

PROTONENRESONANZ-SPEKTROSKOPIE UNGESÄTTIGTER RINGSYSTEME—XIII†

DIE KINETIK EINES NORCARADIEN-CYCLOHEPTATRIEN- GLEICHGEWICHTES

M. GÖRLITZ und H. GÜNTHER

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 19 May 1969; Received in the UK for publication 30 May 1969)

Zusammenfassung—Die Existenz eines schnellen, reversiblen Norcaradien-Cycloheptatrien Gleichgewichtes wird für das von Berson *et al.* synthetisierte 7,7-Dicarbomethoxy-cycloheptatrien NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Messungen der Signalintensität und der chemischen Verschiebung ergeben für die Reaktion Norcaradien \rightarrow Cycloheptatrien im vorliegenden Fall $\Delta H^\circ = 160$ cal/Mol und $\Delta S^\circ = 3$ cal/Mol Grad. Aus den Änderungen der Linienform zwischen -70 und -140° werden eine Aktivierungsenergie von $E_a = 7$ kcal/Mol und ein Frequenzfaktor von $\log A = 11.9$ abgeleitet.

Abstract—The existence of a fast, reversible norcaradiene-cycloheptatriene equilibrium has been demonstrated for 7,7-dicarbomethoxycycloheptatriene, synthesized by Berson *et al.* Measurements of signal intensities and of chemical shifts yield $\Delta H^\circ = 160$ cal/mole and $\Delta S^\circ = 3$ e.u. for the reaction norcaradiene \rightarrow cycloheptatriene. From lineshape changes between -70 and -140° an activation energy of $E_a = 7$ kcal/mole and a frequency factor of $\log A = 11.9$ are deduced.

EINLEITUNG

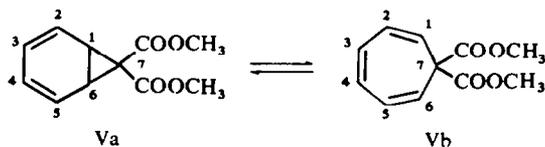
1,3,5-CYCLOHEPTATRIEN (I) stand in jüngster Zeit wiederholt im Mittelpunkt sowohl präparativ als auch physikalisch-chemisch orientierter Untersuchungen.¹ Das Interesse galt dabei einmal der Konformation von I und einer möglichen innermolekularen Beweglichkeit, zum anderen der elektronischen Struktur sowie der Frage, ob I mit einer messbaren Konzentration des isomeren Norcaradiens II in einem schnellen, reversiblen Gleichgewicht steht.



Während die Ergebnisse einer Reihe physikalischer Untersuchungen für I ein schnelles Konformations-Gleichgewicht zwischen zwei energiegleichen Bootformen gesichert haben,²⁻⁵ ist die Frage nach der Existenz von II noch offen. Die Beobachtung Ciganeks,⁶ dass 7-Cyano-7-trifluormethyl-cycloheptatrien (III) mit dem korrespondierenden Norcaradien eine schnelle, reversible Valenztautomerie eingeht, lässt—ebenso wie die Entdeckung des Benzoloxid-Oxepin-Systems⁷—ein Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ mit sehr geringer Konzentration an II möglich erscheinen. Im gleichen Sinne wurde bisher eine Reihe chemischer Reaktionen von I interpretiert.¹

† Teil XII, H. Klose und H. Günther, *Chem. Ber.* **102**, 2230 (1969).

Mit dem 2,5,7-Triphenyl-norcaradien⁸ (IV) und dem von Berson *et al.*⁹ synthetisierten 7,7-Dicarbomethoxy-cycloheptatrien (V) sind inzwischen weitere Systeme bekannt geworden, bei denen, wie bei III und dem ebenfalls beschriebenen 7,7-Dicyano-norcaradien (VI),¹⁰ die Norcaradienform durch Substituenten stabilisiert wird. Der eindeutige Nachweis einer möglichen Valenztautomerie sowie die für eine systematische Untersuchung der auftretenden Substituenten-Effekte notwendige Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Daten gelingt hier—wie im Fall des Benzoxid-Oxepins^{11,12}—mit Hilfe der Kernresonanz-Spektroskopie. Nachdem wir kürzlich über die Konformationsanalyse 7-monosubstituierter Cycloheptatriene berichtet haben,¹³ wird in dieser Arbeit das System $V_a \rightleftharpoons V_b$ ausführlich behandelt:



ERGEBNISSE

Das Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum von V (Abb. 1a) zeigt neben dem Singulett der Ester-Methylgruppen bei $\tau = 6.44$ ppm[†] im olefinischen Absorptionsbereich zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:1. Davon liegt das Dublett mit einer Aufspaltung von ca. 7.8 Hz, das den α -Protonen (H_1, H_6) zugeordnet werden kann, bei relativ hohem Feld, denn für I sowie eine Reihe monosubstituierter Cycloheptatriene werden die Resonanzfrequenzen der α -Protonen bei 4–5 ppm beobachtet.^{13,14} Zieht man insbesondere das 7-Carboäthoxycycloheptatrien (VII) zum Vergleich heran, so wird hier die α -Protonenresonanz bei 4.65 ppm registriert und die erwähnte Aufspaltung, die im wesentlichen der Kopplungskonstanten J_{12} zukommt,[‡] beträgt 8.8 Hz.

Diese Befunde sind als erster Hinweis auf das Vorliegen eines fluktuierenden Systems zu werten, da im Gebiet des schnellen Austauschs¹⁵ die Resonanz der α -Protonen, ebenso wie alle anderen Parameter des Spektrums, einen Mittelwert darstellt:

$$\bar{\nu} = p_a \nu_a + p_b \nu_b \quad (1)$$

Hierbei bedeuten p_a und p_b die Molenbrüche der Isomeren sowie ν_a und ν_b die entsprechenden Larmorfrequenzen, die mit ~ 7.0 bzw. ~ 4.5 ppm anzunehmen sind (vergl. Tabelle 2).

Das Temperaturverhalten des Spektrums (Abb. 1) bestätigt diese Deutung eindrucksvoll und schliesst gleichzeitig aus, dass es sich bei dem oben erwähnten Abschirmungseffekt für H_1 und H_6 um einen Lösungsmittel-Einfluss handelt. Ab ca. -70° ist für die Resonanzlinien der α -Protonen eine zunehmende Verbreiterung zu verzeichnen, die bei ca. -105° zu einer Aufspaltung dieser Signalgruppe führt. Die neuen Resonanzen werden bei 4.28 und 7.14 ppm registriert (Abb. 1f). Auch die Signale der β - und γ -Protonen (H_2, H_5 bzw. H_3, H_4) sowie das Singulett der Methyl-

[†] In dieser Arbeit wird die τ -Skala verwendet.

[‡] Die Aufspaltung entspricht eigentlich der Summe $N = J_{12} + J_{15}$; J_{15} ist von Null jedoch nur wenig verschieden, so dass $N \approx J_{12}$ gilt.

protonen erleiden analoge Veränderungen. Bei -139° findet man schliesslich die Überlagerung der individuellen Isomeren-Spektren.

Die Zuordnung der Signalgruppen im olefinischen Absorptionsbereich ist für das Dublett bei 4.28 ppm eindeutig. Die Kopplungskonstante $J_{1,2}$ entspricht mit 9.5 Hz den Werten, die an anderen 7,7-disubstituierten Cycloheptatrienen beobachtet werden (vergl. Tabelle 2). Ferner lassen sich in Analogie zu VII die Signale bei 3.87 und 3.41 ppm den Resonanzen der β - bzw. γ -Protonen in Vb zuweisen, denn die Vergleichswerte für VII betragen 3.84 und 3.42 ppm. Im Norcaradien Va sind dann die β - und γ -Protonenresonanz bei 3.60 bzw. 3.49 ppm anzunehmen.† Das verbreiterte Singulett bei 7.14 ppm wird folgerichtig der α -Protonenresonanz in Va zugeordnet.

Besonders deutlich dokumentieren die drei Singulets um 6.4 ppm die Situation im Tieftemperatur-Spektrum (Abb. 1f). Wir ordnen das Signal bei 6.36 ppm den Methylprotonen in der Form Vb, die Signale bei 6.26 und 6.50 ppm den Methylprotonen in der Form Va zu. Dabei wird die Resonanz der endo-ständigen Ester-Methylgruppe bei höherem Feld angenommen, da die Protonen sich hier im abschirmenden Bereich der Doppelbindungen¹⁷ des Norcaradiensystems befinden. Im Trien Vb bleibt auch bei -139° die magnetische Äquivalenz der Methylgruppen erhalten, wofür entweder die ebene Struktur der Verbindung oder, was wahrscheinlicher ist, die schnelle Inversion der Bootform verantwortlich ist.‡

Der Nachweis des fluktuierenden Systems $Va \rightleftharpoons Vb$ erlaubte es sodann, aus den spektralen Veränderungen die thermodynamischen und kinetischen Parameter der Valenztautomerie abzuleiten.

(a) Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K und der Freien Enthalpiedifferenz ΔG° . Bereits die mit abnehmender Temperatur zu verzeichnende Verlagerung der α -Protonenresonanz nach höherem Feld⁹ (Abb. 1b, c) zeigt, dass Va die energieärmere Komponente des Gleichgewichtes darstellt. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Konstanten K bestätigt dies. Im Bereich unterhalb des Aufspaltungspunktes konnten die K -Werte durch Integration der Fläche unter den Resonanzsignalen der α -Protonen in Va bzw. Vb erhalten werden. Im Gebiet des schnellen Austauschs oberhalb -100° wurde die temperaturabhängige Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}$ der α -Protonen nach Gleichung (2) zur Bestimmung von K herangezogen, da die Grenzparameter ν_{Va} bzw. ν_{Vb} aus den Tieftemperatur-Spektren bekannt waren:

$$K = (\nu_{Va} - \tilde{\nu}) / (\tilde{\nu} - \nu_{Vb}) \quad (2)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Temperaturabhängigkeit von $\tilde{\nu}$ lediglich eine Folge der Gleichgewichtsverschiebung ist. Die Ergebnisse (Tabelle 1) erfüllen folgende Gleichung:

$$\log K = -(35.3 \pm 1.0)(1/T) + (0.624 \pm 0.006) \quad (3)$$

† Auch die umgekehrte Reihenfolge ist denkbar, denn für das 1,6-Trimethyleno-norcaradien haben wir nachgewiesen,³⁷ dass zufolge der diamagnetischen Anisotropie des Dreiringes $\tau_\gamma > \tau_\beta$ gilt. Der zusätzliche Einfluss der endoständigen Estergruppe in Va ist unbekannt.

‡ Dass hier, im Gegensatz zu I,⁵ die Inversion für die NMR-Zeitskala noch schnell ist, kann zweierlei Gründe haben: Einmal dürfte die Einführung von Substituenten in 7-Stellung eine Abflachung der Bootform und damit wahrscheinlich eine Verminderung der Inversionsbarriere (6 kcal/Mol für I⁵) zur Folge haben (vergl. dazu die Rotverschiebung im UV-Spektrum des 7,7-Bis(pentafluoräthyl)-cycloheptatriens^{18b}). Zum anderen ist die Verschiebungsdifferenz zwischen *exo*- und *endo*-Methylresonanzen für Vb sicher geringer als diejenige zwischen *exo*- und *endo*-Protonenresonanz in I, was eine tiefere Aufspaltungstemperatur bedingt (vergl. auch Ref. 25).

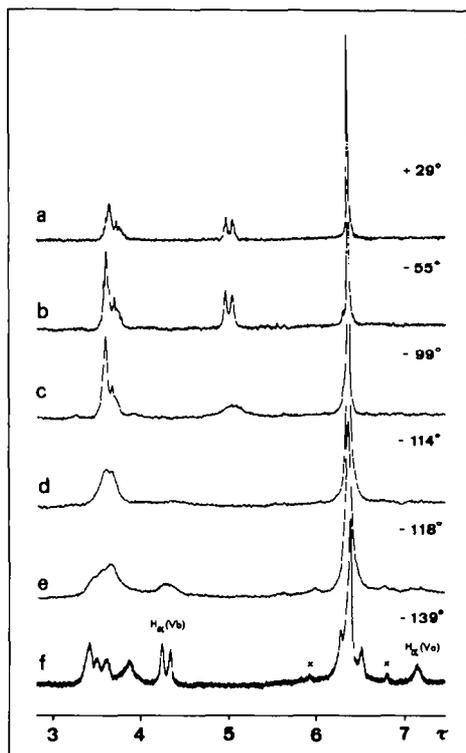


ABB. 1 ^1H -NMR-Spektren von $\text{Va} \rightleftharpoons \text{Vb}$ bei 100 MHz-Messfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur; Lösungsmittel $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}/\text{CHCl}_3$ (5:3:2); das Spektrum bei 29° wurde in CS_2 gemessen. Bei (x) Rotations-Seitenbanden.

Danach beträgt die Enthalpie-Differenz $\Delta H^\circ (= H_{\text{Vb}}^\circ - H_{\text{Va}}^\circ)$ zwischen beiden Isomeren 161 ± 5 cal/Mol; die Entropie-Differenz $\Delta S^\circ (= S_{\text{Vb}}^\circ - S_{\text{Va}}^\circ)$ ergibt sich zu 2.85 ± 0.03 cal/Grad Mol. Dem Entropiefaktor ist es zu verdanken, dass bei

TABELLE 1. GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN $K (= p_b/p_a)$ DER VALENZTAUTOMERIE $\text{Va} \rightleftharpoons \text{Vb}$

$^\circ\text{K}$	K	$^\circ\text{K}$	K
243.2	3.06 ^a	194.7	2.73
242.2	3.03	186.7	2.67
236.9	3.00		
235.7	3.00	142.2	2.33 ^b
227.9	2.94	140.5	2.40
220.2	2.98	136.7	2.30
210.2	2.87	134.2	2.34
205.2	2.81	132.7	2.24
200.2	2.80	130.7	2.30
192.7	2.76		

^a Nach Gl. (2).

^b durch Integration der Signalfläche.

Raumtemperatur die Differenz der Freien Enthalpie das Trieren begünstigt: $\Delta G^\circ(298) = -688 \text{ cal/Mol}$.

Wertet man die durch Integration der Signalflächen gewonnenen Daten getrennt aus, so ergibt sich $\Delta H^\circ = 129 \pm 75 \text{ cal/Mol}$ und $\Delta S^\circ = 2.62 \pm 0.55 \text{ cal/Grad Mol}$. Die Übereinstimmung mit dem Gesamtergebnis rechtfertigt die obige Annahme, dass ν_{Va} und ν_{Vb} praktisch temperaturunabhängig sind.

(b) Ermittlung der Aktivierungsparameter. Die veränderliche Linienform der NMR-Spektren von $\text{Va} \rightleftharpoons \text{Vb}$ zwischen -70° und -140° wurde benutzt, um die Lebensdauer τ der Isomeren bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Dazu verwendeten wir zwei Verfahren: Einmal die für den chemischen Austausch von Gutowsky, McCall und Slichter modifizierten Bloch'schen Gleichungen¹⁹ (GMS-Methode) und zum anderen die Berechnung der Linienform nach der Theorie von Anderson, Kubo und Sack²⁰ (AKS-Methode). Beide Ansätze sind äquivalent, verwenden jedoch einen unterschiedlichen Formalismus.

Die GMS-Methode wurde in unserem Fall auf die α -Protonenresonanz angewandt. Hier handelt es sich um einen chemischen Austausch zwischen zwei Positionen verschiedener Larmorfrequenz. Mit Hilfe eines Fortran-Programmes wurden für verschiedene τ -Werte theoretische Kurven berechnet und deren Halbwertsbreite Δ mit derjenigen im experimentellen Spektrum verglichen. Korrekturen für Anteile an der Linienbreite, die auf die Inhomogenität des Feldes und Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den β - und γ -Protonen zurückgehen, sind dabei berücksichtigt worden (vergl. experimenteller Teil).

Die AKS-Methode eignet sich beim vorliegenden Problem besonders zur Berechnung der Linienform der Methylprotonen-Resonanzen. Da wegen der geringen relativen chemischen Verschiebungen, die hier auftreten, die Änderung der Linienform im wesentlichen in einen anderen Temperaturbereich fällt als die oben behandelten Veränderungen der α -Protonenresonanz, bietet sie gleichzeitig eine Möglichkeit zur Überprüfung dieser experimentellen Daten.

Die Linienform der Methylprotonen-Signale wird durch den chemischen Austausch der Kerne zwischen drei verschiedenen Larmorfrequenzen ω_k (in $2\pi/\text{sec}$) charakterisiert:

$$\omega_{a'} \frac{k_a}{k_b} \quad \omega_b \frac{k_b}{k_a} \quad \omega_{a''}$$

(p_a) (p_b) (p_a)

Hierbei bedeuten $\omega_{a'}$ und $\omega_{a''}$ die Protonenresonanzen der *exo*- bzw. *endo*-ständigen Methylgruppe im Isomeren *Va* und ω_b diejenige der Methylgruppen im Isomeren *Vb*, p_a bzw. p_b die zugehörigen Populationen und $k_a (= p_b/\tau)$ bzw. $k_b (= p_a/\tau)$ die reziproken Lebensdauern der Kerne in den betreffenden Positionen. Nach Sack^{20c} ist die Intensität der Absorption als Funktion der Frequenz, $I(\omega)$, durch einen Ausdruck darstellbar, der in unserem Fall die Form

$$I(\omega) \propto \text{Re}[p_a, p_b, p_a] \begin{bmatrix} \alpha_{a'} + k_a & -k_a & 0 \\ -k_b & \alpha_b + 2k_b & -k_b \\ 0 & -k_a & \alpha_{a''} + k_a \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

mit $\alpha_k = i(\omega - \omega_k) + (1/T_2)$, wobei $1/T_2$ die Linienbreite für $\tau \rightarrow \infty$ bedeutet, annimmt. Zur Berechnung von $I(\omega)$ nach (4) verwendeten wir ein Fortran-Programm, das gleichzeitig eine maßstabsgerechte graphische Darstellung der theoretischen Kurven erlaubt. Die Lebensdauern τ bei verschiedenen Temperaturen erhielt man wieder durch Vergleich von Theorie und Experiment. Abbildung 2 zeigt einige der experimentellen und der entsprechenden theoretischen Kurven. Die Auswertung ergab, dass im untersuchten Temperaturbereich die Eigenbreite der Resonanzlinien temperaturabhängig war. Korrekturen für diesen Effekt wurden in Anlehnung an eine Untersuchung von Schmidt *et al.*²¹ in Rechnung gestellt (Experimenteller Teil).

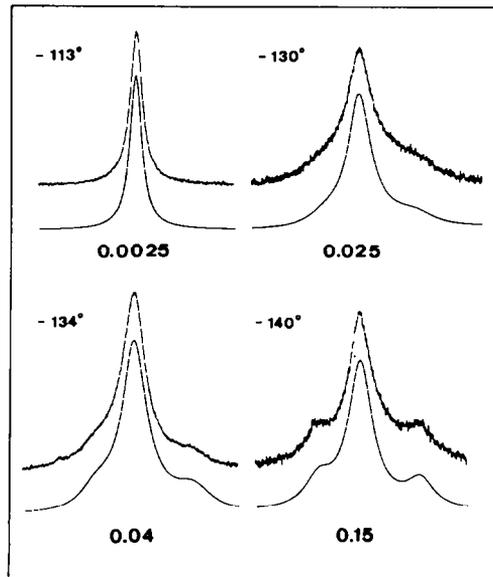


ABB. 2 Beobachtete und nach Gleichung (4) berechnete Methylprotonen-Resonanz für $V_a \rightleftharpoons V_b$ sowie zugehörige τ -Werte (in sec) und Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$).

In Abb. 3 sind die nach der GMS- bzw. AKS-Methode erhaltenen Ergebnisse in Form eines Arrhenius-Diagramms dargestellt. Die entsprechenden Arrhenius-Geraden lauten:

$$\text{GMS-Methode: } k_a = 10^{11.9 \pm 0.2} \exp[(-7020 \pm 150)/RT] \text{ sec}^{-1} \quad (5)$$

$$\text{AKS-Methode: } k_a = 10^{10.7 \pm 0.3} \exp[(-6040 \pm 170)/RT] \text{ sec}^{-1} \quad (6)$$

Da bei der Auswertung der α -Protonenresonanz wegen der wesentlich grösseren relativen chemischen Verschiebung (285.9 gegenüber 13.9 Hz) und der daraus resultierenden grösseren Linienbreiten (vergl. Tabelle 3 im experimentellen Teil) systematische Fehler weit weniger ins Gewicht fallen, als bei der Auswertung der Methylprotonen-Resonanzen, halten wir Gl. (5) für zuverlässiger. Die Freie Enthalpie der Aktivierung, ΔG^* , ergibt sich danach bei 298°K für den Prozess $V_a \rightarrow V_b$ zu 8.2 kcal/Mol und für die Rückreaktion zu 8.9 kcal/Mol.

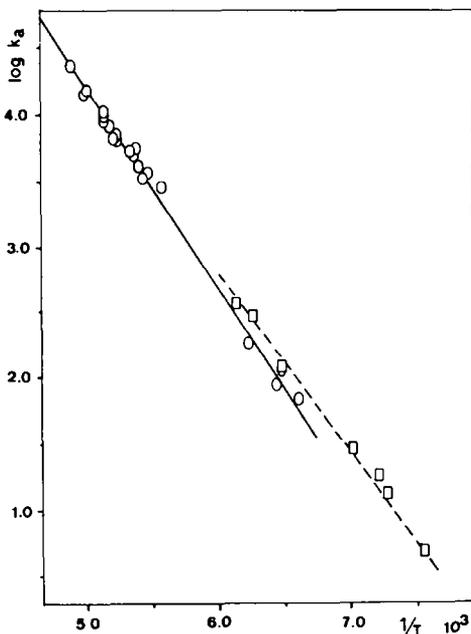


ABB. 3 Arrhenius-Diagramm für die Reaktion $V_a \rightleftharpoons V_b$; O GMS-Methode; □ AKS-Methode (vergl. Text).

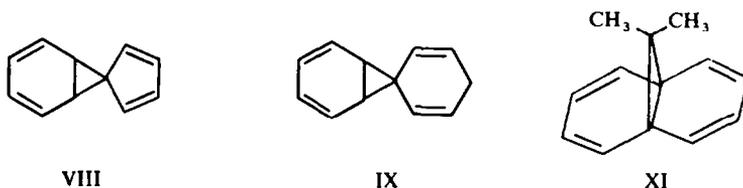
DISKUSSION

Die in dieser Arbeit bestimmte Entropiedifferenz zwischen den Isomeren V_a und V_b lässt den Schluss zu, dass eine Valenztautomerie vom Typ $I \rightleftharpoons II$ mit herkömmlichen Methoden einschliesslich der Kernresonanz-Spektroskopie nur dann nachweisbar ist, wenn, wie im vorliegenden Fall, die Enthalpie des Norcaradiens unter der des Triens liegt. Da verallgemeinernd angenommen werden kann, dass der Entropiefaktor wegen der Starrheit des Bicyclus' sich immer zugunsten der Trienform auswirkt, muss versucht werden, die Konzentration des Norcaradiens durch Wärmezug soweit zu erhöhen, wie es für den direkten Nachweis mit Hilfe physikalischer Methoden nötig ist. Das gelingt aber nur bei einem negativen ΔH° -Wert [$H^\circ(I) > H^\circ(II)$]. Diese Verhältnisse sind vollkommen analog zu unseren Beobachtungen am Benzoloxid-Oxepin-System.¹²

Für das Stammsystem $I \rightleftharpoons II$ ist aufgrund von Inkrementen ein ΔH° -Wert von 11 ± 4 kcal/Mol zugunsten von I abgeschätzt worden.²² Für $V_a \rightleftharpoons V_b$ wäre daraus eine Stabilisierung der Norcaradienform um den gleichen Betrag zu folgern, deren Ursache praktisch noch ungeklärt ist. Von den bisher bekannten Substituenten, die das Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ zugunsten von II beeinflussen, ist die Cyanogruppe am wirksamsten, denn bei VI lässt sich kein Trienisomeres mehr nachweisen. Sowohl die CN- als auch die COOR-Gruppe besitzen positive Hammett'sche σ_p -Konstanten (0.63 bzw. 0.52²³), während z.B. Alkyl-, Phenyl- und Methoxygruppen, die in 7-Stellung offenbar keine stabilisierende Wirkung auf II ausüben,^{13, 14, 24} negative σ_p -Konstanten aufweisen. Eine einfache Beziehung zwischen diesen Substituenten-Konstanten und dem Stabilisierungsvermögen der betreffenden Gruppe für die

Norcaradienform scheint aber nicht zu bestehen, denn für die CF_3 -Gruppe ($\sigma_p = 0.55$) wird der umgekehrte Effekt beobachtet.²⁵

Eine Reihe anderer Faktoren muss erwähnt werden. So ist einmal die Rolle des Cyclopropanringes selbst, der in II als Konjugationsvermittler zwischen Substituenten und Diensystem auftreten kann, in Betracht zu ziehen. Diese Möglichkeit wird besonders durch die kürzlich gelungenen Synthesen der Verbindungen VIII²⁶ und IX²⁷ nahegelegt, in denen eine Art gekreuzt konjugiertes System vorliegt, das im Falle von VIII dem Fulvalen²⁸ an die Seite zu stellen wäre. In diesem Zusammenhang



scheint bemerkenswert, dass von den bis heute bekannten Substituenten diejenigen, die das Norcaradien stabilisieren, ein p -Orbital am α -C-Atom besitzen. Die elektronische Wechselwirkung mit dem Dreiring wird dadurch begünstigt oder überhaupt erst ermöglicht, wie experimentelle Befunde²⁹ und theoretische Berechnungen³⁰ zeigen. Die p -Orbitale des Sauerstoffs im Tropon-dimethylketal²⁴ scheinen dazu jedoch nicht geeignet, da diese Verbindung praktisch vollständig in der Trienform existiert. Selbst bei -140° konnten wir im NMR-Spektrum keine Linienverbreiterungen nachweisen, die das Vorliegen eines fluktuierenden Systems angezeigt hätten.

Weiterhin kann die durch die Substituenten bedingte Änderung der Bindungswinkel²⁶ oder der Hybridisierung in den $\text{C}_7\text{-C}_1$ - und $\text{C}_7\text{-C}_6$ -Bindungsorbitalen von Bedeutung sein. Eine Erhöhung des s -Charakters würde hier die Dreiringbildung erschweren. Allerdings sollten dann gerade Alkylgruppen in 7-Stellung das Norcaradien-System begünstigen, was bisher offenbar nur in einem Fall gefunden wurde. So konnte beim 1,6-Methano[10]annulen (X) durch Einführung zweier Methylgruppen an C_{11} eine Verbindung erhalten werden, deren NMR-spektroskopische Parameter mit der "doppelten" Norcaradien-Struktur XI vereinbar sind.³¹ Bereits bei X besitzen die betreffenden Kohlenstoff-Orbitale jedoch einen höheren p -Charakter als die vergleichbaren Orbitale in I, wie sich aus den $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungskonstanten (142 bzw. 130 Hz ³²) ableiten lässt.³³ Gerade bei XI sind daneben auch sterische Faktoren zu diskutieren, denn die *trans*-annulare Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen und den Wirkungsradien der peripheren C-Atome dürfte hier besonders gross sein.³⁴

Neben den Substituenten in 7-Stellung wird auf die Lage eines möglichen Gleichgewichtes vom Typ $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ auch die Substitution im olefinischen Molekülteil von Einfluss sein. Unsere Versuche am Benzoloxid-Oxepin-System hatten gezeigt,¹² dass hier die Einführung von Methylgruppen in α -Stellung die Trienform begünstigt. Den umgekehrten Effekt haben γ -ständige Methylgruppen.⁷ Die Stabilität des Triphenyl-norcaradiens IV⁸ dürfte in ähnlicher Weise auf die Phenylsubstitution in

2- und 5-Stellung zurückgehen, denn das 7-mono-Phenylderivat liegt als Trien vor. Ebenso begünstigt Fluorsubstitution im Falle von IX dieses Isomere.²⁷

Die in den vorangegangenen Abschnitten durchgeführte Betrachtung der bisher vorliegenden experimentellen Befunde vermittelt den Eindruck, dass die relative Stabilität im System I \rightleftharpoons II vom Zusammenspiel mehrerer, teils gegensätzlich wirkender Faktoren bestimmt wird, von denen keiner eine dominierende Rolle spielt. Eine Klärung wird erst möglich sein, wenn weiteres Versuchsmaterial vorliegt.

Vergleicht man die Aktivierungsenergie von 7.0 kcal/Mol für die Valenztautomerie Va \rightarrow Vb mit denen der Cope-Umlagerungen im Bullvalen (XII) und Barbaralan (XIII) (12.8 bzw. 8.6 kcal/Mol^{35, 36}), so muss berücksichtigt werden, dass der Übergangszustand im Falle von XII und XIII wahrscheinlich vom Nachlassen sterischer Spannung profitiert.³⁶ Die Einführung der C—C-Einfachbindung zwischen den terminalen C-Atomen des Divinylcyclopropan-Systems in Va begünstigt den Übergangszustand also stärker, als die gemessenen Differenzen von 5.8 bzw. 1.6 kcal im Vergleich zu XII und XIII erkennen lassen. Ausser der auch in diesen Systemen vorhandenen Dreiring-Spannung ist bei Va kein zusätzlicher Spannungseffekt anzunehmen.†

Durch diese und andere Arbeiten sind inzwischen die charakteristischen NMR-spektroskopischen Parameter des Norcaradien-Systems und einiger 7,7-disubstituierter Cycloheptatriene bekannt geworden. In Tabelle 2 ist eine Übersicht zusammengestellt. Erwartungsgemäss ist für die Strukturzuordnung die Resonanzfrequenz der α -Protonen und der Betrag der Kopplungskonstanten zwischen α - und β -Protonen (J_{12}) wichtig. Auf die Bedeutung der anderen Kopplungsparameter

TABELLE 2. NMR-DATEN 7,7-DISUBSTITUIERTER NORCARADIENE UND CYCLOHEPTATRIENE

Verbindung	τ_α	τ_β	τ_γ	J_{12}	Literatur
(a) Norcaradiene					
Dicyano- (VI)	6.53		3.2–3.8	5.8	10, 38
2,5,7-Triphenyl-	6.12	—		3.25	8
VIII	6.40		~4	—	26
IX	6.47		~4	—	27
XI	—	3.78 ^a		3.89 ^a	31
Va	7.14	3.60 ^a		3.49 ^a	diese Arbeit
(b) Cycloheptatriene					
Bis(trifluormethyl)-	4.6		3.6	—	18 ^a
Vb	4.28	3.87		3.41	9.5 ^c diese Arbeit
Dimethoxy- ^b	4.47	3.71		3.44	9.7 ^c diese Arbeit
3,7,7-Trimethyl- ^b	4.93	4.19		3.82	10.5 diese Arbeit
	4.99	4.12		10.2	diese Arbeit

^a Zuordnung nicht gesichert.

^b Eine ausführliche Behandlung der Analyse des Spektrums dieser Verbindung erscheint an anderer Stelle.

^c $J_{12} + J_{15}$.

† Eine *trans*-annulare Wechselwirkung der endständigen Estergruppe mit dem Diensystem dürfte den Betrag von 1 kcal kaum übersteigen.

sowie auf charakteristische Unterschiede im Erscheinungsbild der Spektren wurde bereits früher hingewiesen.³⁷

EXPERIMENTELLER TEIL

Eine Probe von V wurde in einem Lösungsmittel-Gemisch von Difluor-dichlormethan, Aceton und Chloroform (5:3:2) gelöst, die Lösung entgast und nach Zugabe von Tetramethylsilan als innerem Standard im Probenröhrchen eingeschmolzen. Die Konzentration an V war ca. 0.2 molar. Spektren wurden mit einem Varian-HA-100 Protonenresonanz-Spektrometer im Frequenz-sweep Verfahren registriert. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wurde mittels eines regelbaren Heizeinsatzes aus einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten 20 l. Dewargefäß Stickstoff in die Messsonde geblasen. Um den Wärmeaustausch ausserhalb der Messsonde zu vermeiden, wurden die Zuleitungen aus Dewarrohr bis an den Gaseinlassutzen der Varian V-4333 Messsonde herangeführt. Der übliche Varian-Heizeinsatz wurde durch ein Gold/Kobalt-Silber/Gold-Thermopaar der Firma Degussa, Hanau, ersetzt, so dass in Verbindung mit einem Digitalvoltmeter (Typ 3439A, Hewlett Packard) die Temperatur direkt unter dem Probenröhrchen im kühlenden Stickstoffstrom gemessen werden konnte. Die Regulierung der Temperatur wurde über die Heizleistung des Einsatzes im Vorratsdewar, d.h. durch Beeinflussung der Strömungsgeschwindigkeit, vorgenommen. Die Temperaturkonstanz war bei guter Isolierung aller Zuleitungen während der Messung besser als $\pm 1^\circ$. Probemessungen mit einem zweiten Thermopaar im nichtrotierenden Messröhrchen oder mit dem Methanol-Thermometer (bis -60°) ergaben Abweichungen zwischen innerer und äusserer Temperatur von weniger als $\pm 2^\circ$.

Kinetische Messungen: Nach der GMS-Theorie¹⁹ ist die Linienform $g(\nu)$ eines NMR-Signals für den Fall, dass der betreffende Kern an einem chemischen Austausch zwischen zwei Positionen (a) und (b) verschiedener Larmorfrequenz beteiligt ist, durch den Ausdruck

$$g(\nu) = \text{const} [(1 + \tau\pi\Delta)P + QR]/[4\pi^2P^2 + R^2] \quad (7)$$

mit

$$P = [0.25\Delta^2 - \nu^2 + 0.25(\delta\nu)^2]\tau + (0.25\Delta/\pi)$$

$$Q = [-\nu - 0.5(p_a - p_b)\delta\nu]\tau$$

$$R = -\nu(1 + 2\pi\tau\Delta) + 0.5(p_a - p_b)\delta\nu$$

und

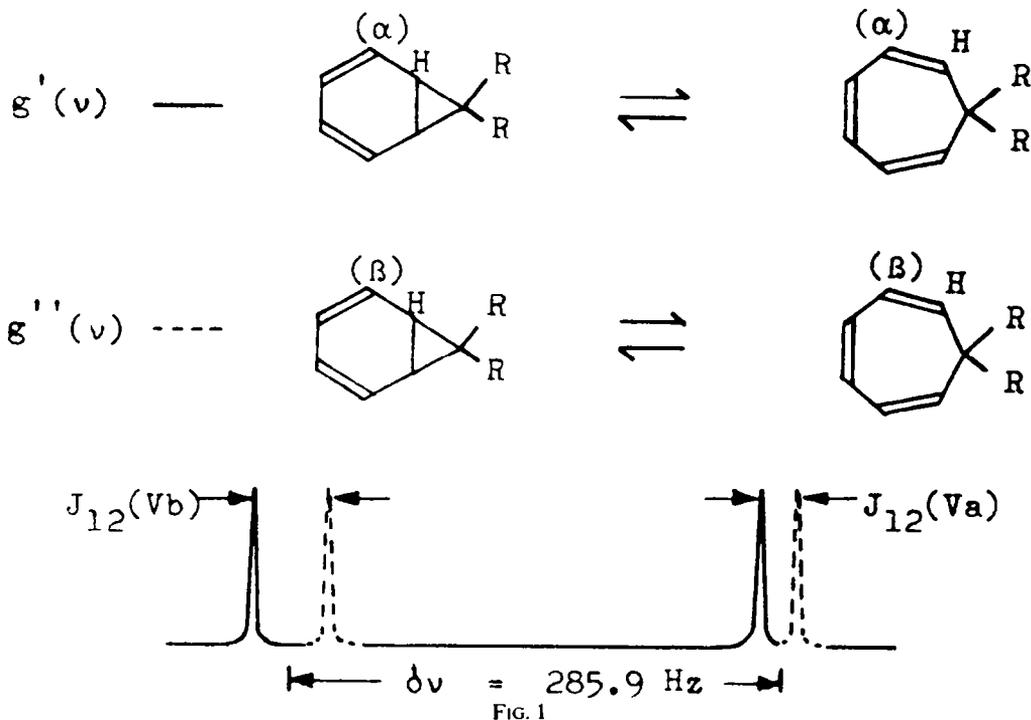
$$\tau = \tau_a\tau_b/(\tau_a + \tau_b)$$

gegeben. Hierbei bedeuten p_a, p_b die Populationen der Positionen (a) bzw. (b); $\delta\nu$ die relative chemische Verschiebung; τ_a, τ_b die reziproken RG-Konstanten erster Ordnung; und Δ die natürliche Linienbreite in Abwesenheit von Austausch ($\tau \rightarrow \infty$).

Gleichung (7) wurde im vorliegenden Fall zur Berechnung der α -Protonenresonanz benutzt. Neben der Austausch-Verbreiterung ist hier zusätzlich die Spin-Spin-Wechselwirkung mit den β - und γ -Protonen zu berücksichtigen. Wir wendeten deshalb ein bereits früher¹² bewährtes Verfahren an, um diesen Effekt näherungsweise in Rechnung zu stellen. Dabei wird die beobachtete Linienform $G(\nu)$ als Summe zweier Anteile $g'(\nu)$ und $g''(\nu)$ dargestellt, die sich bezüglich des Spinzustandes der Protonen H_2, H_3 unterscheiden und nach Figur 1 überlagern.

Vereinfachend wird somit die Wechselwirkung zwischen α - und β -Protonen im Sinne eines $(AX)_2$ -Systems interpretiert, obwohl ein $AA'XX'$ -System vorliegt. Die AX-Näherung ist jedoch für die Trienform hinreichend, da alle Kopplungen über mehr als drei Bindungen (J_{15}, J_{16}, J_{25}) < 10 Hz sind, wie Ergebnisse am 3,4-Benzocycloheptatrien³⁹ zeigen. Sie gilt auch im Gebiet des schnellen Austauschs, da hier Vb überwiegt ($K > 2.5$). Fehlerhaft ist sie dagegen wegen der grossen Kopplung J_{16} für Va. Unterhalb -105° wurde deshalb das Signal bei 7.1 ppm nicht ausgewertet.[†]

† Das hier benutzte Verfahren zur Berücksichtigung der Spin-Spin-Wechselwirkung basiert auf der Tatsache, dass die Einstellung der Kernmomente relativ zum äusseren Magnetfeld H_0 durch den chemischen Austausch nicht verändert wird. Wie unabhängig auch von Feeney⁴⁰ festgestellt wurde, setzt die in Figur 1 angegebene Zuordnung der Systeme $g'(\nu)$ und $g''(\nu)$ gleiche Vorzeichen für die Kopplungskonstanten $J_{12}(Va)$ und $J_{12}(Vb)$ voraus. Diese Bedingung ist hier erfüllt. Im Falle verschiedener Vorzeichen resultiert in derartigen Systemen jedoch ein anderes Temperaturverhalten, da die Koaleszenz jeweils zwischen den inneren bzw. äusseren Signalen auftritt. Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten können deshalb in geeigneten Fällen aus der Änderung der Linienform bestimmt werden.



Mit Hilfe eines Fortran-Programmes wurden sodann für eine Reihe von τ -Werten die theoretischen Kurven berechnet und die Halbwertsbreite mit derjenigen im experimentellen Spektrum, korrigiert für Inhomogenitäts-Verbreiterungen (siehe unten), verglichen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Als Eingabedaten dienten bei den Rechnungen die nach Gl. (3) erhaltenen Molfraktionen der Isomeren. Die relative chemische Verschiebung $\delta\nu$ war ab -132° konstant und betrug 285.9 Hz; $J_{12}(Vb)$ ergab sich zu 9.3 Hz. Aus den beobachteten Mittelwerten dieser Aufspaltung im Gebiet des schnellen Austauschs erhielt man mit diesem Wert nach Gl. (1) $J_{12}(Va) = 3.0$ Hz. Die natürliche Linienbreite Δ wurde am

TABELLE 3. EXPERIMENTELLE LINIENBREITEN (IN HZ) DER α -PROTONENRESONANZ IN V IM SCHNELLEN UND LANGSAMEN AUSTAUSCH (TRIENFORM) UND RG-KONSTANTEN k_a (IN sec^{-1})

$^\circ\text{K}$	Δ_{exp}	Δ_{CHCl_3}	k_a	$^\circ\text{K}$	Δ_{exp}	Δ_{CHCl_3}	k_a
205.2	18.7	1.0	18 694 ^a	186.7	34.5	0.9	5075
204.7	18.1	1.5	23 435	185.7	33.2	1.8	5618
200.2	20.5	1.0	14 301	185.2	42.2	1.0	3844
199.7	20.6	1.6	15 340	184.2	47.2	0.9	3243
194.7	23.8	1.7	10 416	182.7	44.2	1.7	3663
194.7	23.9	1.1	9791	179.7	52.3	1.5	2819
192.7	26.1	1.3	8240				
191.9	28.2	1.7	7368	161.2	32.2	1.6	177 ^b
191.2	33.0	1.2	5510	155.7	23.1	1.0	84
191.2	33.6	1.3	5310	144.9	25.1	0.9	110
187.2	34.2	1.7	5355	151.7	21.0	0.7	65

^a schneller Austausch.

^b langsamer Austausch.

Dublett der α -Protonen in Vb im Bereich $\tau \rightarrow \infty$ bestimmt und für beide Isomere als gleich angesehen ($\Delta = 3.3$ Hz). In diesem Wert ist auch die Wechselwirkung mit den γ -Protonen, die unter den Messbedingungen nicht aufgelöst wird, enthalten. Als Mass für die Linienverbreiterungen aufgrund der Inhomogenität des Magnetfeldes diente das Signal des Chloroforms, dessen Halbwertsbreite ca. 0.7–1.8 Hz betrug und von der experimentell ermittelten Halbwertsbreite abgezogen wurde.

Als Eingabedaten für die Berechnung der Methylprotonen-Resonanz nach der AKS-Methode [Gl. (4)] dienten ebenfalls die nach (3) erhaltenen Populationen sowie die hier bestimmten relativen chemischen Verschiebungen $\nu'_a = -9.9$ Hz und $\nu'_c = 13.9$ Hz (bezogen auf $\nu_b = 0$). Proberechnungen sowie die Beobachtung des Chloroform-Resonanzsignals zeigten, dass im untersuchten Temperaturbereich von -109 bis -139° die natürliche Linienbreite infolge der zunehmenden Viskosität der Lösung und der damit verbundenen Relaxations-Verbreiterungen temperaturabhängig war. Um diesen Effekt in Rechnung zu stellen, wurde ein Interpolations-Verfahren²¹ angewandt. Die Eigenbreite der Signals wird dabei als Summe der Einzelanteile, die auf den chemischen Austausch (Δ_A), die Relaxation (Δ_R) und die Feldinhomogenität (Δ_I) zurückgehen, dargestellt:

$$\Delta = \Delta_A + \Delta_R + \Delta_I \quad (8)$$

Zunächst wurde der Anteil Δ_I für die einzelnen Spektren bestimmt. Dazu benutzte man die temperaturabhängige Halbwertsbreite der Chloroformlinie. Hier gilt $\Delta_A = 0$ und für die gemessene Signalbreite $\Delta = \Delta_R + \Delta_I$. Die Relaxationsbreite $\Delta_R = \Delta - \Delta_I$ sollte der Gleichung²¹

$$\log(T\Delta_R) = E/RT + C \quad (9)$$

genügen, wobei E eine Anregungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und C eine Konstante bedeuten. Wie Abb. 4 zeigt, wird (9) im vorliegenden Fall mit einem temperatur-unabhängig angenommenen Δ_I von 0.8 Hz, wie es im Temperaturbereich zwischen -44 und -81° als Mittelwert von 6 Messpunkten erhalten wurde, nur schlecht erfüllt. Die Streuung der Punkte ist dabei auf das unterschiedliche Auflösungsvermögen des Spektrometers zurückzuführen, da es bei den Messungen unterhalb -120° nicht gelang, vergleichbare Bedingungen bezüglich der Feldgradienten-Abstimmung und der Rotationsgeschwindigkeit des Probenröhrchens zu gewährleisten. Damit kann aber Δ_I nicht als konstant betrachtet werden. Wir benutzten deshalb die durch die Punkte 1 und 2 bestimmte Gerade als die unter den gegebenen Umständen beste Gerade. Die experimentelle Linienbreite betrug hier 1.1 bzw. 1.5 Hz und Δ_I wurde zu 0.8 Hz angenommen. Die vertikalen Abweichungen der übrigen Messpunkte von der Geraden sind dann ein Mass für die hier zusätzlich zu berücksichtigenden Inhomogenitätsanteile.

Für $V_a \rightleftharpoons V_b$ wurde eine analoge Gerade durch die Punkte 3 und 4 (Abb. 4) definiert, nach der Δ_R für

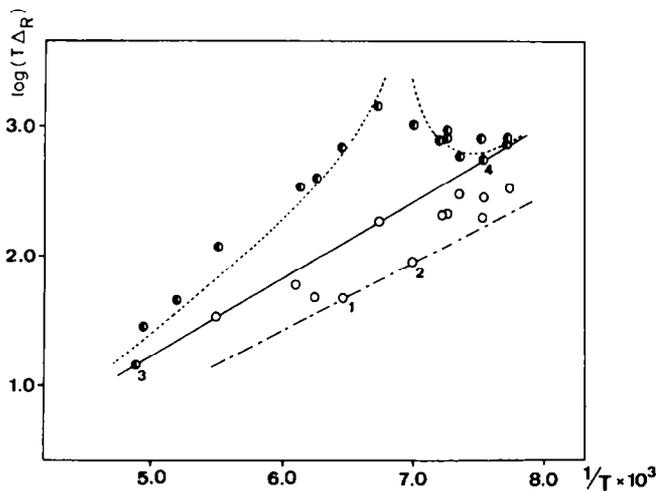


ABB. 4 $\lg(T\Delta_R)/(1/T)$ -Diagramm nach Gleichung (9) für die Halbwertsbreiten der Chloroformlinie (O) und der Methylprotonen-Resonanz (●) in $V_a \rightleftharpoons V_b$.

jeden Messpunkt und zusammen mit den oben ermittelten Δ_T -Werten das Korrekturglied ($\Delta_R + \Delta_I$) erhalten werden konnte.

Die für die ΔH° - und ΔS° -Werte angegebenen Fehler resultieren aus der Streuung der Messpunkte um die beste Gerade. Das gilt auch für die Parameter der Arrhenius-Gleichung (5). Bei (6) wurde anhand von Proberechnungen die Toleranz für die einzelnen τ -Werte durch Vergleich mit dem Experiment abgeschätzt und bei der Ausgleichrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate als Gewicht der einzelnen Messpunkte berücksichtigt.

Danksagung—Den Herren Prof. Dr. J. A. Berson und Dr. D. R. Hartter, Wisconsin, USA, gilt unser Dank für die Überlassung einer Probe von V. Herrn Dr. A. Sattler, Köln, danken wir für Unterstützung bei den Programmier-Arbeiten. Die Rechnung wurden am Rechenzentrum der Universität Köln mit einer IBM 360/30-Anlage und am Institut für Instrumentelle Mathematik, Bonn, mit einer IBM 7090-Anlage durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹ G. Maier, *Angew. Chem.* **79**, 446 (1967); E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther, *Liebigs. Ann.* im Druck.
- ² M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4265 (1964).
- ³ S. S. Butcher, *J. Chem. Phys.* **42**, 1883 (1965).
- ⁴ ^a F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 458 (1964);
^b F. R. Jensen und L. A. Smith, *Ibid.* **86**, 956 (1964).
- ⁵ M. V. Evans und R. C. Lord, *Ibid.* **82**, 1876 (1960).
- ⁶ E. Ciganek, *Ibid.* **87**, 1149 (1965).
- ⁷ E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, *Tetrahedron Letters* 609 (1965); E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Int. Ed.* **6**, 385 (1967).
- ⁸ T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, *Tetrahedron Letters* 3581 (1967).
- ⁹ J. A. Berson, D. R. Hartter, H. Klingner und P. W. Grubb, *J. Org. Chem.* **33**, 1669 (1968).
- ¹⁰ E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 652 (1965).
- ¹¹ H. Günther, *Tetrahedron Letters* 4085 (1965).
- ¹² H. Günther, R. Schubart und E. Vogel, *Z. Naturforschg.* **22b**, 25 (1967).
- ¹³ H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5665 (1968).
- ¹⁴ K. Conrow, M. E. H. Howden und D. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1929 (1963).
- ¹⁵ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Bd 1; S. 491. Pergamon Press, Oxford (1965).
- ¹⁶ H. Günther und M. Görlitz, unveröffentlicht; vergl. auch Tabelle 2.
- ¹⁷ A. A. Bothner-By und J. A. Pople, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 43 (1965).
- ¹⁸ ^a D. M. Gale, W. J. Middleton und C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 657 (1965);
^b *Ibid.* **88**, 3617 (1966).
- ¹⁹ H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953).
- ²⁰ ^a P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 316 (1954);
^b R. Kubo, *Ibid.* **9**, 935 (1954);
^c R. A. Sack, *Mol. Phys.* **1**, 163 (1958).
- ²¹ H. G. Schmidt, H. Friebolin, S. Kabuss und R. Mecke, *Spectrochimica Acta* **22**, 623 (1966).
- ²² M. R. Wilcott; zit. bei J. A. Berson und M. R. Wilcott III, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2494 (1966).
- ²³ H. A. Staab, *Einführung in die theoretische Organische Chemie* S. 584. Verlag Chemie, Weinheim (1959).
- ²⁴ R. W. Hoffmann und J. Schneider, *Tetrahedron Letters* 4347 (1967).
- ²⁵ J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3896 (1965).
- ²⁶ D. Schönleber, *Angew. Chem.* **81**, 83 (1969).
- ²⁷ M. Jones, Jr., *Ibid.* **81**, 83 (1969).
- ²⁸ W. v. E. Doering, *Theoretical Organic Chemistry*, S. 35, Butterworths, London (1959).
- ²⁹ H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, *Tetrahedron* **25**, 1531 (1969); dort weitere Literatur.
- ³⁰ R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 3819 (1965).
- ³¹ E. Vogel, E. de Cleur und W. Bremser, unveröffentlicht; E. Vogel, Vortrag auf dem IUPAC-Symposium über Valenzisomerisierungen, Karlsruhe, 9–13 Sept (1968).
- ³² H. Günther, *Z. Naturforschg.* **20b**, 948 (1965).
- ³³ H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 7033 (1968).

- ³⁴ H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel und J. P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2017 (1966).
- ³⁵ A. Allerhand und H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4092 (1965).
- ³⁶ W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).
- ³⁷ H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann.* **706**, 1 (1967).
- ³⁸ C. Ganter und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 741 (1966).
- ³⁹ H. Günther und M. Görlitz, unveröffentlicht.
- ⁴⁰ J. Feeney, Privatmitteilung.