

nügend Zeit hat zur freien Rotation. Die *cis-trans*-Isomerisierung $(10) \rightleftharpoons (12)$ verläuft somit wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus^[6] wie die Äquilibrierung $(4) \rightleftharpoons (6)$ der α - und β -Stellungen.

Eingegangen am 29. März 1972 [Z 648]

Methylen-norbornadien, ein Bicycloheptafulven^{[1][**]}

Von Reinhard W. Hoffmann, Reinhard Schüttler,
Werner Schäfer und Armin Schweig^[1]

Die Reaktivität von Heptafulven ist auf die starke Polarisierung unter Ausbildung eines aromatischen Systems zurückzuführen^[2].



Dieses Phänomen ist nicht auf klassische Aromaten beschränkt, sondern läßt sich auch an bicycloaromatischen Systemen nachweisen, wie wir am Beispiel von Methylen-norbornadien (1)^[3] zeigen möchten.

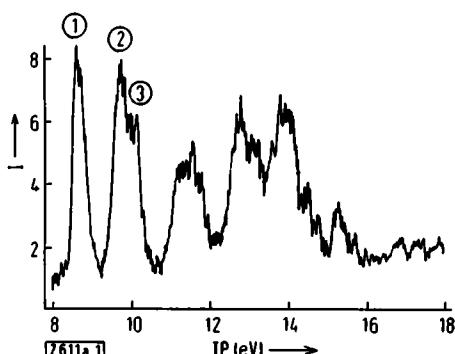


Abb. 1. Photoelektronenspektrum von Methylen-norbornadien (1) [12].

Eine gekreuzte longicyclische Wechselwirkung^[4] der exocyclischen Doppelbindung in (1) mit dem Norbornadien- π -System sollte das Norbornadien-System destabilisieren^[4]. Diese Wechselwirkung^[5] läßt sich photoelektronenspektroskopisch im Vergleich mit Norbornadien (2)^[6] und 7-Methylen-norbornan (3) nachweisen. Man erkennt in den Abbildungen 1 und 2, daß das HOMO (Highest Occupied MO) in (1) relativ zu (2) um 0.2 eV angehoben wird. Eine unmittelbare Konsequenz dieser Wechselwirkung ist die Tendenz zur Ausbildung des bicycloaromatischen Zustandes (4), die eine Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung von (1) bewirkt.

Diese Polarisierung^[7] drückt sich bereits im ^1H -NMR-Spektrum aus: So erscheint das Signal der Methylenpro-

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann und Dipl.-Chem. R. Schüttler
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Dipl.-Chem. W. Schäfer und Prof. Dr. A. Schweig
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Berechnungen wurden vom Deutschen Rechenzentrum Darmstadt durchgeführt.

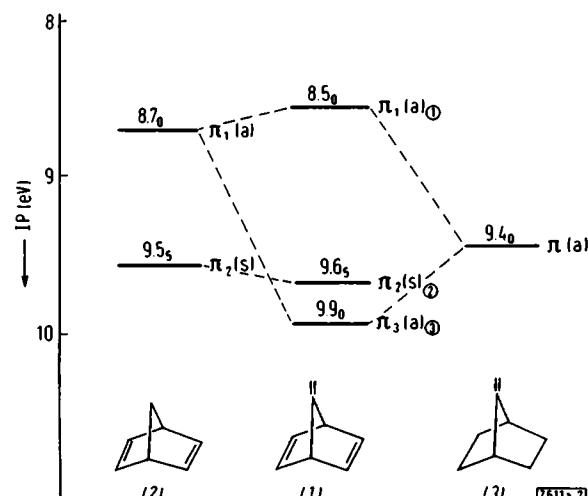
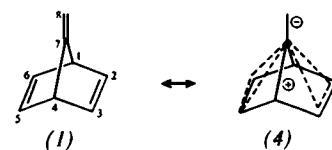
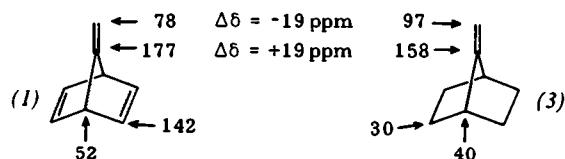


Abb. 2. Vertikale Ionisierungspotentiale der relevanten π -Banden von Norbornadien (2) [6], 7-Methylen-norbornan (3) und Methylen-norbornadien (1). Die π -MOs sind relativ zur Ebene C¹—C⁷—C⁴ klassifiziert (s symmetrisch, a antisymmetrisch). – Die für (1) getroffene Zuordnung wird durch die mit der MINDO/2-Methode [13] erhaltene Orbitalsequenz gestützt.

tonen in (1) bei $\tau = 6.48$ ungewöhnlich hoch und um 0.9 ppm höher als im Vergleichssystem (3)^[8] ($\tau = 5.55$). Während diese Differenz nicht nur auf einem Ladungs-



effekt beruhen muß, geben ^{13}C -NMR-Spektren eine empfindlichere und sicherere Auskunft über die Ladungsverteilung^[9]. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von (1) und (3) (chemische Verschiebung in ppm zu tieferem Feld von TMS) demonstriert unübersehbar die starke Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung in (1).



Die chemische Verschiebung und damit die Ladungsdichte an C⁸ von (1) ist der am β -C-Atom von Enoläthern ($\delta = 89$ bis 83 ppm^[9]) vergleichbar, während die chemische Verschiebung an C⁷ sich in dem für Carbonyl-C-Atome typischen Bereich bewegt. Die anderen ^{13}C -NMR-Signale von (1) und (3) liegen wie bei vergleichbaren Stammverbindungen (± 3 ppm)^[10]. Aus der Änderung der chemischen Verschiebung um 19 ppm läßt sich für (1) ein Dipolmoment von 0.76 D abschätzen. Eine CNDO/2-Rechnung^[11] ergab denselben Wert; gemessen wurden 0.71 D. Demnach ist (1) weit mehr als nur formal ein Bicycloheptafulven.

Eingegangen am 8. Februar 1972 [Z 611a]

[1] Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: [14].

[2] D. Lloyd: Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Elsevier, Amsterdam 1966, S. 153.

[3] Dargestellt aus Quadricyclanon durch Wittig-Reaktion in THF zu 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (50%) [Kp=143°C; NMR (CCl₄): τ=4.95 (s), 8.17 (d), 8.52 ppm (t) wie 2:4:2; IR: 3075, 1680, 1232, 748 cm⁻¹] und Norbornadien-Palladiumchlorid-katalysierte Umlagerung zu (1). Nach gaschromatographischer Abtrennung 40% Ausbeute [Kp=119°C; NMR (CCl₄): τ=3.28 (t), 6.26 (p), 6.48 (s) wie 4:2:2; UV (CH₃OH): Schulter 235 nm (ε=60); IR: 3070, 2995, 1685, 1665, 850, 730, 720, 623 cm⁻¹; m/e=104, 103, 78].

[4] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).

[5] E. Heilbronner u. H. D. Martin, Helv. Chim. Acta, im Druck, diskutieren diesen Wechselwirkungstyp ausführlich an einem Derivat von (1), vgl. H. D. Martin u. B. Forster, Angew. Chem. 84, 65 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 54 (1972).

[6] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Helv. Chim. Acta 52, 1745 (1969).

[7] Das 9-Methylen-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien sollte entgegengesetzt polarisiert sein, was derzeit untersucht wird.

[8] Dargestellt aus 7-Norbornanon durch Wittig-Reaktion in THF [Kp=118.5°C; NMR (CCl₄): τ=5.55 (s), 7.75 (p), 8.55 ppm (m) wie 2:2:8; IR: 1675, 885, 685 cm⁻¹].

[9] K. Hatada, K. Nagata u. H. Yuki, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3195, 3267 (1970); vgl. R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 103 (1971).

[10] J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).

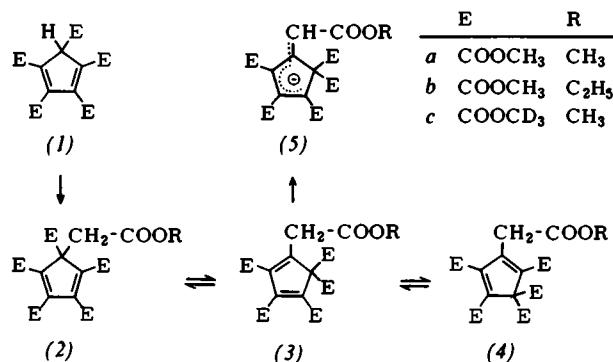
[11] J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.

[12] Die HeI (584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit einem PS 16 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[13] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1969.

[14] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem., im Druck.

(2a) und (2c) für drei Halbwertszeiten der Umlagerung konnten massenspektrometrisch keine nennenswerten Mengen eines Kreuzungsproduktes nachgewiesen werden. Demnach dürfte es sich bei der beobachteten Umlagerung um eine sigmatrope [1,5]-Esterverschiebung^[5] handeln,



deren Geschwindigkeit NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. In einer Reaktion, die über mehr als drei Halbwertszeiten sauber nach erster Ordnung verlief, stellte sich in allen Fällen ein 1:1-Gleichgewicht zwischen (2) und (3) ein (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zur Reaktion (2) ⇌ (3).

Reaktion	Temp. (°C)	Lösungsmittel	ΔH [*] (kcal/mol)	ΔS [*] (cal mol ⁻¹ grad ⁻¹)
(2a) → (3a)	113–150	Chlorbenzol	25.3 ± 2.5	– 9.7 ± 4.4
(2b) → (3b)	97–120	Toluol	25.3 ± 2.3	– 10.9 ± 3.5
(3a) → (2a)	113–134	Chlorbenzol	25.1 ± 3.7	– 10.4 ± 4.2
(3b) → (2b)	97–120	Toluol	26.9 ± 2.5	– 6.6 ± 3.5

Sigmatrope [1,5]-Esterverschiebungen^[**]

Von Peter Schmidt, Reinhard W. Hoffmann und Jutta Backes^[†]

Herrn Professor B. Helferich zum 85. Geburtstag gewidmet
Umlagerungen unter Wanderung einer Estergruppe haben in jüngster Zeit an Interesse gewonnen^[1]. So wurden kürzlich sigmatrope [1,5]-Esterverschiebungen am 1,3-Cyclohexadien-Gerüst beschrieben^[2], die allerdings erst oberhalb von 300°C einsetzen. Wir fanden jetzt eine Esterververschiebung, die bereits bei 100°C abläuft.

Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadien (1)^[3] ergab bei der Alkylierung mit Silberoxid und Jodessigsäuremethylester oder -äthylester in siedendem Benzol 71% (2a) [Fp=87 bis 88°C; NMR (CDCl₃): Singulets bei τ=6.15, 6.20, 6.28, 6.38, 6.44 ppm wie 6:6:3:3:2, M⁺ bei m/e=428, M⁺ – OCH₃ bei m/e=397] bzw. 90% (2b)^[4] (Fp=83°C).

Beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln wie Toluol auf 100–130°C stellte sich ein Gleichgewicht zwischen (2) und (3) ein, aus dem sich (3) als vinyloger Malonester durch zugesetztes Natriumhydrid in Form des Anions (5) abfangen ließ. Die so gewonnenen Ester (3a) [20%, Fp=99 bis 100°C, NMR (CDCl₃): Singulets bei τ=6.05, 6.07, 6.17, 6.24, 6.27 ppm wie 3:2:6:6:3] und (3b) (Fp=103°C) zeigten im Massenspektrum das für diesen Strukturtyp charakteristische (M⁺ – CH₃OH)-Signal.

Die Äquilibrierung von (2) mit (3) verlief zu über 99% intramolekular: nach Erhitzen einer 0.23 M Lösung von

[†] Dr. P. Schmidt, Prof. Dr. R. W. Hoffmann und Dipl.-Chem. J. Backes
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt.

Erst oberhalb von 150°C setzte eine weitere Esterververschiebung zu (4) ein, die sich wegen der zahlreichen überlappenden NMR-Signale nicht anhand von (2a) oder (3a), sondern lediglich von (2c) verfolgen ließ, wobei im Gemisch zwei weitere Signale [in o-Dichlorbenzol, τ=6.03 und 6.45 ppm wie 2:3] erschienen. Die Lage des Gleichgewichts zwischen den drei Isomeren (2c):(3c):(4c) bei 160°C in o-Dichlorbenzol ließ sich zu 1:1:1 abschätzen. Daß die zweite Esterververschiebung (3) → (4) langsamer als die erste Verschiebung (2) → (3) eintritt, entspricht Beobachtungen über analoge Wasserstoffverschiebungen^[5] am Cyclopentadien-Gerüst.

Eingegangen am 8. Februar 1972 [Z 611 b]

[1] R. M. Acheson, Accounts Chem. Res. 4, 177 (1971).

[2] J. A. Berson u. R. G. Salomon, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4620 (1971); R. A. Baylouny, ibid. 93, 4621 (1971).

[3] E. LeGoff u. R. B. LaCount, J. Org. Chem. 29, 423 (1964); R. C. Cookson, J. B. Henstock, J. Hudec u. B. R. D. Whitear, J. Chem. Soc. C 1967, 1986.

[4] (2b) ist in schlechteren Ausbeuten auch aus (1) und Diazoessigsäure-äthylester zugänglich.

[5] Eine denkbare Wanderung der Essigester-Seitenkette ist an diesem System degeneriert und deswegen nicht unmittelbar erkennbar.

[6] W. R. Roth, Chimia 20, 229 (1966).