

Substituenteneinfluß auf sigmatrope Reaktionen, II¹⁾**¹³C-DNMR-Untersuchungen zur Kinetik der Valenzisomerisierung von 3,4-Homotropiliden und seines 3-Methylderivates**

Richard Bicker, Horst Kessler* und Wilhelm Ott

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad, D-6000 Frankfurt a. M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 21. März 1975

Die Barriere der degenerierten Valenzisomerisierung in 3,4-Homotropiliden (1) wurde durch Linienformanalyse der ¹³C-DNMR-Spektren bestimmt. Die Daten ($E_a = 13.03 \pm 0.10$ kcal/mol, $\log A = 11.99 \pm 0.06$, $\Delta H^\ddagger = 12.34 \pm 0.09$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -5.9 \pm 0.6$ Clausius und $\Delta G_{298}^\ddagger = 14.1 \pm 0.2$ kcal/mol) stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Linienformanalyse des ¹H-NMR-Spektrums des Octadeuterioderivates 2. Der Einfluß einer Methylgruppe in 1- bzw. 3-Stellung auf die Barriere ist klein ($\Delta G_{298}^\ddagger = 13.8$ bzw. 14.9 kcal/mol).

The Influence of Substituents on Sigmatropic Reactions, II¹⁾**¹³C D.N.M.R. Investigations Concerning the Kinetics of the Valence Isomerization of 3,4-Homotropilidene and its 3-Methyl Derivative**

The barrier of the degenerated valence isomerization in 3,4-homotropilidene (1) was determined by complete line shape analysis of the ¹³C d.n.m.r. spectra. The values ($E_a = 13.03 \pm 0.10$ kcal/mole, $\log A = 11.99 \pm 0.06$, $\Delta H^\ddagger = 12.34 \pm 0.09$ kcal/mole, $\Delta S^\ddagger = -5.9 \pm 0.6$ Clausius und $\Delta G_{298}^\ddagger = 14.1 \pm 0.2$ kcal/mole) are in good agreement with the results of the ¹H d.n.m.r. line shape analysis of the octadeuterio derivative 2. The influence of a methyl group in 1- or 3-position is small ($\Delta G_{298}^\ddagger = 13.8$ bzw. 14.9 kcal/mole).

3,4-Homotropiliden (Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien) (1) ist das klassische Beispiel eines Moleküls mit degenerierter Valenzisomerisierung²⁾. Für die Barriere der Cope-Umlagerung in diesem Molekül liegen bisher nur Schätzungen vor, weil das ¹H-NMR-Spektrum des austauschenden 10-Spin-Systems für die vollständige Linienformanalyse zu kompliziert ist³⁾. Günther et al.⁴⁾ umgingen dieses Problem durch Untersuchung des Octadeuteriohomotropilidens 2 unter ²D-Entkopplung, wodurch die Auswertung auf den Austausch des Spinsystems $AB \rightleftharpoons CD$ reduziert wird. Die so bestimmte Barriere stellt

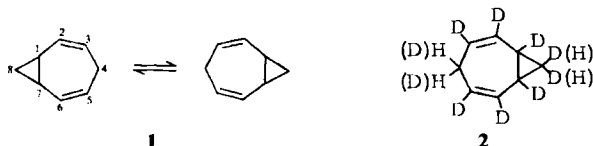
¹⁾ I. Mittel.: R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W. D. Stohrer, Chem. Ber. 108, 2708 (1975).

²⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

³⁾ H. Günther und J. Ulmen, Chem. Ber. 108, 3132 (1975).

⁴⁾ H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Angew. Chem. 84, 539 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 517 (1972); H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Chem. Ber. 108, 3141 (1975), vorstehend.

sicher eine gute Annäherung für die Barriere des Grundkörpers dar, wengleich der unbekannte sekundäre Isotopeneffekt (Einfluß der Deuteriumsubstitution auf die Barriere) einen exakten Schluß auf **1** nicht zuläßt. So wurde schon bei **2** und bei 4- bzw. 1-deuteriumsubstituiertem Barbaralon⁵⁾ ein beträchtlicher primärer Isotopeneffekt gefunden.



Es erschien uns daher von Interesse, die temperaturabhängigen ¹³C-NMR-Spektren unter ¹H-Entkopplungsbedingungen auszuwerten. Der Vergleich der dabei erhaltenen Ergebnisse mit den ¹H-Auswertungen an **2** und den von uns ausgeführten ¹³C-DNMR-Messungen an 3-Methylhomotropiliden ermöglicht gleichzeitig gewisse Aussagen über den Substituenteneinfluß auf die Umlagerungen in **1**.

3,4-Homotropiliden (**1**) zeigt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei -35°C fünf Signale bei $\delta = 19.2, 19.9, 28.7, 127.6$ und 129.7 ppm. Die Zuordnung zu den C-Atomen (1,7), 8,4, (3,5) und (2,6) gelingt eindeutig durch das off-resonance-Spektrum, durch Verfolgung des Austausches der Signale und durch den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen¹⁾. Da in ¹H-entkoppelten ¹³C-Spektren nur Singulets auftreten, kann der Austausch zweier Kerne prinzipiell wie ein ungekoppeltes AB-System behandelt werden. Die beiden austauschenden Systeme (1,7 \rightleftharpoons 3,5 und 8 \rightleftharpoons 4) lassen sich nach klassischen Methoden⁶⁻⁸⁾ ohne größere Schwierigkeiten auswerten.

Für die Berechnung wurde von uns das CLATUX-Programm⁶⁾ zugrundegelegt. Es wurde dem Problem entsprechend folgendermaßen verändert: Die Eingabeanweisungen werden derart gestaltet, daß die Daten beliebig vieler AB-Systeme eingelesen werden können. Die Linienformen werden nacheinander berechnet, mit einem Normierungsfaktor (s. u.) multipliziert, aufaddiert und dann wie üblich auf Spektrenhöhe normiert und über einen CALCOMP-Plotter gezeichnet. Wegen der geringen Linienbreite der ¹³C-Signale im Tieftemperaturbereich muß die Punktdichte dort erheblich erhöht werden. Auch das DNMR-3-Programm⁹⁾ läßt sich ohne weiteres zur Berechnung heranziehen, nur müssen verschwindend kleine Werte als „Kopplungskonstanten“ eingegeben werden.

Die prinzipielle Möglichkeit, ¹³C-PFT-NMR-Spektren für die Bestimmung der Barriere [3,3]-sigmatroper Reaktionen kinetisch auszuwerten, wurde bereits theoretisch¹⁰⁾ und experimentell¹¹⁻¹⁴⁾ überprüft. Bei der Messung und Auswertung von **1** ergaben sich folgende Probleme, die typisch für ¹³C-DNMR-Untersuchungen sind:

1. *Das ungünstige Signal/Rausch-Verhältnis.* Durch lange Akkumulationszeiten (2–6 h je Spektrum) und hohe Konzentration der zu untersuchenden Substanz (300 mg/ml)

- 5) J. C. Barborak, S. Chari und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5275 (1971).
- 6) G. Binsch, *Top. Stereochem.* **3**, 97 (1968).
- 7) H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).
- 8) I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **4**, 71 (1972).
- 9) D. A. Kleier und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **3**, 146 (1970).
- 10) R. R. Ernst, W. P. Aue, E. Bartholdi, A. Höhener und S. Schaublin, *Pure Appl. Chem.* **37**, 47 (1974).
- 11) A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2887 (1973).
- 12) H. Günther und J. Ulmen, *Tetrahedron* **30**, 3781 (1974).
- 13) J. F. M. Oth, K. Müllen, J. Gilles und G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1415 (1974).
- 14) H. Nakanishi und O. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1803.

erreicht man jedoch brauchbare Spektren. Dabei sind Spektren in der Nähe der Koaleszenztemperatur, die für eine Auswertung von ^1H -DNMR-Spektren besonders günstig sind, nicht auswertbar, da die Signale mit großer Differenz der chemischen Verschiebung schon lange vor der Koaleszenz vom Rauschen überdeckt werden. Andererseits wird durch die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der austauschenden ^{13}C -Kerne (über 100 ppm) der verfügbare Temperaturbereich so groß, daß die Energiedaten zuverlässiger werden.

2. *Der Kernzahl nicht proportionale Linienintensitäten durch unterschiedliche NOE- und T_1 -Werte.* Diese Phänomene wären durch spezifische Meßbedingungen vermeidbar (inverse gated decoupling zur Vermeidung des Overhauser-Effektes¹⁵), größere Wartezeiten zur Erreichung des Boltzmann-Gleichgewichtes), dadurch würde aber der Meßzeitaufwand so gesteigert, daß er für Messungen bei verschiedenen Temperaturen nicht mehr vertretbar ist. In der Praxis verfahren wir daher so, daß den verschiedenen Linienintensitäten im Tieftemperaturbereich durch Einführung von Normierungsfaktoren Rechnung getragen wurde. Diese Faktoren erlauben es, die Intensitätsverhältnisse verschiedener AB-Systeme zu verändern.

3. Es war nicht möglich, ein *geeignetes Lösungsmittel* für den gesamten Temperaturbereich von -36 bis $+154^\circ\text{C}$ zu finden. Wir mußten daher das für den Tieftemperaturbereich benutzte Deuteriochloroform im Falle von **1** durch $[\text{D}_5]$ Brombenzol (Sdp. 156°C), das keine störenden Signale im interessierenden Bereich aufweist, im Hochtemperaturbereich ersetzen. Die Ergebnisse zeigen, daß das Lösungsmittel offenbar keinen Einfluß auf die Kinetik der Umlagerung hat.

4. *Temperaturmessung.* Durch die ^1H -Entkopplungsstrahlung wird der Probenraum zusätzlich aufgeheizt. Außerdem kann unter ungünstigen Verhältnissen die Temperaturanzeige des Thermoelements verfälscht werden¹⁶). Die Temperatur wurde daher durch ein Quecksilberthermometer vor und nach der Messung unter gleichen Bedingungen überprüft.

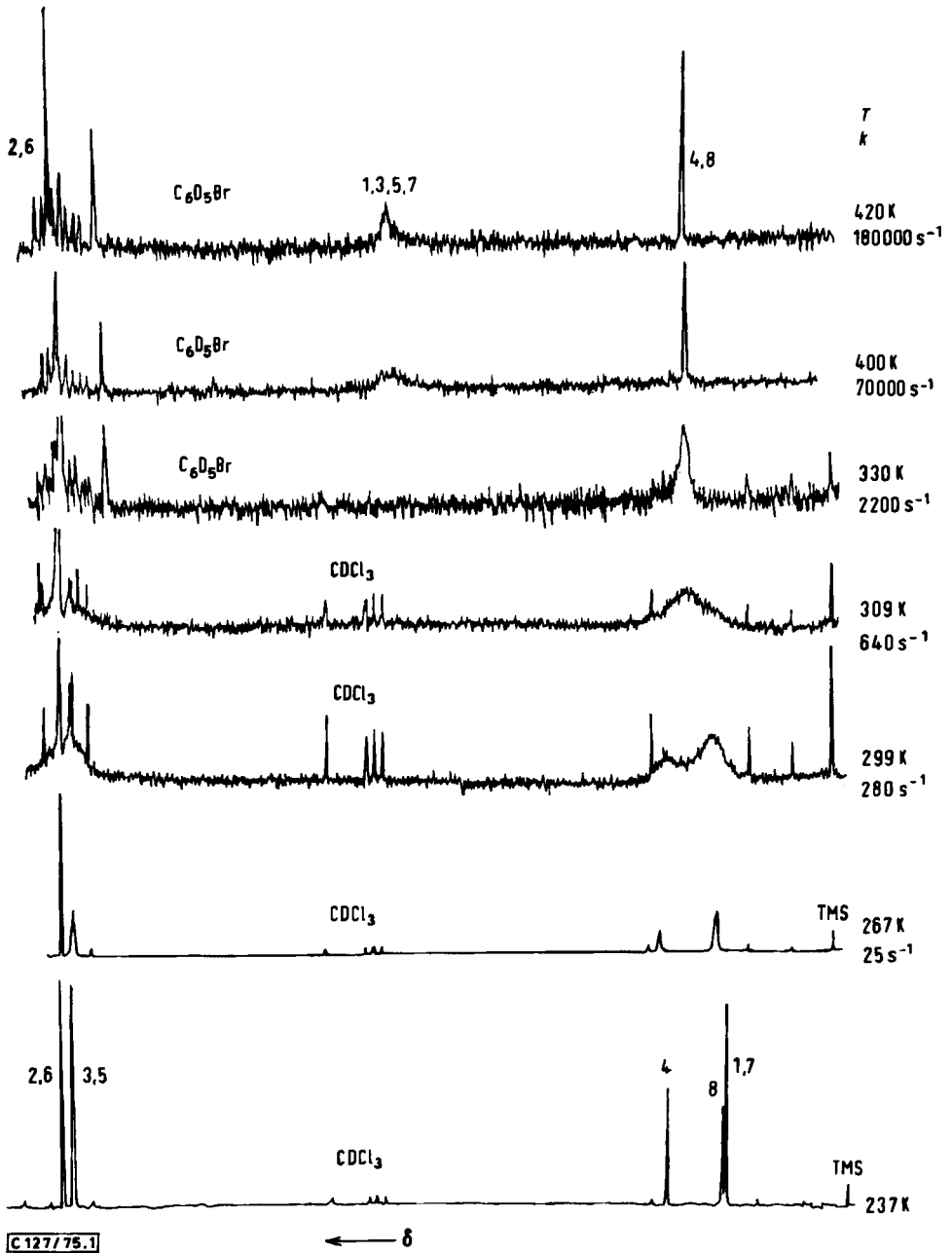
In Abb. 1 ist die Veränderung der Linienform mit der Temperatur an einigen Spektren demonstriert.

Tab. 1. Geschwindigkeiten der Valenzisomerisierung in **1**

T (K)	k (s^{-1})	T (K)	k (s^{-1})
267.7	25	319.0	1150
278.2	55	330.0	2200
282.6	80	390.0	55000
288.7	140	400.0	70000
299.2	280	410.0	100000
309.4	640	420.0	180000
312.2	700		

¹⁵) R. Freeman, H. D. W. Hill und R. Kaptein, J. Magn. Reson. 7, 327 (1972).

¹⁶) Bei nicht optimaler geometrischer Anordnung von Thermoelement und Entkopplungsspule kann das Thermoelement Leistung aus dem Entkopplungssystem aufnehmen.

Abb. 1. ^{13}C -DNMR-Spektren von Homotropiliden (1)

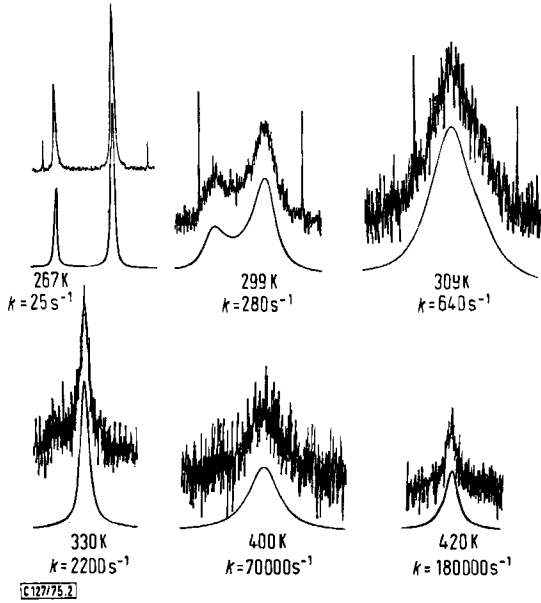


Abb. 2. Berechnete und experimentelle Linienformen einiger ^{13}C -NMR-Teilspektren von **1**

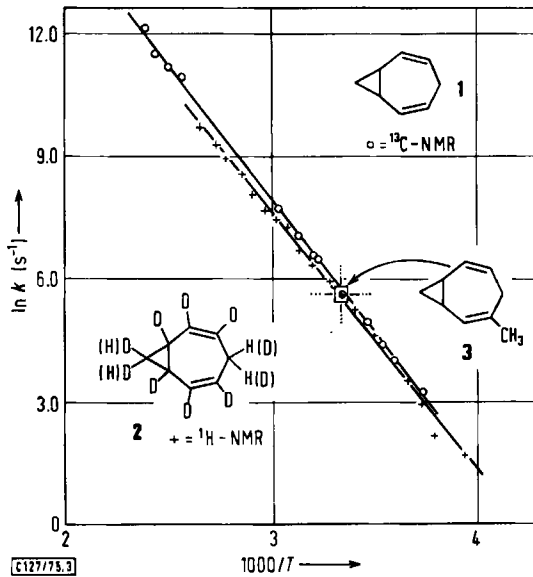


Abb. 3. Arrhenius-Diagramm der Valenzisomerisierung der Homotropilidene **1**, **2** und **3**

Einige Ergebnisse der Simulation der Linienform von verstärkten Teilspektren sind in Abb. 2 dargestellt. Die bei der Linienformanalyse erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 1 aufgelistet und in Abb. 3 zusammen mit den von Günther et al.⁴⁾ für das deuterierte Homotropiliden **2** angegebenen Werten graphisch dargestellt¹⁷⁾ (Arrhenius-Diagramm mit Ausgleichsgeraden).

Die Abhängigkeit von $\log k$ bzw. $\log k/T$ für Homotropiliden (**1**) von $1/T$ wird am besten durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\log k = -2845.91 \cdot 1/T + 11.99 \quad \text{Arrhenius-Gleichung}$$

$$\log k/T = -2699.9 \cdot 1/T + 9.02 \quad \text{Eyring-Gleichung}$$

Daraus erhält man auf üblichem Weg die kinetischen Parameter, die in Tab. 2 den Werten von Günther et al.¹⁸⁾ für **2** gegenübergestellt werden.

Tab. 2. Kinetische Daten der Valenzisomerisierung in **1** und **2**¹⁸⁾

	1	2
E_a (kcal/mol)	13.03 ± 0.10	12.47 ± 0.17
$\log A$	11.99 ± 0.06	11.5 ± 0.1
ΔH^\ddagger (kcal/mol)	12.34 ± 0.09	11.84 ± 0.2
ΔS^\ddagger (Clausius)	-5.9 ± 0.6	-7.9 ± 0.6
ΔG_{298}^\ddagger (kcal/mol)	14.1 ± 0.2	14.2

Die in Tab. 2 angegebenen Fehler beziehen sich auf die Standardabweichung von der Regressionsgeraden, wie sie üblicherweise bei Linienformanalysen angegeben werden¹⁹⁾. Realistischer sind jedoch größere Fehlergrenzen, wie sie bei Berücksichtigung des Temperaturbereiches und der unterschiedlichen k - und Temperaturfehler resultieren²⁰⁾. Es fällt uns daher schwer zu unterscheiden, ob die Differenzen in den kinetischen Daten für **1** und **2** noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen oder ob sie auf dem sekundären Isotopeneffekt beruhen. Vergleicht man beispielsweise die von verschiedenen Arbeitskreisen für Bullvalen erhaltenen Ergebnisse¹²⁻¹⁴⁾, so sind die Differenzen der unterschiedlichen kinetischen Daten erheblich größer als die angegebenen Fehlergrenzen.

Auf eine Diskussion der Barriere von **1** im Zusammenhang mit überbrückten Derivaten soll an dieser Stelle verzichtet werden, da diese Problematik in der neueren Literatur ausführlich behandelt wird^{4,11)} und sich unsere Befunde gut in die Argumentation der anderen Autoren einfügen.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die ¹³C-DNMR-Spektroskopie hervorragend geeignet ist, auch solche Systeme kinetisch zu untersuchen, die für die Auswertung der Protonenspektren zu kompliziert sind. Allerdings erkauft man die Vereinfachung der Spektren mit dem Verlust an stereochemischer Information, z. B. ist aus den ¹³C-NMR-Spektren nicht zu ersehen, daß die Valenzisomerisierung in der Wannenkongformation erfolgt⁴⁾.

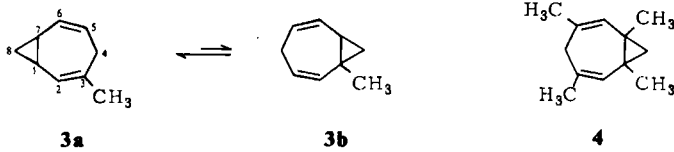
¹⁷⁾ Der Korrelationskoeffizient für die Auswertung von **1** beträgt 0.9997.

¹⁸⁾ Zum Vergleich wurden der primäre Isotopeneffekt vernachlässigt und die gemittelten Werte für die Hin- und Rückreaktion in **2** angegeben.

¹⁹⁾ Der Fehler von ΔS^\ddagger wird, wie in l. c.²⁰⁾ beschrieben, bestimmt.

²⁰⁾ A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier und G. Binsch, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2770 (1972); H. O. Kalinowski, H. Kessler und A. Walter, Tetrahedron 30, 1137 (1974).

Eine weitere Verbindung, in der die Kompliziertheit des ^1H -Spektrums eine kinetische Auswertung verhindert, ist das 3-Methylhomotropiliden, das mit 1-Methylhomotropiliden im Gleichgewicht steht¹⁾. Bei Raumtemperatur (298 K) liegen im Gleichgewicht 87% **3a** neben 13% **3b** vor.



Zu den oben genannten grundsätzlichen Schwierigkeiten der ^{13}C -DNMR-Untersuchungen kommt in diesem Fall noch die Unsicherheit in der Zuordnung einiger ^{13}C -Signale von **3b**¹⁾ und in der Genauigkeit der Populationsbestimmung hinzu. Wegen der großen Zahl der variablen Größen verzichteten wir in diesem Fall auf die Linienformanalyse im gesamten Temperaturbereich, sondern werteten nur zwei Meßpunkte bei 295 und 305 K aus.

Die mit dem oben angeführten FORTRAN-Programm berechneten optimalen Linienformen jeweils für den Bereich der olefinischen und aliphatischen C-Atome sind mit den experimentellen Teilspektren in Abb. 4 dargestellt.

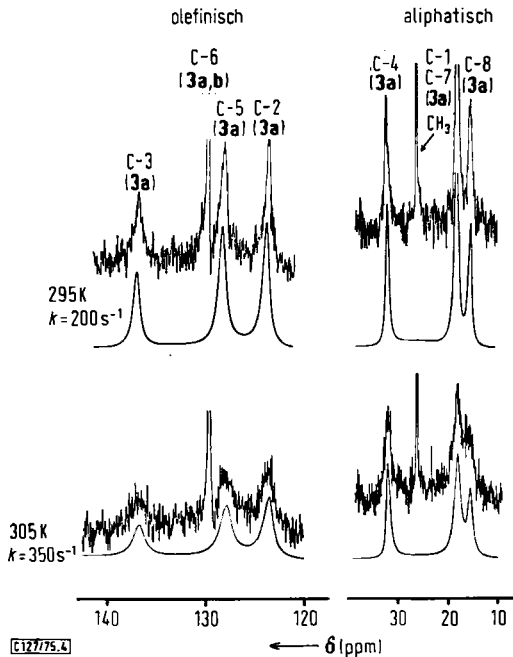
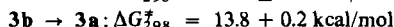
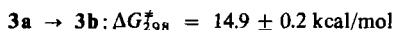


Abb. 4. ^{13}C -DNMR-Teilspektren von **3** in CDCl_3

Die interpolierte Geschwindigkeitskonstante für 298 K ist in Abb. 3 mit eingezeichnet. Über die Eyring-Gleichung erhält man aus diesem Wert unter Berücksichtigung der Population die freien Aktivierungsenthalpien für die Umlagerung.



Die Fehlergrenzen werden durch den Bestimmungsfehler von k (ca. 15%), der sich aus denjenigen simulierten Spektren ergibt, die deutlich von dem gemessenen Spektrum abweichen, und aus dem Temperaturfehler (maximal $\pm 2^\circ\text{C}$) durch Einsetzen in die Eyring-Gleichung bestimmt.

Offensichtlich hat die Methylgruppe in 1- bzw. 3-Stellung nur einen geringen Einfluß auf die Aktivierungsbarriere. Das steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Winstein et al.²¹⁾ Sie fanden für 1,3,5,7-Tetramethylhomotropiliden (4) unter Benutzung von Näherungsverfahren eine freie Aktivierungsenthalpie von 13.6 kcal/mol für die degenierte Cope-Umlagerung.

Da eine Methylsubstitution in 3 eine stabilisierende Wechselwirkung auf den Grundzustand ausübt, die stärker bei Substitution an der Doppelbindung als bei Substitution am Dreiring ist¹⁾, bedeutet die annähernd gleichbleibende Aktivierungsbarriere, daß die Methylsubstitution auch eine Stabilisierung des Übergangszustandes bewirkt.

Völlig andere Verhältnisse findet man bei Methylsubstitution in 2,6-Stellung von 1, da die Barriere dort um mindestens 3 kcal/mol angehoben wird²²⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Herrn Prof. Dr. H. Günther sind wir für die Überlassung von Manuskripten zu Dank verpflichtet. Die Rechnungen wurden am *Rechenzentrum der Universität Frankfurt a. M.* durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die Homotropilidene 1 und 3 wurden, wie in l. c.¹⁾ beschrieben, hergestellt. Die Messungen wurden mit dem Gerät HX-90/4-15' der Firma Bruker-Physik in Karlsruhe mit der Akkumulations- und Fourier-Transformeinheit 1080 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Temperatureinstellung erfolgte mit der Temperaturregeleinheit B-ST 100/700 der Firma Bruker, wobei jeweils vor und nach jeder Messung die Temperatur mit geeichten Thermometern überprüft wurde. Die konstanten Meßbedingungen waren: dwell time 161 μs , entsprechend einer Spektrenbreite von 3105.59 Hz; Pulsbreite 2 μs ; Auflösung 0.775 Hz/Punkt. Um Verfälschungen der Linienformen zu vermeiden, wurde auf Multiplikation mit einem exponentiellen Faktor verzichtet.

²¹⁾ L. Birtadeanu, D. L. Harris und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6387 (1970).

²²⁾ H. Kessler und W. Ott, unveröffentlichte Ergebnisse.