

Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, IX¹⁾

Substituenten-Effekte im System 7-Phenylnorcaradien-7-carbonsäureester/7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäureester

Harald Günther*, Wilfried Peters und Rainer Wehner

Institut für Organische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Str. 47

Eingegangen am 16. Juli 1973

Die Valenztautomerien 7-Phenylnorcaradien-7-carbonsäure-methylester/7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester ($3\mathbf{a} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}$), 7-(*p*-Nitrophenyl)norcaradien-7-carbonsäure-methylester/7-(*p*-Nitrophenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester ($3\mathbf{b} \rightleftharpoons 4\mathbf{b}$), 7-(*p*-Methoxyphenyl)norcaradien-7-carbonsäure-methylester/7-(*p*-Methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester ($3\mathbf{c} \rightleftharpoons 4\mathbf{c}$) und 7-Phenylnorcaradien-7-carbonsäure-äthylester/7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-äthylester ($3\mathbf{d} \rightleftharpoons 4\mathbf{d}$) wurden mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Folgende thermodynamische Daten, jeweils in der oben gewählten Reihenfolge, sind bestimmt worden: $\Delta H^0 = 2.1, 2.2, 2.1$ und 1.6 kcal/mol ; $\Delta S^0 = 6.2, 5.6, 6.2$ und 5.2 Clausius . Die Übereinstimmung der ΔH^0 -Werte für $3\mathbf{a}-\mathbf{c} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}-\mathbf{c}$ wird auf die *endo*-Stellung der Phenylgruppe, die auf der Basis von ^1H -NMR-Befunden abgeleitet wurde, zurückgeführt. Die Verringerung von ΔH^0 im Fall von $3\mathbf{d} \rightleftharpoons 4\mathbf{d}$ dürfte sterische Ursachen haben.

Applications of ^{13}C Resonance Spectroscopy, IX¹⁾

Substituent Effects in the System 7-Phenylnorcaradiene-7-carboxylate/7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatriene-7-carboxylate

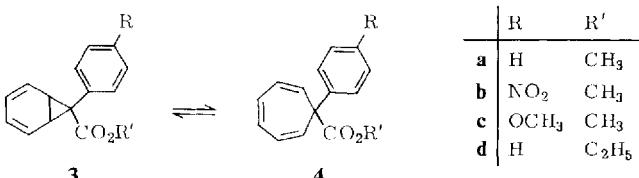
The valence tautomerisms methyl 7-phenylnorcaradiene-7-carboxylate/methyl 7-phenyl-1,3,5-cycloheptatriene-7-carboxylate ($3\mathbf{a} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}$), methyl 7-(*p*-nitrophenyl)norcaradiene-7-carboxylate/methyl 7-(*p*-nitrophenyl)-1,3,5-cycloheptatriene-7-carboxylate ($3\mathbf{b} \rightleftharpoons 4\mathbf{b}$), methyl 7-(*p*-methoxyphenyl)norcaradiene-7-carboxylate/methyl 7-(*p*-methoxyphenyl)-1,3,5-cycloheptatriene-7-carboxylate ($3\mathbf{c} \rightleftharpoons 4\mathbf{c}$), and ethyl 7-phenylnorcaradiene-7-carboxylate/ethyl 7-phenyl-1,3,5-cycloheptatriene-7-carboxylate have been investigated using ^{13}C n.m.r. spectroscopy. The following thermodynamic parameters, in the order given above, have been obtained: $\Delta H^0 = 2.1, 2.2, 2.1$, and 1.6 kcal/mole ; $\Delta S^0 = 6.2, 5.6, 6.2$, and 5.2 Clausius . The conformity of the ΔH^0 values in the case of $3\mathbf{a}-\mathbf{c} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}-\mathbf{c}$ is attributed to the *endo*-position of the phenyl group that is derived on the basis of ^1H n.m.r. results. The reduction of ΔH^0 in the case of $3\mathbf{d} \rightleftharpoons 4\mathbf{d}$ is most likely of steric origin.

¹⁾ VIII. Mitteil.: H. Günther, G. Jikeli, H. Schmickler und J. Prestien, Angew. Chem. **85**, 826 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 762 (1973).

Die Beeinflussung der Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenztautomerie **1** \rightleftharpoons **2** durch Substituenten an C-7 ist experimentell zahlreich belegt²⁻⁹⁾ und kann mit Hilfe eines einfachen MO-Modells rationalisiert werden¹⁰⁻¹²⁾. Danach erwartet man, daß die Norcaradien- relativ zur Cycloheptatrienform durch π -Akzeptoren stabilisiert und durch π -Donatoren destabilisiert wird.

**1****2**

Zum experimentellen Studium der elektronischen Effekte, denen das Gleichgewicht **1** \rightleftharpoons **2** unterliegt, ist das fluktuierende System 7-Phenylnorcaradien-7-carbonsäure-methylester/7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester⁶⁻⁸⁾ (**3a** \rightleftharpoons **4a**) besonders geeignet, denn die Einführung von Akzeptor- oder Donatorgruppen in der *para*-Stellung des Phenylringes ermöglicht es, diesen Aspekt isoliert zu betrachten. Die thermodynamischen Parameter der betreffenden Gleichgewichte sollten dann mit den Hammettschen σ -Konstanten korrelierbar sein¹³⁾. Bei Variation der unmittelbar an C-7 gebundenen Gruppen wird die Valenztautomerie dagegen auch von sterischen und σ -Bindungseffekten beeinflußt^{3,4,7)}, so daß hier eine kompliziertere Substituentenabhängigkeit resultiert.



Bisherige ¹H-NMR-Messungen^{6,8)} an den Systemen **3a-d** \rightleftharpoons **4a-d** führten zu widersprüchlichen Ergebnissen und die für **3a-e** \rightleftharpoons **4a-e** ermittelten Enthalpie-differenzen (**3a** \rightleftharpoons **4a**: 5.4 ± 0.6 ; **3b** \rightleftharpoons **4b**: 3.5 ± 0.2 ; **3c** \rightleftharpoons **4c**: 2.3 ± 0.3 kcal/mol)⁶⁾ sind mit dem Donator-Akzeptor-Modell¹⁰⁻¹²⁾ nicht vereinbar. Eine erneute experimentelle Untersuchung war daher wünschenswert, um auf diese Weise zu klären, ob neben den bereits erwähnten Substituenten-Einflüssen für die Valenztautomerie **1** \rightleftharpoons **2** noch andere, bisher nicht beachtete Effekte von Bedeutung sind.

- 2) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 652 (1965).
- 3) J. A. Berson, D. R. Hartter, H. Klinger und P. W. Grubb, J. Org. Chem. **33**, 1669 (1969).
- 4) M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron **25**, 4467 (1969).
- 5) M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, Tetrahedron Lett. **1970**, 753.
- 6) G. E. Hall und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971).
- 7) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2207 (1971).
- 8) H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer und T. Keller, Angew. Chem. **83**, 585 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 563 (1971).
- 9) H. Dürr und H. Kober, Chem. Ber. **106**, 1565 (1973).
- 10) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907.
- 11) H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173.
- 12) R. Hoffmann und W.-D. Stöhrer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).
- 13) Eine Interpretation der Substituenteneinflüsse auf die Gleichgewichtslage mit Hilfe der Hammett-Konstanten war früher⁴⁾ versucht worden; die CF₃-Gruppe läßt sich in eine solche Korrelation nicht einordnen.

Als experimentelle Methode wählten wir die kernmagnetische ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, da die ^1H -entkoppelten ^{13}C -Spektren besonders leicht interpretierbar sind. Ferner wird durch die größeren relativen chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Resonanzen die Möglichkeit, die Spektren fluktuierender Systeme im Gebiet des langsamsten Austauschs zu beobachten, wesentlich begünstigt. Wie bei der mit der ^1H -NMR-Spektroskopie ausgeführten Untersuchung des Systems $3\mathbf{d} \rightleftharpoons 4\mathbf{d}$ ^{8,14)} wurde besonderer Wert darauf gelegt, die charakteristischen NMR-Daten mindestens eines Isomeren direkt zu messen, um auf diese Weise die Zahl der unbekannten Parameter möglichst klein zu halten. Daten, die sich wie die oben zitierten Enthalpiewerte⁶⁾ lediglich auf Messungen im Gebiet des schnellen Austauschs stützen, können, wie verschiedentlich gezeigt wurde^{15,16)}, fehlerhaft sein.

Ergebnisse

Die ^{13}C -Daten der fluktuierenden Systeme $3\mathbf{a}-\mathbf{d} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}-\mathbf{d}$, wie sie bei Raumtemperatur im Gebiet des schnellen Austauschs beobachtet werden, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das charakteristische Tieftemperaturverhalten zeigt Abb. 1 am Beispiel des Systems $3\mathbf{d} \rightleftharpoons 4\mathbf{d}$. Mit sinkender Temperatur wird für die Resonanzen von C-1,6 und C-7 eine diamagnetische Verschiebung beobachtet, die eine Gleichgewichtsverlagerung zugunsten der Norcaradienform zum Ausdruck bringt. Signalverbreiterung führt schließlich zum Verschwinden der betreffenden Absorption bei ca. -90°C , bis unterhalb des Aufspaltungspunktes die Signale des Norcaradienisomeren ($3\mathbf{d}$) bei δ 37.5 und δ 24.3 ppm gefunden werden (Abb. 1e). Die Absorptionen der Cycloheptatrienform ($4\mathbf{d}$) ließen sich nicht lokalisieren. Dafür muß ihre geringe Intensität (vgl. unten) sowie die vermutliche Überlagerung mit Signalen von $3\mathbf{d}$ (C-1,6) bzw. dem Lösungsmittel (C-7) verantwortlich gemacht werden.

Diese experimentellen Befunde rechtfertigen für die folgende quantitative Betrachtung die vereinfachende Annahme, daß von den zwei konfigurationsisomeren Norcaradienen mit *exo*- oder *endo*-ständiger Phenylgruppe jeweils nur ein Isomeres dominiert. Um welches es sich dabei handelt, wird später untersucht. Auch bei den Cycloheptatrienen $4\mathbf{a}-\mathbf{d}$ kann man voraussetzen, daß nur eine Konformation vorliegt, so daß für die Analyse der temperaturabhängigen ^{13}C -Spektren ein einfaches Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ zugrundegelegt werden kann, das als einzige Ursache für die Änderung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte angesehen wird.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K nach der Beziehung

$$K = (\delta_{\text{CHT}} - \delta_{\text{exp}})/(\delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{NCD}}) \quad (1)$$

benutzten wir die Temperaturabhängigkeit der C-1,6- und C-7-Resonanzen. Als Grenzparameter δ_{NCD} der Norcaradienform dienten dabei die experimentell bestimmten Werte (Tab. 2), während die entsprechenden Parameter der Cycloheptatrienform, δ_{CHT} , mit Hilfe von Modellverbindungen abgeschätzt werden mußten. Für $\delta(1,6)$

¹⁴⁾ B. D. Tunggal, Dissertation, Univ. Köln 1972.

¹⁵⁾ G. Govil und H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. **47**, 2818 (1967).

¹⁶⁾ E. W. Garbisch jr., B. L. Hawkins und K. D. MacKay, in Conformational Analysis, G. Chiurdoglu Herausgeber, Academic Press, New York 1971.

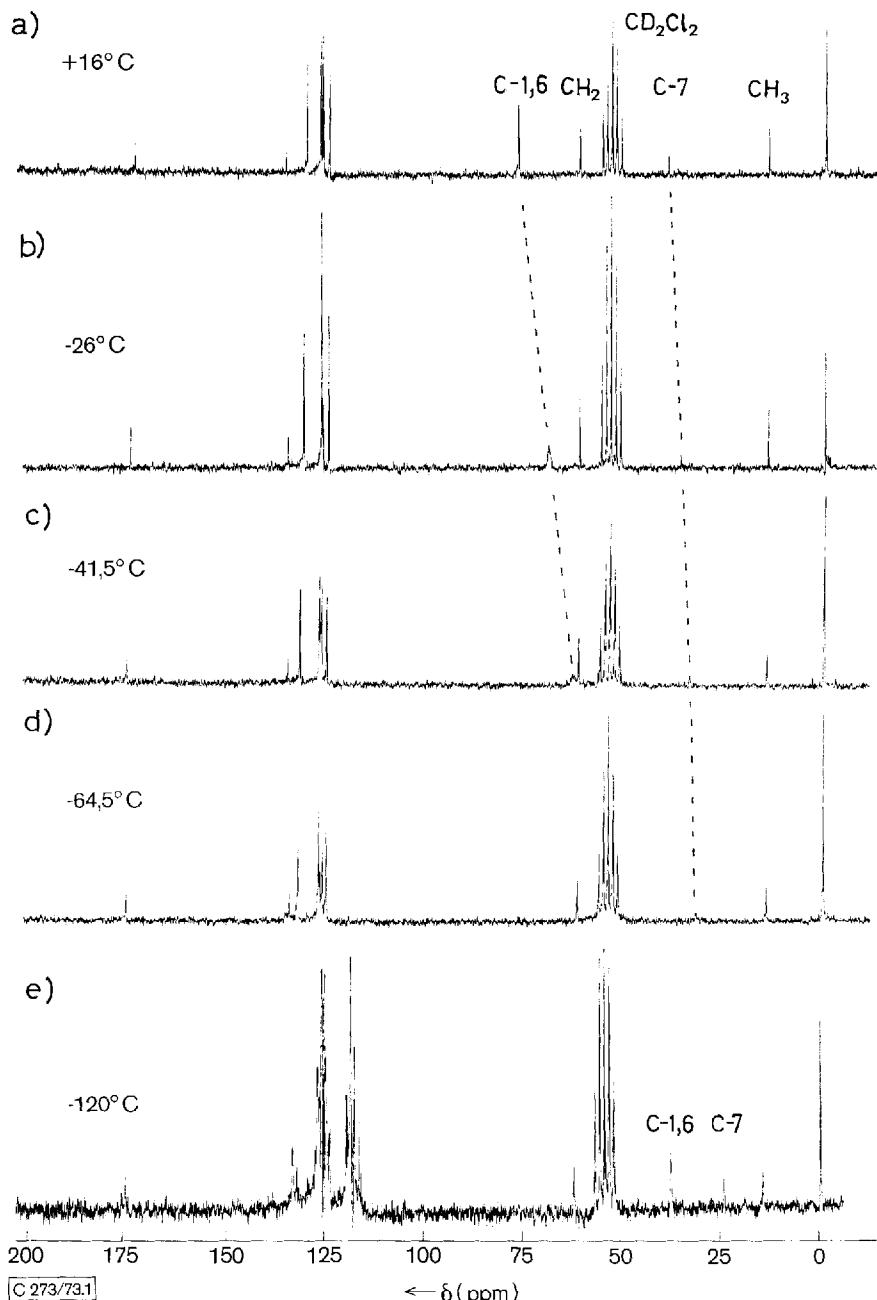
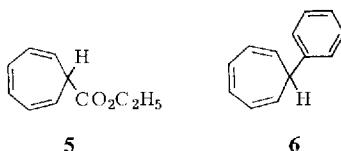


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der ¹³C-NMR-Spektren von **3d** ⇌ **4d** bei 22.63 MHz unter ¹H-Breitbandenkopplung; Lösungsmittel CD₂Cl₂; bei -120°C C₂H₃Cl/CD₂Cl₂ (1:1); innerer Standard Tetramethylsilan

Tab. 1. ^{13}C -Resonanzfrequenzen der fluktuierenden Systeme **3a**–**d** \rightleftharpoons **4a**–**d** im Gebiet des schnellen Austauschs; δ_{TMS} -Werte in ppm

	3a \rightleftharpoons 4a	3b \rightleftharpoons 4b	3c \rightleftharpoons 4c	3d \rightleftharpoons 4d
$^{\circ}\text{C}$	35	27.5	27.5	27.5
C-1,6	74.8	64.0	71.4	80.2
C-2,5	125.5	125.4	125.5	125.6
C-3,4	131.5	133.3	132.8	131.2
C-7	38.4	34.3	36.4	40.4
C=O	175.9	175.0	176.5	175.2
$-\text{OCH}_3$	53.0	53.3	53.0	—
$-\text{O}-\text{CH}_2-$	—	—	—	61.9
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	—	—	14.2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3$	—	—	55.4	—
C $_{\alpha}$	136.4	142.9	127.6	136.9
C $_{ortho}$	127.7	127.5	127.5	127.9
C $_{meta}$	127.4	122.5	112.8	127.3
C $_{para}$	127.0	147.1	158.7	127.0



stützten wir uns dazu auf die Daten von **2**, 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäureäthylester (**5**) und 7-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien (**6**), aus denen entsprechende $\Delta\delta$ -Werte abgeleitet werden konnten:

	$\delta(1,6)$	$\Delta\delta$	$\delta(7)$	$\Delta\delta$
2	120.5		28.0	
5	117.0	−3.5	43.9	+15.9
6	124.4	+3.9	45.2	+17.2

Unter der Annahme, daß sich diese Inkremente additiv verhalten und durch die *para*-Substituenten am Phenylkern nicht beeinflußt werden, erhält man $\delta(1,6)_{\text{CHT}} = 120.9$ ppm. Die geringe Variation der $\delta(1,6)_{\text{NCD}}$ -Werte (Tab. 2) zeigt in der Tat, daß die *para*-Substitution hier keine signifikante Änderung erwarten läßt.

Für C-7 wurde ähnlich verfahren, doch mußte hier damit gerechnet werden, daß bei zweifacher Substitution am gleichen Kohlenstoff die Additivität der Substituenteneinflüsse nicht mehr gewährleistet ist. Der mit Hilfe von **2**, **5** und **6** erhaltene Wert von $\delta(7)_{\text{CHT}} = 61.1$ ppm wurde daher korrigiert, indem aus den Daten für Methan, Toluol, *p*-Nitrotoluol und Methylacetat Inkremente für die Änderung der ^{13}C -Resonanzfrequenz bei Ersatz eines Wasserstoffs durch die Phenyl-, *p*-Nitrophenyl- und

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Resonanzfrequenzen $\delta(1,6)$ und $\delta(7)$ sowie der Gleichgewichtskonstanten K der fluktuierenden Systeme **3a-d** \rightleftharpoons **4a-d**

°C	$\delta(1,6)$	K	3a \rightleftharpoons 4a		K	$\lg K$
			$\lg K$	$\delta(7)$		
-120.0	37.7	—	—	24.1	—	—
-70.5	—	—	—	28.0	7.84	0.894
-48.5	—	—	—	30.0	4.84	0.685
-27.5	58.7	2.96	0.471	32.0	3.34	0.524
-8.7	64.7	2.08	0.319	34.4	2.34	0.369
+1.0	67.5	1.79	0.253	35.7	1.97	0.294
+19.0	71.5	1.46	0.165	37.2	1.64	0.214
+35.0	74.8	1.24	0.094	38.4	1.41	0.149
3b \rightleftharpoons 4b						
°C	$\delta(1,6)$	K	$\lg K$	$\delta(7)$	K	$\lg K$
-120.0	37.8	—	—	24.2	—	—
-85.5	—	—	—	—	—	—
-64.5	45.0	10.57	1.024	26.8	12.06	1.081
-41.5	49.6	6.03	0.781	28.6	6.77	0.830
-30.0	52.3	4.74	0.676	29.6	5.36	0.729
-9.0	56.4	3.46	0.539	31.5	3.67	0.565
-1.5	58.2	3.09	0.489	32.0	3.38	0.528
+16.0	61.4	2.52	0.402	33.3	2.75	0.439
+27.5	64.0	2.17	0.336	34.3	2.38	0.376
3c \rightleftharpoons 4c						
°C	$\delta(1,6)$	K	$\lg K$	$\delta(7)$	K	$\lg K$
-120.0	38.0	—	—	23.4	—	—
-85.5	—	—	—	25.4	15.92	1.201
-64.5	48.6	6.84	0.835	27.6	7.14	0.853
-41.5	—	—	—	29.4	4.71	0.673
-30.0	57.0	3.35	0.525	30.9	3.60	0.556
-9.0	62.3	2.41	0.383	32.8	2.66	0.424
-1.5	64.7	2.10	0.323	33.8	2.30	0.361
+16.0	68.4	1.73	0.238	35.2	1.92	0.284
+27.5	71.4	1.48	0.170	36.4	1.65	0.219
3d \rightleftharpoons 4d						
°C	$\delta(1,6)$	K	$\lg K$	$\delta(7)$	K	$\lg K$
-120.0	37.5	—	—	24.3	—	—
-85.5	—	—	—	—	—	—
-64.5	—	—	—	32.2	3.33	0.522
-41.5	63.5	2.20	0.343	33.9	2.55	0.407
-30.0	67.4	1.79	0.253	35.5	2.06	0.313
-9.0	72.1	1.41	0.149	37.7	1.55	0.191
-1.5	74.4	1.26	0.101	38.2	1.46	0.166
+16.0	77.6	1.08	0.034	39.4	1.26	0.101
+27.5	80.2	0.95	--0.020	40.4	1.13	0.052

Methoxycarbonylgruppe bestimmt wurden¹⁷⁾. Diese Inkremente dienten zur Berechnung der Resonanzfrequenz des Methylenkohlenstoffs im Phenyl- und *p*-Nitrophenylessigester sowie der *p*-Methoxyphenylessigsäure¹⁸⁾, deren Vergleich mit dem experimentellen Wert dann das gewünschte Korrekturglied $\Delta\delta$ lieferte:

CH_4	-1.8		exp.	ber.	$\Delta\delta$
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	21.4	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$	41.1	43.7	2.6
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(p)$	21.3	(<i>p</i>)- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$	40.8	43.6	2.8
$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{CH}_3$	20.5	(<i>p</i>)- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	40.6	43.9	3.3
$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$	20.7				

Damit erhielt man schließlich für $\delta(7)_{\text{CHT}}$ in **4a–c** die Werte 58.5, 58.3 und 57.8 ppm. Für **4d** wurde der Wert von **4a** verwendet. Die temperaturabhängigen ^{13}C -Resonanzfrequenzen und die nach Gl. (1) bestimmten *K*-Werte enthält Tab. 2.

Nach der van't Hoffschen Beziehung konnten sodann die thermodynamischen Parameter der Gleichgewichte **3a–d** ⇌ **4a–d** bestimmt werden (Tab. 3). Wie man feststellt, stimmen die unabhängig voneinander auf der Basis von $\delta(1,6)$ einerseits und $\delta(7)$ andererseits erhaltenen Ergebnisse ausgezeichnet überein. Die angegebenen statistischen Fehler beinhalten nicht Unsicherheiten in den Grenzwerten δ_{CHT} , doch kann angenommen werden, daß diese gering sind. Ändert man die benutzten δ_{CHT} -Werte um ± 4 ppm – also um einen Betrag, der den möglichen Fehler wesentlich übersteigen dürfte –, so ändern sich die ΔH^0 -Werte um weniger als 0.1 kcal/mol und die ΔS^0 -Werte um weniger als 0.5 Clausius. Bemerkenswert ist ferner die gute Übereinstimmung, die im Falle von **3d** ⇌ **4d** zwischen den Ergebnissen der ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Messung^{8,14)} festgestellt wird. Von den von Hall und Roberts⁶⁾ bestimmten thermodynamischen Parametern sind nur die von **3c** ⇌ **4c** innerhalb der Meßfehlergrenze mit unseren Daten vereinbar.

Diskussion

Für die Analyse der thermodynamischen Parameter der fluktuierenden Systeme **3a–d** ⇌ **4a–d** ist die Frage von Bedeutung, welche Position die Substituenten an C-7 einnehmen. Da wir bei unseren Messungen im Gebiet des langsamen Austauschs nur eine Norcaradienform feststellen konnten, muß untersucht werden, ob es sich dabei um das Isomere mit *exo*- oder *endo*-ständiger Phenylgruppe (**7** bzw. **8**) handelt. Um dies zu entscheiden, haben wir zunächst die Resonanzfrequenzen der olefinischen Protonen von **3a–c** ⇌ **4a–c** mit denen im fluktuierenden System **9** ⇌ **10** verglichen. Für **9** ist aufgrund der $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Kopplung die *endo*-Position der Phenylgruppe experimentell gesichert^{8,19)}. Wir finden hier $\delta(2,5) = 6.14$ und $\delta(3,4) = 5.82$ ppm¹⁴⁾, während für die Systeme **3a** ⇌ **4a**, **3b** ⇌ **4b** und **3c** ⇌ **4c** die Werte 6.25, 6.27 und 6.23 sowie 6.00, 5.95 und 6.00 ppm (alle bei 32.5°C) angegeben wurden⁶⁾. Bei -35°C

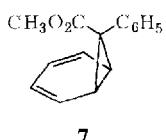
¹⁷⁾ *p*-Methoxytoluol stand nicht zur Verfügung, so daß hier der Wert von Toluol verwendet wurde; wie der Vergleich der Daten von Toluol und *p*-Nitrotoluol zeigt, beeinflußt der *p*-Substituent die ^{13}C -Resonanzfrequenz der Methylgruppe unwesentlich.

¹⁸⁾ Hier wurden zum Vergleich statt der Ester die Säuren herangezogen.

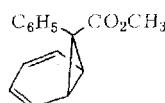
¹⁹⁾ H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972).

Tab. 3. Thermodynamische Daten ΔH° (kcal/mol) und ΔS° (Clausius) der Gleichgewichte $3\text{a-d} \rightleftharpoons 4\text{a-d}$

		ΔH°	ΔS°
3a \rightleftharpoons 4a	C-1,6	2.07 \pm 0.09	6.34 \pm 0.38
	C-7	2.07 \pm 0.05	6.09 \pm 0.18
3b \rightleftharpoons 4b	C-1,6	2.12 \pm 0.05	5.56 \pm 0.19
	C-7	2.20 \pm 0.06	5.65 \pm 0.22
3c \rightleftharpoons 4c	C-1,6	2.08 \pm 0.02	6.13 \pm 0.08
	C-7	2.19 \pm 0.07	6.35 \pm 0.31
3d \rightleftharpoons 4d	C-1,6	1.64 \pm 0.04	5.56 \pm 0.14
	C-7	1.51 \pm 0.05	4.80 \pm 0.21
	¹ H	1.26 \pm 0.25	5.8 \pm 1.9



7



8

erhielten wir (in der gleichen Reihenfolge) 6.21, 6.26 und 6.18 sowie 5.88, 5.84 und 5.88 ppm. Die Relation $\delta(2,5) > \delta(3,4)$ ist typisch für das Norcaradiensystem, bei dem, wie früher gezeigt wurde²⁰⁾, der Dreiring aufgrund seiner diamagnetischen Anisotropie die Protonenresonanzfrequenz spezifisch beeinflußt. In Cycloheptatrienen gilt dagegen in der Regel $\delta(2,5) < \delta(3,4)$.



9

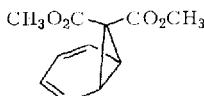
10

Die gute Übereinstimmung der Daten für **9 \rightleftharpoons 10** mit denen der hier untersuchten Systeme spricht zugunsten der Struktur **8**. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß auch das System **11** ähnliche δ -Werte für die olefinischen Protonen besitzt [$\delta(2,5)$ 6.07; $\delta(3,4)$ 5.71 ppm]²⁰⁾. Für die chemische Verschiebung der Protonen dominiert also der Dreiringeffekt, während der Einfluß des Phenylkerns nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Aufschlußreicher für die Stellung der Substituenten erweist sich die ¹H-Resonanzfrequenz der Estermethylgruppe. Für das System **12** fanden wir Werte von $\delta = 3.74$ und 3.50 ppm für die *exo*- und *endo*-ständige Methoxycarbonylgruppe⁴⁾. Diese Daten müssen nun dafür korrigiert werden, daß in **3a-e** eine Esterfunktion durch die



11



12

²⁰⁾ H. Günther und H.-H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. **706**, 1 (1967).

Phenylgruppe ersetzt ist. Mit den Methylresonanzfrequenzen im Malonester (δ 3.72) und im Phenylessigsäure-methylester (δ 3.57) erhalten wir ein $\Delta\delta$ von -0.15 ppm, so daß die korrigierten Werte für die ^1H -Resonanz der *exo*- und *endo*-ständigen Methoxycarbonylgruppe nun δ 3.59 und 3.35 ppm lauten. Für **3a–c** finden wir bei -120°C 3.53, 3.55 und 3.57 ppm, womit die *exo*-Stellung der Esterfunktion erhärtet wird.

Eine endgültige Klärung des Isomerieproblems gelang schließlich mit Hilfe von Verschiebungsreagenzien. Komplexbildung mit dem paramagnetischen $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ²¹⁾ sollte für **7** und **8** zu ganz unterschiedlichen Ergebnissen führen. Da wegen der ähnlichen räumlichen Relation zwischen der Esterfunktion und den einzelnen Protonenpaaren 1-H, 6-H, 2-H, 5-H und 3-H, 4-H die induzierten Verschiebungen im wesentlichen vom Abstandsfaktor $1/r^3$ — wobei r der Abstand zwischen dem betreffenden Proton und dem Anisotropiezentrum am Übergangsmetall ist²²⁾ — bestimmt werden, erwartet man für **8** eine starke Beeinflussung von $\delta(1,6)$, während im Falle von **7** die olefinischen Protonen 2-H bis 5-H am stärksten betroffen sein sollten. Das Ergebnis der Messung am System **3a** \rightleftharpoons **4a** zeigt Abb. 2.

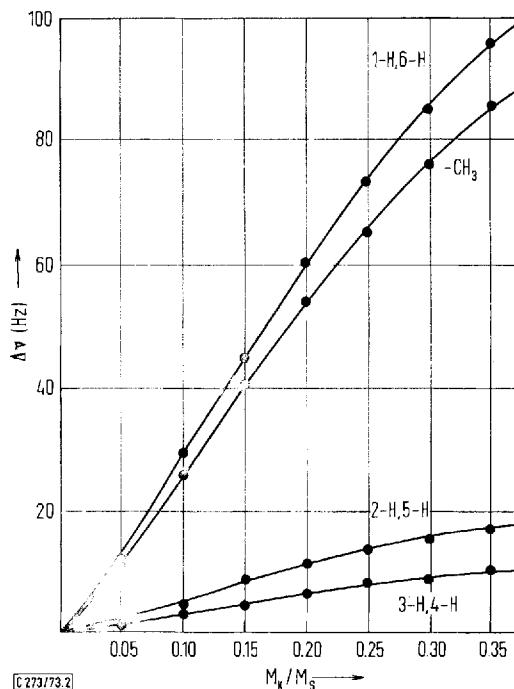


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der durch $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ induzierten Pseudokontaktverschiebung Δv der Protonenresonanzfrequenz im System **3a** \rightleftharpoons **4a**; Meßtemperatur 30°C . M_K/M_S = Molverh. Komplex/Substrat

²¹⁾ Tris(dipivalomethanato)europium(III).

²²⁾ R. v. Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. **84**, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 675 (1972).

Die Reihenfolge $\Delta\nu(1,6) > \Delta\nu(\text{CH}_3) \gg \Delta\nu(2,5) > \Delta\nu(3,4)$ bestätigt, daß die Esterfunktion in den Verbindungen **3a - d** die *exo*-Stellung einnimmt.

Da die geschilderten Messungen im Gebiet des schnellen Austauschs vorgenommen wurden, muß das Ergebnis im Hinblick auf seine Abhängigkeit von der Dynamik des Systems **3a ⇌ 4a** untersucht werden. Nach Tab. 2 beträgt die Konzentration an **4a** bei Raumtemperatur ca. 40 %. Es ist daher prinzipiell mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die gemessene Pseudokontaktverschiebung im wesentlichen das Ergebnis einer Komplexbildung zwischen $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ und dem Isomeren **4a** ist. In diesem Fall würde das Meßergebnis über die Konfiguration an C-7 in **3a** keine Aussagen erlauben. Wir haben daher mit dem Komplexbildner $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ ²³⁾ bei einem festen Molverhältnis die Temperaturabhängigkeit der Pseudokontaktverschiebung untersucht. Das für die Protonen 1-H und 6-H erhaltene Resultat ist in Abb. 3a) graphisch dargestellt. Die Kurve A gibt zunächst die Temperaturabhängigkeit von $\delta(1,6)$ in Abwesenheit von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ wieder²⁴⁾. Dieser bei Temperaturabnahme diamagnetischen Verschiebung, deren Ursache die Gleichgewichtsänderung zugunsten von **3a** ist, überlagert sich bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ die paramagnetische Pseudokontaktverschiebung. Es resultiert die Kurve B, deren Verlauf die mit abnehmender Temperatur stärker ins Gewicht fallende Pseudokontaktverschiebung zum Ausdruck bringt. Um auszuschließen, daß

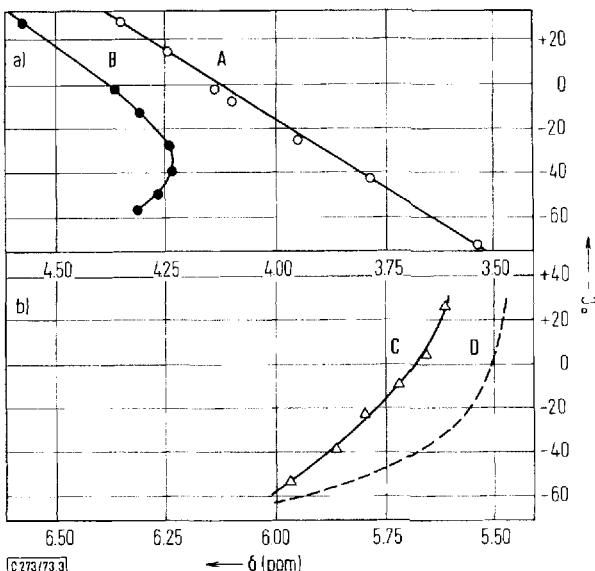


Abb. 3. a) Temperaturabhängigkeit der 1-H,6-H-Resonanzfrequenz im System **3a ⇌ 4a**; Kurve A ohne Zusatz von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$; Kurve B in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$, Molverh. $M_K/M_S = 0.02$

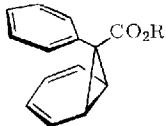
b) Temperaturabhängigkeit der Pseudokontaktverschiebung der 1-H,6-H-Resonanz in **5** (C) und **3a ⇌ 4a** (D). Die Kurve D gibt lediglich die Differenz B-A wieder und bezieht sich nicht auf die δ -Skala

²³⁾ (1,1,1,2,2,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato)europium(III).

²⁴⁾ Die Resonanzfrequenzen wurden hier mit ausreichender Genauigkeit als Zentrum des betreffenden Multipletts bestimmt.

dieser Effekt seine Ursache allein im Temperatureinfluß auf die Komplexbildung mit **4a** hat, wurde eine analoge Messung mit 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäure-äthylester (**5**) in Gegenwart von Eu(FOD)₃ durchgeführt (Kurve C). In Abb. 3b) sind diese Meßwerte dann der Temperaturabhängigkeit der Pseudokontaktverschiebung im System **3a** \rightleftharpoons **4a**, die sich als Differenz der Kurven A und B ergibt, gegenübergestellt. Man findet für **3a** \rightleftharpoons **4a** mit abnehmender Temperatur, also bei zunehmender Konzentration an **3a**, eine stärkere Beeinflussung der 1-H,6-H-Resonanzfrequenz als im Cycloheptatrien **5**. Ganz analoge Resultate wurden für $\delta(2,5)$ und $\delta(3,4)$ erhalten. Damit ist sichergestellt, daß das in Abb. 3a) dargestellte Ergebnis für die Konfiguration an C-7 in **3a** signifikante Aussagen zuläßt, da angenommen werden muß, daß auch im Gebiet des schnellen Austauschs die Komplexbildung mit beiden Isomeren stattfindet. Die Annahme, daß die für **3a** ermittelte Konfiguration an C-7 auch für die *para*-substituierten Systeme **3b** und **3c** sowie für **3d** gilt, erscheint ohne Vorbehalt möglich.

Die Klärung der Isomeriefrage für die Norcaradiene erlaubt nun eine zwanglose Deutung des Befundes, daß die Systeme **3a**–**c** \rightleftharpoons **4a**–**c** praktisch die gleichen Enthalpiedifferenzen aufweisen. Wegen der sterischen Wechselwirkung mit den Doppelbindungen des Norcaradiensystems dürfte der Phenylkern eine Konformation bevorzugen, in der das $2p_z$ -Orbital in α -Stellung zum Dreiring orthogonal zu den Walsh-Orbitalen des Dreirings angeordnet ist (**13**). Die erwartete elektronische



13

Wechselwirkung der *para*-Substituenten im Sinne des Donator-Akzeptor-Modells wird dann blockiert und ein Substituenteneinfluß auf die Gleichgewichtslage entfällt. Der Phenylkern dürfte daher in den hier untersuchten Systemen lediglich einen sterischen Effekt und möglicherweise einen durch Ersatz einer C–H- durch eine C–C-Bindung bedingten σ -Bindungsbeitrag zur Stabilisierung des Norcaradiens ausüben. Die Estergruppe kann dagegen in der *exo*-Stellung die für ihre Akzeptorwirkung notwendige bisektische Konformation²⁵⁾ einnehmen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Unterschied in den ΔH^0 -Werten für **3a** \rightleftharpoons **4a** und **3d** \rightleftharpoons **4d**. Im Vergleich zur Methoxycarbonylgruppe stabilisiert die Äthoxycarbonylgruppe die Norcaradienform weniger. Die Hammettschen σ -Konstanten [$\sigma_p(\text{CO}_2\text{CH}_3) = 0.385$; $\sigma_p(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) = 0.45$] lassen den umgekehrten Effekt erwarten, da danach der Äthoxycarbonylgruppe die stärkeren Akzeptoreigenschaften zukämen.

Es muß deshalb untersucht werden, ob dieser Befund möglicherweise eine sterische Ursache hat, da das größere Volumen der Äthoxycarbonylgruppe die *cis*-Wechselwirkung mit 1-H und 6-H am Dreiring des Norcaradiens verstärkt. Das fluktuiierende

²⁵⁾ G. J. Karabatsos und D. J. Fenoglio, in Topics in Stereochemistry, E. L. Eliel und N. L. Allinger Herausgeber, Bd. 5, S. 167, Wiley-Interscience, New York 1970.

System hat dann die Möglichkeit, diesem Zwang durch eine Gleichgewichtsverlagerung auszuweichen. Dieses Problem bedarf weiterer Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine großzügige Sachspende, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren hergestellt^{7,26)}. Für die Tieftemperaturmessungen wurden 0.17 M Lösungen in CD₂Cl₂ benutzt, unterhalb -90°C diente ein 1:1-Gemisch von Vinylchlorid und CD₂Cl₂ als Solvens. Innerer Standard für ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen war Tetramethylsilan.

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden unter ¹H-Breitbandentkopplung in 10-mm-Meßzellen mit einem HX-90-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker im Puls-Fouriertransform-Verfahren bei einer Meßfrequenz von 22.63 MHz aufgenommen. Als Stabilisierungssignal diente die ²H-Resonanz des Lösungsmittels. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian HA-100-NMR-Spektrometer im cw-Verfahren bei einer Meßfrequenz von 100 MHz.

Zur Temperaturkontrolle diente das Bruker Temperiergerät B-ST 100/700 oder ein Thermoelement in der von uns früher⁴⁾ beschriebenen Meßanordnung, die auch für das HX-90-Spektrometer benutzt werden kann. Allerdings ist hier wegen des größeren Probenvolumens (Meßzellen 10 mm Ø) die Temperaturkonstanz über längere Zeitspannen schwieriger aufrecht zu erhalten als es beim HA-100-Spektrometer der Fall ist (Meßzellen 5 mm Ø).

²⁶⁾ O. Schenk und H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **584**, 221 (1953).