

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 1

S. 1–417

Bestimmung der Aktivierungsparameter bei Spiro- norcaradien-Spirocycloheptatrien-Gleichgewichten durch Linienformanalyse von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Michael Kausch und Heinz Dürr*

Fachrichtung 14.1 – Organische Chemie, Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 21. Februar 1977

Die Linienformanalyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wird zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Valenzisomerisierung von verschiedenen substituierten Spiro-
norcaradienen zu Spirocycloheptatrienen $5 \rightleftharpoons 6$ herangezogen. Während die Aktivierungsparameter bei Dibenzo-
spiro-
norcaradienen **5a, b** vergleichbar sind mit denen der einfachen Norcaradienderivate, treten bei den Daten der Tetrachlor-
derivate **5c, d** erhebliche Abweichungen auf.

Determination of Activation Parameters of Spiro- norcaradiene-Spirocycloheptatriene Equilibria by Line Shape Analysis of ^1H and ^{13}C NMR Spectra

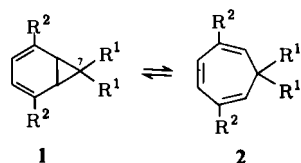
Line shape analysis of ^1H and ^{13}C NMR spectra is used for the determination of activation parameters of the valence isomerization of substituted spiro-
norcaradienes/spirocycloheptatrienes $5 \rightleftharpoons 6$. Whereas the values obtained for the dibenzo-
spiro-
norcaradienes **5a, b** are comparable with the data of simple norcaradiene derivatives, those of tetrachloro derivatives **5c, d** show considerable differences.

Die Valenzisomerie des Systems Cycloheptatrien/Norcaradien ist seit mehr als 100 Jahren ein faszinierendes Problem. In der letzten Zeit wurde mit dem Aufkommen der Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁾ diese Valenzisomerie als disrotatorische thermisch erlaubte Reaktion formuliert.

Infolge des dadurch möglichen besseren Verständnisses dieser Valenzisomerisierung $1 \rightleftharpoons 2$ sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich – auf NMR-spektroskopischem

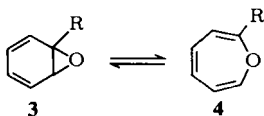
¹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

Wege – mit der Bestimmung der Differenzen von Grundzustands-Enthalpie und -Entropie zwischen Norcaradien und Cycloheptatrien befaßt. Eine Auswahl ist in Lit.²⁾ zusammengestellt.

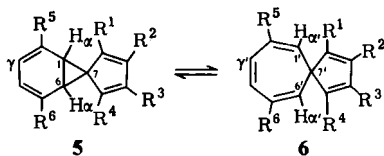


	R ¹	R ²
a	H	H
b	CO ₂ CH ₃	H
c	CN	CHF ₂

Diese Untersuchungen bestätigen, daß Elektronenacceptorsubstituenten in 7-Stellung die Norcaradienform stabilisieren, während Elektronendonatoren eine Destabilisierung bewirken. Dieses wurde mit dem Modell von Hoffmann^{3a)} und Günther^{3b)} erklärt, das den Effekt von Substituenten auf das HOMO Ψ_3 des Cyclopropanringes im Norcaradien berücksichtigt. Neuere Ergebnisse zeigen, daß auch höhere Orbitale in diese Betrachtungen mit einbezogen werden müssen^{2a, 4)}. Während mit den erwähnten Messungen (bzw. Erklärungen) vorwiegend Grundzustandsparameter (und damit statische Effekte) erfaßt wurden, liegt über dynamische Untersuchungen, d.h. kinetische Prozesse, nur sehr spärliches Material vor⁵⁾. So wurden bis jetzt die Aktivierungsparameter bei $1b \rightleftharpoons 2b$ ^{5c)}, $1c \rightleftharpoons 2c$ ^{5d)} bzw. den Oxa-Derivaten 3 und 4 ermittelt^{5a, b)}.



a:	R = H
b:	R = CH ₃



	R ¹ , R ²	R ³ , R ⁴	R ⁵ = R ⁶
a	Benzo-anelland	Benzo-anelland	H
b	Benzo-anelland	Benzo-anelland	CF ₃
c	C1 C1	C1 C1	CF ₃
d	C1 C1	C1 C1	H

In der vorliegenden Arbeit wird eine Linienformanalyse zur Bestimmung der Aktivierungsparameter des Gleichgewichtes von Spironorcaradien/Spirocycloheptatrienen $5 \rightleftharpoons 6$ beschrieben. Dabei wurde sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Spektroskopie zur Lösung dieses Problems herangezogen.

Ziel dieser Arbeit war es, wenn möglich ein genaueres Verständnis der Effekte zu erzielen, welche die Dynamik des Gleichgewichtes $5 \rightleftharpoons 6$ beeinflussen. Dazu wurden die Verbindungen $5a-d \rightleftharpoons 6a-d$ ausgewählt, bei denen eine Linienformanalyse möglich war.

²⁾ ^{2a)} W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. **107**, 2095 (1974). – ^{2b)} G. Maas und M. Regitz, ebenda **109**, 2039 (1976).

³⁾ ^{3a)} R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907. – ^{3b)} H. Günther, ebenda **1970**, 5173.

⁴⁾ W. Stohrer und J. Daub, Angew. Chem. **86**, 54 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 86 (1974).

⁵⁾ ^{5a)} H. Günther, R. Schubart und E. Vogel, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 25 (1967). – ^{5b)} E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967). – ^{5c)} M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron **25**, 4467 (1969). – ^{5d)} H. J. Reich, E. Ciganek und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5166 (1970).

Eine Bestimmung der Aktivierungsparameter beim unsubstituierten System (R^1 bis $R^6 = H$) ist nicht möglich, da hier bis jetzt keine Aufspaltung in die individuellen Spektren der Valenzisomeren erzielt werden konnte.

Bei der Verbindungsklasse $5 \rightleftharpoons 6$ lassen sich die Aktivierungsparameter normalerweise nicht durch eine Linienformanalyse des 1H -NMR-Spektrums mit Hilfe der modifizierten *Bloch*'schen Gleichungen bestimmen, da die austauschenden Protonen Teil eines $AA'BB'XX'$ -Systems (**5**) bzw. $AA'BB'CC'$ (**6**) sind. Alternativen, die komplizierte Analyse dieses Spintyps und die rechnerisch aufwendige quantenmechanische Auswertung der Linienformen der 1H -NMR-Signale zu umgehen, sind

1. die Linienformanalyse der 1H -breitbandenkoppelten ^{13}C -Spektren, wobei die Signale aller Kohlenstoffatome Singulets ergeben und so einer Auswertung mit Hilfe der für den Austausch modifizierten *Bloch*'schen Gleichungen zugänglich sind (ausgeführt im Falle von **5a, d** \rightleftharpoons **6a, d**).

2. Substitution von $R^5 = R^6 = H$ durch Reste, die keine Kopplung mit den am Austausch beteiligten Protonen H_x bzw. H_x' ergeben ($R^5 = R^6 = CF_3$ im Falle von **5b, c** \rightleftharpoons **6b, c**).

Ergebnisse

Das 1H -NMR-Spektrum von **5c** \rightleftharpoons **6c** im Falle des schnellen Austausches ($T = 325$ K) besteht so nur aus zwei Singulets bei $\delta = 4.01$ (Mittelwertsignal von $H_x \rightleftharpoons H_x'$) und $\delta = 6.80$ (Mittelwertsignal von $H_y \rightleftharpoons H_y'$). Bei 240 K liegt der Bereich des langsamen Austausches vor, und die Signale für H_x ($\delta = 3.40$) und H_x' (5.74) bzw. H_y (6.98) und H_y' (6.56) sind getrennt erfassbar.

Ähnliche Verhältnisse findet man für **5a, b, d** \rightleftharpoons **6a, b, d** (s. Tab. 1). Eine Kopplung zwischen den Protonen H_x und H_y konnte im Falle von **5b** nur insoweit festgestellt werden, als die Halbwertsbreite für H_x in Abwesenheit des Austausches ($T = 180$ K) 3 Hz betrug, während sie für TMS bei der gleichen Temperatur 1 Hz war.

Tab. 1. 1H -NMR-Daten der Spironorcaradiene **5a–d** bzw. **6a–d**
(Chem. Verschiebung δ , Multiplizitäten in Klammern)

Spirene	T [K]	H_x [ppm]	H_x' [ppm]	H_y [ppm]	H_y' [ppm]
5a, 6a ⁶⁾	193	3.08(m)	5.36(m)		
5a \rightleftharpoons 6a	310		4.79(m)		
5b, 6b	183	3.32(s)	6.03(s)	6.3–8.0(m) + arom. H	
5b \rightleftharpoons 6b	310		4.43(s)		6.80(s)
5c, 6c	240	3.40(s)	5.74(s)	6.98(s)	6.56(s)
5c \rightleftharpoons 6c	325		4.01(s)		6.80(s)
5d, 6d ⁶⁾	193	3.45(m)	5.00(m)		
5d \rightleftharpoons 6d	310		4.70(m)		

⁶⁾ H. Dürr und H. Kober, Chem. Ber. **106**, 1565 (1973).

Die für eine Linienformanalyse notwendigen Prozentgehalte an Cycloheptatrien- bzw. Norcaradienform wurden oberhalb des Koaleszenzpunktes in allen Fällen nach der Formel

$$K = (\tau_{AB} - \tau_B)/(\tau_A - \tau_{AB}) = c_A/c_B \quad (1)$$

berechnet. Unterhalb des Koaleszenzpunktes wurden im Falle **5b**, $c \rightleftharpoons 6b$, c die Populationen der einzelnen Valenzisomeren aus den jeweiligen Integrationen bestimmt.

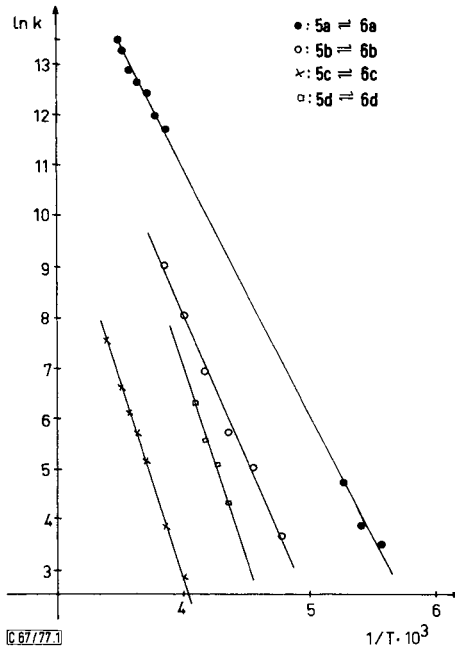


Abb. 1. Arrhenius-Diagramme für die Valenzisomeren **5a–d** ⇌ **6a–d**

Aus der Auftragung $\ln K = f(1/T)$ wurde die Grundzustandsenthalpie ΔH^0 berechnet. Aus dieser Auftragung wurden auch die K -Werte im Bereich der Koaleszenz erhalten, da Formel (1) für diesen Bereich nur noch ungenaue Werte liefert. Statt einer Integration der ^{13}C -Signale im Falle von **5a**, $d \rightleftharpoons 6a$, d wurden hier auch die K -Werte im Tieftemperaturbereich aus der Beziehung $\ln k = f(1/T)$ durch Extrapolation ermittelt.

Die freie Grundzustandsenthalpie ΔG^0 wurde nach Formel (2), die Entropie ΔS^0 nach (3) berechnet.

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_{298} \quad (2)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G_{298}^0}{T} \quad (3)$$

Wie auch bei den einfachen Cycloheptatrien ⇌ Norcaradien-Gleichgewichten **1** ⇌ **2** und **3** ⇌ **4** ist auch bei den hier untersuchten Spironorcaradienen **5a–c** ⇌ **6a–c** jeweils

die Norcardienform thermodynamisch am stabilsten. Bei $5d \rightleftharpoons 6d$ dagegen ist die Cycloheptatrienform bevorzugt (s. Tab. 2).

Tab. 2. Thermodynamische Daten der Valenztautomerie $5a-d \rightleftharpoons 6a-d$

	ΔH^0 [cal/mol]	ΔG_{298}^0 [cal/mol]	ΔS_{298}^0 [cal/mol · grad]
$5a \rightarrow 6a^{a)}$	1430 ± 105	-776 ± 155	7.4 ± 0.9
$5a \rightarrow 6a^{b, 6)}$	386 ± 100	-615 ± 110	3.4 ± 0.4
$5b \rightarrow 6b$	1955 ± 74	$+792 \pm 110$	3.9 ± 0.6
$5c \rightarrow 6c$	1217 ± 51	-5 ± 80	4.1 ± 0.5
$5d \rightarrow 6d^{6)}$	-281 ± 100	-870 ± 30	2.0 ± 0.4

^{a)} Gleichgewichtskonstanten berechnet aus dem ^{13}C -Spektrum nach Formel (1).

^{b)} Gleichgewichtskonstanten berechnet aus dem ^1H -Spektrum (Integration und Formel (1)).

Die große Diskrepanz in den ΔH^0 -Werten bei $5a \rightleftharpoons 6a$, je nachdem ob ^{13}C - oder ^1H -NMR-Spektren ausgewertet wurden, kann einerseits an der ungenauen Messung der chemischen Verschiebung des Mittelwertsignals im ^1H -NMR-Spektrum von $5a \rightleftharpoons 6a$ liegen (breites Multiplett), andererseits konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum zur Bestimmung der ΔH^0 -Werte nur ein Temperaturbereich von 30°C ausgewertet werden (oberhalb 290 K tritt Zersetzung von $5a \rightleftharpoons 6a$ ein, unterhalb 260 K sind die Signale für eine Auswertung schon zu stark verbreitert).

Linienformanalyse von $5a-d \rightleftharpoons 6a-d$

Die Linienformanalysen wurden im Falle der *Protonenresonanz*-Spektren nur für die Signale von H_α bzw. H_α' durchgeführt, da hier die Differenz der chemischen Verschiebungen bedeutend größer als im Falle von H_γ bzw. H_γ' ist und somit systematische Fehler kleiner sind. Im Falle $5b \rightleftharpoons 6b$ erfolgte die Auswertung sowohl nach den Gleichungen von Gutowsky und Holm⁷⁾ als auch unter Berücksichtigung einer Kopplung zwischen H_α und H_γ von $^4J = 0.8\text{ Hz}$ ⁸⁾ nach den in Lit.⁹⁾ beschriebenen Näherungen (s. Tab. 3 und Abb. 2).

Bei der ^{13}C -Linienformanalyse von $5a \rightleftharpoons 6a$ wurden die Resonanzen der Kohlenstoffatome 1 und 6 ausgewertet. Für einige Temperaturen wurde auch eine Auswertung der C-7-Signale durchgeführt. Obwohl hier die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 größer sein sollten (quartäres C-Atom) als für die C-Atome 1 und 6, bewegten sich die Abweichungen bei den Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Fehlertoleranz. Im Falle der Valenztautomerie $5d \rightleftharpoons 6d$ konnten nur die Resonanzen des Kohlenstoffatoms 7 ausgewertet werden, da die Signale für C-1, 6 der Cycloheptatrienform nicht zugeordnet werden können (s. Tab. 4). Eine Messung über einen größeren Temperaturbereich als 15°C ist hier nicht möglich, da unterhalb 230 K die Signale für eine Auswertung zu schmal ausfallen. Oberhalb 245 K sind in der Nähe des Koaleszenzpunktes die Signale für eine Auswertung zu breit bzw. nicht mehr meßbar.

⁷⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1965).

⁸⁾ G. E. Hall und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971).

⁹⁾ K. I. Dahlquist und S. Forsen, J. Phys. Chem. **69**, 4062 (1965).

Tab. 3. Aktivierungsparameter der Valenztautomerie der Spironorcaradiene **5a–d** \rightleftharpoons **6a–d** sowie anderer Norcaradien-Systeme

	E_A [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/mol · grad]
5a \rightarrow 6a	9.7 \pm 0.1	9.1 \pm 0.1	9.1 \pm 0.2	-0.2 \pm 0.6
6a \rightarrow 5a	8.2 \pm 0.1	7.6 \pm 0.1	9.9 \pm 0.1	-7.6 \pm 0.6
5b \rightarrow 6b	10.8 \pm 0.4 ^{a)} 11.5 \pm 0.4	10.4 \pm 0.4 ^{a)} 11.0 \pm 0.4	10.6 \pm 0.6 ^{a)} 10.6 \pm 0.6	-1 \pm 2 ^{a)} 2 \pm 2
6b \rightarrow 5b	9.7 \pm 0.4 ^{a)} 10.2 \pm 0.4	9.2 \pm 0.4 ^{a)} 9.7 \pm 0.4	10.4 \pm 0.5 ^{a)} 10.3 \pm 0.5	-4 \pm 2 ^{a)} -2 \pm 2
5c \rightarrow 6c	15.4 \pm 0.3	14.8 \pm 0.3	12.8 \pm 0.5	7 \pm 2
6c \rightarrow 5c	13.5 \pm 0.3	12.9 \pm 0.3	12.0 \pm 0.5	3 \pm 2
5d \rightarrow 6d	14.4 \pm 0.9	13.8 \pm 0.9	10.6 \pm 1.4	11 \pm 5
6d \rightarrow 5d	14.8 \pm 0.9	14.2 \pm 0.9	11.5 \pm 1.4	9 \pm 5
1b \rightarrow 2b ^{5c)}	7.0 \pm 0.1	—	8.2	—
2b \rightarrow 1b ^{5c)}	—	—	8.9	—
1c \rightarrow 2c \rightarrow 2c' \rightarrow 1c' ^{5d)}	14.6	—	13.8	—
3a \rightarrow 4a ^{5b)}	9.1 \pm 0.8	—	6.9	—
4a \rightarrow 3a ^{5b)}	7.2 \pm 1.0	—	8.2	—
3b \rightarrow 4b ^{5a)}	9.2 \pm 0.7	—	7.3	—
4b \rightarrow 3b ^{5a)}	8.7 \pm 0.7	—	8.3	—

a) Berechnung mit Berücksichtigung von long-range Kopplung.

Tab. 4. ¹³C-NMR-Daten von **5b, d, 6b, d** (δ -Werte bei ¹H-Rauschentkopplung)

Spiren	<i>T</i> [K]	C-7 [ppm]	C-7' [ppm]	C-1,6 [ppm]	C-1',6' [ppm]	restl. C-Atome [ppm]
5b, 6b ¹⁰⁾	160	16.0	56.0	38.6	129.2 ^{a)}	
5b \rightleftharpoons 6b ¹⁰⁾	290		47.1		108.4	153.0 – 124.5
5d, 6d ¹¹⁾	160	23.4	62.9	39.3		131.1 – 135.0
5d \rightleftharpoons 6d ¹¹⁾	310	Koaleszenz				137.8 – 125.5

a) Aus *K*-Werten nach Formel (1) berechneter Wert.

Eine Messung der Mittelwertsignale ist nicht möglich, da schon bei Raumtemperatur starke Zersetzung von **5d** \rightleftharpoons **6d** eintritt.

Die Differenz der chemischen Verschiebung der ausgewerteten Signale betrug bei **5a** \rightleftharpoons **6a** $\Delta\nu = 2050.2$ Hz (¹³C), bei **5b** \rightleftharpoons **6b** 243.9 Hz (¹H), bei **5c** \rightleftharpoons **6c** 209.8 Hz (¹H) und bei **5d** \rightleftharpoons **6d** 893.8 Hz (¹³C).

Eine Temperaturabhängigkeit der untersuchten Protonenresonanzsignale bei **5b, c** \rightleftharpoons **6b, c** unterhalb des Koaleszenzpunktes konnte nicht beobachtet werden.

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum von **5a** \rightleftharpoons **6a** ist keine Temperaturabhängigkeit der untersuchten Resonanzsignale festzustellen. Der für die Tieftemperaturmessung zur

¹⁰⁾ H. Dürr und H. Kober, Tetrahedron Lett. **1975**, 1941.

¹¹⁾ H. Dürr, H. Kober und M. Kausch, Tetrahedron Lett. **1975**, 1945.

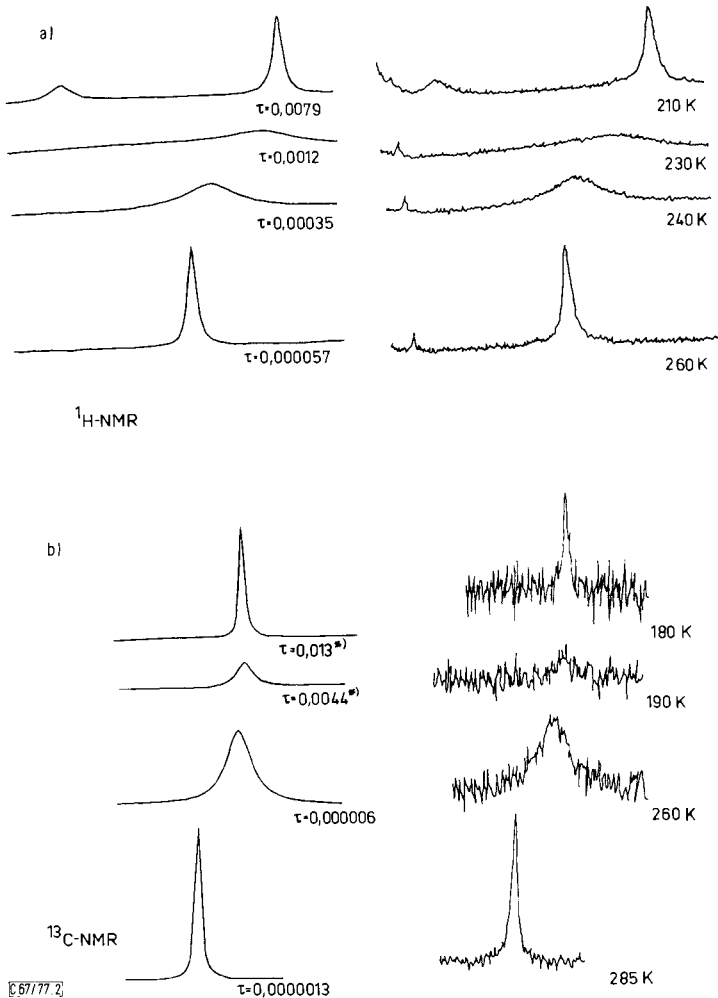


Abb. 2. Experimentelle und berechnete NMR-Spektren von $5b \rightleftharpoons 6b$ ($H_x \rightleftharpoons H_x'$) bzw. $5a \rightleftharpoons 6a$ ($C-1,6 \rightleftharpoons C-1',6'$)

*) Nur das C-1,6-Signal von $5a$ wurde ausgewertet. Das C-1,6-Signal von $5b$ wird durch andere am Austausch beteiligte Signale überlagert.

Verfügung stehende Temperaturbereich ist wegen des niedrigen Koaleszenzpunktes von $5a \rightleftharpoons 6a$ für die exakte Messung eines solchen Effektes hier aber relativ gering. Wie bei $5d \rightleftharpoons 6d$, wo eine Tieffeld-Verschiebung des C-7-Signals von $0.27 \text{ Hz}/^\circ\text{C}$ relativ zu TMS festgestellt wurde, kann eine Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale gegenüber den hohen $\Delta\nu$ -Werten (2050 bzw. 894 Hz) aber sicher vernachlässigt werden.

Für die Linienbreite in Abwesenheit von Austausch wurde bei jeder Temperatur die Halbwertsbreite des Referenzsignals TMS benutzt. So konnten wechselnde Feldinhomogenität und der Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels auf die Linienbreite berücksichtigt werden

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **5a-d** → **6a-d** in Abhängigkeit von der Temperatur (k in s^{-1})

T [K]	$k_{5a \rightarrow 6a}$	$k_{5b \rightarrow 6b}$	$k_{5c \rightarrow 6c}$	$k_{5d \rightarrow 6d}$
295	—		1840.5	
285	589723.0		736.8	
280	400920.0		449.0	
275	314025.0		296.6	
270	248512.0		170.8	
265	158503.0		—	
260	120599.0	10070.0	46.47	
250	—	4592.0	17.46	
245	—	—		556.1
240	—	1822.9		261.5
235	—	—		161.4
230	—	533.3		76.53
220	—	302.3		
210	—	87.97		
190	110.2			
185	48.33			
180	33.27			

Aus den Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 5) wurde die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bei 298 K mit Hilfe der Eyring-Gleichung berechnet. ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger wurden aus einer Auftragung $\ln k = f(1/T)$ erhalten (s. Abb. 1). Die Aktivierungsparameter sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Diskussion

Die Aktivierungsenergie eines Systems kann im allgemeinen durch drei Faktoren gesenkt werden:

1. Durch Destabilisierung von Reaktand und/oder Produkt.
2. Durch eine Stabilisierung des Übergangszustandes.
3. Durch Kombination der Faktoren 1 und 2.

Diese drei Faktoren können sowohl durch elektronische als auch sterische Effekte verursacht werden. In den hier untersuchten Fällen der Valenztautomerien **5a-d** \rightleftharpoons **6a-d** wurden Variationen der Substituenten sowohl am Kohlenstoffatom C-7 (Fluoren und Tetrachlorcyclopentadien) als auch an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 ($R = H$ und $R = CF_3$) durchgeführt.

Die Auswirkung eines Substituenten an C-7 auf das Gleichgewicht Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien läßt sich durch das Akzeptor-Donator-Modell von Günther^{3b)} und Hoffmann^{3a)} beschreiben. Danach sollte ein Akzeptor-Substituent (d.h. ein Substituent mit tiefliegenden unbesetzten π -MO's) die Norcaradienform stabilisieren. Durch Wechselwirkung des tiefsten unbesetzten Akzeptororbitals mit dem besetzten antisymmetrischen Walsh-Orbital (1–6 antibindend) des Dreirings werden die Elektronen in diesem Orbital über das gesamte π -System delokalisiert. Hierdurch wird die 1–6-antibindende Wirkung abgeschwächt, d.h. die Norcaradienform stabilisiert.

Diese Wechselwirkung sollte dann groß sein, wenn zwischen den beiden wechselwirkenden MO's nur geringe Energieunterschiede bestehen.

Eine CNDO/2¹²⁾-Rechnung zeigt, daß das LUMO von Tetrachlorcyclopentadien um ca. 2eV tiefer als das von Fluoren liegt. Die auftretende Wechselwirkung mit dem besetzten antisymmetrischen Walsh-Orbital von Cyclopropan und damit auch die Elektronendichteverminderung in diesem Orbital sollte also bei Tetrachlorcyclopentadien als Spiro-Substituent größer sein als bei Fluoren. Daher müßte in **5d** \rightleftharpoons **6d** die Norcaradienform stärker stabilisiert sein als in **5a** \rightleftharpoons **6a**. Dies wird durch die Messungen nicht bestätigt.

Die CNDO/2-Berechnung von 2,3,4,5-Tetrachlorspiro[2,4-cyclopentadien-1,1'-cyclopropan] (**7**) und Spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren] (**8**), die als Modelle für die untersuchten Norcaradiene benutzt wurden, zeigt jedoch, daß die Eigenkoeffizienten an den Zentren 2 und 3 in den durch die betrachtete Wechselwirkung entstandenen MO's in **8** kleiner sind als in **7** (s. Abb. 3). Da das Quadrat der Eigenkoeffizienten proportional der Elektronendichte in einem Orbital ist, sollte nach dieser Berechnung in **8** auch die antibindende Wirkung zwischen den Zentren 2 und 3 abgeschwächt sein.

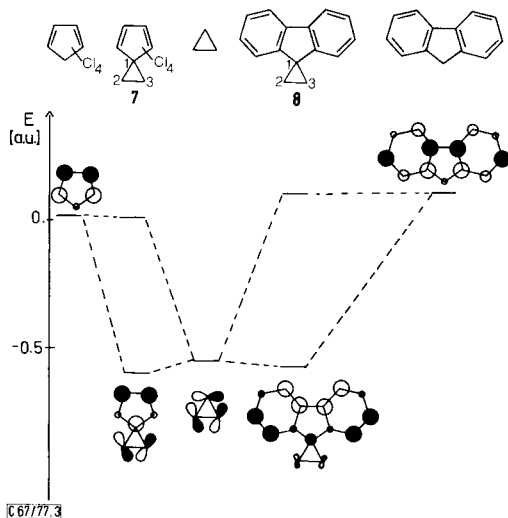


Abb. 3. Wechselwirkungsdiagramm für Tetrachlorcyclopentadien bzw. Fluoren mit Cyclopropan

Daß Fluoren der bessere Akzeptor-Spirosubstituent sein sollte, kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß die Ladungsdichte im p-Orbital von C-1 hier geringer ist als der entsprechende Wert bei Tetrachlorcyclopentadien (0,964 gegenüber 0,988).

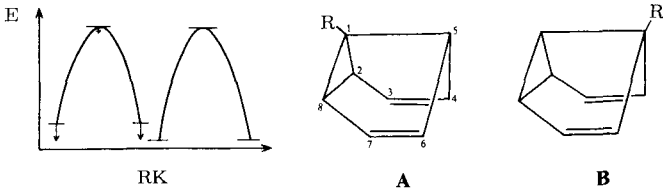
Überträgt man diese Überlegungen auf die untersuchten Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien-Gleichgewichte, so sollte jetzt, wie auch die Messungen bestätigen, die Norcaradienform bei **5a** \rightleftharpoons **6a** stärker stabilisiert sein als bei **5d** \rightleftharpoons **6d**.

Nach EH-Berechnungen von *Stohrer* und *Hoffmann*¹³⁾ an Semibullvalen sollten π -Elektronenakzeptoren an C-1 (dies entspricht C-7 im Cycloheptatriensystem) die

¹²⁾ J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 9129 (1965); J. A. Pople und G. A. Segal, ebenda **43**, 9136 (1965); J. A. Pople, ebenda **44**, 3289 (1966).

¹³⁾ W. D. Stohrer und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).

Aktivierungsenergie bei einer Cope-Umlagerung erhöhen (Stabilisierung von **A** durch Stärkung der Bindung 2–8, dadurch Stabilisierung von Reaktand und Übergangszustand, wobei sich diese Stabilisierung aber stärker auf den Reaktand auswirkt). Diese Berechnungen werden in der Reihe Barbaralan ($\Delta G^\ddagger = 7.8 \text{ kcal/mol}^{14)}$, Barbaralon ($\Delta G^\ddagger = 9.6 \text{ kcal/mol}^{15}$) und protoniertem Barbaralon ($\Delta G^\ddagger = 13.8 \text{ kcal/mol}^{16}$) durch die Messung bestätigt.



In analoger Weise kann hier auch das Modell von Günther^{3b)} und Hoffmann^{3a)} herangezogen werden. Nimmt man an, daß die in diesem Modell vorgeschlagenen elektronischen Effekte im wesentlichen den Grundzustand und in wesentlich geringerer Weise den Übergangszustand beeinflussen, dann sollte auch hier ein Akzeptorsubstituent die Aktivierungsenergie erhöhen und ein Donatorsubstituent die Aktivierungsenergie verringern.

Für die hier untersuchten Valenztautomerien Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien ist jedoch die Aktivierungsenergie bei dem System mit dem stärkeren Akzeptorsubstituenten (**5a** \rightarrow **6a**) geringer als bei dem mit dem schwächeren Akzeptorsubstituenten (**5d** \rightarrow **6d**), wobei die Aktivierungsparameter für **5a, b** \rightarrow **6a, b** in der gleichen Größenordnung liegen wie die Parameter anderer Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenztautomerien und Systemen mit der verwandten Cope-Umlagerung (s. Tab. 3).

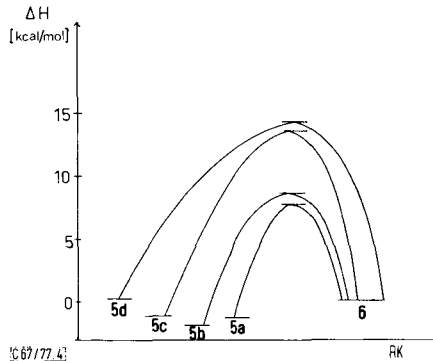


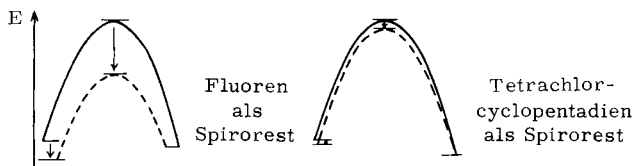
Abb. 4. Energieprofil der Valenztautomerie Spiro-norcaradien \rightleftharpoons Spirocycloheptatrien **5** \rightleftharpoons **6**

Diese Ergebnisse lassen sich dann verstehen, wenn man annimmt, daß die Substitution durch das Tetrachlorcyclopentadien den Übergangszustand deutlich weniger stabilisiert als Fluoren, oder ihn sogar destabilisiert.

¹⁴⁾ W. v. E. Doering et al., *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).

¹⁵⁾ J. S. Lambert, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1901.

¹⁶⁾ P. Ahlberg, J. B. Grutzner, D. L. Harris und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3478 (1970).



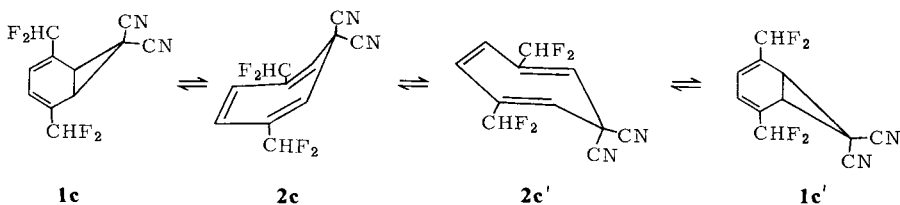
Sterische Effekte sollten für diese Ergebnisse keinen Einfluß besitzen, da der Raumbedarf von Tetrachlorcyclopentadien und Fluoren, wie sich an Stuart-Brigleb-Modellen zeigen läßt, sehr ähnlich ist.

Eine Berücksichtigung der Spiro-Konjugation¹⁷⁾ führt zu keiner klaren Erklärung des experimentellen Befundes.

Auffallend ist aber der Unterschied in den Aktivierungsentropien zwischen **5a** → **6a** und **5d** → **6d** bzw. **5b** → **6b** und **5c** → **6c**, der auch die Differenz der Aktivierungsenergien bewirkt. Mit ein Grund für diesen Effekt könnte eine unterschiedliche Lösungsmittelabhängigkeit der untersuchten Valenztautomerien sein. Daß eine Lösungsmittelabhängigkeit vorliegt, konnte im Falle von **5b** ⇌ **6b** gezeigt werden. Beim Übergang vom unpolaren CDCl_3 auf das polarere $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ verschiebt sich hier das Gleichgewicht stark auf die Seite der Norcaradienform (37°C, CDCl_3 : 53% Norcaradien; $[\text{D}_6]\text{Aceton}$: 89% Norcaradien)¹⁸⁾. Bei **5c** ⇌ **6c** ist keine derartige Abhängigkeit zu beobachten, während sich **5d** ⇌ **6d** in polaren Solventien sofort in Phenylcyclopentadiene umlagert¹⁹⁾.

Das Einführen von CF_3 -Gruppen bewirkt in beiden Fällen ein Ansteigen der Aktivierungsenthalpie für die Valenzisomerisierung Norcaradien ⇌ Cycloheptatrien um ca. 1 kcal/mol (s. Abb. 4). Verantwortlich hierfür sind in erster Linie jedoch Grundzustandseffekte, nämlich die Stabilisierung der jeweiligen Norcaradienform. Dieser Effekt wurde auch schon bei anderen Systemen festgestellt⁶⁾ und wird auf die Elektronen-acceptorwirkung der CF_3 -Gruppe zurückgeführt.

Analog hohe Aktivierungsenergien wie bei **5c**, **d** ⇌ **6c**, **d** wurden bei **1c** → **2c** → **2c'** → **1c'**^{5d)} berechnet.



Hier wurde jedoch nicht die Valenzisomerisierung Norcaradien-Cycloheptatrien, sondern eine Überlagerung aus dieser und der Ringinversion im Cycloheptatriensystem gemessen. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Diazanorcaradien-Cycloheptatrien-Systemen vor²⁰⁾, weshalb diese Werte nicht direkt mit den hier beschriebenen verglichen werden sollten.

¹⁷⁾ H. E. Simmons und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5208 (1967).

¹⁸⁾ H. Dürr, M. Kausch und C. Dorweiler, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁹⁾ H. Dürr, H. Kober und M. Kausch, Chem. Ber. **107**, 3415 (1974).

²⁰⁾ A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier und G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2770 (1972).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt. M. Kausch dankt den Freunden der Universität des Saarlandes für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Benzin A = Petrolether, Sdp. 40–80°C.

Herstellung der Spirene **5** \rightleftharpoons **6**

2',5'-Bis(trifluormethyl)spiro[fluoren-9,7'-norcara-2',4'-dien] \rightleftharpoons 2',5'-Bis(trifluormethyl)spiro[fluoren-9,7'-cyclohepta-1',3',5'-trien] (**5b** \rightleftharpoons **6b**): Je 500 mg (2.6 mmol) Diazofluoren wurden in 80 ml *p*-Xylohexafluorid 5 h (60% Umsatz) bestrahlt (Philips HPK 125, GW_v-Filter). Insgesamt wurden auf diese Weise 5.00 g Diazofluoren umgesetzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Xylohexafluorids i. Vak. ($T < 30^\circ\text{C}$) wurde der Rückstand an 200 g Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Benzin A/Benzol 5%). Es wurden 300 mg (5%) **5b** \rightleftharpoons **6b** vom Schmp. 147–148°C erhalten (nach Umkristallisieren aus Ether/*n*-Pentan). – IR (KBr): 1660(m), 1445(m), 1315(s), 1280(s), 1185(s), 1120(s), 1030(s), 860(m), 760(m), 725(s) cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_6$ (378.0) Ber. C 66.6 H 3.17 Gef. C 66.4 H 3.06

2,3,4,5-Tetrachlor-2',5'-bis(trifluormethyl)spiro[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien] \rightleftharpoons 2,3,4,5-Tetrachlor-2',5'-bis(trifluormethyl)spiro[2,4-cyclopentadien-1,7'-cyclohepta-1',3',5'-trien] (**5c** \rightleftharpoons **6c**)²¹⁾: 2.00 g (8.7 mmol) Tetrachlordiazocyclopentadien wurden in 250 ml *p*-Xylohexafluorid 1.5 h (90% Umsatz) bestrahlt (Philips HPK 125, G_{wv} Filter). Nach Abdestillieren des überschüssigen Xylohexafluorids i. Vak. ($T < 30^\circ\text{C}$) wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, aus dem **5c** \rightleftharpoons **6c** im Kühlschrank auskristallisierte. Ausb. 2.00 g (55%), Schmp. 106–107°C (aus *n*-Pentan). – IR: (KBr): 1580(m), 1410(m), 1285(s), 1190(s), 1120(s), 1040(m), 870(m), 745(m) cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{F}_6$ (415.8) Ber. C 37.52 H 0.96 Gef. C 37.0 H 0.92

Messung der Spektren: Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-HX 90 Gerät aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren von **5b** \rightleftharpoons **6b** wurden im CW Verfahren (in CDCl₃, TMS als int. Standard), die ¹H- und ¹³C-Spektren von **5a, c, d** \rightleftharpoons **6a, c, d** nach der PFT-Methode aufgenommen (in CDCl₃, TMS als int. Standard, Deuteriolock). Die Anzahl der Akkumulationen bei den Protonenresonanzspektren lag zwischen 16 und 64 (Spektrale Auflösung 0.4–1.0 Hz, digitale Auflösung 0.15 Hz, Pulsbreite 2.0 μs), bei den ¹³C-Kernresonanzspektren zwischen 4000 und 8000 (spektrale Auflösung 2.5–3.5 Hz, digitale Auflösung 1.5 Hz, Pulsbreite 3.2 μs). Hier wurde im Bereich der Koaleszenz zum Teil eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch exponentielle Multiplikation erhalten.

Die Einstellung der Temperatur erfolgte mit der Bruker-Temperaturkontrollereinheit und wurde mit einem Thermoelement überprüft. Die Genauigkeit betrug $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Linienformanalyse: Die Berechnungen der Linienformen erfolgten auf einem Telefunken-Rechner TR 440 mit einer Modifikation des Programms CLATUX²²⁾ bzw. mit einem Programm, das long-range-Kopplungen nach den in Lit.^{9, 5a)} beschriebenen Näherungen berücksichtigt.

Die CNDO/2-Rechnungen wurden mit dem Programm CNINDO²³⁾ durchgeführt.

²¹⁾ H. Dürr und K. H. Pauly, unveröffentlichte Ergebnisse.

²²⁾ G. Binsch, Topics in Stereochemistry, Vol. 3, p. 178, Interscience Publishers, New York 1968.

²³⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, p. 163, McGraw-Hill, New York 1970.