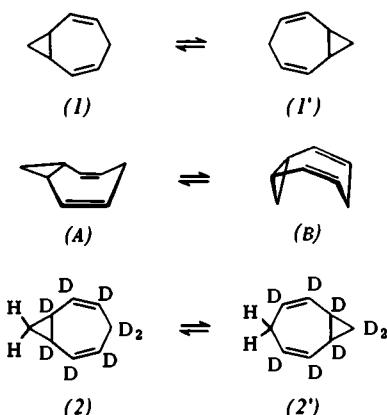


- [4] M. A. Nasta u. A. G. MacDiarmid, *J. Organometal. Chem.* 18, P 11 (1969).
 [5] W. Jetz u. W. A. G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2773 (1967).
 [6] D. J. Cardin, S. A. Keppie, B. M. Kingston u. M. F. Lappert, *Chem. Commun.* 1967, 1035; D. J. Cardin, S. A. Keppie u. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2594.
 [7] A. P. Hagen, C. R. Higgins u. P. J. Russo, *Inorg. Chem.* 10, 1657 (1971).
 [8] H. R. H. Patil u. W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* 5, 1401 (1966).
 [9] D. J. Cardin, S. A. Keppie u. M. F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, 365 (1968).
 [10] R. B. King, K. H. Pannel, C. R. Bennett u. M. Ishaq, *J. Organometal. Chem.* 19, 327 (1969).
 [11] R. B. King, *Accounts Chem. Res.* 3, 424 (1970).
 [12] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren.
 [13] Ein Teil der Substanz wird dem Ligandenaustausch durch Zerfallsreaktion entzogen.
 [14] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 77, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 201 (1965).
 [15] H. Schmidbaur u. H. Hussek, *J. Organometal. Chem.* 1, 244 (1964).
 [16] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 3545 (1968).

Kinetik der Homotropiliden-Valenztautomerie^[**]

Von Harald Günther, Josef Bernd Pawliczek,
 Joachim Ulmen und Wolfram Grimmel^[*]

Die Möglichkeit, fluktuierende Systeme NMR-spektroskopisch nachzuweisen, wurde zum ersten Mal beim Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (3,4-Homotropiliden) (1) eindrucksvoll demonstriert^[1]. Eine kinetische Untersuchung dieser Umlagerung, der ein Konformations-Gleichgewicht $[(A) \rightleftharpoons (B)]$ vorgelagert ist^[1, 2], stand bisher jedoch noch aus, da das Spinsystem von (1) (10H) für eine exakte NMR-Linienform-Analyse zu kompliziert ist.



Wir haben deshalb das Gemisch der Octadeuterio-bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene $(2) \rightleftharpoons (2')$ mit jeweils einer Dihydro-methylengruppe synthetisiert^[3] und die Daten der Umlagerung $(2) \rightleftharpoons (2')$ zwischen -65 und 102°C aus der temperaturabhängigen Linienform des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Lösungsmittel $[\text{D}_8]$ -Toluol, Meßfrequenz 100 MHz, innerer Standard Benzol) erstmals abgeleitet.

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dr. J. B. Pawliczek, Dipl.-Chem. J. Ulmen und Prof. Dr. W. Grimmel
 Institut für Organische Chemie der Universität
 5 Köln, Zülpicher Straße 47

[**] Die Förderung dieser Arbeit durch das Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankbar anerkannt.

Unter $\text{H}\{\text{D}\}$ -Entkopplung beobachtet man im Bereich des langsamten Austauschs (-65°C) für $(2) \rightleftharpoons (2')$ zwei AB-Systeme ($\nu_a = 620.6_4$, $\nu_b = 685.4_8$ und $J = 2.6$, Hz sowie $\nu_a' = 424.0_5$, $\nu_b' = 474.9_6$ und $J = 20.6$, Hz), die den CH_2 -Gruppen in der Form (2) bzw. (2') zugeordnet werden müssen (Abb. 1).

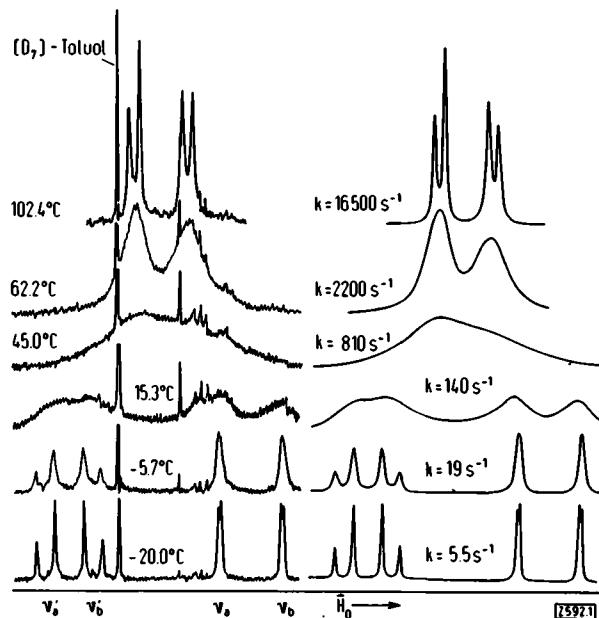


Abb. 1. Temperaturabhängige experimentelle (links) und theoretische (rechts) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Methylenprotonen in $(2) \rightleftharpoons (2')$ unter $\text{H}\{\text{D}\}$ -Entkopplung; unterhalb ν_a Signale unvollständig deuterierter Anteile.

Temperaturerhöhung führt zu Linienverbreiterung, Kaleszenz (ca. 35°C) und schließlich im Bereich des schnellen Austauschs ($>40^\circ\text{C}$) zu einem Mittelwertsspektrum: $\bar{\nu}_a = 523.0_4$, $\bar{\nu}_b = 582.2_2$ und $\bar{J} = 11.4$, Hz. Die Integration des Tieftemperatur-Spektrums ergab für (2) und (2') verschiedene Konzentrationen: K (-35°C) ≈ 0.9 . Ein ähnlicher Isotopeneffekt, nämlich daß Wasserstoff in Konkurrenz mit Deuterium die Cyclopropyl- vor der Allyl-position bevorzugt, wurde kürzlich bei Barbaralon^[4] und bei Octadeuterio-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien^[3] beobachtet.

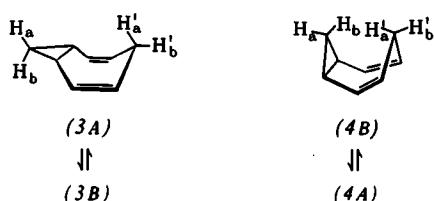
Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wurde die temperaturabhängige Linienform des Spektrums quantenmechanisch^[5] für den Austauschprozeß $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}'\text{B}'$ berechnet (Abb. 1). Die Änderungen der spektralen Parameter^[6] sowie der Molenbrüche wurden dabei berücksichtigt. Mit 20 Meßpunkten erhielten wir als beste Arrhenius-Gleichung für die Reaktion $(2') \rightarrow (2)$ die Beziehung

$$k = 10^{11.5 \pm 0.1} \exp[-(12450 \pm 220)/RT] \text{ s}^{-1}$$

und aus einem $\log(k/T)/(I/T)$ -Diagramm die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 11.8 \pm 0.2$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -8.0 \pm 0.3$ Clausius . Für 1,3,4,6-Tetramethyl-3,4-homotropiliden wurde früher ΔG^\ddagger (0°C) = 13.6 kcal/mol abgeschätzt^[2]. Aus der Temperaturabhängigkeit der K-Werte ergibt sich nach *van't Hoff* $\Delta H^0 = 240 \pm 25$ cal/mol zugunsten von (2).

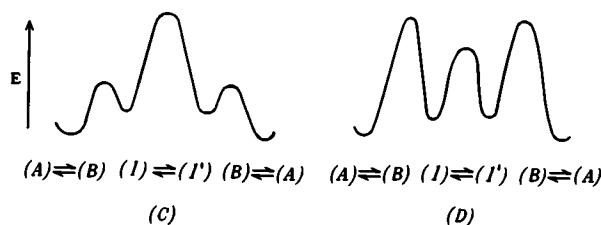
Unsere Ergebnisse ermöglichen es nun auch zu entscheiden, ob die Umlagerung (1) \rightleftharpoons (1') über einen transoiden oder cisoiden Übergangszustand^[1] abläuft. Mit den ermittelten $^3J_{\text{H},\text{D}}$ -Daten konnten wir die Protonenzuordnung

gen (3A) bzw. (4B) treffen, je nachdem, ob man für den Grundzustand von (1) die Konformation (A) oder (B) annimmt:



Doppelresonanz-Experimente^[7] ergaben andererseits das Austausch-Schema $H_a \rightleftharpoons H'_a$ und $H_b \rightleftharpoons H'_b$, d. h. $AB \rightleftharpoons A'B'$, das mit diesen Zuordnungen nur vereinbar ist, wenn der Valenztautomerie ein Konformationswechsel in die jeweils alternative Konformation [(3A) \rightarrow (3B) bzw. (4B) \rightarrow (4A)] vorausgeht und folgt. Der Übergangszustand für die Umlagerung (1) \rightleftharpoons (1') besitzt nämlich entweder C_{2h} - oder C_{2v} -Symmetrie – je nachdem, ob er sich von (A) (transoid) oder (B) (cisoid) ableitet, und dieser Symmetrie muß auch der Protonenaustausch gehorchen. Da nach Ergebnissen der Photoelektronen-Spektroskopie (1) im Grundzustand in der Konformation (A) vorliegt^[8], verläuft die Umlagerung über den cisoiden Übergangszustand^[1, 9].

Für die vom Konformationswechsel (A) \rightleftharpoons (B) begleitete Reaktion (1) \rightleftharpoons (1') können die Energieprofile (C) oder (D) diskutiert werden. Berücksichtigt man die Energiebarrieren für die Valenztautomerien im Dihydrobullvalen



(5) (12.6 kcal/mol^[10]) und im Barbaralan (6) (8.6 kcal/mol^[11]) sowie für die Ringinversion im 1,3,5-Cyclohepta-



trien (6 kcal/mol^[12]), so muß man (C) den Vorzug geben. Der Energieunterschied zwischen den Konformationen (A) und (B) beträgt somit maximal 3 kcal/mol.

Eingegangen am 10. Januar 1972 [Z 592]

[1] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[2] L. Birladeanu, D. L. Harris u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6387 (1970).

[3] W. Grimme u. W. v. E. Doering, noch unveröffentlicht.

[4] J. C. Barborak, S. Chari u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5275 (1971).

[5] C. J. Cresswell u. R. K. Harris, J. Magn. Res. 4, 99 (1971). Wir danken den Herren Dr. R. K. Harris und M. Kinns für die Überlassung einer Programmliste.

[6] Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen wurde unterhalb des Koaleszenzpunktes bestimmt.

[7] S. Forsén u. R. A. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 2892 (1963).

[8] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung u. G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970).

[9] Ähnliche Interpretationen enthält auch [2] – jedoch zeigt die genauere Betrachtung, daß die dort vorgelegten experimentellen Daten für eine befriedigende Klärung der Frage, welche Konformation der Übergangszustand der Valenztautomerie (1) \rightleftharpoons (1') besitzt, nicht ausreichend sind.

[10] G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merenyi, Angew. Chem. 77, 774 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 752 (1965).

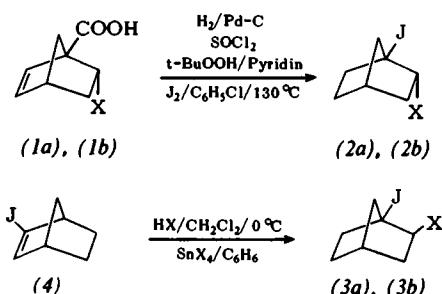
[11] W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[12] a) F. A. L. Anet, J. Amer. Chem. Soc. 86, 458 (1964); b) F. R. Jensen u. L. A. Smith, ibid. 86, 956 (1964).

Existiert 1-Norbornen?

Von Reinhart Keese und Ernst-Peter Krebs^[*]

Wir hatten berichtet, daß 1,2-exo-Dihalogennorbornane durch Butyllithium bisdehalogeniert werden und in Gegenwart von Furan die beiden Diastereomeren (6) und (7) ergeben. Das konstante Produktverhältnis schien uns ein Indiz für das intermediäre Auftreten von 1-Norbornen zu sein^[1]. Jetzt haben wir triftige Gründe für die Annahme, daß 1-Norbornen tatsächlich bei der Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogennorbornanen auftritt. Wir gingen von den diastereomeren Dihalogeniden (2a)/(3a) und (2b)/(3b) aus, die gemäß Schema 1 oder wie früher beschrieben^[1] hergestellt wurden^[2].



Schema 1. a, X = Br; b, X = Cl

Cyclopentadienkarbonsäure-methylester reagiert mit Vinylbromid bzw. Vinylchlorid im Autoklaven bei 170°C zu einem Gemisch von Cycloadditionsprodukten, aus dem reine 6-endo-Brom- bzw. 6-endo-Chlor-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-1-carbonsäure (1a) bzw. (1b)^[3a, 3b], isoliert werden kann. (Die endo-Konfiguration geht aus dem NMR-Spektrum hervor.) Nach Schema 1 wurden daraus 1-Jod-2-endo-bromnorbornan (2a) und 1-Jod-2-endo-chlornorbornan (2b)^[3b] erhalten. 1-Jod-2-exo-bromnorbornan^[1] (3a) und 1-Jod-2-exo-chlornorbornan (3b) stellen wir nach Schema 1 aus 2-Jod-2-norbornen (4)^[4] dar.

Die durch Butyllithium induzierte Bisdehalogenierung der Diastereomerenpaare (2a)/(3a) und (2b)/(3b) liefert in Gegenwart von Furan die Afsangprodukte (6) und (7) in konstantem Verhältnis. Das gleiche Adduktverhältnis fanden wir auch bei der Reaktion von (2a) und (3b) mit Natriumamalgam in einem Gemisch aus Furan und Tetrahydrofuran (vgl. Schema 2 und Tabelle 1).

Allgemein ist ein auf einer Afsangreaktion beruhender Nachweis eines metastabilen Zwischenproduktes nur unter

[*] Dr. R. Keese und E.-P. Krebs, Dipl.-Natw. ETH
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6