

Substituenteneinflüsse auf das Valenzgleichgewicht 4,8-substituierter Homotropilidene

Gerhard Maas* und Jürgen K. Kettenring

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

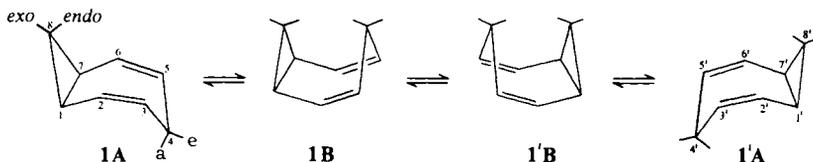
Eingegangen am 15. April 1983

Das Valenzgleichgewicht 4,8-substituierter Homotropilidene **2–4** wird durch elektronische (Präferenz eines Substituenten für Cyclopropyl- oder aliphatische Verknüpfung) und sterische Faktoren bestimmt. Die der Cope-Umlagerung vorgeschaltete Konformationsänderung Sessel → Boot wird verhindert, wenn das Homotropiliden sowohl in *endo*-8- wie in *cis*-4-Stellung substituiert ist.

Influence of Substituents on the Valence-tautomeric Equilibrium of 4,8-Substituted Homotropilidenes

The valence-tautomeric equilibrium of 4,8-substituted homotropilidenes **2–4** is governed by electronic (preference of a substituent for attachment to a cyclopropyl or an aliphatic carbon atom) and steric factors. The conformational change chair → boat, which precedes the Cope rearrangement of a homotropilidene, cannot take place when both *endo*-8- and *cis*-4-substituents are present.

Der konformativen Beweglichkeit haben es die Homotropilidene zu verdanken, daß ihre Cope-Umlagerung – im Gegensatz zu der ihrer geometrisch fixierten Verwandten (Semibullvalen, Barbaralan, Bullvalen) – kein einheitlicher Prozeß ist. Der Valenzisomerisierung geht nämlich ein Konformationswechsel voraus. Grundzustandskonformation ist eine Sesselform, wie man aus Röntgenstrukturanalyse¹⁾, ¹H-NMR-Spektrum²⁾ und Photoelektronenspektrum³⁾ weiß. Die Cope-Umlagerung erfolgt jedoch aus einer anderen Konformation, und hierfür kommt nur die Bootkonformation in Betracht. Der Gesamtvorgang läßt sich somit durch die Sequenz **1A** ⇌ **1B** ⇌ **1'B** ⇌ **1'A** beschreiben.



Dieses mechanistische Bild war bereits in der Pionierarbeit von v. E. Doering und Roth⁴⁾ gezeichnet worden und konnte später durch das NMR-spektroskopisch beobachtbare Austauschmuster von 4,8-ständigen Protonen^{5,6)} bzw. anderen Substituenten^{7,8)} bestätigt werden. Für Homotropiliden selbst, in dem die Valenzisomerisierung zu identischen Individuen führt, läßt sich das Energieprofil der Reaktionsfolge durch Abb. 1 wiedergeben^{6,9)}. Die Gesamt-Aktivierungsenergie setzt sich demnach zusammen aus der Differenz der Freien Energie zwischen den Konformationen **1A** und **1B** und der Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung **1B** ⇌ **1'B**. Für

den Energieunterschied zwischen der transoiden und der cisoiden Konformation des Grundkörpers wurde dabei ein Betrag von 2.5–3.5 kcal mol⁻¹ abgeschätzt⁶⁾, und die Gesamt-Aktivierungsenergie der degenerierten Valenzisomerisierung des Stammsystems (**1A** ⇌ **1'A**) wurde durch Linienformanalyse der ¹³C-DNMR-Spektren zu $E_a = 13.03 \pm 0.10$ kcal mol⁻¹ bestimmt¹⁰⁾.

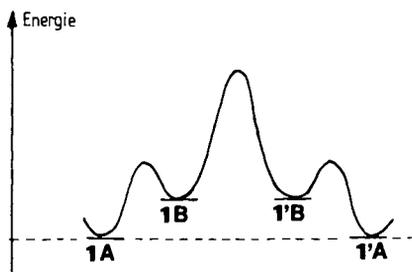


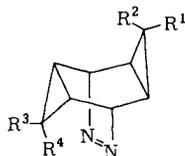
Abb. 1. Energieprofil der Valenzisomerisierung von Homotropiliden

Substituenten am Homotropilidengerüst können also sowohl die Lage des Konformerengleichgewichtes als auch den Übergangszustand der Valenzisomerisierung beeinflussen, und in der Tat lassen sich bisherige Befunde an substituierten Systemen^{9,10,11)} auf dieser Basis erklären. Zusätzlich erwartet man einen unterschiedlichen Energieinhalt der Valenzisomeren gleicher Konformation, wenn die Valenzisomerisierung aufgrund des Substitutionsmusters nicht mehr entartet ist.

Anhand der von uns kürzlich synthetisierten 4,8-substituierten Homotropilidene^{7,8)} diskutieren wir im folgenden den Einfluß der Substituenten auf die Grundzustandskonformation (d. h. die Lage des Valenzgleichgewichtes) und das Konformerengleichgewicht.

Ergebnisse

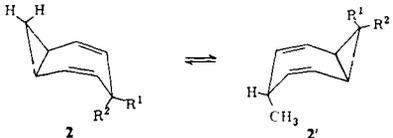
Tab. 1 gibt einen Überblick über die Lage der Valenzgleichgewichte von Homotropilidenen, die in 4(8)-Position einen bis vier Substituenten tragen. Die Valenzisomerisierung von **2b**, **3a** und **3b** wurde bereits untersucht^{12,13)}, wird aber in diese Betrachtung miteingeschlossen, um ein einheitliches und umfassendes Bild der Substituenteneffekte zu erhalten, und weil wir teilweise abweichende ΔG° -Werte erhalten haben. Mit **2**, **3**, **4** sind diejenigen Valenzisomeren bezeichnet, die im Zuge der Synthese direkt aus den tetracyclischen Azoverbindungen **5a–c** gebildet werden^{7,8)}.

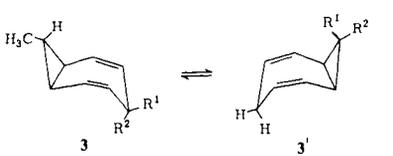


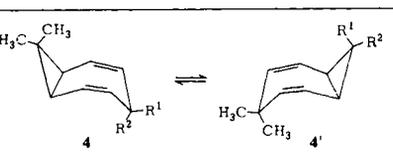
- 5a:** $R^3 = R^4 = H$
b: $R^3 = CH_3$; $R^4 = H$
c: $R^3 = R^4 = CH_3$

Wie man sieht, beobachtet man nur im Fall der monosubstituierten Homotropilidene **2b** = **2'b** und **2d** = **2'd** sowie der dialkylsubstituierten Verbindungen **3b** = **3'b** und **3c** = **3'c** im Gebiet des langsamen Austauschs beide Valenzisomeren nebeneinander. Die thermodynamischen Parameter ließen sich in den drei letzten Fällen aus der Temperaturabhängigkeit der durch NMR-spektroskopische Integration ermittelten Gleichgewichtskonstanten bestimmen (siehe exp. Teil). Für **2b** = **2'b** korrelierten die so gefundenen *K*-Werte nur unbefriedigend mit der Temperatur, wohl wegen der Anwesen-

Tab. 1. NMR-spektroskopisch beobachtete Valenzisomere 4(8)-substituierter Homotropilidene im Gebiet des langsamen Austauschs

							
	2	2'	% 2' bei 298 K	$\Delta G_{298}^{\circ} (2'-2)$ [kcal mol ⁻¹]	ΔH° [kcal mol ⁻¹]	ΔS° [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	
	b	+	89	-1.22 ± 0.2			
	c	+					
	d	+	78	-0.73 ± 0.08	-0.86 ± 0.04	-0.44 ± 0.12	
	e	+					
	f						
	g						

							
	3	3'	% 3' bei 298 K	$\Delta G_{298}^{\circ} (3'-3)$ [kcal mol ⁻¹]	ΔH° [kcal mol ⁻¹]	ΔS° [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	
	a	+	3.7	1.93 ± 0.2	1.54 ± 0.08	-1.3 ± 0.9	
	b	+	18	0.92 ± 0.2 ^{a)}	1.34 ± 0.04	1.4 ± 0.6	
	c	+	27	0.58 ± 0.14	1.58 ± 0.07	3.3 ± 0.3	
	d	+					
	e	+					
	f						
	g						
	h	+					

							
	4	4'					
	a-g	+					

	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Ph	POPh ₂	CN	CH ₃	OCH ₃
R ²	H	H	H	H	H	CN	CN	H

^{a)} Ebenfalls durch Integration der Valenzisomeren-Anteile war $\Delta G_{298}^{\circ} = 1.2 \pm 0.1$ kcal mol⁻¹ bestimmt worden¹³⁾. Lösungsmittel dort: [D₂]-1,1,2,2-Tetrachlorethan; in unserem Fall: [D₅]Nitrobenzol.

heit von Zersetzungsprodukten des Homotropilidens, so daß wir uns auf den bei 298 K gefundenen K -Wert und das daraus abgeleitete $\Delta G^\circ(298)$ beschränken.

Für die übrigen Homotropilidene erbrachten die temperaturabhängigen 200-MHz- ^1H -NMR-Spektren folgende Ergebnisse:

1) In den Spektren des *endo*-8-Isopropylhomotropilidens **2'e** läßt sich kein Valenzisomeres **2c** nachweisen. Der Koaleszenzvorgang setzt erst bei 380 K ein und ist bis 428 K nicht abgeschlossen, so daß die Abschätzung des Gleichgewichtsanteils von **2c** nicht möglich ist.

2) *cis*-4-(Diphenylphosphoryl)homotropiliden*) (**2e**) enthält Verunreinigungen, die es nicht erlauben zu entscheiden, ob noch geringe Mengen des Valenzisomeren **2'e** vorliegen. Im Spektrum von *cis*-4-(Diphenylphosphoryl)-*exo*-8-methylhomotropiliden (**3e**) läßt sich mit Sicherheit kein **3'e** nachweisen. In beiden Fällen deutet eine bei ca. 410 K einsetzende Linienverbreiterung auf die Valenzisomerisierung hin, jedoch findet auch beträchtliche Zersetzung der Homotropilidene statt.

3) *endo*-8-Cyanhomotropiliden (**2'f**) und *endo*-8-Cyan-*trans*-4-methylhomotropiliden (**3'f**) liegen innerhalb der NMR-Nachweisgrenze valenzisomerenfrei vor. Linienverbreiterung setzt für **2'f** erst bei 396 K ein, für **3'f** bei 363 K. In beiden Fällen ist das Mittelwertspektrum experimentell nicht erreichbar, so daß eine Bestimmung von K in diesem Temperaturbereich nicht vorgenommen werden kann.

4) *exo*-8-Methylhomotropiliden (**3a**), dessen Valenzisomeres **3'a** im Gebiet des langsamen Austauschs nicht nachweisbar ist, befindet sich bereits bei Raumtemperatur im Koaleszenzbereich. Oberhalb von ca. 323 K erhält man Mittelwertspektren, aus denen sich anhand der temperaturabhängigen chemischen Verschiebung $\bar{\delta}$ austauschender Kerne die Gleichgewichtskonstante nach Gl. (1) bestimmen läßt.

$$K = \frac{p_1}{p_2} = \frac{\bar{\delta} - \delta_2}{\delta_1 - \bar{\delta}} \quad \begin{array}{l} p_1, p_2: \text{Molenbruch beider Valenzisomeren} \\ \delta_1, \delta_2: \text{Chemische Verschiebung der Valenzisomeren ohne Austausch} \end{array} \quad (1)$$

Gewählt wurde das Signal der austauschenden Protonen 3,5-H (**3a**) = 1',7'-H (**3'a**). Der Wert für $\delta_2 = \delta(3,5\text{-H}) = 5.46$ ergab sich aus dem Spektrum im Gebiet des langsamen Austauschs. Für $\delta_1 = \delta(1',7'\text{-H})$ wurde ein Wert von 1.45 angenommen, beruhend auf dem Literaturwert²⁾ für Homotropiliden ($\delta = 1.52$ in CS_2) zuzüglich einer Korrektur von -0.07 ppm für den Übergang zum Lösungsmittel $[\text{D}_5]\text{Toluol}$; die Erfahrung mit einigen der hier besprochenen Homotropilidene zeigte, daß das aromatische Lösungsmittel die 1,7-Protonen durchschnittlich nur um diesen Betrag beeinflusst. Die Freie-Enthalpie-Differenz zwischen den Valenzisomeren errechnet sich zu $\Delta G_{298}^\circ(\mathbf{3'a} - \mathbf{3a}) = 1.93 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert von $2.1 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ übereinstimmt, der aus einer analogen Behandlung der ^{13}C -NMR-Mittelwertspektren erhalten wurde¹³⁾.

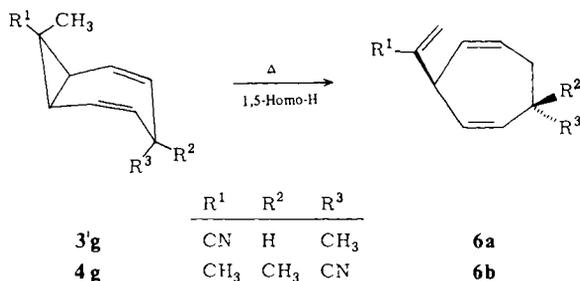
5) Bei Raumtemperatur läßt sich das Valenzisomere **3'd** von *exo*-8-Methyl-*cis*-4-phenylhomotropiliden (**3d**) nicht nachweisen. Erst oberhalb von 393 K beobachtet man Mittelwertspektren. Bei 413 K hat sich das Signal von 3,5-H um 0.30–0.35 ppm nach

*) *cis* bzw. *trans* bezeichnen am Homotropilidengerüst die Anordnung eines Substituenten relativ zum Dreiring an einem als eben gedachten Siebenring; siehe Lit.⁷⁾, Anmerkung zur Nomenklatur.

höherem Feld und das Signal von 1,7-H um 0.50 ppm nach tieferem Feld gegenüber dem statischen Spektrum verschoben. Zur Bestimmung von K nach Gl. (1) aus $\delta(3,5\text{-H})$ benötigt man einen Schätzwert für die nicht direkt zu beobachtende Verschiebung $\delta(1',7'\text{-H})$ in **3'd**, wofür der entsprechende Wert in **2'd** ($\delta = 2.18$) herangezogen wurde. Daraus errechnet sich ein Anteil von 6.6–7.6% **3'd** im Valenzgleichgewicht bei 413 K, entsprechend $\Delta G_{413}^{\circ} = 2.1 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

6) *cis*-4-Methoxy-*exo*-8-methylhomotropiliden (**3h**) liegt bei 233 K isomerenfrei vor. Dennoch findet bei Temperaturerhöhung die Valenzisomerisierung statt, und man erhält etwa ab 293 K Mittelwertspektren. ΔG° läßt sich mangels der δ -Werte für das Isomere **3'h** nicht bestimmen.

7) Die Homotropilidene **2'g**, **3'g** und **4a–g** gehen auch bei den höchsten Temperaturen von 390–420 K keine NMR-spektroskopisch beobachtbare Valenzisomerisierung ein. In diesem Temperaturbereich kann es jedoch zu einer irreversiblen Umlagerung durch 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung kommen, wobei 3-Vinyl-1,4-cycloheptadiene **6** entstehen. Orientierende Thermolyseversuche im NMR-Röhrchen brachten folgende Ergebnisse: **3'g** wird bei 125 °C in Nitrobenzol in 48 h quantitativ in **6a** umgewandelt; aus **4g** in $\text{Cl}_2\text{DC} - \text{CDCl}_2$ bilden sich in 3.5 h bei 150 °C 30% **6b**.

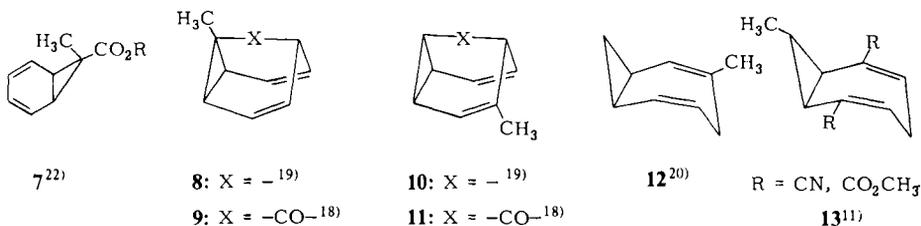


Für derartige Umlagerungen, die als Synchronreaktion an einen *cis*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan-Strukturteil gebunden sind, gibt es eine Reihe von Beispielen^{14–16}. Auch bei der Thermolyse (160 °C) des Homotropilidens **2b** = **2'b**¹²) und der Pyrolyse von **3b** = **3'b**¹³) ist dieses Reaktionsverhalten bereits beobachtet worden.

Diskussion

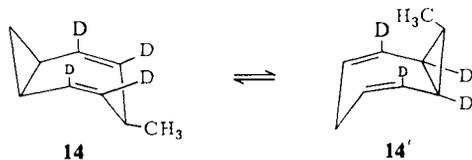
Es ist bekannt, daß Valenzgleichgewichte, bei denen Dreiringe geöffnet bzw. gebildet werden, durch elektronische Eigenschaften von Substituenten stark beeinflusst werden. Experimentelle Befunde hierüber liegen z. B. vom Norcaradien/Cycloheptatrien-System (siehe z. B. Lit.¹⁷) und dort zitierte Literatur), von Barbaralonen¹⁸, Semibullvalenen¹⁹) sowie auch von Homotropilidenen^{11,13,20}) vor. In Übereinstimmung mit theoretischen Befunden^{21,22}) stabilisieren π -Akzeptorsubstituenten den Dreiring. Für die Methylgruppe wurde eine Positionspräferenz C(olefin.) > C(cyclopropyl) > C(aliphatisch) abgeleitet, die etwa durch die Beispiele **7–13** belegt wird, die gegenüber ihren jeweiligen Valenzisomeren stärker begünstigt sind, als es in der methylfreien Verbindung der Fall ist.

In Übereinstimmung mit diesen literaturbekannten Fakten bevorzugen auch in den hier zu besprechenden Homotropilidenen die Methylgruppe (**2'b**, **3a**), die Isopropyl-



gruppe (**2'c**), der Phenylring (**2'd**) und die Cyanfunktion (**2'f, g**) die Cyclopropylposition an C-8 vor der aliphatischen an C-4. Die Stabilisierungstendenz des Dreirings läßt sich hier durch folgende Reihenfolge wiedergeben: (CN, CH₃), (CH₃, CH₃) > CN, Isopropyl > CH₃ > C₆H₅. Aufgrund der bekannt guten Akzeptoreigenschaften der Cyanfunktion dürfte auch (CN, CH₃) > (CH₃, CH₃) und CN > Isopropyl gelten, doch läßt sich aus unserem experimentellen Material darüber keine Aussage treffen. Die ungewöhnlich schlechte Stabilisierung des Dreirings durch eine Phenylgruppe – vgl. dazu etwa die Gleichgewichtslage in 1(5)-Phenylsemibullvalen, wo bei Raumtemperatur zu 95% das Phenylcyclopropan-Valenzisomere vorliegt¹⁹⁾ – läßt sich wohl darauf zurückführen, daß der aromatische Ring die bisektische Konformation in der 8-*endo*-Position nicht einnehmen kann, die zu einer optimalen Konjugation des π -Systems mit einem besetzten Walsh-Orbital geeigneter Symmetrie erforderlich ist, und somit nicht als π -Akzeptor fungiert. In der senkrechten Konformation relativ zum Dreiring kann der Phenylring eventuell als π -Donor gegenüber einem unbesetzten Walsh-Orbital des Dreirings auftreten²³⁾; auch in diesem Fall wird eine Stabilisierung der Dreiringform erwartet, die sich wie im ersten Fall in einer Verkürzung der Cyclopropanbindung äußert, die dem Substituenten gegenüber liegt und die im Zuge der Cope-Umlagerung geöffnet werden muß.

Der für das Methylhomotropiliden **2b** \rightleftharpoons **2'b** abgeschätzte ΔG° -Wert von -1.22 ± 0.2 kcal mol⁻¹ zugunsten von **2'b** sollte verglichen werden mit dem des deuterierten Analogons **14** \rightleftharpoons **14'**, für das eine zuverlässigere Bestimmung $\Delta G_{298}^\circ(\mathbf{14}' - \mathbf{14}) = -1.0 \pm 0.05$ kcal mol⁻¹ ergeben hatte¹³⁾. Zwar liegt der Unterschied zwischen beiden Werten innerhalb der relativ großen Unsicherheit für den von uns ermittelten Wert, jedoch wird von vorneherein tatsächlich ein geringfügig kleinerer Energieunterschied für die Valenzisomeren der deuterierten Verbindung als für **2b** \rightleftharpoons **2'b** erwartet. Deuterium bevorzugt nämlich die olefinische Position geringfügig gegenüber dem Platz am Dreiring¹⁸⁾ und wirkt somit dem Substituenteneffekt der Methylgruppe entgegen.



Die Bedeutung sterischer Effekte für das Homotropiliden-Valenzgleichgewicht wird beim Vergleich der Systeme *cis*-4-Methyl-/endo-8-Methylhomotropiliden (**2b** \rightleftharpoons **2'b**) und *trans*-4-Methyl-/exo-8-Methylhomotropiliden (**3'a** \rightleftharpoons **3a**) deutlich. Der Energieunterschied zwischen den Valenzisomeren ist im zweiten Fall bedeutend größer als im er-

sten; dies läßt sich einerseits auf den verminderten Energieinhalt von **3a** gegenüber **2'b** (Abbau sterischer Spannung beim Übergang von *endo*-8- zu *exo*-8-Substitution, vgl. EH-Rechnungen für *endo*-7- und *exo*-7-Norcaradien²⁴⁾) und andererseits auf die höhere Energie von **3'a** gegenüber **2b** (durch sterische Wechselwirkung der quasiaxialen Methylgruppe in **3'a** mit 1,7-H) zurückführen.

Inwieweit sterische Effekte auch für die ausgeprägte Bevorzugung der aliphatischen C-4-Position vor der Dreiringposition an C-8 durch die Diphenylphosphoryl-Gruppe (**2'e**) verantwortlich sind, muß dahingestellt bleiben. Aus der Beeinflussung des Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewichtes²⁵⁾ und der Bindungslängen in Cyclopropenen²⁶⁾ durch PO-Substituenten weiß man, daß die Phosphorylgruppe durchaus, wenn auch nur schwach, für eine Stabilisierung der Dreiringform in derartigen Valenzgleichgewichten in Frage kommen kann. Andererseits läßt die Röntgenstrukturanalyse eines Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-*endo*-8-phosphonesters^{26c)} erahnen, daß eine *endo*-8-Diphenylphosphoryl-Gruppe in **2'e** zu starken sterischen Spannungen dieses Valenztautomeren Anlaß gibt.

Nimmt man an, daß sich die Substituenteneinflüsse auf die Gleichgewichtslage etwa additiv verhalten, so errechnet man für das 8,8-Dimethylhomotropiliden **4a**, wo die energetischen Unterschiede der Systeme **2'b** \rightleftharpoons **2b** und **3a** \rightleftharpoons **3'a** in die gleiche Richtung gehen, einen Wert von $\Delta G_{298}^{\circ}(\mathbf{4'a} - \mathbf{4a}) = 3.15 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese große Differenz erklärt, warum man auch bei höheren Temperaturen noch kein **4'a** NMR-spektroskopisch nachweisen kann. Gegenläufig wirken andererseits die energetischen Unterschiede der beiden „Teilsysteme“ **2'b** \rightleftharpoons **2b** und **3a** \rightleftharpoons **3'a** im 4,8-Dimethylhomotropiliden **3b** \rightleftharpoons **3'b**. Man erwartet darum $\Delta G_{298}^{\circ}(\mathbf{3'b} - \mathbf{3b}) = \Delta G^{\circ}(\mathbf{2'b} - \mathbf{2b}) - \Delta G^{\circ}(\mathbf{3a} - \mathbf{3'a}) = 0.71 \text{ kcal mol}^{-1}$, nicht weit entfernt von dem experimentell gefundenen Wert von $0.92 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Der Vergleich von **3b** \rightleftharpoons **3'b** mit dem System **3c** \rightleftharpoons **3'c** macht wiederum deutlich, daß die Isopropylgruppe einen Dreiring besser stabilisiert als eine Methylgruppe, selbst wenn sie im Homotropiliden die *endo*-8-Position einnehmen muß, in der ihre sterische Wechselwirkung mit dem Siebenring sicherlich größer ist als die einer Methylgruppe. Es fällt auf, daß der $\Delta\Delta G^{\circ}$ -Wert von $0.34 \text{ kcal mol}^{-1}$, den man beim Ersatz einer Methyl- durch eine Isopropylgruppe im System **3** \rightleftharpoons **3'** beobachtet, kleiner ist als im System **2** \rightleftharpoons **2'**. In **2c** \rightleftharpoons **2'c** liegt der Anteil von **2c** bei Raumtemperatur unter der NMR-Nachweisgrenze (ca. 3%), woraus sich ein $\Delta G_{298}^{\circ}(\mathbf{2'c} - \mathbf{2c}) \leq -2.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ ableitet. Der $\Delta\Delta G^{\circ}$ -Wert zwischen **2b** \rightleftharpoons **2'b** und **2c** \rightleftharpoons **2'c** beträgt somit mindestens $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, und man wird diesen Wert wohl weitgehend auf die energetische Stabilisierung des Valenztautomeren **2'c** gegenüber **2'b** zurückführen dürfen. Der verminderte Energiegewinn beim Übergang von **3b** \rightleftharpoons **3'b** zu **3c** \rightleftharpoons **3'c** könnte seine Ursache darin haben, daß die gegenüber der Methylgruppe erhöhte sterische Wechselwirkung der Isopropylgruppe mit den *cis*-Vinylgruppen am Dreiring zu einem Abknicken des Dreirings gegenüber dem Siebenring führt, was nun seinerseits eine erhöhte Behinderung der 4-quasiaxialen Methylgruppe mit 1,7-H nach sich zieht. Dieselbe Erklärung läßt sich auch für das System **3d** \rightleftharpoons **3'd** geben, in dem das Dreiring-Stabilisierungsvermögen der Phenylgruppe offensichtlich schlechter ist als das eines Wasserstoffatoms (vgl. **3a** \rightleftharpoons **3'a**).

Das System $3\mathbf{h} \rightleftharpoons 3'\mathbf{h}$ ist das einzige donorsubstituierte Homotropiliden dieser Arbeit. Bisherige Erfahrungen zeigen, daß die Methoxygruppe bei der Valenzisomerisierung von Divinylcyclopropan-Systemen nicht zur Stabilisierung des Dreirings geeignet ist. Verwiesen sei auf 7,7-Dimethoxycycloheptatrien²⁷⁾, 5-Methoxysemibullvalen²⁸⁾ und 4-Hydroxyhomotropiliden²⁹⁾. Es entspricht somit den Erwartungen, daß $3'\mathbf{h}$ im Gebiet des langsamen Austauschs nicht beobachtet wird, zumal die Bevorzugung der aliphatischen Position durch die OCH_3 -Gruppe und der Cyclopropylposition durch die CH_3 -Gruppe ein und dasselbe Valenzisomere ($3\mathbf{h}$) stabilisieren.

Die Frage, wie Substituenten die der Cope-Umlagerung vorgeschaltete Konformationsänderung $1\mathbf{A} \rightleftharpoons 1\mathbf{B}$ bzw. $1'\mathbf{A} \rightleftharpoons 1'\mathbf{B}$ beeinflussen, kann nur qualitativ beantwortet werden. Alle Beispiele der Reihen $2 \rightleftharpoons 2'$ und $3 \rightleftharpoons 3'$ belegen, daß die Cope-Umlagerung und damit die vorgeschaltete Konformationsänderung nicht unterbleiben, wenn in einem Valenzisomeren entweder ein *endo*-8- oder ein 4-*cis*-Substituent vorhanden sind^{30,31)}. Für $4\mathbf{b} - \mathbf{e}$, eventuell auch $4\mathbf{f}$, läßt sich nicht entscheiden, ob die Cope-Umlagerung aufgrund des markanten Energieunterschieds zwischen den Valenzisomeren unterbleibt, oder weil die gleichzeitige Anwesenheit einer *endo*-8-Methylgruppe und eines *cis*-4-Substituenten die Ausbildung der cisoiden Form $1\mathbf{B}$ bzw. $1'\mathbf{B}$ verhindert. Im Valenzgleichgewicht $4\mathbf{g} \rightleftharpoons 4'\mathbf{g}$ kann man jedoch nach allen bisherigen Erfahrungen mit dem Dreiringstabilisierungsvermögen der CN-Gruppe $4'\mathbf{g}$ als das stabilere Homotropiliden ansehen; daß es auch bei 150°C NMR-spektroskopisch nicht beobachtet wird, weist eindeutig darauf hin, daß die Ausbildung einer cisoiden Konformation hier nicht möglich ist. Dasselbe sollte dann auch für $4\mathbf{b} - \mathbf{f}$ gelten.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob nicht die für *endo*-8-methylsubstituierte Homotropilidene bei höheren Temperaturen stattfindende 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung die cisoiden Konformation $1\mathbf{B}$ bzw. $1'\mathbf{B}$ voraussetzt. Aus dem Produktbild der entsprechenden Umlagerung von 1,1-Dimethyl-2-vinylcyclopropan war geschlossen worden, daß der Übergangszustand eine Sesselform (entsprechend der cisoiden Form $1\mathbf{B}$, $1'\mathbf{B}$ im Homotropiliden) haben sollte³²⁾, die um mindestens 4.5 kcal mol⁻¹ energie günstiger eingeschätzt wurde als eine Bootform (entsprechend einer Homotropilidenkonformation mit etwa planarem Siebenring, d. h. dem Übergangszustand zwischen $1\mathbf{A}$ und $1\mathbf{B}$). Unseres Erachtens kann dieser Energieunterschied in Homotropilidenen ohne weiteres verschwinden, wahrscheinlich sogar überkompensiert werden, wenn sich sowohl in der *endo*-8- als auch in der *cis*-4-Position Substituenten befinden. Wir nehmen daher an, daß die 1,5-Homodienyl-H-Verschiebung in diesem Fall tatsächlich über einen Übergangszustand verläuft, dessen Konformation zwischen $1\mathbf{A}$ und $1\mathbf{B}$ liegt. Gegenüber der Grundzustandskonformation $1\mathbf{A}$ hat sie den Vorteil, die Enden des an der Umlagerung beteiligten Systems näher aneinander zu bringen.

Wir danken Prof. M. Regitz für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. J. K. K. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Homotropilidene: Die Synthese von $2 \rightleftharpoons 2'$, $3 \rightleftharpoons 3'$ und 4 wurde bereits beschrieben^{7,8)}.

¹H-NMR-Spektren: Gerät Bruker WP-200 (200 MHz), Temperaturregelung mit der Einheit B-VT-1000. Lösungsmittel für temperaturabhängige Spektren: $[\text{D}_6]$ Toluol für $2\mathbf{a} \rightleftharpoons 2'\mathbf{a}$ und

$3a \rightleftharpoons 3'a$, $[D_5]$ Benzonitril für $2d \rightleftharpoons 2'd$, $CDCl_3$ für $3h$ unterhalb 298 K, $[D_2]$ -1,1,2,2-Tetrachlorethan für $2'f$, $2'g$, $3'f$ und $3'g$ sowie $[D_5]$ Nitrobenzol in allen anderen Fällen.

Ermittlung von ΔG° , ΔH° , ΔS° -Werten: Für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = p_1/p_2$ (p_1, p_2 : Molenbrüche der Valenzisomeren) erhält man eine Regressionsgerade, deren Gleichung zusammen mit dem Korrelationskoeffizienten r angegeben ist. Die aus der Geradengleichung abgeleiteten thermodynamischen Parameter stehen in Tab. 1. Die dort angegebenen Fehler ergeben sich aus der Ausgleichsrechnung.

Für $2d \rightleftharpoons 2'd$: K wird ermittelt durch Integration im Gebiet des langsamen Austauschs.

T [K]	233	243	253	263	273	293	303	313
$K = \frac{p(2d)}{p(2'd)}$	0.191	0.212	0.222	0.236	0.257	0.289	0.298	0.305
$r = -0.996$	$\ln K = -435/T + 0.22$							

Für $3a \rightleftharpoons 3'a$: K wird ermittelt aus der chemischen Verschiebung eines austauschenden Signals im Gebiet des schnellen Austauschs nach Gl. (1) mit $\delta_1 = 1.45$ und $\delta_2 = 5.46$ (siehe vorne).

T [K]	323	343	363	383
δ [ppm]	5.28	5.25	5.23	5.20
$K = \frac{p(3'a)}{p(3a)}$	0.047	0.055	0.061	0.069
$r = -0.998$	$\ln K = -777/T - 0.65$			

Für $3b \rightleftharpoons 3'b$: K wird durch Integration im Gebiet des langsamen Austauschs ermittelt.

T [K]	293	313	333	353	373
$K = \frac{p(3'b)}{p(3b)}$	0.205	0.233	0.268	0.297	0.337
$r = -0.998$	$\ln K = -675/T + 0.71$				

Für $3c \rightleftharpoons 3'c$: K wird durch Integration im Gebiet des langsamen Austauschs ermittelt.

T [K]	293	313	323	333	343
$K = \frac{p(3'c)}{p(3c)}$	0.362	0.431	0.454	0.500	0.540
$r = -0.997$	$\ln K = -793/T + 1.69$				

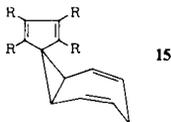
Thermische Isomerisierung von $3'g$ und $4g$

a) Im NMR-Röhrchen werden 50 mg $3'g$ in 0.5 ml $[D_5]$ Nitrobenzol 48 h auf 125°C erhitzt. Dabei findet quantitative Isomerisierung zu 2-(4-Methyl-2,6-cycloheptadien-1-yl)acrylonitril ($6a$) statt. 1H -NMR ($[D_5]$ Nitrobenzol): $\delta = 0.91$ (d, $^3J = 7$ Hz, CH_3), 2.07 (m, 5-H), 2.50 (m, 4-H), 3.75 (breites t, $^3J \approx 4$ Hz, 1-H), 5.46–5.93 (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 5.84 und 5.89 (Acryl-H).

b) Im NMR-Röhrchen werden 80 mg $4g$ in 0.5 ml $[D_2]$ -1,1,2,2-Tetrachlorethan 3.5 h auf 150°C erhitzt. Dabei bildet sich zu 30% 4-Isopropenyl-1-methyl-2,5-cycloheptadien-1-carbonitril

(6b). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.43$ (s, 1- CH_3), 1.68 (verbreitertes s, Isopropenyl- CH_3), 2.28 (m, 7-H), 3.78 (m, 4-H), 4.80 (m, = CH_2), 5.48–5.73 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H).

- 1) H. Kessler, W. Ott, H. J. Lindner, H. G. von Schnering, E.-M. Peters und K. Peters, Chem. Ber. **113**, 90 (1980).
- 2) H. Günther und J. Ulmen, Chem. Ber. **108**, 3132 (1975).
- 3) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta **53**, 1645 (1970).
- 4) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron **19**, 715 (1963).
- 5) L. Birladeanu, D. L. Harris und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6387 (1970).
- 6) H. Günther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Chem. Ber. **108**, 3141 (1975); Angew. Chem. **84**, 539 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 517 (1972).
- 7) G. Maas und J. K. Kettenring, Chem. Ber. **115**, 627 (1982).
- 8) J. K. Kettenring und G. Maas, Tetrahedron, im Druck.
- 9) H. Kessler und W. Ott, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5014 (1976).
- 10) R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, Chem. Ber. **108**, 3151 (1975).
- 11) R. Dyllick-Brenzinger, J. F. M. Oth, H. D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Lett. **1978**, 3907.
- 12) R. Bicker, Dissertation, Univ. Frankfurt 1977.
- 13) G. P. Zöphel, Dissertation, Univ. Frankfurt 1979.
- 14) C. W. Spangler, Chem. Rev. **76**, 187 (1976).
- 15) W. Grimme, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2381 (1973).
- 16) W. R. Dolbier jr. und S. F. Sellers, J. Org. Chem. **47**, 1 (1982).
- 17) W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp und J. J. Stezowski, Chem. Ber. **115**, 99 (1982).
- 18) J. C. Barborak, S. Chori und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971).
- 19) D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7465 (1974).
- 20) R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W. D. Stohrer, Chem. Ber. **108**, 2708 (1975).
- 21) ^{21a}) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907. – ^{21b}) H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173.
- 22) F. G. Klärner, Tetrahedron Lett. **1974**, 19.
- 23) M. E. Jason und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6012 (1977).
- 24) W. D. Stohrer und J. Daub, Angew. Chem. **86**, 54 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 86 (1974).
- 25) G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 2039 (1976).
- 26) ^{26a}) G. Maas, K. F. Fischer und M. Regitz, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1140 und 2853 (1974). – ^{26b}) G. Maas, Cryst. Struct. Commun. **5**, 107 (1976). – ^{26c}) R. Hoge und G. Maas, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 3339 (1976). – ^{26d}) G. Maas, Phosphorus Sulfur **14**, 143 (1983).
- 27) M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron **25**, 4467 (1969).
- 28) R. W. Hoffmann, N. Haul, F. Frickel, M. Kempf und H. Kessler, Chem. Ber. **112**, 2894 (1979).
- 29) J. A. Berson und J. A. Jenkins, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8907 (1972).
- 30) Dies gilt auch für 2'g und 3'g, für welche auch bei hohen Temperaturen keine Cope-Umlagerung beobachtet wurde. Dies dürfte lediglich auf die extreme Gleichgewichtslage der Valenzisomeren zurückzuführen sein. Im Zug ihrer Synthese aus Tetracyclen vom Typ 5⁸) müssen sie nämlich über ihre Valenzisomeren und deren Cope-Umlagerung gebildet werden.
- 31) Eine Ausnahme sind die Homotropilidene 15, die formal ebenfalls als 8-endo-substituiert betrachtet werden können. Der Raumbedarf dieser Substituenten verhindert mit Sicherheit die Ausbildung einer Bootkonformation; dies ist einer von mehreren Gründen, warum die Cope-Umlagerung unterbleibt: H. Dürr, R. Sergio und G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem. **740**, 63 (1970).



- 32) H. M. Frey und R. K. Solly, Int. J. Chem. Kinet. **1**, 473 (1969).