-Verbindung nachgewiesen wurde<sup>14)</sup>, nehmen wir für das N-N-Kation **9a** bei Raumtemperatur ebenfalls ein schnelles Gleichgewicht *exo-9*  $\rightleftharpoons$  *endo-9* an. Das Gleichgewicht *exo-10f*  $\rightleftharpoons$  *endo-10f* liegt auf der Seite des *exo*-Isomeren. Dies folgt aus den Daten des NMR-Spektrums. Die Kopplungskonstante  $J_{1,7} = 3.5$  Hz entspricht  $J_{\text{trans}}$  in Cyclopropanen<sup>23)</sup> und ist



in der Größenordnung gleich  $J_{1,7}$  im Norcaradien **13** ( $J_{1,7} = 3.2$  Hz), dessen Substituent *exo*-ständig ist<sup>24)</sup>. Außerdem ist der  $\delta$ -Wert von 7-H in **10f** im Vergleich zu *exo*-H im Norcaradien **23**<sup>6c)</sup> um 0.4 ppm diamagnetisch und zum *endo*-H um 1.45 ppm paramagnetisch verschoben, wie es aufgrund des Substituenten in **10f** zu erwarten ist. Diese Relationen können nur mit einem *exo*-Substituenten in **10f** vereinbart werden.

### Das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht der O-N-Kationen

Aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen von **9b** – **e**  $\rightleftharpoons$  **10b** – **e** können thermodynamische Größen für die Gleichgewichte abgeleitet werden. Da es bisher nicht möglich war, die Austauschgeschwindigkeiten in den Gleichgewichten durch Temperatursenkung soweit zu erniedrigen, daß die C-7-monosubstituierten Cycloheptatriene **9b, c** und Norcaradiene **10b, c** NMR-spektroskopisch zu identifizieren\*), mußten die chemischen Verschiebungen für **9** und **10** näherungsweise berechnet werden. Um die Fehlerbreite möglichst niedrig zu halten, sind für die Ermittlung der thermodynamischen Größen 1-H, 6-H in den Gleichgewichten **b, d, e** und notwendigerweise 7-H in **c** verwendet. Die Unsicherheit bei der Bestimmung mit 7-H liegt in der ungewissen *exo-endo*-R-Verteilung im Cycloheptatrien.

Die angenommenen chemischen Verschiebungen für 7-H und 1-H, 6-H der 7-Cycloheptatrienylmethylkationen **9** sind aus den entsprechenden Carbonsäureamiden abgeleitet, durch Addition von 1.0 ppm zum  $\delta$ -Wert von 7-H und 0.2 ppm zum  $\delta$ -Wert von 1-H, 6-H. Diese Werte sind nach Tab. 8 und nach anderen Vergleichsbeispielen

\*) Lediglich bei **9c**  $\rightleftharpoons$  **10c** ist bei Temperatursenkung auf  $-70^\circ\text{C}$  eine starke Linienverbreiterung mit  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz) festzustellen.

- 22) Über C-7-*exo-endo*-Isomerie in Cycloheptatrienen<sup>19)</sup> und heteroatom-analogen Verbindungen vgl.: 22a) K. Conrow, M. E. Howden und D. Davis, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1929 (1963). — 22b) F. A. L. Anet, ebenda **86**, 458 (1964). — 22c) F. R. Jensen und L. A. Smith, ebenda **86**, 956 (1964). — 22d) R. W. Murray und M. L. Kaplan, ebenda **88**, 3527 (1966). — 22e) W. Tochtermann, G. Schnabel und A. Mannschreck, Z. Naturforsch. **21B**, 897 (1966). 22f) W. E. Heyd und C. A. Cupas, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6086 (1971). — 22g) A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier und G. Binsch, ebenda **94**, 2770 (1972); über C-7-*exo-endo*-Isomerie in Norcaradienen<sup>22a)</sup> und hetero-atomanalogen Verbindungen vgl.: 22h) G. Maier und U. Heep, Chem. Ber. **101**, 1371 (1968). — 22i) H. J. Reich, E. Ciganek und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5166 (1970).
- 23) L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 286, Pergamon Press Oxford 1969.
- 24) Die Synthese von **13** aus der entsprechenden *exo*-Carbonsäure<sup>5c, 21)</sup> fordert diese Strukturzuordnung.

angemessen. Die chemische Verschiebung für 7-H im O-N-Kation **10** resultiert aus  $\delta_{(7-H)}$  des Norcaradiens **10f** durch Subtraktion von 0.2 ppm, der Differenz von  $\alpha$ -H in der Oxazolidinyliumverbindung **19** und dem Dioxolanyliumderivat **21**. Für die  $\delta$ -Werte von 1-H, 6-H im Norcaradien **10b,d,e** werden die chemischen Verschiebungen des Benzonorcaradianteils von 6-H in **13** übernommen. Es wird dabei angenommen, daß die Anisotropie des Benzolringes in **13** auf die chemischen Verschiebungen von 1-H, 6-H vernachlässigbar ist<sup>25)</sup>. Die durch diese Näherungen erhaltenen „theoretischen“ chemischen Verschiebungen der Cycloheptatriene und Norcaradiene sind in Tab. 10 aufgeführt.

Tab. 10. Berechnete chemische Verschiebungen  $\nu$  in Hz (60-MHz-Spektrum) der O-N-Kationen **9b–e** und **10b–e**

	Chemische Verschiebungen $\nu$ in Hz			
	Cycloheptatrien <b>9</b>		Norcaradien <b>10</b>	
	7-H	1-H, 6-H	7-H	1-H, 6-H
<b>b</b>		342		186
<b>c</b>	213		54	
<b>d</b>		339		186
<b>e</b>		339		186

Mit den berechneten  $\nu$ -Werten und den Gleichungen (1) und (2) erhält man als Funktion der Temperatur die in Tab. 11 angegebenen Gleichgewichtskonstanten<sup>26)</sup>.

$$\nu_{\text{gem}} = p_{\text{CHT}} \cdot \nu_{\text{CHT}} + p_{\text{NCD}} \cdot \nu_{\text{NCD}} \quad (1)$$

$\nu_{\text{gem}}$ : gemessene chemische Verschiebung in Hz,  $p_{\text{CHT}}$ : Molenbruch Cycloheptatrien,  $p_{\text{NCD}}$ : Molenbruch Norcaradien.

$$K = \frac{p_{\text{NCD}}}{p_{\text{CHT}}} = \frac{\nu_{\text{CHT}} - \nu_{\text{gem}}}{\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{NCD}}} \quad (2)$$

Sämtliche Gleichgewichte liegen bei Raumtemperatur auf der Seite des Cycloheptatriens (Tab. 11). Der Gang der Gleichgewichtskonstanten bei Temperatursenkung teilt die O-N-Kationen in die Gruppe **9b,c**  $\rightleftharpoons$  **10b,c** und **9d,e**  $\rightleftharpoons$  **10d,e** ein. Bei den Dialkylaminoverbindungen **9d,e**  $\rightleftharpoons$  **10d,e** ist die Reaktion Cycloheptatrien  $\rightarrow$  Norcaradien endotherm, bei **9b,c**  $\rightleftharpoons$  **10b,c** exotherm<sup>27)</sup>.

Für die Folgerungen aus den temperaturabhängigen chemischen Verschiebungen auf die  $\Delta H$ -Absolutwerte der Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichte **9**  $\rightleftharpoons$  **10** müssen allerdings aus den im folgenden angegebenen Gründen Einschränkungen gemacht werden. Es ist angenommen, daß die chemischen Verschiebungen von 7-H bzw. 1-H, 6-H in **9** und **10** temperaturunabhängig sind. An ähnlichen Beispielen konnte

<sup>25)</sup> 1-H, 6-H in 7,7-Dicyannorcaradien (**6**,  $R^1=R^2=CN$ ) und 6-H in 7,7-Dicyan-2,3-benzonorcaradien haben einen Unterschied der  $\delta$ -Werte von 0.12 ppm: E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1454 (1967).

<sup>26)</sup> J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, Highresolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 221 ff., McGraw Hill Book Co., Inc., New York 1959.

<sup>27)</sup> Bisher wurde angenommen<sup>9e)</sup>, daß – infolge des negativen  $\Delta S$ -Werts für das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht – das Norcaradien nur bei einem negativen  $\Delta H$ -Wert nachweisbar ist. Die besonderen Entropie- und Enthalpieverhältnisse in den O-N-Kationen **9b–e**  $\rightleftharpoons$  **10b–e** dürften den Nachweis des Gleichgewichts in **d** und **e** ermöglichen (siehe<sup>30)</sup>).

Tab. 11. Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur

<b>9b</b> ⇌ <b>10b</b>		<b>9c</b> ⇌ <b>10c</b>	
Temp. (K)	K	Temp. (K)	K
303.2	0.431	303.2	0.214
251.7	0.486	264.5	0.237
216.1	0.592	230.7	0.272
		215.2	0.293
<b>9d</b> ⇌ <b>10d</b>		<b>9e</b> ⇌ <b>10e</b>	
Temp. (K)	K	Temp. (K)	K
303.2	0.737	303.2	0.628
290.0	0.698	251.7	0.530
279.3	0.679	222.2	0.430
257.8	0.640	216.1	0.391
247.1	0.595		
224.0	0.501		
211.3	0.471		
202.9	0.437		
196.2	0.402		
184.6	0.344		

des gezeigt werden<sup>28)</sup>. Es ist jedoch zu erwarten, daß das *exo-endo*-Isomerenverhältnis insbesondere in **9** temperaturabhängig ist<sup>29)</sup>. Dies wird die Absolutwerte von  $\Delta H$  beeinflussen, jedoch nicht die Abstufung in der Serie **b**–**e**. Zudem ist die Richtung der Änderung mit der Temperatur für die  $\delta$ -Werte von 7-H und 1-H, 6-H in den Gleichgewichten **9b** ⇌ **10b**, **9d** ⇌ **10d**, **9e** ⇌ **10e** jeweils gleich (Tab. 4–7). Außerdem sind die berechneten  $\Delta H$ -Werte von den für Cycloheptatrien und Norcaradien angenommenen  $\nu$ -Werten (Tab. 10) abhängig. Daher nehmen wir an, daß lediglich die Vorzeichen der  $\Delta H$ -Werte die relativen Energieunterschiede der individuellen Valenzisomeren richtig wiedergeben.

Tab. 12. Van't Hoff-Gleichungen und  $\Delta H$  für **9** ⇌ **10**

$\ln K = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R}$ (3)	$\Delta H^a)$	$\Delta H(+10)^b)$	$\Delta H(-10)^c)$
<b>9b</b> ⇌ <b>10b</b> <sup>d)</sup> $\ln K = (238 \pm 35) \left( \frac{1}{T} \right) - 1.64$	- 471 ± 69	- 489 ± 73	- 458 ± 67
<b>9c</b> ⇌ <b>10c</b> <sup>e)</sup> $\ln K = (235 \pm 6) \left( \frac{1}{T} \right) - 2.32$	- 465 ± 12	- 474 ± 9	- 517 ± 24
<b>9d</b> ⇌ <b>10d</b> <sup>d)</sup> $\ln K = (-349 \pm 13) \left( \frac{1}{T} \right) + 0.87$	+ 691 ± 26	+ 718 ± 26	+ 670 ± 25
<b>9e</b> ⇌ <b>10e</b> <sup>d)</sup> $\ln K = (-347 \pm 40) \left( \frac{1}{T} \right) + 0.70$	+ 687 ± 79	+ 711 ± 81	+ 665 ± 79

<sup>a)</sup>  $\Delta H = H_{\text{NCD}} - H_{\text{CHT}}$  (cal/mol).

<sup>b)</sup> Berechnet unter der Annahme, die tatsächliche chemische Verschiebung des Norcaradiens ist  $\nu = 196$  Hz für **9b**, **d**, **e** ⇌ **10b**, **d**, **e** und  $\nu = 64$  Hz für **9c** ⇌ **10c**.

<sup>c)</sup> Berechnet unter der Annahme, die tatsächliche chemische Verschiebung des Norcaradiens ist  $\nu = 176$  Hz für **9b**, **d**, **e** ⇌ **10b**, **d**, **e** und  $\nu = 44$  Hz für **9c** ⇌ **10c**.

<sup>d)</sup> Berechnet aus 1-H, 6-H.

<sup>e)</sup> Berechnet aus 7-H.

<sup>28)</sup> Cycloheptatrien: siehe I.c. 22c), Norcaradien: siehe I.c. 9b).

<sup>29)</sup> Z. B. in Cycloheptatrienen siehe I.c. 14, 19a, 22c).

Aus den Daten der Tab. 11 sind die *van't Hoff*schen Gleichungen (3) (Tab. 12, Abb. 4) abgeleitet, aus den Geradensteigungen (Abb. 4)  $\Delta H$  berechnet<sup>30)</sup>. Zur Fehlerabschätzung sind in Tab. 12 zusätzlich  $\Delta H$ -Werte, berechnet nach anderen Festlegungen für die chemischen Verschiebungen der Norcaradiene, angegeben.

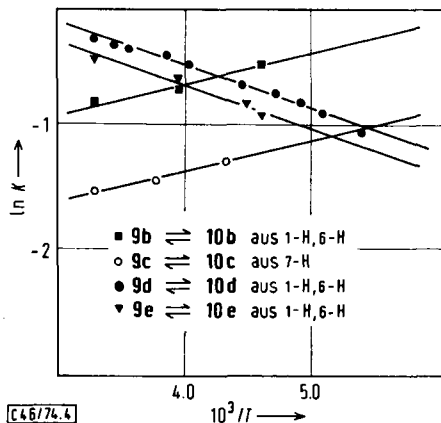


Abb. 4.  $\ln K$  als Funktion von  $1/T$  für die O-N-Kationen

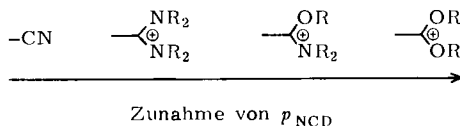
Insgesamt gesehen hat der Methyl-Kation-Substituent in den O-N-Kationen **9b** – **e**  $\rightleftharpoons$  **10b** – **e** nahezu den gleichen Einfluß auf das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht wie zwei Alkoxy-carbonyl-Substituenten oder ein Cyan- und ein Trifluormethyl-Substituent an C-7 (Tab. 13). Wiederum entsprechen in der Gleichgewichtsverschiebung zum Norcaradien zwei Cyangruppen an C-7 einem Dioxolan-2-ylium-Kation-Substituenten.

Tab. 13. Enthalpiedifferenz von  $\text{CHT} \rightleftharpoons \text{NCD}$ -Gleichgewichten

Verbindung	$\Delta H = H_{\text{NCD}} - H_{\text{CHT}}$ (kcal/mol)
<b>5</b> $\rightleftharpoons$ <b>6</b> $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$	-0.161 <sup>9c)</sup>
<b>7a</b> $\rightleftharpoons$ <b>8a</b>	-5.4 <sup>9c)</sup> (-2.07) <sup>9h)</sup>
<b>7b</b> $\rightleftharpoons$ <b>8b</b>	-3.5 <sup>9c)</sup> (-2.12) <sup>9h)</sup>
<b>7c</b> $\rightleftharpoons$ <b>8c</b>	-2.3 <sup>9c)</sup> (-2.08) <sup>9h)</sup>
<b>5</b> $\rightleftharpoons$ <b>6</b> $\text{R}^1 = \text{CN}, \text{R}^2 = \text{CF}_3$	-0.4 <sup>9b)</sup>
<b>5</b> $\rightleftharpoons$ <b>6</b> $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{PO}(\text{OCH}_3)_2$	-1.21 <sup>9a)</sup>

<sup>30)</sup> Die Entropieglieder ergeben kleine Absolutwerte für  $\Delta S$ . Dies ist zu erwarten, da in diesem Fall zu den Entropiewerten hauptsächlich die Orientierung in der Solvathülle beiträgt und damit die Verringerung der Freiheitsgrade durch den Übergang von Cycloheptatrien zum Norcaradien nicht so entscheidend ist.

In der Reihe der C-7-monosubstituierten Cycloheptatrien-Norcaradiene wird somit für die Gleichgewichtsverschiebung und für die Norcaradien-Stabilisierung folgende Reihenfolge gefunden:



Die Norcaradienstabilisierung geht der Akzeptorstärke des Substituenten parallel<sup>11,12a</sup>). Tab. 12 zeigt, daß selbst innerhalb der O-N-Kationen eine Differenzierung möglich ist. Ein Dialkylaminosubstituent am Methylkation bewirkt eine bessere Stabilisierung der positiven Ladung als ein Monoalkylamino- oder ein Aminosubstituent. Gleichermaßen wird das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht zum Norcaradien verschoben. Größenordnungsmäßig besteht somit ein Zusammenhang zwischen der Norcaradien-Stabilisierung und der Stabilisierungsenergie von substituierten Methylkationen in der Gasphase, gemessen aus den Ionisationspotentialen<sup>31</sup>).

### MO-Betrachtung

Die Molekülorbital-Methode<sup>32</sup>) empfiehlt sich für eine anschauliche Beschreibung der Wechselwirkungen von C-7-Substituenten mit dem Carbocyclus im Norcaradien<sup>12,33</sup>). In den Abb. 5 und 6 ist diese Methode auf die von uns untersuchten Beispiele übertragen<sup>34</sup>). Die höchstbesetzten MO's (HOMO) des Norcaradiens sind in Abb. 5 durch die Wechselwirkung der  $\pi_a$ - und  $\pi_s$ -Molekülorbitale von Butadien und der  $e_a$ - und  $e_s$ -Molekülorbitale von Cyclopropan hergeleitet. Die Elektronenstruktur des Cyclopropans wird dabei durch das *Walsh*-Modell beschrieben<sup>35</sup>). Als Symmetrieelement für die Klassifizierung der Norcaradien-Molekülorbitale ist die Ebene durch C-7; Mitte C-1, C-6; und Mitte C-3, C-4 gewählt. a bedeutet antisymmetrisch, s symmetrisch in bezug auf das Symmetrieelement. Das HOMO des Norcaradiens mit den Symmetrieeigenschaften  $a_4$  (Abb. 5) entsteht aus  $\pi_a$  und  $e_a$  durch antibindende Kombination. Die Wechselwirkung von  $a_4$  (HOMO) des Norcaradiens und dem niedrigunbesetzten Orbital (LUMO) des Kationsubstituenten ist ein Maß für die Stabilisierung. Abb. 6 veranschaulicht die Wechselwirkung des zum Symmetrieelement

- 31) 31a) R. W. Taft, R. H. Martin und F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2490 (1965). — 31b) M. S. B. Munson und J. L. Franklin, J. Phys. Chem. **68**, 3191 (1964). — 31c) R. H. Martin, F. W. Lampe und R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1353 (1966).
- 32) 32a) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1969. — 32b) M. S. J. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York 1969.
- 33) Theoretische Arbeiten über die Wechselwirkung vergleichbarer carbocyclischer Verbindungen mit Akzeptorsubstituenten. — 33a) R. Hoffmann und W. D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971). — 33b) L. D. Kispert, C. Engelman, C. Dyas und C. U. Pittman jr., ebenda **93**, 6948 (1971). — 33c) M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská und B. D. Náhlovský, Chem. Commun. **1971**, 1377. — 33d) W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6592 (1972).
- 34) Berechnungen zu diesem Problem wurden von W.-D. Stohrer durchgeführt. W.-D. Stohrer und J. Daub, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 35) 35a) A. D. Walsh, Nature (London) **159**, 712 (1947). — 35b) A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949).



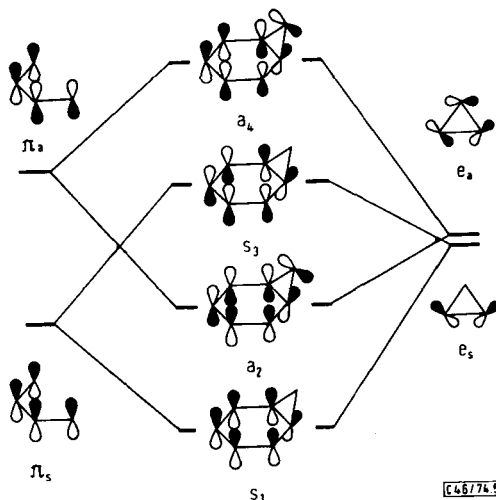


Abb. 5. Molekülorbitale von Norcaradien aus Cyclopropan und Butadien (Klassifizierung s. Text)

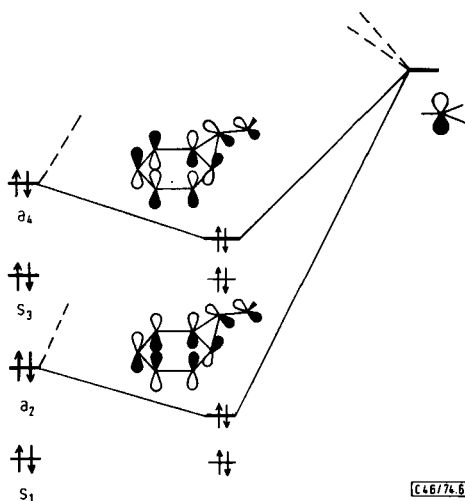


Abb. 6. Wechselwirkung von Norcaradien und C-7-Kationssubstituent

antisymmetrischen unbesetzten p-Orbitals mit dem  $a_4$ -MO des Norcaradiens<sup>36)</sup>. Die Wechselwirkung innerhalb des 7-Norcaradienylmethylkations und damit die Stabilisierung des Systems ist umso größer, je geringer die Energiedifferenz von Norcaradien-

<sup>36)</sup> Diese Symmetrieklassifizierung ist nur gegeben für die „bisected“ Anordnung des C-7-Kationssubstituenten. Wie in Cyclopropylcarbinylkationen muß diese Konfiguration einem Minimum in der Rotationspotentialkurve entsprechen. — <sup>36a)</sup> C. U. Pittman jr. und G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5123 (1965). — <sup>36b)</sup> D. S. Kabakoff und E. Namanworth, ebenda **92**, 3234 (1970). — <sup>36c)</sup> G. A. Olah, C. L. Jewell, D. P. Kelly und R. D. Porter, ebenda **94**, 146 (1972). — <sup>36d)</sup> H. G. Richey in Carbonium Ions, (Ed.: G. A. Olah und P. von R. Schleyer) Bd. III, S. 1201. Wiley-Interscience, New York 1972. — <sup>36e)</sup> K. B. Wiberg, B. A. Hess jr. und A. J. Ashe, ebenda S. 1295.

$a_4$ -Orbital und dem unbesetzten Orbital des Kations ist. In der Serie N-N-, O-N- und O-O-Kation hat das O-O-Kation die größte Akzeptorstärke und das tiefste LUMO<sup>37)</sup> und bringt somit die größte Stabilisierung für das Norcaradienylmethylkation.

Für das Gesamtprofil der Cycloheptatrien-Norcaradien-Isomerisierungen monosubstituierter Verbindungen kann mit den in dieser Arbeit gefundenen Energiedifferenzen der Grundzustände und den aus anderen Untersuchungen bekannten Aktivierungsenergien<sup>22b, 22i)</sup> auf das in Abb. 7 gezeigte Aussehen geschlossen werden. Dabei

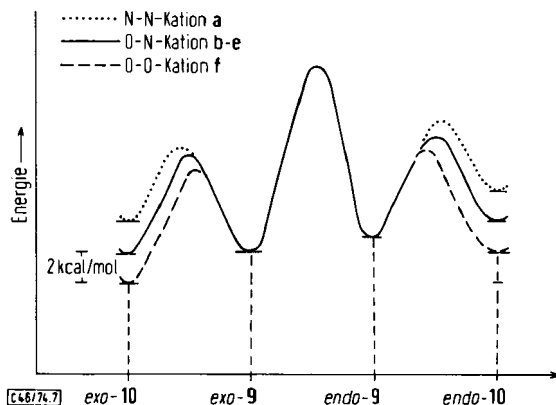


Abb. 7. Energieprofil für die Cycloheptatrien-Norcaradien-Isomerisierung C-7-monosubstituierter Verbindungen

wird angenommen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Stereoisomerisierung des Cycloheptatriens liegt<sup>22i)</sup>. Richtpunkte für die Beschreibung des Profils nach Abb. 7 sind: 1. Die beiden Cycloheptatrien-Strukturisomeren **9** dienen als Fix- und Bezugspunkte, wobei das *exo*-R-Isomere energetisch etwas begünstigt ist<sup>14)</sup>. Es wird somit angenommen, daß die Stabilisierung durch den Kationsubstituenten nur im Norcaradien **10** bedeutend ist<sup>\*)</sup>. 2. In den O-N-Kationen haben *exo*-R-Cycloheptatrien *exo*-**9** und *exo*-R-Norcaradien *exo*-**10** näherungsweise gleiche Energie. 3. Im O-O-Kation liegt somit das *exo*-R-Norcaradien *exo*-**10** um  $\geq 2$  kcal/mol unter dem *exo*-R-Cycloheptatrien *exo*-**9**, im N-N-Kation um  $\geq 2$  kcal/mol über dem Cycloheptatrien ( $\Delta S_{\text{CHT, NCD}}$  ist bei diesen Betrachtungen vernachlässigt<sup>30)</sup>). 4. Diese Differenzenergien bestehen näherungsweise sowohl für *exo*-R-**10** als auch für *endo*-R-**10**. 5. Der Unterschied im O-O-Kation zwischen *exo*-R-**10** und *endo*-R-**10** ist mit  $\Delta E \geq 2$  kcal/mol angenommen.

\*) Eine stabilisierende Wechselwirkung in **9** aufgrund der Homoallyl-Kation-Struktur kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese Stabilisierung sollte mit der Akzeptorstärke des Kation-Substituenten, d.h. in der Reihe N-N-Kation < O-N-Kation < O-O-Kation steigen. Für die derzeitige Diskussion des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtes nehmen wir die Homoallyl-Kation-Stabilisierung in **9** im Vergleich zur Cyclopropylcarbinyl-Kation-Stabilisierung in **10** als vernachlässigbar an. Siehe z.B. W. J. Hehre und P. C. Hiberty, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 5917 (1972).

<sup>37)</sup> Berechnet man die isokonjugierten Allylkationen  $[X \cdots C \cdots Y]^+$  mit HMO unter Verwendung von  $h_O = 2.0$ ;  $h_N = 1.5$  und  $k_{C-N} = k_{C-O} = 0.8$  als Störungsparameter, so findet man bei der Annahme von  $\beta = 2.3566$  eV für die LUMOs  $\Psi_3$  die Orbitalenergien  $X = Y = NR_2$ : 1.431 eV,  $X = OR$ ,  $Y = NR_2$ : 1.321 eV,  $X = Y = OR$ : 1.202 eV.

Herrn Prof. *H. Bredereck* danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Zuwendungen und der *Deutschen Shell AG* für eine Sachspende.

## Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von Fräulein *G. Hummel*, Dr. *P. Fischer* (numerische Auswertung), *W. Bleicher* und *R. Weckmann*)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer A 60 der Firma Varian aufgenommen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit diente das „Variable Temperature System V-6057“. Die Eichung der Temperaturskala erfolgte gegen Methanol<sup>38)</sup>. Die Berechnungen der thermodynamischen Daten erfolgten mit einem WANG Advanced Programming Calculator 600-14.

Die Darstellung der Verbindungen **9a**, **9b**—**e**  $\rightleftharpoons$  **10b**—**e** und **10f** ist zusammenfassend beschrieben<sup>17)</sup>.

*2-(1a,7b-Dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-1-yl)-1,3-oxazolidin-2-ylum-tetrafluoroborat* (**13**)

*N-(2-Chloräthyl)-1a,7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-1-carboxamid*: Zu 5.15 g (25.1 mmol) *1a,7b-Dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-1-carbonsäurechlorid*<sup>5d)</sup> in 50 ml wasserfreiem Äther werden unter Eis/Wasser-Kühlung und gutem Rühren 1.2 g (30.2 mmol) Aziridin in 5 ml wasserfreiem Äther getropft. Das *N-(2-Chloräthyl)carboxamid* fällt aus. Ausb. 4.35 g (70.2%) mit Schmp. 152–154°C (aus wasserfreiem Äthanol).

IR (KBr): 3290 (NH), 1635  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.6 (t, 1-H), 2.55 (m, 1a-H), 3.00 (v, 7b-H), 3.5 (d, — $\text{CH}_2$ —), 6.2 (m, 2-H, 3-H), 7.1 (m, Ar).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNO}$  (247.5) Ber. C 68.00 H 5.65 Cl 14.30 N 5.65

Gef. C 67.74 H 5.58 Cl 14.07 N 5.45

523.6 mg (2.12 mmol) des vorstehenden Carboxamids und 436.0 mg (2.14 mmol) Silber-tetrafluoroborat werden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid 24 h gerührt. Nach Filtrieren des entstandenen Silberchlorids und Abziehen des Lösungsmittels erhält man 620 mg (98.0%) **13** mit Schmp. 169°C (aus wasserfreiem Acetonitril).

IR (KBr): 3270, 3225 (NH), 1620, 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}]\text{BF}_4$  (299.1) Ber. C 56.22 H 4.72 N 4.68 Gef. C 56.10 H 4.98 N 4.90

*2-[(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)methyl]-4,4-dimethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-fluorosulfat* (**14**)<sup>39)</sup>  
*(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)essigsäure-methallylester*: 420 mg (2.5 mmol) (1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)essigsäurechlorid<sup>40)</sup> werden langsam zu einer mit Eis/Wasser-Gemisch gekühlten Lösung von 180 mg (2.5 mmol) Methallylalkohol, 190 mg Pyridin und 30 ml wasserfreiem Äther getropft. Nach 2stdg. Rückflußkochen wird der entstandene Feststoff abfiltriert und der Rückstand destilliert. Ausb. 450.0 mg (88.0%) Ester mit Sdp. 69°C/0.02 Torr.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.78 (t, 3-H, 4-H), 6.30 (m, 2-H, 5-H), 5.32 (q, 1-H, 6-H), 2.75 (d,  $\text{CH}_2$ ), 2.30 (q, 7-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (204.3) Ber. C 76.44 H 7.89 Gef. C 76.68 H 7.93

Die Darstellung von **14** wird im NMR-Rohr ausgeführt. 133.4 mg (1.33 mmol) Fluorsulfonsäure werden in 0.5 ml trockenem Schwefeldioxid gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  272.5 mg (1.33

<sup>38)</sup> *A. L. van Geet*, Anal. Chem. **42**, 679 (1970).

<sup>39)</sup> Analog *C. U. Pittman jr.* und *S. P. Mc Manus*, Tetrahedron Lett. **1969**, 339.

<sup>40)</sup> *K. Conrow*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5461 (1959); *F. Korte*, *K.-H. Büchel* und *F. F. Wiese*, Liebigs Ann. Chem. **664**, 114 (1963).

mmol) des vorstehenden Methallylesters zugegeben. **14** entsteht beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{SO}_2$ ):  $\delta$  6.70 (t, 3-H, 4-H), 6.30 (m, 2-H, 5-H), 5.30 (1-H, 6-H), 2.45 (q, 7-H).

*2-Cyclopropyl-1,3-oxazolidin-2-ylum-hexachloroantimonat* (**19**)

*N-(2-Chloräthyl)cyclopropancarboxamid* (**20**): Zu 5.2 g (0.05 mol) Cyclopropancarbonsäurechlorid in 15 ml wasserfreiem Äther werden unter Eiskühlung 2.15 g (0.05 mol) Aziridin in 10 ml wasserfreiem Äther langsam zugetropft. Nach 2 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. und 3 stdg. Rückflußkochen wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert: 4.2 g (80.0%) **20**, Schmp. 80°C (aus Petroläther).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClNO}$  (147.6) Ber. C 48.82 H 6.83 Cl 24.02 N 9.49

Gef. C 48.85 H 6.81 Cl 24.16 N 9.45

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.43 (m, CH), 0.85 (m,  $\text{CH}_2$ ).

3.06 g (10.24 mmol) Antimonpentachlorid werden zu 1.51 g (10.24 mmol) Amid **20** in 10 ml wasserfreiem Methylchlorid bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und 2.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen über Phosphorpentoxid bleibt **19** quantitativ als farbloses Öl zurück.

$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}]\text{SbCl}_6$  (446.7) Ber. C 16.13 H 2.26 N 3.13 Gef. C 16.23 H 2.92 N 3.10

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.08 (m, CH), 1.47 (m,  $\text{CH}_2$ ).

*2-Cyclopropyl-4,4-dimethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-fluorosulfat* (**21**)<sup>41</sup>: Cyclopropancarbonsäure-methallylester (**22**), dargestellt aus Cyclopropancarbonsäurechlorid, wird, wie für **14** beschrieben, umgesetzt. Ansatz 121.6 mg (1.22 mmol) Fluorsulfonsäure, 170.5 mg (1.22 mmol) **22**, 0.5 ml trockenes Schwefeldioxid. Reaktionstemperatur  $-50^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{SO}_2$ ):  $\delta$  2.27 (m, CH), 1.89 (m,  $\text{CH}_2$ ).

<sup>41</sup>) Über die Darstellung anderer 2-Cyclopropyl-1,3-dioxolan-2-ylumverbindungen: H. Hart und D. A. Tomalia, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3383.