

Hydrierwärmen, IV¹⁾

Zur Frage der Homoaromatizität von Norcaradien und Cycloheptatrien

Wolfgang R. Roth*, Frank-Gerrit Klärner*, Gerd Siepert und Hans-Werner Lennartz

Fakultät für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 10 21 48, W-4630 Bochum 1

Eingegangen am 2. August 1991

Key Words: Homoaromaticity / Resonance energy / Calculations, force-field / Heats of hydrogenation**Heats of Hydrogenation, IV¹⁾. – Homoaromaticity in Norcaradiene and Cycloheptatriene**

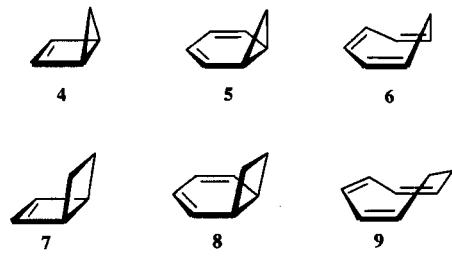
By comparison of the heats of hydrogenation of fixed norcaradienes with analogous cyclobutane derivatives and from the difference of experimental heats of formation with values calculated by force-field methods the homoaromatic stabilization

of norcaradienes and cycloheptatrienes are calculated and compared with the equilibrium position of the respective valence isomers.

Das Konzept der Homoaromatizität²⁾ ist wiederholt Gegenstand theoretischer Untersuchungen gewesen³⁾. Seine experimentelle Überprüfung beschränkt sich bei den nichtgeladenen Systemen im wesentlichen auf die Triene **1**, **2** und **3**, wobei übereinstimmend das Fehlen einer nachweisbaren Stabilisierung festgestellt wurde⁴⁾. Auf dem Hintergrund dieser Beobachtung kommt Houk^{3b)} zu dem Ergebnis, daß die homokonjugative Wechselwirkung neutraler π -Systeme sowie gespannter σ -Bindungen mit abgeschlossenen Schalen grundsätzlich destabilisierend ist.



Diese Aussage steht im Widerspruch zu neueren thermischen Untersuchungen, durch die für Bicyclo-[2.1.0]penten (**4**) ein ausgeprägter destabilisierender Homokonjugationseffekt im Sinne eines Antiaromaten nachgewiesen wurde⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit werden analoge Messungen für die potentiellen Homoaromaten Norcaradien (**5**) und Cycloheptatrien (**6**) bzw. deren Derivate beschrieben.



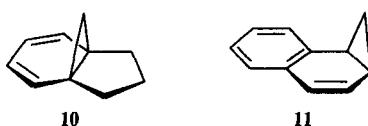
Konjugationseffekte sind keine physikalisch meßbaren Größen, sondern ergeben sich nur durch den Vergleich einer

experimentell bestimmten Bildungsenthalpie mit der Bildungsenthalpie eines Modells. Im Falle von **4** hatten wir als Modell Bicyclo[2.2.0]hexen (**7**) herangezogen. Gegenüber diesem Referenzsystem war die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindung in **4** um 9.9 kcal mol⁻¹ erhöht, was als Ausdruck der antiaromatischen Destabilisierung von **4** gewertet worden war⁵⁾. In Analogie zu diesen Untersuchungen soll jetzt die Hydrierwärme der olefinischen Doppelbindungen von **5** und **6** mit den entsprechenden Werten von **8** und **9** verglichen werden.

„Chemische Modelle“ sind jedoch nur zur Erkennung großer Konjugationseffekte geeignet, wenn die stets vorhandenen Unterschiede der sterischen Energie von Substrat und Modell klein gegenüber dem gesuchten Effekt sind. Genaue Aussagen lassen sich gewinnen, wenn der Referenzwert Kraftfeld-Rechnungen entnommen wird⁶⁾. Diese Methode erfüllt zum einen die Forderung, daß das Modell aus lokalisierten Zweizentren-Bindungen aufzubauen ist, und zum anderen werden die sterischen Gegebenheiten genau berücksichtigt. Im Sinne der Definitionsbedingung haben wir ein Kraftfeld benutzt (MM2ERW⁶), das auch konjugierte Polyene ohne Rückgriff auf quantenmechanische Methoden zu berechnen gestattet. Wie an einer großen Zahl von Beispielen gezeigt werden konnte, liefert der Vergleich der so berechneten Bildungsenthalpien mit den experimentellen Werten direkt die gesuchten Resonanzenergien (RE)⁶⁾. Mit dieser Methode soll nun für alle Homoaromaten, für die experimentelle Bildungsenthalpien bekannt sind, geprüft werden, ob und wo Homoaromatizität bedeutsam ist.

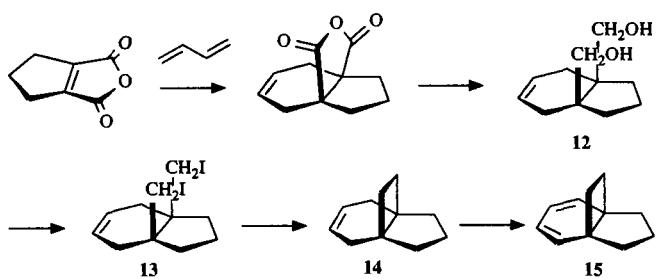
1. „Chemisches Modell“

Da die Bildungsenthalpie von Norcaradien (**5**) wegen seines ganz auf der Seite von Cycloheptatrien (**6**) liegenden Gleichgewichtes nicht direkt zugänglich ist, haben wir unsere Untersuchungen an den fixierten Norcaradienen **10** und **11** durchgeführt⁷⁾.



Zum Vergleich haben wir die tricyclischen Vierringe **15** und **20** bzw. deren partiell hydrierte Derivate **14**, **17** und **19** herangezogen. Die Synthese von **14** und **15** erfolgte auf dem in Schema 1 skizzierten Weg.

Schema 1



Das von Ginsburg⁸⁾ bereits beschriebene Diol **12** wurde über das Dimesylat in das Diiodid **13** übergeführt, das mit *n*-Butyllithium den Tricyclus **14** lieferte. Bromierung von **14** und Behandeln mit Lithiumfluorid/Lithiumcarbonat in HMPT führte dann zum Dien **15**, dessen Struktur durch den Syntheseweg und die spektroskopischen Eigenschaften (s. Exp. Teil) eindeutig gesichert ist.

Die katalytische Hydrierung von **14** und **15** (Pd/C, Isooctan) verläuft einheitlich und liefert jeweils nur den Tricyclus **16**. Die Hydrierwärmen dieser, sowie die der entsprechenden Reaktionen von **17**, **19** und **20**, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Hydrierwärmen in Isooctan bei 25°C

Reaktion	$-\Delta H_H$ [kcal mol ⁻¹]
14 \rightarrow 16	25.1 \pm 0.1
15 \rightarrow 16	49.3 \pm 0.2
17 \rightarrow 18	53.3 \pm 0.1
19 \rightarrow 18	81.8 \pm 0.1
20 \rightarrow 18	106.1 \pm 0.1
10 \rightarrow 21	22.6
10 \rightarrow 22	22.4
11 \rightarrow 23	22.3

Wie die Differenzen der Hydrierwärmen von **14** und **15** bzw. **19** und **20** zeigen, erfordert die Einführung der zweiten Doppelbindung in das Dien-System jeweils eine Energie von

24.2 bzw. 24.3 kcal mol⁻¹. Die gute Übereinstimmung dieser Werte sollte jedoch nicht als Aussage über die Güte des Modells gewertet werden. Wie die deutlich verschiedenen Hydrierwärmen von **15** und **17** (49.3 bzw. 53.3 kcal mol⁻¹) zeigen, dürfte die obige Übereinstimmung mehr zufälliger Natur sein.

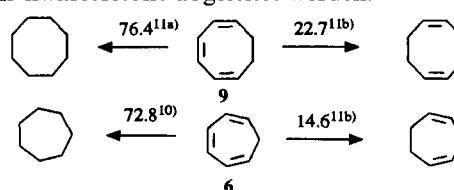
Die katalytische Hydrierung von **10** und **11** führt jeweils zu einem Substanzgemisch. Da die Bildungsenthalpien der erhaltenen Reduktionsprodukte selbst nicht bekannt sind, können die Bildungsenthalpien dieser Norcaradiene direkt nicht angegeben werden.

Die Auswertung erfolgte deswegen in der Weise, daß die Bildungsenthalpie-Differenzen zwischen den Norcaradienen und ihren Dihydro-Derivaten ermittelt wurden. Diese Dihydro-Derivate zeigen bei der katalytischen Hydrierung eine mit den Norcaradienen sehr ähnliche Produktzusammensetzung (s. Legende zu Tab. 7). Man macht daher keinen großen Fehler, wenn man die Bildungsenthalpien der Reduktionsprodukte jeweils mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen (s. Tab. 8) ermittelt, da durch die Differenzbildung eventuelle Unstimmigkeiten wieder eliminiert werden.

Wie Tab. 1 zeigt, sind die Energiedifferenzen zwischen den Norcaradienen (**10** sowie **11**) und ihren Dihydro-Derivaten (**21**, **22** bzw. **23**) innerhalb der Fehlergrenzen gleich (22.4 kcal mol⁻¹). Diesem Wert steht in den Modellsubstanzen **15** bzw. **20** eine Differenz von 24.2 bzw. 24.3 kcal mol⁻¹ gegenüber. Unter dem Vorbehalt, daß unser „chemisches Modell“ bei der Hydrierung eine mit den Norcaradienen vergleichbare Änderung seiner Spannungsenergie erfährt, resultiert für das Norcaradien eine Homoaromatizität von 1.8 bzw. 1.9 kcal mol⁻¹.

Wenn gleich damit deutlich wird, daß die homokonjugative Stabilisierung im Norcaradien sicherlich klein ist, sollte dem Ergebnis keine quantitative Bedeutung zugemessen werden. Wie oben durch den Vergleich der Hydrierwärmen von **15** und **17** bereits gezeigt wurde, können geringe strukturelle Änderungen eine Beeinflussung der Hydrierwärme bedingen, die in der Größenordnung des Effekts selbst liegen.

Auf die hohe Resonanzenergie von Cycloheptatrien (**6**) ist wiederholt hingewiesen worden⁹⁾. Ein qualitativer Hinweis, daß es sich hierbei um eine homokonjugative Stabilisierung handelt, ergibt sich aus dem Vergleich der Hydrierwärmen von **6**¹⁰⁾ und **9**^{11a)}, die sich um 3.6 kcal mol⁻¹ unterscheiden. Eine deutlich größere Differenz ergibt sich, wenn man die Hydrierwärmen jeweils für die mittlere Doppelbindung in diesen Trienen betrachtet^{11b)}, die in Cycloheptatrien um 8.1 kcal mol⁻¹ kleiner als in Cyclooctatrien ist. Ein genauer Wert für die Homoaromatizität von Cycloheptatrien (**6**) kann offenkundig aus diesen Daten nicht ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Spannungsenergien der einzelnen Kohlenwasserstoffe abgeleitet werden.



2. „Kraftfeld-Modell“

Wenn anomale Bindungseigenschaften (Resonanzeffekte) mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen erkannt werden sollen, stellt sich die Frage nach der Fehlerbreite für den berechneten Erwartungswert. Die Güte des hier verwendeten Kraftfelds (MM2ERW) wurde an einer großen Zahl von Beispielen getestet⁶⁾. Die Standard-Abweichung beträgt hierbei $\pm 0.55 \text{ kcal mol}^{-1}$. Wegen ihrer strukturellen Nähe zu den in dieser Arbeit analysierten Homoaromaten haben die in Tab. 2 aufgelisteten Vinylcyclopropane und Polyene hierbei eine besondere Bedeutung. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, liegen auch die Bildungsenthalpien dieser Verbindungen alle in der obigen Fehlerbreite. Bei einem mittleren Fehler der experimentellen Bildungsenthalpien von ca. $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt sich damit eine Signifikanz der homoaromatischen Wechselwirkung nur, wenn die Resonanzenergie $> 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist.

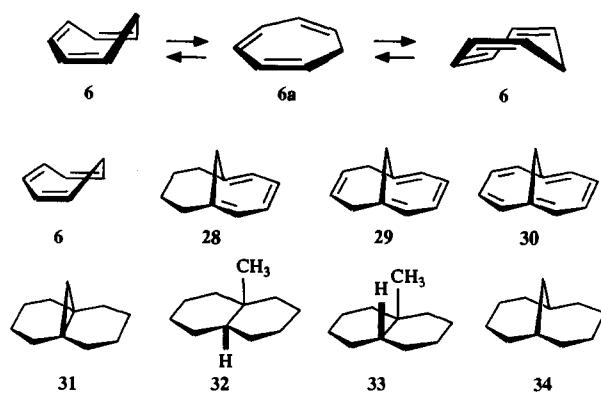
Tab. 2. Bildungsenthalpien [kcal mol^{-1}] von Vinylcyclopropanen und Polyenen

Substrat		$\Delta H_f^\circ \text{ (exp)}$	$\Delta H_f^\circ \text{ (ber)}$
	24	30.4 ¹²⁾	30.41
	25	0.3 ¹³⁾	-0.03
	26	28.5 ^{a)}	28.84
	27	28.8 ^{a)}	28.95
	22	23.1 ^{a)}	23.25
	21	22.9 ^{a)}	23.86
	9	46.7 ¹⁴⁾	47.52

^{a)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmen der Tab. 7 und den in Tab. 8 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen.

In Tab. 3 sind die Resonanzenergien für alle Homoaromaten, für die experimentelle Bildungsenthalpien bekannt sind, aufgeführt. Bei den π -Homoaromaten sollten wir erwarten, daß hier der Effekt in hohem Maße von der Molekülgeometrie abhängt. Ohne eine hinreichende Überlappung der relevanten p-Orbitale kann es nicht zu einer Wechselwirkung kommen. Entsprechend wird für planares Cyclopentadien (35)¹⁶⁾ und 1,4-Cyclohexadien (36)¹⁷⁾ auch keine RE gefunden. Eine deutliche homoaromatische Stabilisierung zeigt jedoch Cycloheptatrien (6), die aber verschwindet, wenn man zu einer planaren Geometrie 6a übergeht. Anet¹⁸⁾ hatte für die Ringinversion von Cycloheptatrien (6) eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt. Der Übergangszustand dieser Reaktion kann mit planarem Cycloheptatrien (6a) identifiziert werden, dem somit die Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ = 44.6 + 5.5 = 50.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ zukommt. Dieser Wert stimmt aus-

gezeichnet mit dem für planares Cycloheptatrien berechneten (49.67 kcal mol⁻¹) überein.



Tab. 3. Resonanzenergien [kcal mol^{-1}] von Homoaromaten

Substrat		$\Delta H_f^\circ \text{ (exp)}$	$\Delta H_f^\circ \text{ (ber)}$	RE ²⁴⁾
	35	33.2 ⁶⁾	33.21	0.0
	36	26.1 ⁶⁾	26.07	0.0
	6a	50.1 ^{a)}	49.67	0.4
	6	44.6 ¹⁰⁾	48.73	-4.1
	37	49.9 ¹⁴⁾	51.65	-1.8
	1	45.2 ¹⁹⁾	44.36	0.8
	28	35.0 ^{b)}	39.43	-4.4
	29	62.3 ^{b)}	68.43	-6.1
	30	77.1 ^{b)} 75.2 ²⁰⁾	94.28	-17.2
	38	95.5 ²³⁾	101.25	-5.8
	4	79.6 ⁵⁾	69.65	9.9
	39	60.0 ⁶⁾	53.45	6.6
	40	87.3 ²⁵⁾	97.90	-10.6
	10	45.5 ^{b)}	48.95	-3.5
	11	57.0 ^{b)}	60.13	-3.1

^{a)} S. Text. — ^{b)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmen der Tab. 7 und den in Tab. 8 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen.

Wie Tab. 3 zeigt, nimmt die bei „Monohomobenzol“ (6) beobachtete homokonjugative Stabilisierung ($-4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) über „Dihomobenzol“ (37) ($-1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu „Trihomobenzol“ (1) ($0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) graduell ab, wobei beim Nonatrien 1 schließlich der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Abstand zwischen den Doppelbindungen auf 2.45 \AA ¹⁹⁾ an-

wächst, der eine stabilisierende Wechselwirkung nicht mehr zuläßt.

Die für Cycloheptatrien beobachtete homokonjugative Wechselwirkung sollte bei einer Verbrückung der Kohlenstoff-Atome C-1 und C-6 auf der anderen Seite zunehmen und hat uns veranlaßt, vergleichend die Hydrierwärmen von **6**, **28**, **29** und **30** zu bestimmen.

Nur bei **6** nimmt die katalytische Hydrierung einen einheitlichen Verlauf. Bei der Hydrierung von **28**–**30** wird jeweils ein Gemisch der Produkte **31**–**34** erhalten (s. Legende zu Tab. 7). Bedingt durch die unterschiedlichen Produktanteile lassen sich keine unmittelbaren energetischen Beziehungen zwischen den Substraten ableiten. Die Auswertung erfolgte über die Bildungsenthalpien der Reduktionsprodukte, die ihrerseits mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen ermittelt wurden (s. Tab. 8). Bei den so abgeleiteten Bildungsenthalpien handelt es sich demnach um „pseudo-experimentelle“ Werte, wobei der Fehler allerdings im Hinblick auf die hohe Zuverlässigkeit dieser Rechnungen bei gesättigten Kohlenwasserstoffen klein sein dürfte. Die für **30** ermittelte Bildungsenthalpie liegt um 1.9 kcal mol⁻¹ höher, als der von Bremser et al.²⁰⁾ durch Verbrennungskalorimetrie abgeleitete Wert, wobei dieser Wert insofern jedoch mit einer Unsicherheit behaftet ist, als hier die Verdampfungsenthalpie mit Hilfe der Troutonschen Regel abgeschätzt wurde.

Wie erwartet, nimmt die homokonjugative Stabilisierung beim Übergang von Cycloheptatrien (**6**) über **28** nach **29** zu [−4.1, −4.4, −6.1 kcal mol⁻¹] (s. Tab. 3)]. Beim [10]Annulen **30** überlagert sich dem Homokonjugationseffekt die aromatische Stabilisierung durch den 10-π-Perimeter. Ein erheblicher Teil der resultierenden Resonanzenergie von −17.2 kcal mol⁻¹ muß jedoch, wie der Vergleich mit **28** und **29** zeigt, auch hier der homokonjugativen Stabilisierung zugesprochen werden, die sich auch in dem extrem kurzen C-1–C-6-Bindungsabstand von 2.235 Å²¹⁾ manifestiert. Eine übereinstimmende Deutung wurde auch aufgrund der Analyse der spektroskopischen Daten von **30** gewonnen²²⁾. Das Ausmaß der homokonjugativen Stabilisierung von **30** läßt sich durch den Vergleich mit 1,5-Methano[10]annulen (**38**)²³⁾ abschätzen, dem bei weitgehend unveränderter Stabilisierung durch den 10-π-Perimeter eine homoaromatische Stabilisierung versagt ist. Die RE der beiden [10]Annulene unterscheiden sich um 11.4 kcal mol⁻¹.

Bei den σ-Homoaromaten sind nur für **4**, **39**, **40**, **10** und **11** experimentelle Bildungsenthalpien bekannt. Als „Pseudocyclobutadiene“ beobachten wir bei **4** und **39** eine antiaromatische Destabilisierung, wobei die Abstufung des Effektes den theoretischen Erwartungen entspricht²⁶⁾. Bei **4** ist die antiaromatische Destabilisierung bereits so groß, daß hier der Effekt schon durch Reaktivitäts-Kriterien erkennbar wird; **4** reagiert mit Cyclopentadien um 3–4 Zehnerpotenzen schneller, als andere Cyclobuten-Derivate und besitzt eine den Furane stern vergleichbare Diels-Alder-Reaktivität⁵⁾. Auch **39** zeigt eine hohe Reaktivität in Cycloadditions-Reaktionen, die jedoch als Ausdruck der sich abbauenden sterischen Energie gedeutet wurde²⁷⁾.

Besonders eindrucksvoll ist der Vergleich der strukturell ähnlichen Verbindungen **39** und **40**, bei denen in Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen^{26b)} das Vorzeichen der Homoaromatizität wechselt.

Ein großes experimentelles Material liegt über die Gleichgewichtslage bzw. den Enthalpieunterschied von σ-Homoaromaten mit ihren valenzisomeren π-Homoaromaten vor (s. Tab. 4 und 5). Die durch Substituenten hervorgerufenen Verschiebungen der Gleichgewichtslage setzt der RE jedoch enge Grenzen. Für die Norcaradiene (s. Tab. 4) ergibt sich dabei für die homokonjugative Stabilisierung eine untere Grenze von 5.7 kcal mol⁻¹ und eine obere von 7.4 kcal mol⁻¹, wenn man die RE der Cycloheptatrien-Systeme aufgrund der für **6**, **28** und **29** ermittelten Werte als gegeben betrachtet. Jorgenson^{3a)} hatte für dieses System aufgrund semiempirischer MO-Rechnungen einen Wert von ca. 5 kcal mol⁻¹ vorausgesagt.

Tab. 4. Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien-Gleichgewichte^{a)}

ΔH_f°		ΔH_R	ΔH_f°
55.43 (ber) (-) 5.8 (RE) 5		$\xrightleftharpoons{-+5^{28)}$	48.73 (ber) (-) 4.1 (RE) 6
49.6			44.6 (exp) ¹⁰⁾
48.95 (ber) (-) 3.5 (RE) 10		$\xrightleftharpoons{>-1^{7a})}$	59.48 (ber) (-) 13.0 (RE) 41
45.5 (exp) ^{b)}			> 46.5
83.98 (ber) > (-) 5.7 (RE) 42		$\xrightleftharpoons{>-1^{35})}$	85.44 (ber) (-) 6.1 (RE) 43
< 78.3			79.3
-29.1 (ber) < (-) 8.5 (RE) 44		$\xrightleftharpoons{>+1^{36})}$	-32.5 (ber) (-) 6.1 (RE) 45
> -37.6			-38.6
43.45 (ber) < (-) 7.4 (RE) 46		$\xrightleftharpoons{>+1^{7a})}$	39.43 (ber) (-) 4.4 (RE) 28
> 36.0			35.0 (exp) ^{b)}
72.97 (ber) < (-) 9.7 (RE) 47		$\xrightleftharpoons{>+1^{38})}$	68.43 (ber) (-) 6.1 (RE) 29
> 63.3			62.3 (exp) ^{b)}

^{a)} Alle berechneten Bildungsenthalpien wurden mit den MM2ERW-Kraftfeld⁶⁾ ermittelt. — ^{b)} Diese Arbeit.

Das wohl interessanteste Ergebnis dieser Analyse betrifft das Valenzisomeren-Gleichgewicht von 1,6-Methano-[10]annulen **30** \rightleftharpoons **48** (s. Tab. 5). Beim Grundkörper liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des [10]Annulens^{39,40)}. Durch Methyl-Substitution am Kohlenstoffatom C-7 kann das Gleichgewicht jedoch in einen Bereich verschoben werden, der Aussagen zur Enthalpiedifferenz zuläßt⁴⁰⁾. Unterstellt man, daß die Methyl-Gruppen die RE des [10]Annulens (π-Homonaphthalin) nicht nennenswert beeinträchtigen, dann resultiert für das valenzisomere σ-Homo-naphthalin **49** eine RE von ca. −11.7 kcal mol⁻¹. Im Ein-

Tab. 5. σ -Homonaphthalin \rightleftharpoons 1,6-Methano[10]annulen-(π -Homonaphthalin-) Gleichgewichte [kcal mol $^{-1}$]^{a)}

ΔH_f°	ΔH_R	ΔH_f°	
98.96 (ber) (-) 16.2 (RE) 82.8		~ +5.7 ³⁹⁾	94.28 (ber) (-) 17.2 (RE) 77.1 (exp) ^{b)}
87.33 (ber) (-) 11.7 (RE) 75.6		+0.2 ⁴⁰⁾	92.63 (ber) (-) 17.2 (RE) 75.4
104.38 (ber) < (-) 17.3 (RE) > 87.1		> +1 ⁴¹⁾	103.25 (ber) (-) 17.2 (RE) 86.1
123.14 (ber) > (-) 9.0 (RE) < 114.1		> -1 ⁴¹⁾	132.30 (ber) (-) 17.2 (RE) 115.1

^{a)} Alle berechneten Bildungsenthalpien wurden mit dem MM2ERW-Kraftfeld⁶⁾ ermittelt. — ^{b)} Diese Arbeit.

klang mit diesem Wert steht auch die sich verändernde Gleichgewichtslage, wenn man im Homoacenaphthylen **53** die *peri*-Brücke zum Homoacenaphthen **51** reduziert⁴¹⁾. Unterstellt man, daß die Resonanzenergie des Grundkörpers (-17.2 kcal mol $^{-1}$) sich durch die Substitution nicht ändert, dann können auch hier aus der Gleichgewichtslage wieder Grenzwerte für die homoaromatische Stabilisierung der Homonaphthalin-Derivate abgeleitet werden. Durch die Daten der Tab. 5 läßt sich die homoaromatische Stabilisierung der Bisnorcaradiene zwischen -9.0 und -17.3 kcal mol $^{-1}$ eingrenzen.

Die Homokonjugation des σ -Homonaphthalins **48** sollte verglichen mit der von Norcaradien (**5**) (σ -Homobenzol) im gleichen Verhältnis stehen wie die RE des Naphthalins (-40 kcal mol $^{-1}$)⁶⁾ zu der von Benzol (-26 kcal mol $^{-1}$)⁶⁾. Der beobachtete Wert ist deutlich größer, ist jedoch vergleichbar mit dem Erwartungswert quantenmechanischer Rechnun-

Tab. 6. Resonanzenergie [kcal mol $^{-1}$] von Divinylcyclobutanen

Substrat	ΔH_f° (exp)	ΔH_f° (ber)	RE ²⁴⁾
	55	-6.39 ¹³⁾	-6.44
	8	45.23 ^{14c)} 46.81 ^{11a)}	45.54
	17	37.61 ^{a)}	38.31
	19	66.11 ^{a)}	65.10
	20	90.41 ^{a)}	90.71

^{a)} Diese Arbeit, berechnet aus den Hydrierwärmen der Tab. 7 und den in Tab. 8 angegebenen Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen.

gen, die für das System **30** \rightleftharpoons **48** eine Enthalpiedifferenz von 4 – 6 kcal mol $^{-1}$ ergeben haben⁴²⁾, gleichbedeutend mit einer RE von 16 – 18 kcal mol $^{-1}$ für das σ -Homonaphthalin **48**.

Der beachtlichen homokonjugativen Stabilisierung der Norcaradiene und Bisnorcaradiene steht, wie Tab. 6 zeigt, das völlige Fehlen einer entsprechenden Stabilisierung bei den analogen Vierringverbindungen gegenüber. Dieser Unterschied ist eine weitere Bestätigung für den hier verwendeten methodischen Ansatz für die Berechnung von Resonanzenergien.

Während die Resonanzeffekte der Annulene heute als weitgehend verstanden gelten und einen festen Platz bereits im Grundstudium einnehmen, sind unsere Kenntnisse der Homoaromatizität sehr viel lückenhafter; π - und σ -Homoaromatizität sind, wie Tab. 3 zeigt, von vergleichbarer Größe und können in einigen Fällen eine Bedeutung gewinnen, die der Resonanzenergie cyclischer Polyene nicht nachsteht. Das Überdenken einer Theorie, die eine homokonjugative Stabilisierung grundsätzlich verneint^{3b)}, ist augenscheinlich geboten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

GC-Trennungen: 90 P (Varian); gepackte Säulen; Trägergas: He. — Schmp., Sdp.: Unkorrigiert. — IR: Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). — UV: Cary 17 (Varian). — 1 H-NMR: WP-80 (Bruker), T-60 (Varian). — MS: CH-5 (Varian-MAT).

1. Hydrierwärme-Messungen

Kalorimeter, Meßmethoden sowie Genauigkeit sind in Lit.⁴³⁾ beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 7 zusammengestellt. Die Hydrierungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 25°C an einem Pd/C-Katalysator (10%) in Isooctan durchgeführt. Lösungsmittel-Korrekturen⁴³⁾ erfolgten bei **6**, **29** und **30** mit den in Tab. 9 angegebenen „ersten Lösungswärmen“, sonst entsprechend Lit.⁴⁴⁾. Die Darstellung der Substrate erfolgte, soweit nicht im experimentellen Teil beschrieben, jeweils nach der in Tab. 7, Spalte 1, angegebenen Literatur. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Hydrierung ohne strukturelle Änderung. Für die Auswertung wurde, wenn nicht anders angegeben, vom Wasserstoff-Verbrauch ausgegangen.

2. Substanzen

Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-2-en (**22**): 5.0 g (0.03 mol) **21**^{7a)} werden mit 5.0 g (0.04 mol) Kalium-*tert*-butylat in 250 ml DMSO gelöst und 24 h auf 80°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird in eiskaltes Wasser gegeben und mit Pentan extrahiert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird gaschromatographisch (20% TCEP, 3 m, 120°C) aufgetrennt und besteht aus 47% **21**, (Retentionszeit 7 min) und 53% **22** (Retentionszeit 8.5 min). — Sdp. 59°C (12 Torr). — $n_D^{25} = 1.4980$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1630$ cm $^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). — 1 H-NMR (80 MHz; CDCl_3): $\delta = 6.1$ (dd, $^3J_{2,3} = 8.5$ Hz, 1H, 2-H), 5.5 (m, 1H, 3-H), 2.2–1.0 (m, 10H, 4,4-, 5,5-, 7,7-, 8,8-, 9,9-H $_2$), 0.7 (AB-Spektrum, $^2J_{10,10} = 4.2$ Hz, 2H, 10-H $_2$). — MS (70 eV): m/z (%) = 134 (99) [M^+], 119 (57), 91 (100).

cis-*Bicyclo[4.3.0]non-3-en-1,6-dimethyl-dimesylat*: Eine Lösung von 5.0 g (0.027 mol) **12**⁸⁾ in 50 ml wasserfreiem Pyridin wird unter Röhren bei -10°C zu einer Lösung von 10.0 g (0.07 mol) Me-

Tab. 7. Daten der Hydrierwärmebestimmung

Substrat	Titr. ^{aa)} geschw.	Kataly. ^{bb)}	H ₂ ^{cc)} Verbr.	Energie ^{dd)}	-ΔH _H ^{ee)}	-ΔH _H ^{ff)}
14	1.8328	0.0553	0.1823	4.6081	25.27	
14	1.8328	0.0550	0.1850	4.6541	25.16	25.1±0.1
15	0.9958	0.0563	0.1990	4.9218	49.47	
15	0.9958	0.0563	0.1992	4.8999	49.20	
15	0.8995	0.0565	0.1799	4.4923	49.94	49.3±0.2
17 ⁴⁵⁾	0.8622	0.0554	0.1723	4.6137	53.51	
17 ⁴⁵⁾	0.8622	0.0554	0.1725	4.6118	53.49	53.3±0.1
19 ⁴⁵⁾	0.6908	0.0572	0.2072	5.6714	82.10	
19 ⁴⁵⁾	0.6562	0.0573	0.1967	5.3865	82.09	81.8±0.1
20 ⁴⁵⁾	0.4359	0.0580	0.1749	4.6596	106.54	
20 ⁴⁵⁾	0.4129	0.0605	0.1647	4.3871	106.52	106.1±0.1
21 ^{7a)}	1.0230	0.0577	0.2007	6.0568	59.15	
21 ^{7a)}	1.0230	0.1007	0.2012	6.0732	59.16	59.1±0.1 ^{a)}
22	1.0150	0.0973	0.2027	6.1268	60.15	
22	0.9203	0.0975	0.1861	5.6092	59.98	60.0±0.1 ^{b)}
10 ^{7a)}	0.6250	0.2006	0.1871	5.2021	82.99	
10 ^{7a)}	0.6011	0.2023	0.1792	4.9419	82.32	82.5±0.4 ^{c)}
11 ⁴⁶⁾	0.2363	0.5633 ^{gg)}	0.1152	2.4142	104.78	
11 ⁴⁶⁾	0.2363	0.5633 ^{gg)}	0.1171	2.4344	103.94	104.0±0.4 ^{d)}
23 ⁴⁶⁾	0.3129	0.5660 ^{gg)}	0.1265	2.5884	81.85	
23 ⁴⁶⁾	0.3100	0.5686 ^{gg)}	0.1238	2.5297	81.73	
23 ⁴⁶⁾	0.3100	0.0032 ^{gg)}	0.1244	2.5494	81.97	
23 ⁴⁶⁾	0.3129	0.5660 ^{gg)}	0.1247	2.5655	82.29	81.7±0.2 ^{e)}
28 ⁴⁷⁾	0.6533	0.4231	0.1959	4.7403	72.57	
28 ⁴⁷⁾	0.6533	0.4231	0.1969	4.7510	72.37	
28 ⁴⁷⁾	0.6861	0.4272	0.2061	4.9710	72.35	72.1±0.1 ^{f)}
29 ⁴⁸⁾	0.5039	0.0756	0.1998	5.4088	108.24	
29 ⁴⁸⁾	0.5039	0.0756	0.1999	5.3900	107.84	
29 ⁴⁸⁾	0.5120	0.1121	0.2039	5.5124	108.11	
29 ⁴⁸⁾	0.5120	0.1121	0.2035	5.5019	108.10	
29 ⁴⁸⁾	0.5078	0.1130	0.2016	5.4464	108.01	107.7±0.1 ^{g)}
30 ⁴⁸⁾	0.4110	0.0795	0.2052	4.9905	121.53	
30 ⁴⁸⁾	0.4207	0.0786	0.2100	5.0980	121.31	
30 ⁴⁸⁾	0.4207	0.0709	0.2092	5.0833	121.42	120.7±0.1 ^{h)}
27 ⁴⁹⁾	0.8846	0.0459	0.1749	5.6082	63.39	
27 ⁴⁹⁾	0.8817	0.0308	0.1738	5.5697	63.37	
27 ⁴⁹⁾	0.8817	0.0299	0.1738	5.5829	63.51	63.3±0.1 ⁱ⁾
26 ⁴⁵⁾	0.8890	0.0326	0.1773	5.7174	64.37	
26 ⁴⁵⁾	0.8752	0.0358	0.1746	5.6184	64.23	
26 ⁴⁵⁾	0.8624	0.0240	0.1720	5.5373	64.26	64.2±0.1 ^{j)}

aa) [mol · s⁻¹ · 10⁷]. — bb) [g]. — cc) [mol · s⁻¹ · 10⁶]. — dd) [mcal · s⁻¹]. — ee) [kcal · mol⁻¹]. — ff) Korrigiert um Lösungswärme-Effekte. — gg) Pt-Mohr.

Produktzusammensetzung:

	Sub.	%	Sub.	%	Sub.	%	Sub.	%
a)	56	1.1	57	94.9	58	4.0		
b)	56	1.3	57	97.7	58	1.0		
c)	56	1.3	57	97.2	58	1.5		
d)	59	29.7	60	0.3	61	3.0	62	27.8
	63	17.2	64	0.2	65	0.2	66	3.2
e)	59	30.4	61	2.6	62	36.5	63	23.0
	66	1.3	67	1.4	68	4.8		
f)	31	0.0	32	11.9	33	9.4	34	78.7
g)	31	0.2	32	50.6	33	37.0	34	12.2
h)	31	0.3	32	40.5	33	33.5	34	25.7
i)	25	2.3	69	18.7	70	79.0		
j)	25	0.4	69	12.8	70	86.8		

thansulfonsäurechlorid (Mesylchlorid) in 50 ml Pyridin getropft. Nach 3 h gibt man die Reaktionslösung in 300 ml eiskaltes Wasser, extrahiert mit 150 ml Chloroform, wäscht mit verdünnter HCl und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einen festen Rückstand, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether 7.6 g (85%) Produkt liefert. — Schmp. 71°C. — IR (KBr): ν = 3020

Tab. 8. Bildungsenthalpien ΔH_f° (g) [kcal mol⁻¹] der Hydrierprodukte

Substanz	ΔH_f° (g)	Substanz	ΔH_f° (g)	
	30 ⁵⁰⁾ -12.35 ^{a)}		32 ⁵¹⁾ -47.25 ^{a)}	
	33 ⁵¹⁾ -46.63 ^{a)}		34 ⁵¹⁾ -34.36 ^{a,b)}	
	56 ⁵²⁾ -30.95 ^{a,c)}		57 ⁵³⁾ -37.59 ^{a)}	
	58 ^{7a)} -3.97 ^{a)}		59 ⁴⁷⁾ -49.54 ^{a)}	
	60 ⁴⁷⁾ -48.32 ^{a)}		61 ⁴⁷⁾ -51.31 ^{a)}	
	62 ⁴⁷⁾ -46.70 ^{a)}		63 ⁴⁷⁾ -48.62 ^{a)}	
	64 ⁴⁷⁾ -49.97 ^{a)}		65 ⁴⁷⁾ -47.23 ^{a)}	
	66 ⁴⁷⁾ -46.64 ^{a)}		67 ⁵¹⁾ -41.61 ^{a)}	
	68 ⁵¹⁾ -39.81 ^{a)}		25	0.34 ¹³⁾
	69		70	-36.98 ¹³⁾
	16		18 ⁴⁴⁾ -15.69 ^{a)}	

^{a)} Kraftfeld-Wert⁶⁾. — ^{b)} Vgl. Lit.⁵⁴⁾. — ^{c)} Vgl. Lit.⁵⁵⁾.

Tab. 9. Erste Lösungswärmen $\Delta H_{L,\infty}$ [kcal mol⁻¹] bei 25°C in Isooctan^{a)}

Substanz	$\Delta H_{L,\infty}$	Substanz	$\Delta H_{L,\infty}$		
	6	0.38		69	0.13
	29	0.38		34	0.07
	30	0.72		71	0.68
	72	0.60		73	0.15

^{a)} Die Bestimmung erfolgte wie in Lit.⁴³⁾ beschrieben.

cm⁻¹ (=C—H), 1660 (w, C=C) 1350 (s) 1160 (s, C—O). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 5.7 (m, 2H, 3,4-H₂), 4.2 [s, 4H, 1,6-(CH₂OSO₂CH₃)₂], 3.1 [s, 6H, 1,6-(CH₂OSO₂CH₃)₂], 2.1 (br. s, 4H, 2,2-, 5,5-H₂), 1.9 (s, 6H, 7,7-, 8,8-, 9,9-H₂). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 146 (45), 133 (48), 91 (100).

cis-1,6-Bis(iodomethyl)bicyclo[4.3.0]non-3-en (13): Zu 50.0 g (0.15 mol) *cis*-Bicyclo[4.3.0]non-3-en-1,6-dimethyl-dimesylat in 500 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gibt man 137.0 g (0.9 mol) Natriumiodid und erhitzt unter schnellem Rühren 12 h auf 110°C. Dann gibt man die Reaktionsmischung in 1 l eiskaltes Wasser und extrahiert mit insgesamt 500 ml Ether. Die organische Phase wird zweimal mit 100 ml 10proz. Natriumthiosulfat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe, kristalline Rückstand mit Hexan als Laufmittel an Kieselgel (Korngröße 0.2–0.5 mm) chromatographiert. Man erhält 17.5 g (30%) 13 als weiße Nadeln. — Schmp. 63°C. — IR (KBr): ν = 3020 cm⁻¹ (=C—H), 1660

(w, C=C), 1180 (vs), 670 (s), 620. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): $\delta = 5.55$ (m, 2H, 3,4-H₂), 3.4 [AB-Spektrum, $^2J_{\text{AB}} = 11$ Hz, 4H, 1,6-(CH₂I)₂], 2.1 (m, 4H, 2,2-, 5,5-H₂), 1.7 (m, 6H, 7,7-, 8,8-, 9,9-H₂). — MS (70 eV): m/z (%) = 402 (5) [M^+], 275 (100), 209 (56), 147 (100), 91 (100).

Tricyclo[4.3.2.0^{4,6}]undec-3-en (14): Unter Argon werden 50 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan mit 150 ml wasserfreiem Hexan verdünnt. Zu dieser Lösung tropft man 25.0 g (0.06 mol) **13**, gelöst in 100 ml wasserfreiem Hexan, unter Röhren zu. Nach 3 h hydrolysiert man, extrahiert mit Ether, trocknet mit MgSO_4 und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einen Rückstand, der nach Destillation (Sdp. 61 °C/18 Torr) 6.3 g (68%) **14** liefert. — $n_{\text{D}}^{20} = 1.4947$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$ (=C—H), 2900 (vs, C—H), 1640 (w, C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; CDCl_3): $\delta = 6.0$ (m, 2H, 3,4-H₂), 2.3—1.0 (br. m, 14H, 2,2-, 5,5-, 7,7-, 8,8-, 9,9-, 10,10-, 11,11-H₂). — MS (70 eV): m/z (%) = 148 (2) [M^+], 120 (100), 99 (61).

Tricyclo[4.3.2.0^{4,6}]undeca-2,4-dien (15): Zu einer Lösung von 1.5 g (0.01 mol) **14** in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man unter Röhren bei -20 °C eine Lösung von 4.0 g (0.025 mol) Brom in 40 ml CH_2Cl_2 mit einer Geschwindigkeit, daß stets sofortige Entfärbung eintritt. Nach weiteren 2 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal aus Methanol/Essigester (3:1) umkristallisiert. Man erhält 1.39 g (41%) eines bei 31 °C schmelzenden Dibromids. 1.0 g (3.2 mmol) dieses Dibromids, 0.8 g (0.032 mol) Lithiumfluorid, 2.3 g (0.032 mol) Lithiumcarbonat und 0.03 g gepulvertes Weichglas (Cola-Flasche) werden unter Argon in 50 ml HMPT unter intensivem Röhren 24 h auf 55 °C erhitzt. Anschließend wird in 250 ml eiskaltes Wasser gegeben und mit Pentan extrahiert. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen mit MgSO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit Pentan an Kieselgel (Korngröße 0.2—0.5 mm) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand destilliert. Bei 68 °C/11 Torr erhält man 0.24 g (51%) **15**. — $n_{\text{D}}^{20} = 1.5120$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060, 3010 \text{ cm}^{-1}$ (=C—H), 2930 (vs), 2830 (s, C—H), 1710, 1660 (w, C=C), 1570, 710 (vs). — UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 275 nm (3.204). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.6$ (s, 4H, 2-, 3-, 4-, 5-H), 2.3—1.3 (m, 10H, 7,7-, 8,8-, 9,9-, 10,10-, 11,11-H₂). — MS (70 eV): m/z (%) = 146 (5) [M^+], 118 (100), 117 (69).

Tricyclo[4.3.2.0^{4,6}]undecan (16): Bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C, Isooctan) von **15** erhält man als einziges Produkt **16**. — Sdp. 88 °C/11 Torr. — $n_{\text{D}}^{20} = 1.4941$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$ (vs), 2860 (s, C—H), 1460 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CCl_4): $\delta = 2.0$ —1.0 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 150 (3) [M^+], 122 (100), 80 (50).

CAS-Registry-Nummern

1: 6572-41-4 / 4: 5164-35-2 / 5: 14515-09-4 / 6: 544-25-2 / 8: 3725-28-8 / 10: 3463-81-8 / 11: 3463-79-4 / 12: 15405-79-5 / 12 (Dimesylat): 54007-99-7 / 13: 136630-08-5 / 14: 136630-09-6 / 15: 6706-53-2 / 16: 43043-80-7 / 17: 33930-87-9 / 19: 60329-21-1 / 20: 5181-34-0 / 21: 17048-59-8 / 22: 136630-10-9 / 23: 25033-22-1 / 26: 2566-57-6 / 27: 16554-83-9 / 28: 38795-15-2 / 29: 6074-99-3 / 30: 2443-46-1 / 34: 330-62-1 / 35: 542-92-7 / 36: 628-41-1 / 37: 3725-30-2 / 38: 65754-71-4 / 39: 822-41-3 / 40: 659-85-8 / 41: 136630-11-0 / 42: 174-44-7 / 43: 136630-12-1 / 44: 136630-13-2 / 45: 136630-14-3 / 46: 70440-99-2 / 47: 136630-15-4 / 48: 174-23-2 / 49: 38963-97-2 / 50: 58863-22-2 / 51: 136302-09-5 / 52: 133870-82-3 / 53: 133870-81-2 / 54: 136302-10-8 / 69: 291-64-5 / 71: 91-20-3 / 72: 629-20-9 / 73: 292-64-8

¹⁾ III. Mitteilung: W. R. Roth, W. Kirmse, W. Hoffmann, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2508.

- 2) R. Adams, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 838; S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6524; S. Winstein, *Spec. Publ. Chem. Soc.* — Nr. 21, 1967, S. 5; S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.* **23** (1969) 141.
- 3) ^{3a)} W. L. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6784 und dort zit. Lit. — ^{3b)} K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6797.
- 4) G. G. Christoph, J. L. Muthard, L. A. Paquette, L. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7782; M. J. S. Dewar, A. J. Holder, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5384.
- 5) W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1818.
- 6) W. R. Roth, O. Adamczak, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2499.
- 7) ^{7a)} E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer, W. F. Harrison, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 673; E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **759** (1972) 1. — ^{7b)} W. v. E. Doering, M. J. Goldstein, *Tetrahedron* **5** (1959) 53; E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 432, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 443.
- 8) J. Altmann, E. Babad, J. Pucknot, J. Reshef, D. Ginsburg, *Tetrahedron* **24** (1968) 975.
- 9) W. Jackson, T. S. Hung, H. P. Hopkins, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* **3** (1971) 347, und dort zitierte Literatur.
- 10) W. R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimme, H. Köser, R. Busch, B. Muskulus, R. Breuckmann, B. P. Scholz, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2717.
- 11) ^{11a)} R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichay, W. v. E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8605. — ^{11b)} R. B. Turner, H. Prinzbach, W. v. E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3451.
- 12) W. R. Roth, W. Kirmse, W. Hoffmann, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2508; Bildungsenthalpien der gesättigten Verbindungen, s. Lit. ¹³⁾ bzw. Tab. 8.
- 13) J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970; J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, 1986.
- 14) ^{14a)} Berechnet aus der Hydrierwärme von **9** ($-76.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^{11a)}), der Bildungsenthalpie von Cyclooctan ($-29.73 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^{11b)}) und der Enthalpiedifferenz von **9** und **37** von 3.25 kcal mol^{-1} ¹⁵⁾. — ^{14b)} Berechnet über die Hydrierwärme von **37** ($-79.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^{11a)}), der Bildungsenthalpie von Cyclooctan und der Enthalpiedifferenz von **37** und **9** (3.25 kcal mol^{-1} ¹⁵⁾). — ^{14c)} Berechnet aus der Bildungsenthalpie von **9** bzw. **37** und der Enthalpiedifferenz zu **8** ¹⁵⁾.
- 15) J. M. Greathead, S. W. Orchard, *Int. J. Chem. Kinet.* **15** (1983) 1069.
- 16) L. H. Scharpen, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2765.
- 17) G. Jeffrey, J. Buschmann, C. W. Lehmann, P. Langer, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7218.
- 18) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 458.
- 19) W. R. Roth, W. B. Bang, P. Goebel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3178.
- 20) W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 418.
- 21) R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Cryst. allogr., Sect. B*, **36** (1980) 3146; M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965) 1429.
- 22) H. J. Dewey, H. Deger, W. Fröhlich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6412; K. A. Klingensmith, W. Püttmann, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3375.
- 23) W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz, E. Vogel, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1007; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1379.
- 24) Vorzeichen im thermodynamischen Sinn definiert, was der stabilisierenden Wechselwirkung eine negative, der destabilisierenden eine positive RE zuweist.
- 25) N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg, H. A. Connon, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4133.
- 26) ^{26a)} W. L. Jorgenson, W. T. Bordon, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6649. — ^{26b)} W. L. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3082.
- 27) R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3951.
- 28) Aufgrund der aus Abfangversuchen abgeschätzten Gleichgewichtskonzentration von Norcaradien von 0.07²⁹⁾ bzw. 0.1%³⁰⁾ ergibt sich für den Unterschied der freien Energie $\Delta\Delta G = 4$ bzw. 4.5 kcal mol^{-1} . Ein gleicher Wert wurde für 7-Alkyl-Derivate

- aus Solvolysedaten abgeleitet³¹⁾. Mit ab-initio-Rechnungen wurden Energiedifferenzen von 5,6³²⁾ bzw. 5,2 kcal mol⁻¹³³⁾ bestimmt. Substitution der 7-Position mit Cyan- oder Ester-Gruppen erlaubt es das Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien-Gleichgewicht direkt zu messen³⁴⁾. Diese Daten können derzeit jedoch, wegen fehlender thermodynamischer Daten zur Berechnung der Modellverbindungen, nicht für die Abschätzung der homoaromatischen Stabilisierung herangezogen werden.
- ²⁹⁾ T. Tsuji, S. Teratake, H. Tanida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 2033.
- ³⁰⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82** (1970) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 755.
- ³¹⁾ P. M. Warner, S.-L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 331.
- ³²⁾ D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* **94** (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 865.
- ³³⁾ J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7696.
- ³⁴⁾ E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 652; H. J. Reich, E. Ciganek, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5166; M. Görslitz, H. Günther, *Tetrahedron* **25** (1969) 4467; F. G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **15** (1974) 19; F. G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, *Chem. Ber.* **110** (1977) 107; K. Takeuchi, T. Kitagawa, A. Ueda, Y. Senazaki, K. Okamoto, *Tetrahedron* **41** (1985) 5455 und zit. Lit.
- ³⁵⁾ P. Radlick, W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3461.
- ³⁶⁾ H. J. Scholl, *Dissertation*, Universität Köln, 1969.
- ³⁷⁾ Abgeschätzt aufgrund der in Lit.¹²⁾ angegebenen Daten über den Substituenten-Effekt von Fluor auf Cyclopropan-Ringe.
- ³⁸⁾ J. Eimer, *Dissertation*, Universität Köln, 1966.
- ³⁹⁾ G. R. Stevenson, S. S. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 895.
- ⁴⁰⁾ H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube, E. Vogel, *Angew. Chem.* **85** (1973) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 570; H. Günther, H. Schmickler, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 807.
- ⁴¹⁾ R. Arnz, J. W. de M. Carneiro, W. Klug, H. Schmickler, E. Vogel, R. Breuckmann, F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* **103** (1991) 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 683.
- ⁴²⁾ D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* **94** (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 865; L. Farnell, L. Random, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7650; R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 289.
- ⁴³⁾ W. R. Roth, W.-H. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1806.
- ⁴⁴⁾ W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier, Jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1883.
- ⁴⁵⁾ E. Vogel, W. Maier, J. Eimer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 655.
- ⁴⁶⁾ A. L. Goldmann, R. H. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 908.
- ⁴⁷⁾ A. W. Weitkamp, *Adv. Catal.* **18** (1968) 1.
- ⁴⁸⁾ E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 228; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **20** (1969) 237; E. Vogel, W. Klug, A. Bremer, *Org. Synth. Collect. Vol.* **54** (1974) 11.
- ⁴⁹⁾ E. E. Schweizer, W. E. Dorham, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4085.
- ⁵⁰⁾ W. G. Dauben, J. B. Rogan, E. J. Blanz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 6384.
- ⁵¹⁾ H. D. Roth, *Dissertation*, Köln, 1965.
- ⁵²⁾ H. P. Löffler, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2119.
- ⁵³⁾ R. G. Kronenthal, E. J. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1095.
- ⁵⁴⁾ D. Büchle-Kallfass, M. Gagel, C. Hauschild, H. Musso, I. Rossnagel, C. Schreiber, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 190.
- ⁵⁵⁾ W. F. Maier, P. v. E. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1891.

[300/91]