

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXIII¹⁾

Die Cope-Umlagerung von 3,4-Homotropiliden²⁾

Harald Günther*, Josef-Bernd Pawliczek, Joachim Ulmen und Wolfram Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
D-5000 Köln-1, Greinstr. 4

Eingegangen am 10. März 1975

Die Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung von 1,2,3,4,5,6,7,7'-Octadeuterio-3,4-homotropiliden (1,2,3,4,5,6,7,7'-Octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien) wurden durch komplette Linienform-Analyse des temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektrums zwischen -20 und +102°C bestimmt. Man fand $E_a = 12.6$ kcal/mol, $\log A = 11.6$, $\Delta H^\ddagger = 12.0$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -7.5$ Clausius und $\Delta G_{298}^\ddagger = 13.0$ kcal/mol. Das Isomere mit der CH₂-Gruppe am Cyclopropanring ist um 250 cal/mol stabiler als das Isomere mit diallylständiger CH₂-Gruppe. Die Stereochemie der Cope-Umlagerung wurde ermittelt.

Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ring Systems, XXIII¹⁾

The Cope-Rearrangement of 3,4-Homotropilidene²⁾

The activation parameters of the Cope-rearrangement of 1,2,3,4,5,6,7,7'-octadeuterio-3,4-homotropilidene (1,2,3,4,5,6,7,7'-octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene) have been determined between -20 and +102°C by a complete line shape analysis of the temperature dependent ¹H n.m.r. spectrum. $E_a = 12.6$ kcal/mole, $\log A = 11.6$, $\Delta H^\ddagger = 12.0$ kcal/mole, $\Delta S^\ddagger = -7.5$ e. u., and $\Delta G_{298}^\ddagger = 13.0$ kcal/mole was found. The isomer with the CH₂-group at the three-membered ring is more stable than the isomer with the diallylic CH₂-group by 250 cal/mole. The stereochemistry of the Cope-rearrangement has been evaluated.

Obwohl die 1963 entdeckte entartete Cope-Umlagerung von 3,4-Homotropiliden (Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien, **1**)³⁾, die sich in der Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums dieser Verbindung dokumentiert³⁾, den Grundtyp einer ganzen Klasse von verwandten Reaktionen darstellt, war sie bis zum Beginn unserer Arbeiten – sieht man von einer qualitativen Studie am 1,3,4,6-Tetramethyl-3,4-homotropiliden⁴⁾ ab – noch nicht genauer untersucht worden. Der Grund dafür ist ohne Zweifel im komplizierten ¹H-NMR-Spektrum von **1** zu sehen, das als Zehnspinsystem nicht komplett analysiert werden kann¹⁾. Für die von uns im Anschluß an die Konformationsanalyse von **1**¹⁾ geplante NMR-Untersuchung der Umlagerung **1** ⇌ **1'** wählten wir deshalb das partiell deuterierte System **2** ⇌ **2'**, dessen ¹H-NMR-Spektrum von AB-Typ sich unter Deuteronenentkoppelung ohne Komplikationen berechnen läßt. Als Nachteil muß dabei allerdings in Kauf

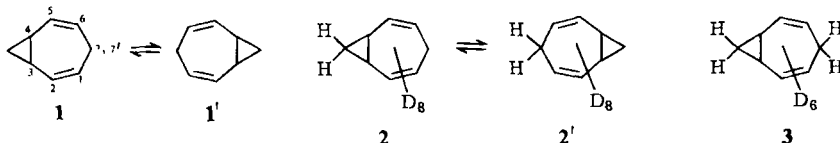
¹⁾ 22. Mitteil.: H. Günther und J. Ulmen, Chem. Ber. 108, 3132 (1975), vorstehend.

²⁾ Kurzmitteil. siehe H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Angew. Chem. 84, 539 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 517 (1972).

³⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

⁴⁾ L. Birladeanu, D. L. Harris und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6387 (1970).

genommen werden, daß die *Cope*-Umlagerung $2 \rightleftharpoons 2'$, wie noch gezeigt wird, nicht mehr entartet ist. Da wir für **1** andererseits auch Spin,Spin-Kopplungen zwischen den Protonen der beiden Methylengruppen, also über sechs Bindungen, fanden, ist $2 \rightleftharpoons 2'$ für eine exakte Linienformanalyse jedoch dem Hexadeuterioderivat **3**, dessen Umlagerung wieder entartet wäre, vorzuziehen.



Ergebnisse

$2 \rightleftharpoons 2'$ wurde durch Methylenaddition an perdeuteriertes Cyclohepta-1,3,5-trien erhalten. Bei -65°C zeigt das ^2H -entkoppelte Protonenresonanz-Spektrum zwei AB-Systeme, deren Analyse folgende Parameter liefert (Resonanzfrequenzen in Hz bezogen auf Benzol): Hohes Feld: $\nu_A = 620.64$; $\nu_B = 685.48$; $J = 2.67$ Hz; tiefes Feld: $\nu_A = 424.05$; $\nu_B = 474.96$; $J = 20.65$ Hz.

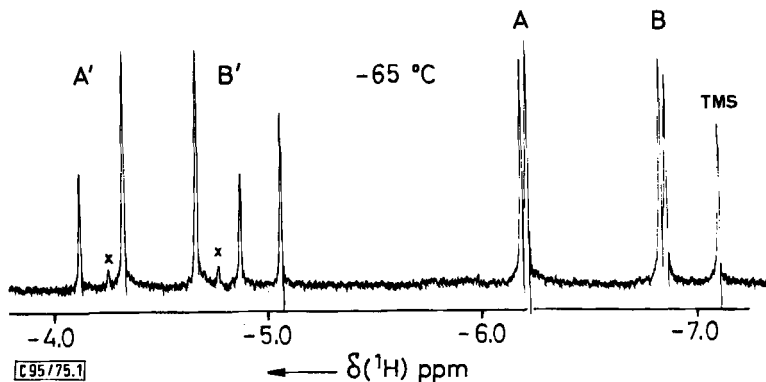


Abb. 1. 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von $2 \rightleftharpoons 2'$ unter Deuteronenentkopplung bei -65°C ; Lösungsmittel [D_8]Toluol, innerer Standard Benzol. Bei -5.1 ppm das Signal von [D_7]Toluol, bei (x) Restsignale unvollständig deuterierten Materials

Die unterschiedliche Größe der geminalen Kopplung erlaubt es aufgrund bekannter Daten⁵⁾, das System bei tieferem Feld den allylischen Methylenprotonen in $2'$, dasjenige bei höherem Feld der Dreiring-Methylengruppe in **2** zuzuordnen. Bei Temperaturerhöhung beobachtet man nach Linienverbreiterung bei ca. 35°C die Koaleszenz zum gemittelten Spektrum, das im Gebiet des schnellen Austauschs (102°C) folgende Daten liefert:

$$\bar{\nu}_A = 523.04; \quad \bar{\nu}_B = 582.22; \quad \bar{J} = 11.49 \text{ Hz.}$$

Für die quantitative Analyse der temperaturabhängigen Änderungen der NMR-Linienform mußte zunächst das Austausch-Schema bestimmt werden. Dies geschah im Gebiet des langsamen Austauschs durch zusätzliche $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanzexperi-

⁵⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

mente⁶⁾. Wie Abb. 2 zeigt, führt das Einstrahlen mit einem zweiten Hochfrequenzfeld bei höchstem Feld (ν_B) zur Intensitätsverminderung im B'-Teil des A'B'-Systems bei tieferem Feld. Andererseits liefert Einstrahlen bei ν_A eine Intensitätsminderung bei ν_A . Damit ist das Austausch-Schema $AB \rightleftharpoons A'B'$ sichergestellt.

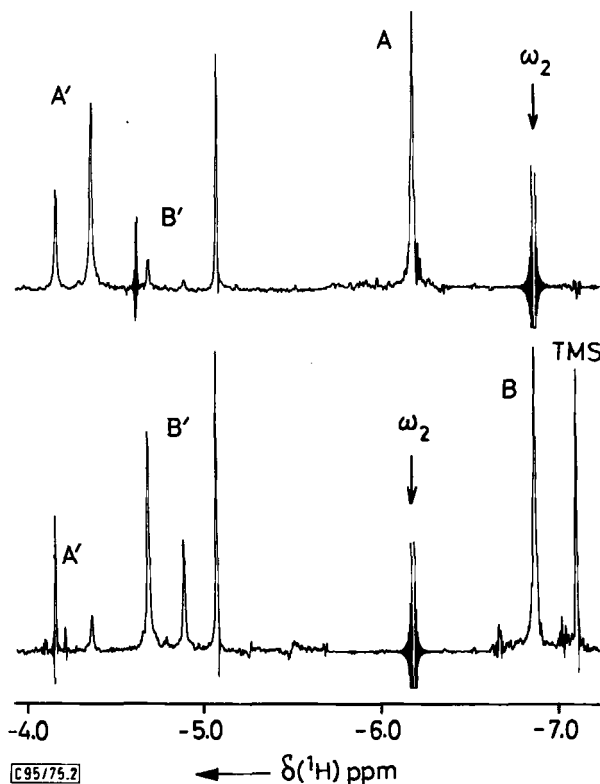


Abb. 2. Doppelresonanzexperimente im ^2H -entkoppelten Spektrum von $2 \rightleftharpoons 2'$ im Gebiet des langsamen Austauschs (vgl. Text); innerer Standard Benzol

Sodann wurde durch sechs Messungen im Gebiet des langsamen Austauschs die Temperaturabhängigkeit der NMR-Parameter ermittelt. Die beobachteten Änderungen waren im untersuchten Temperaturbereich von -65 bis -25°C linear und ließen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken (T hier in $^\circ\text{C}$):

$$\nu_{A'} = 0.0376 T + 426.46 \quad (1)$$

$$\nu_{B'} = -0.0135 T + 474.15 \quad (2)$$

$$J = -0.0065 T + 20.25 \quad (3)$$

$$\nu_A = -0.0307 T + 618.70 \quad (4)$$

$$\nu_B = 0.1023 T + 692.18 \quad (5)$$

$$J = 0.0014 T + 2.77 \quad (6)$$

⁶⁾ R. A. Hoffman und S. Forsén, Progr. NMR Spectrosc. 1, 15 (1966).

Integration des nicht- ^2H -entkoppelten Spektrums im gleichen Temperaturbereich lieferte die in Tab. 1 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten, deren Temperaturabhängigkeit durch Gl. (7) beschrieben wird:

$$\log K = -47.38 (1/T) + 0.16 \quad (7)$$

Daraus ergibt sich nach *van't Hoff* ein ΔH^0 von 220 ± 70 cal/mol zugunsten des Isomeren **2**. Für die Messungen bei höheren Temperaturen mußten die jeweiligen Molenbrüche nach (7) berechnet werden. Ein thermodynamischer Deuteriumisotopeneffekt, d. h. eine Bevorzugung des Wasserstoffs für die $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Bindung, bzw. des Deuteriums für die $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindung ist schon früher festgestellt⁷⁾ und in anderen Fällen^{8,9)} auch für die $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Bindung im Cyclopropan beobachtet worden.

Tab. 1. Durch Integration im Gebiet des langsamen Austauschs bestimmte Gleichgewichtskonstanten K für $2 \rightleftharpoons 2'$

$^{\circ}\text{C}$	-48.1	-43.5	-35.1	-28.5	-15.5
$K [= p(2')/p(2)]$	0.868	0.908	0.907	0.906	0.939

Die Berechnung der NMR-Linienform erfolgte nach einem von *Creswell* u. *Harris* erstellten Programm¹⁰⁾ für das Austausch-Schema $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}'\text{B}'$, das auf der Dichtematrix-Methode¹¹⁾ beruht. Zwischen -20 und $+102^{\circ}\text{C}$ wurden 20 Spektren unter ^2H -Entkopplung registriert, denen man die theoretischen Spektren jeweils durch Variation der k -Werte anpaßte. Dabei zeigte sich, daß die nach Gl. (4) und (5) extrapolierte Frequenzdifferenz $\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}$ den experimentellen Spektren bei höheren Temperaturen nicht gerecht wurde. Auch dieser Parameter wurde daher variiert. Zur Überprüfung des Integrationsergebnisses änderte man im Gebiet des langsamen Austauschs ferner auch die Molenbrüche. Die so erhaltenen Daten lieferten Gleichgewichtskonstanten, deren Temperaturabhängigkeit gemäß

$$\log K = -54.00 (1/T) + 0.17 \quad (8)$$

$\Delta H^0 = 250 \pm 20$ cal/mol ergab, ein Resultat, das mit dem durch Integration ermittelten Wert gut übereinstimmt. Bei Temperaturen $> 51^{\circ}\text{C}$ rechnete man mit $K = 1$, da die Abweichungen hier gemäß Gl. (7) kleiner als der experimentelle Fehler sind.

Die natürlichen Linienbreiten wurden im Gebiet des langsamen Austauschs zusammen mit der Halbwertsbreite des TMS-Signals bestimmt. Anhand dieses Referenzsignals wurden diese Parameter dann bei anderen Temperaturen gegebenenfalls korrigiert.

Die ermittelten k -Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt, das *Arrhenius*-Diagramm zeigt Abb. 3. Es liefert für die Reaktion $2' \rightarrow 2$ die *Arrhenius*-Gerade

$$\log k = -2722.59 (1/T) + 11.50 \quad (9)$$

Auf der Grundlage der *Eyring*-Gleichung¹²⁾ erhielt man

$$\log (k/T) = -2589.47 (1/T) + 8.57 \quad (10)$$

⁷⁾ K. Humski, R. Malojčić, S. Borčić und D. E. Sunko, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6534 (1970).

⁸⁾ J. C. Barborak, S. Chari und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971).

⁹⁾ W. Grimme und W. v. E. Doering, Chem. Ber. **106**, 1765 (1973).

¹⁰⁾ C. J. Creswell und R. K. Harris, J. Magn. Resonance **4**, 99 (1971).

¹¹⁾ C. S. Johnson, J. Magn. Resonance **1**, 98 (1969).

¹²⁾ G. Binsch, Top. Stereochem. **3**, 97 (1968).

Die Aktivierungsparameter sind zusammen mit denjenigen für die Rückreaktion ($2 \rightarrow 2'$), die man mit der Beziehung $K = k'/k$ und Gl. (8) über die k' -Werte aus Tab. 2 erhielt, in Tab. 3 zusammengefaßt. Ein Vergleich der berechneten mit den experimentellen Spektren ist an anderer Stelle gegeben²⁾.

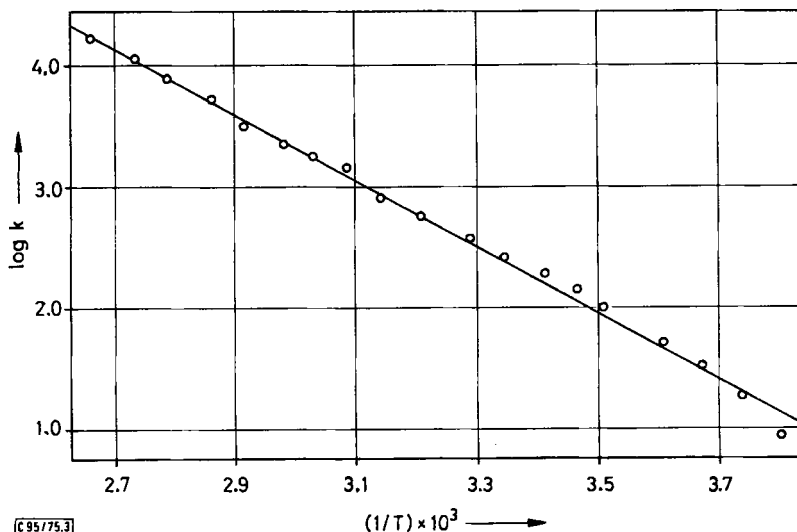


Abb. 3. Arrhenius-Diagramm für die Reaktion $2' \rightarrow 2$

Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeit-Konstanten k' für $2' \rightarrow 2$ bei verschiedenen Temperaturen

°C	$k'(\text{s}^{-1})$	°C	$k'(\text{s}^{-1})$	°C	$k'(\text{s}^{-1})$
-20.0	5.5	19.7	190	62.2	2200
-10.2	9	25.7	260	69.7	3200
-5.7	19	30.7	380	76.1	5200
-1.0	33	38.6	570	85.4	7700
3.9	52	45.0	810	92.3	11000
11.6	100	51.0	1410	102.4	16500
15.3	140	56.6	1750		

Tab. 3. Aktivierungsparameter für die Cope-Umlagerung $2 \rightleftharpoons 2'$

	$2' \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 2'$
E_a (kcal/mol)	12.45 ± 0.17	12.64 ± 0.18
$\log A$	11.50 ± 0.12	11.61 ± 0.13
ΔH^\ddagger (kcal/mol)	11.84 ± 0.17	12.03 ± 0.18
ΔS^\ddagger (Clausius)	-8.0 ± 0.6	-7.5 ± 0.6
ΔG_{298}^\ddagger (kcal/mol) ^{a)}	14.1	14.1

^{a)} Berechnet aus dem k' - bzw. k -Wert bei 25.7°C.

Diskussion

Bei den Erörterungen über den Verlauf der Homotropiliden-Umlagerung^{3, 13)} wurde postuliert, daß die Reaktion über einen cisoiden Übergangszustand abläuft. Um aufgrund unserer Ergebnisse zu diesem Punkt Stellung nehmen zu können, muß zunächst die Protonenzuordnung für die im Gebiet des langsamen Austauschs $2 \rightleftharpoons 2'$ gemessenen AB-Systeme getroffen werden. Dies ist im ^2H -unentkoppelten Spektrum aufgrund der unterschiedlichen Linienbreite, verursacht durch die verschieden starken $^1\text{H}, ^2\text{H}$ -Kopplungen, möglich. Wie Abb. 4 zeigt, besitzt bei hohem Feld (AB-System) der A-Teil, bei

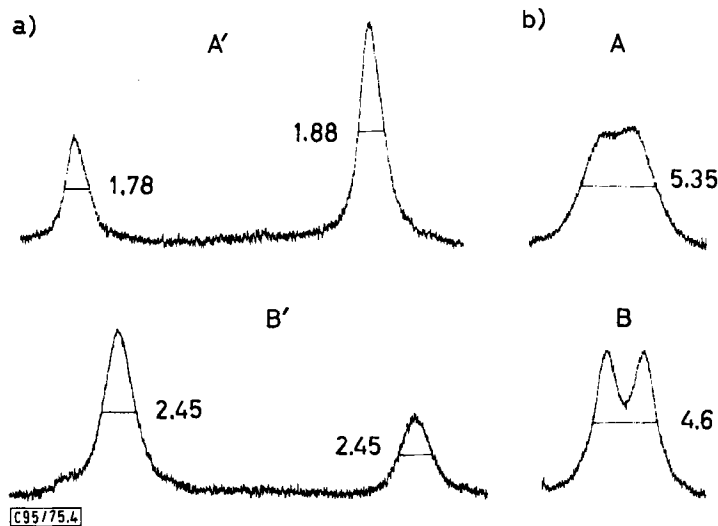


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum von $2 \rightleftharpoons 2'$ im Gebiet des langsamen Austauschs ohne Deuteronen-Entkopplung; Linienbreiten in Hz.

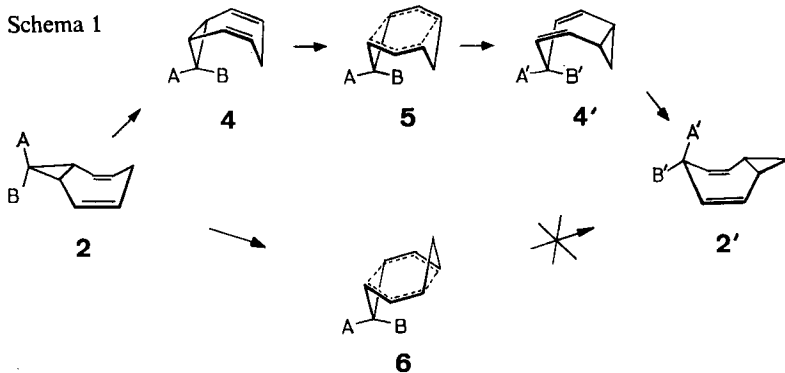
- a) A'B'-System der diallylischen Methylenprotonen bei tiefem Feld;
 b) AB-System der Cyclopropanprotonen bei hohem Feld (vgl. Abb. 1)

tiefem Feld (A'B'-System) jedoch der B'-Teil die größere Halbwertsbreite. Da 1 im Grundzustand in der *trans*-Konformation vorliegt^{1, 14)}, ergibt sich anhand der für diese Konformation ermittelten Kopplungskonstanten (Tab. 1 in l. c.¹¹⁾) eindeutig die Zuordnung 2 und 2' im Schema 1. So fanden wir $^3J(\text{A}, \text{H}) = 9.0 \text{ Hz}$ ¹⁵⁾ und $^3J(\text{B}, \text{H}) = 5.82 \text{ Hz}$, sowie $^3J(\text{A}', \text{H}) = 2.97 \text{ Hz}$ und $^3J(\text{B}', \text{H}) = 7.01 \text{ Hz}$. Um dem experimentell ermittelten Austausch-Schema $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}'\text{B}'$ zu genügen, muß 2 daher bei der Umlagerung zunächst in die *cis*-Konformation 4 übergehen, aus der dann der cisoiden Übergangszustand 5 erreicht werden kann. Dieser reagiert zu 4', das sich anschließend in 2' umwandelt. Ein direkter Weg über einen transoiden Übergangszustand 6 ist nicht möglich.

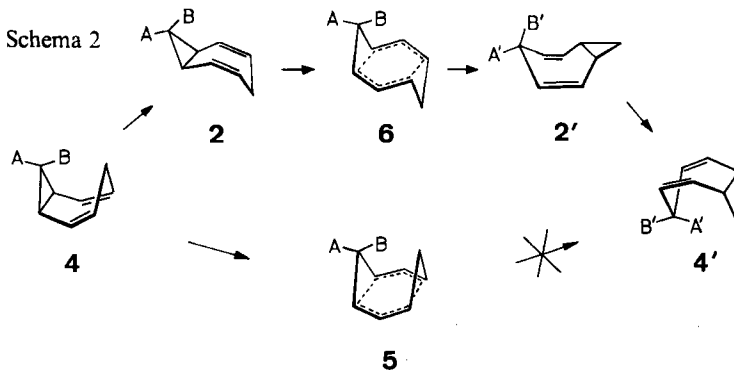
¹³⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 115 (1963).

¹⁴⁾ P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1645 (1970).

¹⁵⁾ Dieser Wert ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die anderen Kopplungskonstanten¹¹⁾, doch gilt am Dreiring immer $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$.



Wäre andererseits – um auch diese Möglichkeit zu analysieren – 4 die Grundzustandskonformation von 1, so hätte man aufgrund der Kopplungskonstanten die in Schema 2 getroffene Protonenzuordnung zu wählen.



Auch hier müßte vor der Umlagerung zunächst ein Konformationswechsel stattfinden, um dem experimentellen Befund $AB \rightleftharpoons A'B'$ gerecht zu werden, denn der direkte Weg – hier über den cisoiden Übergangszustand – wäre damit nicht vereinbar. Die Ermittlung des Austausch-Schemas $AB \rightleftharpoons A'B'$ allein genügt also noch nicht, um die Stereochemie der Homotropiliden-Umlagerung abschließend zu klären. Dies wird erst durch die unabhängige Information über die Grundzustands-Konformation von 1^{1, 14)} möglich. Diese stand in der eingangs zitierten Untersuchung am 1,3,4,6-Tetramethyl-3,4-homotropiliden⁴⁾, die bezüglich der Stereochemie der Cope-Umlagerung $1 \rightleftharpoons 1'$ zum gleichen Ergebnis kam wie wir, noch nicht mit der gewünschten Eindeutigkeit zur Verfügung, da die Autoren ihre Argumentation auf eine Zuordnung der Resonanzfrequenzen $\delta(A')$ und $\delta(B')$ gründeten, die sie anhand von Modellen ableiteten. Insbesondere wegen der fehlenden detaillierten Kenntnis über die Konformation von 1¹⁾ waren hierbei Fehlzuordnungen nicht völlig auszuschließen.

Der verstärkte Einsatz, den die ¹³C-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung dynamischer Phänomene gegenwärtig erfährt, legt in diesem Zusammenhang die Frage nahe,

inwieweit diese Methode der hier benutzten ^1H -NMR-Spektroskopie gegebenenfalls überlegen wäre. Da eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Umlagerung $1 \rightleftharpoons 1'$ z. Zt. an anderer Stelle im Gange ist¹⁶⁾, haben wir auf Experimente in dieser Richtung verzichtet. Nach den Erfahrungen, die beim Bullvalen gesammelt wurden^{17,18)}, sollten beide Methoden – sieht man von einem möglichen sekundären Isotopeneffekt für $2 \rightleftharpoons 2'$ ab – im hier diskutierten Fall zu übereinstimmenden Ergebnissen bezüglich der Aktivierungsparameter führen, da die H,H-Kopplung in unserer Analyse voll berücksichtigt wurde. Die Ungenauigkeit der früheren ^1H -NMR-spektroskopischen Resultate für die Bullvalen-Umlagerung ist wohl in erster Linie der notgedrungenen Vernachlässigung dieses Effektes zuzuschreiben. Allenfalls könnte bei $1 \rightleftharpoons 1'$ eine höhere Präzision der ^{13}C -NMR-Messungen daraus resultieren, daß ein größerer Temperaturbereich und zwei verschiedene Austausch-Systeme ($\text{C}-7 \rightleftharpoons \text{C}-8$; $\text{C}-3,4 \rightleftharpoons \text{C}-1,6$) untersucht werden können. Dagegen ist festzuhalten, daß die stereochemische Information über die Umlagerung, die wir dem Austausch-System $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}'\text{B}'$ entnehmen konnten, im ^{13}C -NMR-Spektrum verloren geht.

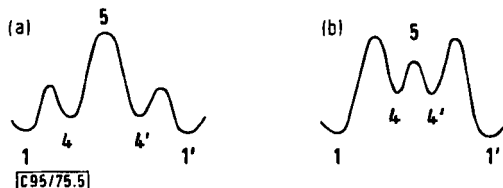


Abb. 5. Mögliche Energieprofile für die Umlagerung $1 \rightleftharpoons 1'$

Wegen des vorgelagerten Konformations-Gleichgewichtes sind für die Umlagerung $1 \rightleftharpoons 1'$ zwei Energieprofile – (a) oder (b) – denkbar. Berücksichtigt man, daß die Ringinversion im Cyclohepta-1,3,5-trien nur 6 kcal/mol erfordert^{19,20)}, und zusätzlich, daß die entsprechende Barriere für den Übergang $1 \rightarrow 4$ wegen der flacheren Bootform, die für **1** gefunden wurde¹⁾, sehr wahrscheinlich noch niedriger ist, so kann nur die erste Alternative annehmbar sein. In der von uns für $2 \rightleftharpoons 2'$ gemessenen Aktivierungsenthalpie, die wir unter der Voraussetzung, daß kein sekundärer Isotopeneffekt vorhanden ist, für $1 \rightleftharpoons 1'$ übernehmen können, steckt dann neben der Barriere für die Valenztautomerie noch der Enthalpieunterschied zwischen den beiden Konformeren. Homotropilidene, die durch Überbrückung in der *cis*-Konformation fixiert sind, wie Bullvalen (**7**), Dihydrobullvalen (**8**), Barbaralan (**9**) und Semibullvalen (**10**), liefern für die Aktivierungsenergie der Valenztautomerie folgende Werte:

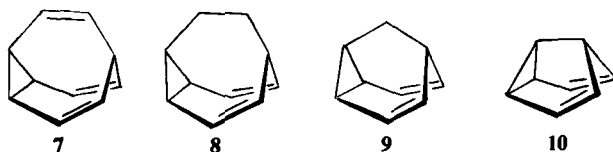
¹⁶⁾ H. Kessler, Privatmitteil. – *Ann. b. d. Korr.* (18. 7. 75): Die Ergebnisse der erwähnten ^{13}C -NMR-Untersuchung liegen jetzt vor und zeigen mit unseren Resultaten gute Übereinstimmung (R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, *Chem. Ber.* **108**, 3151 (1975), nachstehend; wir danken Herrn Prof. Dr. Kessler für die Mitteil. der Ergebnisse vor der Publikation).

¹⁷⁾ H. Günther und J. Ulmen, *Tetrahedron* **30**, 3781 (1974).

¹⁸⁾ J. F. M. Oth, K. Müllen, J.-M. Gilles und G. Schöder, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1415 (1974).

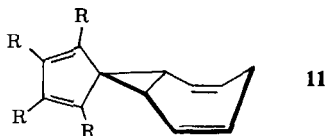
¹⁹⁾ F. R. Jensen und L. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 956 (1964).

²⁰⁾ F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 458 (1964).



E_a [kcal/mol]	13.9 ¹⁷⁾	12.6 ^{21, 22)}	8.6 ^{23, 22)}	5.1 ²⁴⁾
ΔH^\ddagger [kcal/mol]	13.3	—	—	4.8
ΔG^\ddagger [kcal/mol]	12.5 (–10°C)	9.5 (–40°C)	7.8 (–77°C)	5.5 (–143°C)

Nach Dreiding-Modellen zu urteilen dürfte **4** in seiner Geometrie dem Barbaralan am nächsten kommen, doch muß mit einer *van-der-Waals*-Abstoßung zwischen den inneren Methylenwasserstoffen gerechnet werden. Die Aktivierungsbarriere der Valenztautomerie $4 \rightleftharpoons 4'$ ist dann zwischen die für die *Cope*-Umlagerung von **8** und **9** gefundenen Werte einzuordnen, und ein Betrag von 9–10 kcal/mol kann als realistische Abschätzung gelten. Der Enthalpieunterschied zwischen **2** und **4** wäre folglich mit 3.5–2.5 kcal/mol zu veranschlagen. Er kann mit der erwähnten *van-der-Waals*-Abstoßung sowie mit den in **4** auftretenden ekliptischen Wechselwirkungen zwischen den CH-Bindungen in Position 2 und 3 sowie 4 und 5 erklärt werden. Für letztere kann man jeweils 1 kcal/mol ansetzen, wenn man sich an der Rotationsbarriere im Äthan (3 kcal/mol²⁵⁾) orientiert. Für den *van-der-Waals*-Effekt bleiben dann 0.5–1.5 kcal/mol.



Unschwer läßt sich vorhersagen, daß geminale Disubstitution an C-7 oder C-8 in **1** die *cis*-Konformation **4** bzw. **4'** destabilisieren und die *Cope*-Umlagerung erschweren, ja schließlich ganz verhindern dürfte. In der Tat konnten *Dürr* und Mitarbb.²⁶⁾ bei Spiro-3,4-homotropilidenen vom Typ **11** keine *Cope*-Umlagerung mehr feststellen. Hier laufen andere thermische Reaktionen der Valenztautomerie den Rang ab.

Herrn Dr. R. K. Harris, University of East Anglia, danken wir für die Überlassung des Computerprogramms zur Linienformberechnung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Untersuchung. Die Linienformberechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Köln mit einer Siemens 4004-Anlage ausgeführt.

²¹⁾ G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merenyi, *Angew. Chem.* **77**, 774 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 752 (1965).

²²⁾ F. A. L. Anet und G. E. Schenck, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4237.

²³⁾ W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones jr., G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).

²⁴⁾ A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2887 (1974).

²⁵⁾ D. J. Millen, *Progr. Stereochem.* **3**, 138 (1962).

²⁶⁾ H. Dürr, R. Sergio und G. Scheppers, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 63 (1970).

Experimenteller Teil

$2 \rightleftharpoons 2'$ wurde wie beschrieben⁹⁾ hergestellt. Für die ^1H -NMR-Messung diente eine entgaste ca. 0.2 M Lösung. Die Spektren wurden mit einem Varian HA 100 Spektrometer bei 100 MHz Meßfrequenz im Frequenzsweep aufgenommen. Für die Tieftemperatur-Messung diente die von uns an anderer Stelle beschriebene²⁷⁾ Kühlanordnung. Die Meßtemperatur bestimmte man mit dem Methanol- bzw. Äthylenglykol-Thermometer nach der von *van Geet*²⁸⁾ ermittelten Eichkurve. Zur $^1\text{H}\{^2\text{H}\}$ -Entkopplung wurden eine Frequenzdekade MS 100 M der Fa. Schomandel und ein Hewlett-Packard Verstärker 230 B eingesetzt. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Doppelresonanz-Experimente führte man mit einem Hewlett-Packard Frequenzgenerator Typ 4204 aus.

²⁷⁾ M. Görlitz und H. Günther, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969).

²⁸⁾ A. L. van Geet, *Anal. Chem.* **42**, 679 (1970).