

Anwendungen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, XXVII

Die Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung von Semibullvalen, 1,5-Dimethylsemibullvalen und 2,6-Dibrom-1,5-dimethylsemibullvalen

Detlef Moskau^a, Rafet Aydin^a, Winfried Leber^a, Harald Günther^{*a}, Helmut Quast^b, Hans-Dieter Martin^c, Karin Hassenrück^c, Libby S. Miller^d und Klaus Grohmann^dUniversität-Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8, OC II^a,
Postfach 101240, D-5900 SiegenInstitut für Organische Chemie der Universität Würzburg^b,
Am Hubland, D-8700 WürzburgInstitut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf^c,
Universitätsstraße 1, D-4000 DüsseldorfDepartment of Chemistry, Hunter College, City University of New York^d,
New York, N. Y. 10021, U.S.A.

Eingegangen am 10. November 1988

Key Words: Semibullvalene / Cope rearrangement / Dynamic NMR, ^{13}C NMR

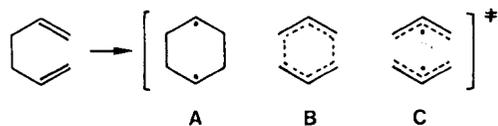
Die Kinetik der entarteten Cope-Umlagerungen der Titelverbindungen wurde mittels dynamischer ^{13}C -NMR-Spektroskopie gemessen. Die aus den NMR-Linienformänderungen abgeleiteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k lieferten auf der Basis der Eyring-Gleichung folgende Aktivierungsparameter: Semibullvalen (1) $\Delta H^\ddagger = 5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -3.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; 1,5-Dimethylsemibullvalen (2) $\Delta H^\ddagger = 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -1.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; 2,6-Dibrom-1,5-dimethylsemibullvalen (3) $\Delta H^\ddagger = 7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger \approx 0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Substituenteneffekte werden mit denen anderer substituierter Semibullvalene verglichen und im Hinblick auf die Natur des Übergangszustandes der Cope-Umlagerung in überbrückten Homotropilidenen diskutiert. Die für 2 bestimmte Barriere ist die niedrigste, die bisher mit der dynamischen NMR-Spektroskopie gemessen wurde.

Applications of ^{13}C -NMR Spectroscopy, XXVII – Activation Parameters of the Cope Rearrangements of Semibullvalene, 1,5-Dimethylsemibullvalene, and 2,6-Dibromo-1,5-dimethylsemibullvalene

The kinetics of the degenerate Cope rearrangements of the title compounds were measured by dynamic ^{13}C -NMR spectroscopy. The rate constants derived from the changes in NMR lineshape yielded, on the basis of the Eyring equation, the following activation parameters: semibullvalene (1) $\Delta H^\ddagger = 5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -3.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; 1,5-dimethylsemibullvalene (2) $\Delta H^\ddagger = 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -1.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; 2,6-dibromo-1,5-dimethylsemibullvalene (3) $\Delta H^\ddagger = 7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger \approx 0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. The substituent effects are compared with those of other substituted semibullvalenes and are discussed with respect to the nature of the transition state for the Cope rearrangement of bridged homotropilidenes. The barrier for 2 is the lowest measured so far by dynamic NMR spectroscopy.

Der Mechanismus der Cope-Umlagerung wird nach wie vor intensiv studiert¹⁾, und insbesondere der Substituenteneinfluß auf die Valenztautomerie überbrückter Homotropilidene vom Barbaralan- und Semibullvalentyp^{2,3)} ist im Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten⁴⁾ von Interesse. Für die drei mechanistischen Alternativen der Cope-Umlagerung –

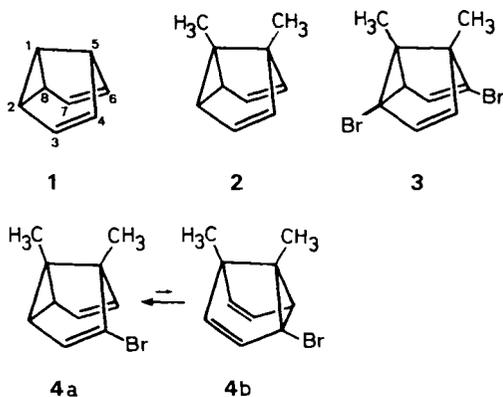
- (1) Zweistufenprozeß mit Bindungsbildung vor σ -Bindungsspaltung,
- (2) Synchronreaktion mit gleichzeitiger Bindungsbildung und -spaltung, und
- (3) Zweistufenprozeß mit σ -Bindungsspaltung vor Bindungsbildung – werden Übergangszustände mit Diyl-, Homoaromat- und Diallylcharakter angenommen (A, B, C)^{5,6)}. Für überbrückte Homotropilidene der genannten Art kann mit der Übergangsstruktur **B** gerechnet werden^{2,3)}.



Wir haben früher über Ergebnisse an 3,7-disubstituierten Barbaralanen berichtet⁷⁾, nach denen Unterschiede für die Struktur des Übergangszustandes der Barbaralan- und der Semibullvalen-Umlagerung erwartet werden können. So ergab sich, daß Cyangruppen in 3,7-Position die Aktivierungsbarriere im Barbaralan kaum beeinflussen, im Semibullvalen dagegen den Grundzustand stärker stabilisieren als den Übergangszustand. Dies könnte bedeuten, daß der Übergangszustand der Semibullvalen-Valenztautomerie einen stärkeren Diallylcharakter aufweist. Da das HOMO des Allylsystems am mittleren C-Atom einen Knoten besitzt, sollte der Substituenteneinfluß auf den Übergangszustand der Cope-Umlagerung dann weniger stark zur Geltung kommen.

Die NMR-Spektroskopie ist nach wie vor die Methode der Wahl für die Untersuchung entarteter Gleichgewichtsreaktionen der hier interessierenden Art, insbesondere da neuerdings auch Messungen mit Festkörpern durchgeführt werden können⁸⁾. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über ^{13}C -NMR-Messungen an den Semibullvalenen 1–3, die zum Ziel hatten, den Einfluß der 1,5-Dimethylsubstitution sowie den zusätzlichen Effekt zweier Bromatome in

den Positionen 2 und 6 auf die Aktivierungsparameter der entarteten Cope-Umlagerung quantitativ zu erfassen. Um die Substituenteneinflüsse möglichst genau bestimmen zu können, war es ratsam, zur Vermeidung systematischer Fehler auch das Stammsystem 1 in die Untersuchungen einzubeziehen, zumal 1 bisher lediglich mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vermessen wurde⁹⁾.



Ergebnisse

Für die Ermittlung der kinetischen Parameter der valenztautomeren Systeme 1–3 wählten wir die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, da hier aufgrund der großen Verschiebungsdifferenzen $\delta\nu$ zwischen den Resonanzen der olefinischen und der Cyclopropylkohlenstoffatome das Gebiet des langsamen Austauschs auch noch bei relativ kleinen Aktivierungsenergien erreicht werden kann. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie hat zusätzlich erfahrungsgemäß den Vorteil, daß sich bei Protonenkopplung mehrere einfache Austauschsysteme ohne den komplizierenden Effekt der Spin-Spin-Wechselwirkung auswerten lassen. Bei 1–3 konnten neben den erwähnten Positionen noch die Signale der Kohlenstoffatome C-1 und C-5 (bei 1 und 3) sowie die Methylresonanzen (bei 3) verwendet werden. Bei 2 mußte die Auswertung wegen der niedrigen Aktivierungsbarriere für die Cope-Umlagerung auf die Signale der Kohlenstoffatome 2,8/4,6 beschränkt bleiben. Für die Bestimmung der kinetischen Parameter der einzelnen Valenztautomeren, deren Details wir im experimentellen Teil schildern, konnten in weiten Temperaturbereichen die Näherungsgleichungen (1) und (2)¹⁰⁾ für entartete, reversible Gleichgewichte ($p_A = p_B$) verwendet werden, nach denen sich die Geschwindigkeitskonstanten k aus der durch den chemischen Austausch bedingten Linienbreite Δ_a als Differenz der gemessenen und der natürlichen Linienbreite ableiten lassen, wenn die Verschiebungsdifferenz $\delta\nu$ beim langsamen Austausch zugänglich ist:

$$\text{Langsamer Austausch: } k = \pi \Delta_a \quad (1)$$

$$\text{Schneller Austausch: } k = \pi \delta\nu^2 / 2 \Delta_a \quad (2)$$

In Bereichen, in denen die Anwendung der Beziehungen (1) und (2) nicht mehr möglich war, wurde eine komplette Linienformberechnung^{10a)} für Austauschsysteme mit zwei Positionen gleicher Population durchgeführt.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Systeme 1–3 im Gebiet des schnellen und langsamen Austauschs sind in Abb. 1–3 dargestellt. Die ^{13}C -Resonanzfrequenzen enthält Tab. 1. Hier

sind auch die durch zweidimensionale Meßmethoden erhaltenen Zuordnungen der Signale von 4-Brom-1,5-dimethylsemibullvalen¹¹⁾ (4a) angegeben, die für die Bestimmung der Verschiebungsdifferenz $\delta\nu(2,6)$ im Fall von 3 wichtig waren. Die Details dieser Messungen enthält der exp. Teil.

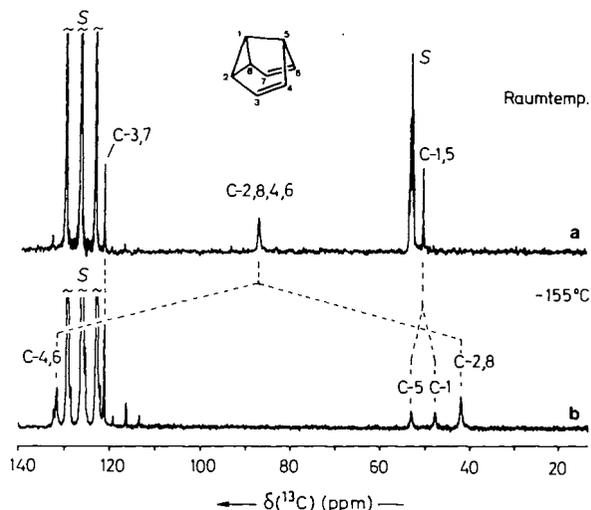


Abb. 1. 100.6-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Semibullvalen (1) im Gebiet des schnellen (a) und langsamen (b) Austauschs; S = Solvenssignale (CF_2Cl_2 , CD_2Cl_2)

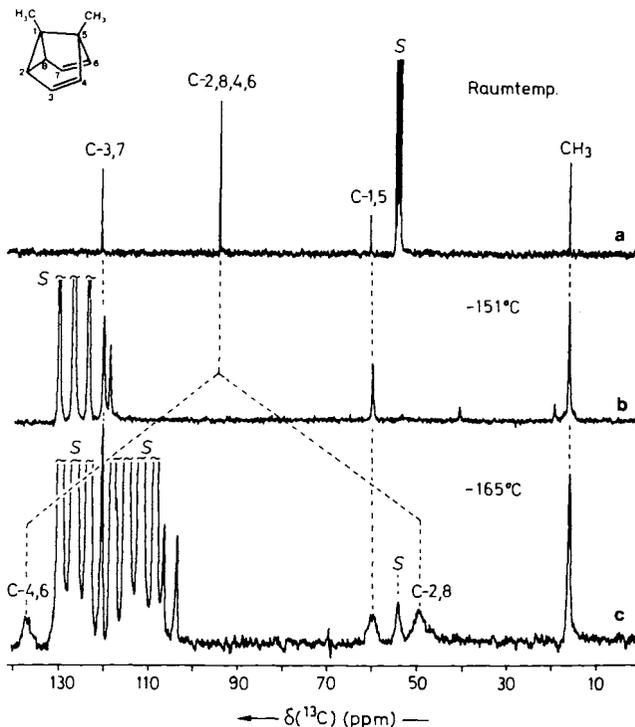


Abb. 2. 100.6-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 1,5-Dimethylsemibullvalen (2) im Gebiet des schnellen (a, b) und langsamen (c) Austauschs; S = Solvenssignale CD_2Cl_2 (a); CF_2Cl_2 (b); CF_3Br , CF_2Cl_2 (c)

Im einzelnen erhielten wir folgende Resultate:

Semibullvalen (1): Die bereits von Anet et al.⁹⁾ angegebenen ^{13}C -Resonanzfrequenzen wurden bestätigt. Unterhalb

-145°C spalten die Signale von C-2,8/4,6 und C-1,5 auf (Abb. 1). Die Signalzuordnung ist aufgrund der Signallage eindeutig. Die Verschiebungsdifferenzen betragen bei 100.6 MHz Meßfrequenz $\delta\nu(1,5) = 540$ Hz und $\delta\nu(2,4) = 9029$ Hz. Die natürliche Linienbreite wurde am Signal der nicht am dynamischen Prozeß beteiligten Atome C-3,7 bestimmt.

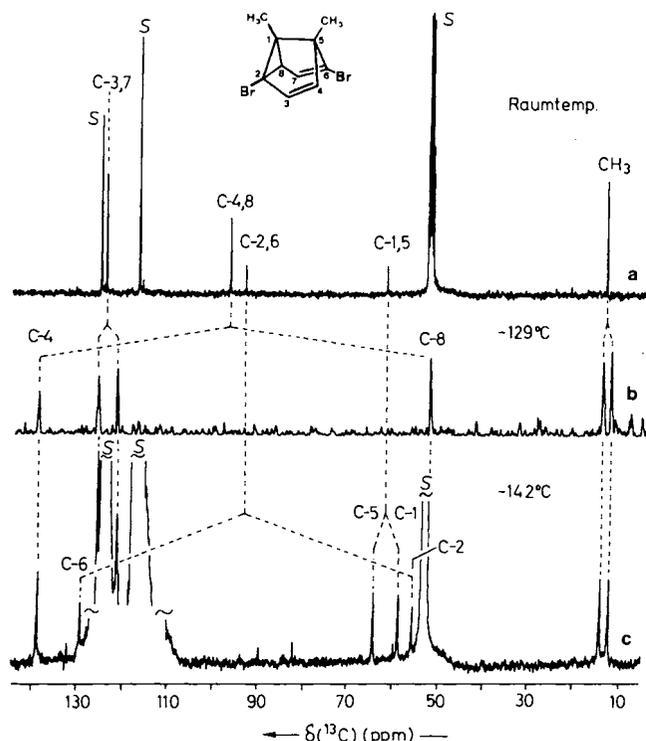


Abb. 3. 100.6-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,6-Dibrom-1,5-dimethylsemibullvalen (3) im Gebiet des schnellen (a) und langsamen (b, c) Austauschs; S = Solvenssignale Vinylchlorid, CD_2Cl_2 (a, c). (b) INEPT-Spektrum in CF_2Cl_2

1,5-Dimethylsemibullvalen (2): Hier konnte in CF_2Cl_2 die Verbreiterung des C-2,8/4,6-Signals beobachtet werden, je-

doch war eine Signalaufspaltung auch bei -151°C noch nicht zu erkennen (Abb. 2b). Spektren bei tieferer Temperatur wurden in $\text{CF}_3\text{Br}/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1:1), allerdings ohne Feld/Frequenzstabilisierung, bis -165°C erhalten. Bei dieser Temperatur ließen sich die individuellen Signale für C-4,6 und C-2,8, wenn auch noch verbreitert, messen. Für C-1,5 und die Methylgruppen war bei dieser Temperatur erst der Beginn der Signalverbreiterung festzustellen (Abb. 2c). Die Verschiebungsdifferenz $\delta\nu(2,4)$ betrug bei 100.6 MHz 8786 Hz, jedoch wurde für die Auswertung nach Gl. (2) ein Wert von 8800 Hz benutzt (vgl. exp. Teil). Die natürliche Linienbreite wurde am C-3,7-Signal ermittelt.

2,6-Dibrom-1,5-dimethylsemibullvalen (3): Aufgrund der höheren Aktivierungsbarriere konnten für 3 alle Signalaufspaltungen im Gebiet des langsamen Austauschs beobachtet werden (Abb. 3c). Die Zuordnung des Tieftemperaturspektrums gelang durch eine $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -INEPT-Messung¹²⁾, bei der die Signale quartärer Kohlenstoffe sowie das Solvenssignal von CF_2Cl_2 unterdrückt werden. So war es möglich, zwischen den Signalen von C-2,6 einerseits und C-4,8 andererseits zu unterscheiden. Da 3 C_1 -Symmetrie besitzt, spaltet auch das Signal für C-3,7 im Gebiet des langsamen Austauschs auf, doch wurden diese Resonanzen zur Auswertung nicht herangezogen, da sie lediglich im INEPT-Spektrum¹²⁾ ohne Überlagerung durch Solvenssignale beobachtet werden können. Die Verschiebungsdifferenzen betragen bei 100.6 MHz $\delta\nu(1,5) = 552$ Hz, $\delta\nu(2,6) = 7388$ Hz und $\delta\nu(4,8) = 8689$ Hz. Die natürliche Linienbreite wurde am ^{13}C -Signal von CD_2Cl_2 bestimmt.

Die Eyring-Diagramme für die valenztautomeren Systeme 1–3 zeigt Abb. 4. Die nach der Arrhenius- bzw. Eyring-Gleichung erhaltenen Aktivierungsparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Standardabweichung basiert auf der statistischen Streuung der Meßpunkte. Zusätzlich sind die aus einer Fehlerrechnung erhaltenen prozentualen Fehler der Aktivierungsparameter (vgl. exp. Teil) angegeben. Für 2 wurden die mit und ohne Feld/Frequenzstabilisierung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten getrennt ausgewertet.

Tab. 1. $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten (ppm rel. zu TMS) der Semibullvalene 1–3 im Gebiet des schnellen und langsamen Austauschs

	T [K]	C-1	C-5	C-2,8	C-4,6	C-3,7	CH ₃	Solvens	Konz. [mol/l]			
1	206	50.9		87.4		121.4	—	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1:4)	0.6			
	118	47.7 ^{a)}	53.0 ^{a)}	41.9	131.6	121.1	—		CF_2Cl_2	0.03		
2	211	60.5		93.6		119.9	16.3	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1:4)	0.3			
	108	59.4		49.1	136.4	119.9	15.5		$\text{CF}_3\text{Br}/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	0.1		
	T [K]	C-1	C-5	C-2	C-6	C-4	C-8	C-3	C-7	CH ₃	Solvens	Konz. [mol/l]
3	298		63.3		94.5		97.8		125.2	14.5	CD_2Cl_2	0.1
	146 ^{b)}	—	—	—	—	138.9	52.8	125.9	121.7 ^{c)}	14.2	CF_2Cl_2	0.03
	131	59.1 ^{a)}	64.6 ^{a)}	56.0	129.4	139.1	52.7	126.4	122.0 ^{c)}	14.5	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (5:1)	0.07
4a	146	55.9 ^{a)}	63.3 ^{a)}	44.4	139.1	— ^{d)}	45.5	122.2	120.1	14.0	CF_2Cl_2	0.03

^{a)} Die Zuordnung basiert auf dem Dreiring-Hochfeldeffekt für C-1. — ^{b)} INEPT-Messung. — ^{c)} Die Zuordnung kann vertauscht werden. — ^{d)} Durch Lösungsmittelsignal verdeckt.

Tab. 2. Aktivierungsparameter der entarteten Cope-Umlagerung der Semibullvalene 1–3 nach 100.6-MHz-¹³C-NMR-Messungen

	1	a	2	b	3
A) Arrhenius-Daten					
E_a [kcal mol ⁻¹]	5.55 ± 0.09	5.1 ± 0.2 ^{c)}	4.76 ± 0.13	4.85 ± 0.18	7.89 ± 0.12
lg A	12.24 ± 0.13		12.62 ± 0.17	12.56 ± 0.30	13.12 ± 0.13
B) Eyring-Daten					
ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	5.24 ± 0.09 (2.1) ^{d)}	4.8 ± 0.2	4.43 ± 0.13 (2.3)	4.59 ± 0.18 (2.9)	7.50 ± 0.12 (1.9)
ΔS^\ddagger [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	-3.24 ± 0.55 (37)	-5.4 ± 3	-1.63 ± 0.80 (48)	-1.47 ± 1.33 (78)	0.30 ± 0.62 (162)
ΔG_{173}^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	5.80	5.7	4.71	4.84	7.45
ΔG_{298}^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	6.20 (0.9)	—	4.92 (0.9)	5.03 (0.9)	7.41 (0.8)
$r^e)$	0.998		0.996	0.998	0.998

a) Meßreihe im Gebiet des schnellen Austauschs. — b) Meßreihe ohne Feld/Frequenz-Stabilisierung. — c) Daten nach Lit.⁹⁾. — d) Prozentualer Fehler nach Fehlerfortpflanzung (vgl. exp. Teil). — e) Korrelationskoeffizient der Eyring-Auswertung.

Die Ergebnisse der beiden unabhängigen Messungen stimmen ausgezeichnet überein.

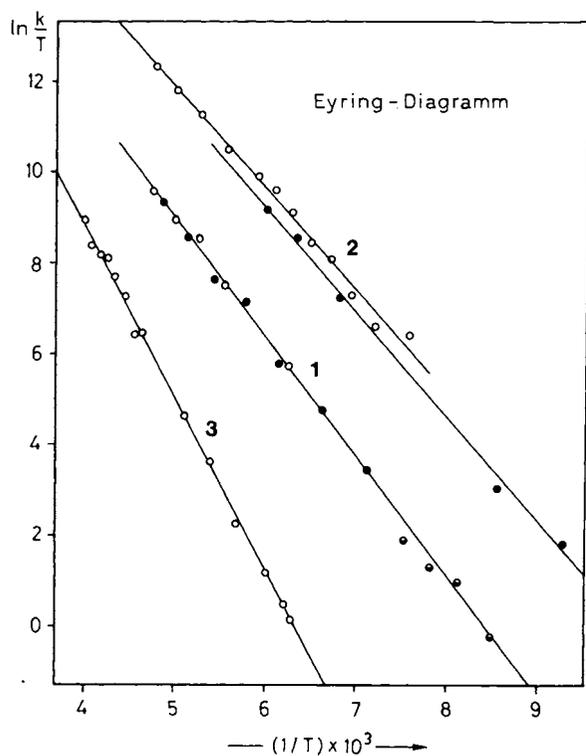


Abb. 4. Eyring-Diagramme der fluktuierenden Systeme 1–3 (exp. Daten vgl. Tab. 4)

Diskussion

Die ¹³C- und ¹H-Daten für 1 im Gebiet des schnellen und langsamen Austauschs wurden bereits von Anet et al. bestimmt⁹⁾, allerdings sind für die kinetische Auswertung nur die ¹H-Daten herangezogen worden. Unsere ¹³C-Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der ¹H-NMR-Messung gut überein, besitzen jedoch aufgrund des größeren Temperaturbereichs, der größeren Zahl der Meßpunkte sowie der größeren Verschiebungsdifferenzen einen geringeren Meßfehler.

Bei 1,5-Dimethylsemibullvalen (2) konnten wir die niedrigste Aktivierungsbarriere messen, die unseres Wissens bis-

her mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestimmt wurde. Die Einführung von Methylgruppen in 1,5-Stellung verringert den ΔH^\ddagger -Wert der Semibullvalen-Valenztautomerie um 0.8 kcal mol⁻¹, wofür sterische Wechselwirkungen der Substituenten verantwortlich sein können. Von den möglichen Strukturänderungen dürften zunächst die Winkeldeformationen größere Bedeutung haben als eine eventuelle Verlängerung des C-1–C-5-Abstandes, die mehr Energie erfordert. Eine Aufweitung des C-1–C-5–CH₃-Winkels müßte den p-Charakter in den C-5–C-4- und C-5–C-6-Bindungen vergrößern und damit den Abstand C-4···C-6 verkleinern, was die Bindungsbildung zwischen C-4 und C-6 begünstigen und die Barriere senken sollte. Wir haben diesen Gedanken mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen nach der MMP2-Methode¹³⁾ überprüft. Wie Tab. 3 zeigt, entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen. Da das Molekül im Bereich des Cyclopropanringes relativ starr ist, fallen die Änderungen der Strukturparameter hier gering aus. Deutliche Effekte findet man jedoch im Bereich C-4, C-5, C-6: Der C-4–C-5–C-6-Winkel wird verkleinert und der Abstand C-4···C-6 verkürzt. Bei der *tert*-Butylgruppe ist der Effekt auf die CCC-Winkel – wie vorauszusehen – verstärkt, jedoch wird hier auch die C-1–C-5-Bindung verlängert. Das Resultat für die Barriere der Umlagerung ist deshalb nicht vorhersagbar. Beim Brom sind die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei 2. In diesem Zusammenhang interessiert noch, daß früher für Octamethylsemibullvalen eine Barriere von $\Delta G_{132}^\ddagger = 6.4 \pm 0.2$ kcal mol⁻¹ ermittelt wurde¹⁴⁾. Eine Kraftfeldrechnung zeigt den C-4···C-6-Abstand jetzt vergrößert (239.5 pm), was den experimentellen Befund erklärt.

Mit den Daten von 2 ist es nun auch möglich, die Substituenteneffekte anderer 1,5-Dimethylsemibullvalene, deren Aktivierungsparameter von Müllen und Sauer¹⁵⁾ bestimmt wurden, genauer zu erfassen. So ergibt sich für das Diphenylderivat 5 ein $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert von +1.7 kcal mol⁻¹. Für die entsprechende Substitution im Barbaralan errechnet man dagegen aus den publizierten Daten^{7,16)} eine Erniedrigung des ΔH^\ddagger -wertes ($\Delta\Delta H^\ddagger = -0.5$ kcal mol⁻¹).

Für die Dicyanverbindung 6 resultiert beim Vergleich mit 2 ein $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert von +1.2 kcal mol⁻¹. Eine MNDO-Rechnung¹⁷⁾ liefert für die Systeme ohne Methylgruppen $\Delta\Delta H^\ddagger = +4.1$ kcal mol⁻¹. Im Barbaralansystem fanden

Tab. 3. Strukturdaten des Semibullvalens (1) und einiger 1,5-substituierter Semibullvalene nach Kraftfeldrechnungen (R in pm, χ in $^\circ$)

X =	H (1)	CH ₃ (2)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Br
R ₁₅	153.6	153.5	159.4	153.2
R ₂₈	152.5	152.6	151.5	152.4
R ₄₆	238.2	236.8	233.3	236.7
χ 5-1-9	120.5	122.7	129.9	123.5
χ 1-5-10	114.5	119.6	130.5	119.6
χ 2-1-8	60.7	60.7	59.7	60.6
χ 4-5-6	104.4	103.2	100.1	103.2

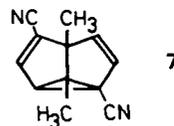
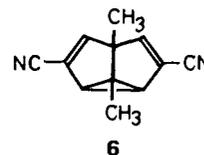
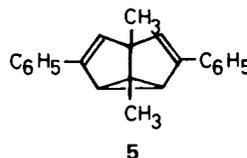
wir für 3,7-Dicyansubstitution praktisch keine signifikante Änderung der Aktivierungsparameter und konnten nach Analyse der Daten im Zusammenhang mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen¹⁷⁾ die gleiche stabilisierende Wirkung von Cyangruppen in 3,7-Position auf den Grund- und den Übergangszustand ableiten ($\Delta\Delta H^\ddagger \approx 0$). Da die Energie des Grundzustands durch 3,7-Dicyansubstitution im Barbaralan- und Semibullvalensystem in gleichem Maße beeinflusst werden sollte, zeigen die im Fall der Semibullvalene gefundenen $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte, daß bei 6 der Übergangszustand weniger stark stabilisiert ist als im vergleichbaren Barbaralanderivat. Da auch bei den 3,7-Diphenylderivaten im Barbaralansystem Grund- und Übergangszustand ähnlich stabilisiert sind (der Grundzustand vielleicht geringfügig stärker) deutet der für das Semibullvalen 5 geltende $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert von $+1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ hier ebenfalls auf eine geringere Stabilisierung des Übergangszustands.

Diese Befunde könnten mit der Annahme erklärt werden, daß der Übergangszustand der Cope-Umlagerung im Semibullvalen einen gewissen Diallylcharakter gemäß C besitzt. Wie bereits eingangs erwähnt, wäre der Substituenteneinfluß von π -Akzeptoren dann geschwächt, da das HOMO des Allylsystems am zentralen Kohlenstoff einen Knoten besitzt. Die Ergebnisse früherer Rechnungen^{3b)} stützen diese These, denn mit abnehmender Länge der Brücke zwischen C-1 und C-5 wurde für überbrückte Homotropilidene eine stärkere Beteiligung der Übergangsstruktur C vorhergesagt. Neuere Rechnungen nach dem AM1-Verfahren^{3d)} bestätigen dieses Resultat allerdings nicht mehr, liefern jedoch für 3,7-Dicyansubstitution in 1 eine Destabilisierung des Übergangszustandes von $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, also einen Wert, der mit dem experimentellen $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert von $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für 6 und 2 gut übereinstimmt.

Einführung von Bromatomen in 2,6-Position erhöht die Aktivierungsenthalpie der entarteten Cope-Umlagerung von 2 um 3 kcal mol^{-1} . Derselbe Effekt wird beim Vergleich von 6 mit dem entsprechenden 2,6-Dibromderivat gefunden^{15,11)} ($\Delta\Delta G_{200}^\ddagger = 2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Das Semibullvalen mit der niedrigsten Aktivierungsbarriere scheint bisher 1,5-Dimethyl-2,6-dicyansemibullvalen¹⁸⁾ (7) zu sein, bei dem aus einer bei -158°C beginnenden Linienverbreiterung des C-2,6-Signals auf der Grundlage von Modelldaten für den $\delta\nu$ -Wert ein ΔG_{115}^\ddagger -Wert von $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt wurde. Für das System ohne Methylgruppen sollte dann ein Wert von $\Delta G^\ddagger > 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$

resultieren, wonach dieses Molekül bei hinreichend negativem ΔS^\ddagger -Wert einer exakten Messung gerade noch zugänglich sein könnte.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen, für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Synthese der untersuchten Verbindungen folgte bekannten Vorschriften¹⁹⁾. Für die ^{13}C -NMR-Messungen diente ein Bruker-WH-400-Spektrometer [$\nu_0(^{13}\text{C}) = 100.61 \text{ MHz}$] mit Temperiereinheit. ^1H -Entkopplung erfolgte durch Breitband- oder Impulsmodulation (MLEV)²⁰⁾. Die Temperaturkalibrierung wurde nach jeder Meßreihe mit einem PT-100-Thermofühler in der nicht rotierenden NMR-Meßzelle durchgeführt (1, 2). Bei 3 wurde die Einheit mit dem Methanolthermometer²¹⁾ geeicht. Messungen unterhalb 125 K wurden durch schnelles Abkühlen der Probe und die auch bei tiefer Temperatur noch guten Lösungseigenschaften der Mischung $\text{CF}_3\text{Br}/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1:1) möglich.

Die für die Auswertung nach Gl. (2) benutzten Verschiebungsdifferenzen zeigt Tab. 4, zusammen mit dem erfaßten Temperaturbereich und der Anzahl der Meßpunkte. Wegen der höheren Koaleszenztemperatur konnte bei 3 die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen im Gebiet des langsamen Austauschs verfolgt werden. Wie schon bei den untersuchten Barbaralanen⁷⁾ erwiesen sich die Daten als nahezu temperaturunabhängig, so daß die Verwendung der Tieftemperaturdaten für den gesamten Meßbereich auch im Fall von 1 und 2 gerechtfertigt ist. Bei 2 zeigt das bei tiefster Temperatur aufgenommene Spektrum für die C-2,8- und C-4,6-Signale immer noch Linienverbreiterung ($\Delta_\nu 222 \text{ Hz}$). Danach dürfte der hier bestimmte $\delta\nu(2,4)$ -Wert noch geringfügig kleiner sein als der echte Grenzwert. Der Vergleich mit den entsprechenden $\delta\nu$ -Daten für 1 und 3 (Tab. 4) zeigt jedoch gute Übereinstimmung. Um dem noch vorhandenen Temperatureffekt Rechnung zu tragen, wurde für die Auswertung ein Wert von $\delta\nu(2,4) = 8800 \text{ Hz}$ verwendet.

Zunächst schien die Verbindung 4a als Modell für die Abschätzung des $\delta\nu(2,4)$ -wertes in 2 besonders gut geeignet, da der Substituenteneinfluß des Bromatoms auf die ^{13}C -Resonanzfrequenzen entfernterer Kohlenstoffatome vernachlässigt werden kann. 4a steht im valenztautomeren Gleichgewicht mit dem Isomeren 4b, jedoch ist die Barriere hinreichend hoch, so daß bei tiefer Temperatur (150 K) für die Signale von C-2,6 und C-4,8 das Gebiet des langsamen Austauschs erreicht wird. Für die notwendige Signalzuordnung erwiesen sich zweidimensionale Meßverfahren als die Methoden der Wahl. Im Gleichgewicht dominiert das Isomere 4a mit einem Anteil von ca. 85% (bei 300 K)¹¹⁾, so daß die beobachteten

Resonanzfrequenzen bereits bei Raumtemp. im schnellen Austausch den Daten für dieses Valenztautomere nahe kommen. Durch eine homonukleare ^1H , ^1H -Verschiebungskorrelation vom COSY-45-Typ²²⁾ konnte das ^1H -NMR-Spektrum von $4\text{a} \rightleftharpoons 4\text{b}$ zugeordnet werden (Abb. 5). Die Signale der olefinischen Protonen im Intensitätsverhältnis 2:1 liefern ein Kreuzsignal, so daß sich bei tiefem Feld die Signale von 3-H und 7-H oder 3-H und 6-H überlagern müssen. Jedoch zeigt nur das Tieffelds Kreuzsignale zur Absorption der Cyclopropanprotonen. Das beweist die Zuordnung $\delta(3,7) > \delta(6)$, die früher nur aufgrund der Größe der ^1H -Kopplungskonstanten getroffen worden war¹¹⁾.

Ein COSY-Experiment zum Nachweis der Fernkopplung mit der Pulssequenz $90^\circ - t_1, \Delta, 90^\circ, \Delta, \text{FID}(t_2)^{22b)}$ und $\Delta = 0.5$ s erlaubte dann die Unterscheidung zwischen den Cyclopropanprotonen 2-H und 8-H auf der Basis der Kopplung $^4J(6,8)$. Man findet ein Kreuzsignal zwischen 6-H und dem Tieffeld-Cyclopropansignal bei $\delta = 3.05$, das daher von 8-H stammt.

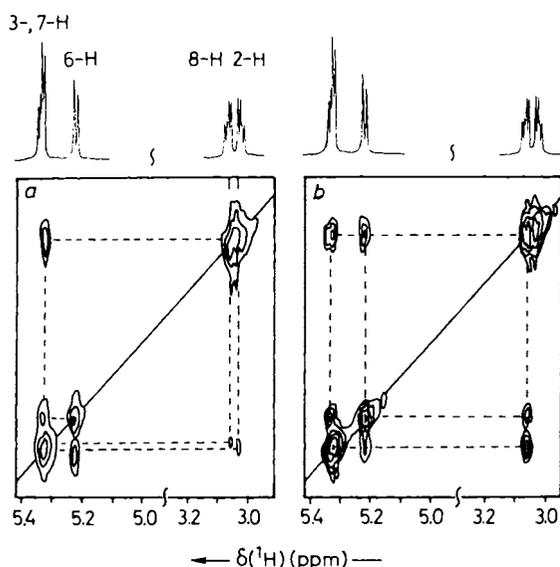


Abb. 5. Zweidimensionales 400-MHz- ^1H -COSY-Spektrum von 4-Brom-1,5-dimethylsemibullvalen ($4\text{a} \rightleftharpoons 4\text{b}$) im Gebiet des schnellen Austauschs; (a) Korrelation aufgrund vicinaler Kopplungen; (b) Korrelation aufgrund von Fernkopplungen (vgl. Text)

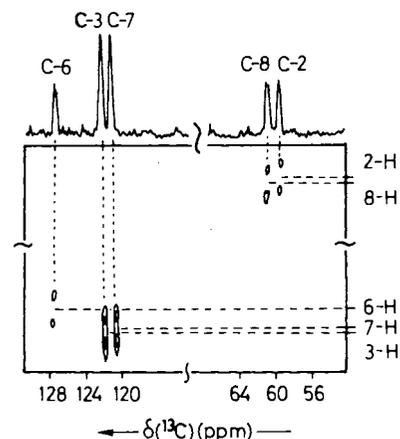


Abb. 6. Zweidimensionale ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation für $4\text{a} \rightleftharpoons 4\text{b}$ im Gebiet des schnellen Austauschs; während der ^{13}C -Detektion wurde auf ^1H -Entkopplung verzichtet

Schließlich ergab eine ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation²³⁾ die Zuordnung von C-6 und C-8 mit $\delta = 127.9$ und $\delta = 60.6$ ppm (Abb. 6). Diese Signale wurden mit abnehmender Temperatur bis in das Gebiet des langsamen Austauschs verfolgt, in dem nach kurzer Linienverbreiterung das Spektrum von 4a beobachtet wird. Damit erhielt man die in Tab. 1 angegebene Zuordnung, die durch ein zusätzliches INEPT-Experiment zur Identifizierung der Signale quartärer Kohlenstoffatome abgesichert wurde. Auf eine Zuordnung der CH_3 -Resonanzen wurde verzichtet.

Diese Messungen liefern einen ^{13}C - $\delta\nu(6,8)$ -Wert von 9417 Hz, der von dem tatsächlich für 2 bestimmten Wert, aber auch von den Daten für 1 und 3 erheblich abweicht (Tab. 4). Wir führen dies auf die unsymmetrische Substitution im System 4a zurück, die durch geringfügige Strukturänderungen und unsymmetrische Solvation die ^{13}C -Resonanzfrequenzen stärker als anfangs angenommen beeinflussen dürfte.

Bei 1 wurden die Geschwindigkeitskonstanten k von drei separaten Meßreihen (vgl. Tab. 4 und Abb. 4) gemittelt, bei 2 erfolgte getrennte Auswertung der Meßreihe mit und ohne Feld/Frequenzstabilisierung. Zusätzlich zu den statistischen Fehlern der linearen Regressionen sind in Tab. 2 auch prozentuale Fehler für die Aktivierungsparameter der Eyring-Theorie angegeben, die gemäß einer

Tab. 4. Experimentelle Daten sowie Eyring- und Arrhenius-Gleichungen der kinetischen Meßreihen für $1-3$

	Solvens	Konz. [mol/l]	ΔT [K], Bereich	Anzahl der Meßpunkte	$\delta\nu$ [Hz]	Symbol in Abb. 4
1	I)	$\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4:1)	66 (140.7–206.2)	7	2,4: 9029	●
	II)	$\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4:1)	50 (160.4–210.6)	5	1,5: 540	○
	III)	$\text{CF}_2\text{Cl}_2^{\text{a)}$	15 (118.2–133.1)	4		◐
2	I)	$\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4:1)	79 (132.1–210.9)	12	2,4: 8786	○
	II)	$\text{CF}_3\text{Br}/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1:1) ^{a)}	60 (108.1–167.9)	5	8800 ^{b)}	●
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (5:1)	0.07	95 (156.2–251.0)	14	2,6: 8689 4,8: 7388 1,5: 552 CH_3 : 187	○
Eyring-Gleichungen:						Arrhenius-Gleichungen:
1 I–III)	$\ln(k/T) = (-2638.4 \pm 43.6)/T + (22.1 \pm 0.3)$			$\ln k = (-2793.0 \pm 46.6)/T + (28.2 \pm 0.3)$		
2 I)	$\ln(k/T) = (-2229.7 \pm 64.1)/T + (22.9 \pm 0.4)$			$\ln k = (-2395.1 \pm 64.8)/T + (29.1 \pm 0.4)$		
2 II)	$\ln(k/T) = (-2310.8 \pm 89.8)/T + (23.0 \pm 0.7)$			$\ln k = (-2443.8 \pm 91.8)/T + (28.9 \pm 0.7)$		
3	$\ln(k/T) = (-3776.9 \pm 61.9)/T + (23.9 \pm 0.3)$			$\ln k = (-3974.9 \pm 61.9)/T + (30.2 \pm 0.3)$		

^{a)} Messung ohne Feld/Frequenzstabilisierung. – ^{b)} Für die Auswertung verwendet (vgl. Text).

Fehlerrechnung nach Benson²⁴⁾ erhalten wurden. Sie basieren auf dem Fehler im *k*-Wert (Δk) und in der Temperatur (ΔT) bei der höchsten und tiefsten Meßtemperatur; Δk wurde mit 5%, ΔT mit 1 K angenommen.

CAS-Registry-Nummern

1: 6909-37-1 / 2: 32140-04-8 / 3: 119297-38-0

- ¹⁾ M. J. S. Dewar, C. Jie, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5893; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1451; Y. Osamura, S. Kato, K. Morokuma, D. Feller, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3362; K. Morokuma, W. T. Borden, D. A. Hrovat, *ibid.* **110** (1988) 4474.
- ²⁾ R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6941.
- ^{3a)} M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1481. — ^{3b)} M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7201. — ^{3c)} M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovský, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1377. — ^{3d)} M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* **44** (1988) 1351.
- ^{4a)} H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2745; H. Quast, E. Geißler, A. Mayer, L. M. Jackman, K. L. Colson, *Tetrahedron* **42** (1986) 1805; H. Quast, C. A. Klaubert, L. M. Jackman, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1801; H. Quast, A. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1155; Lit.^{11,18)}. — ^{4b)} R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, *Tetrahedron* **37** (1981) 4437; R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3651; *ibid.* **26** (1985) 5519. — ^{4c)} L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6249; R. Iyengar, R. Piña, K. Grohmann, L. Todaro, *ibid.* **110** (1988) 2643. — ^{4d)} R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* **94** (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 438; R. Gompper, H. Nöth, P. Spes, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3639. — ^{4e)} C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 637. — ^{4f)} I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3751. — ^{4g)} S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. M. Arif, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 529.
- ⁵⁾ R. Wehrli, D. Belluš, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* **30** (1976) 416; R. Wehrli, H. Schmid, D. Belluš, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 1325.
- ⁶⁾ J. J. Gajewski, N. D. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6693; J. J. Gajewski, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 142; J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 11; H.-D. Martin, T. Urbaneck, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5532.
- ⁷⁾ H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler, P. Schmitt, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 289.
- ⁸⁾ V. Macho, R. D. Miller, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3735; L. M. Jackman, A. Benesi, A. Mayer, H. Quast, *Abstracts, 9th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry*, Regensburg, 21.–26. August 1988, S. 95, J. F. Lehmanns, Med. Buchhandlg., Köln 1988; L. M. Jackman, A. Benesi, A. Mayer, H. Quast, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- ⁹⁾ A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2887.
- ^{10a)} H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 1228. — ^{10b)} L. H. Piette, W. Anderson, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 899. — ^{10c)} Vgl. auch J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.
- ¹¹⁾ H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1801.
- ¹²⁾ G. A. Freeman, R. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760; vgl. auch G. A. Morris, in *Topics in ¹³C NMR Spectroscopy*, (G. C. Levy, Hrsg.), Bd. 4, Wiley & Sons, New York 1984.
- ¹³⁾ U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph Nr. 177, Washington 1982.
- ¹⁴⁾ F. A. L. Anet, G. E. Schenck, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4237.
- ¹⁵⁾ C. Schnieders, K. Müllen, C. Braig, H. Schuster, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 749.
- ¹⁶⁾ H. Kessler, W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5014.
- ¹⁷⁾ L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6862.
- ¹⁸⁾ H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1154.
- ¹⁹⁾ I. N. J. Turro, J.-M. Liu, H. E. Zimmermann, R. E. Factor, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3511; **2** und **4a**: Lit.¹¹⁾; **3**: K. Grohmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁰⁾ M. H. Levitt, R. Freeman, T. Frenkiel, *Adv. Magn. Reson.* **11** (1983) 48.
- ²¹⁾ A. L. van Geet, *Analyt. Chem.* **42** (1970) 679.
- ^{22a)} W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2229. — ^{22b)} A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **44** (1981) 542. — ^{22c)} Übersichten: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 390; H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 490.
- ²³⁾ A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **50** (1977) 368; vgl. auch Lit.^{22c)}.
- ²⁴⁾ S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, 1. Aufl., S. 91, McGraw Hill, New York 1960.

[310/88]