

mere 1H-Azepin-System überzugehen. (1H-Azepin-Strukturen scheiden aus, da Verbindungen wie (97) im IR-Spektrum keine NH-Bande zeigen.) Die Auswahl aus den sechs übrigen möglichen Strukturen gelingt aufgrund der NMR-Spektren. Für ein valenztautomer Gleichgewicht gibt es keine Anhaltspunkte, wahrscheinlich weil beim Übergang von (96) in (98),  $R^1=H$ ,  $R^2=C_6H_5$ , die Amidin-Mesomerie verlorengeht. Vielleicht tritt ein 7-Aza-norcaradien bei der Bildung der Verbindungen (96) und (97) als Zwischenprodukt auf. Es wird angenommen<sup>[232, 235, 236]</sup>, daß das Phenylazid über Phenylnitren das Didehydro-

aza-norcaradien (99) liefert, das durch Addition der Base ein 7-Aza-norcaradien-Derivat (100) gibt. (100) soll unter Valenztautomerisierung in das 1H-Azepin (101) übergehen, aus welchem durch Wasserstoffverschiebung schließlich das Endprodukt (96) entsteht.

*Die in diesem Artikel erwähnten eigenen Untersuchungen wurden in großzügiger Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.*

Eingegangen am 7. Februar 1967 [A 567]

[236] M. Appl u. R. Huisgen, Chem. Ber. 92, 2961 (1959).

## Neues aus der Bullvalen-Chemie<sup>[1]</sup>

VON G. SCHRÖDER UND J. F. M. OTH<sup>[\*]</sup>

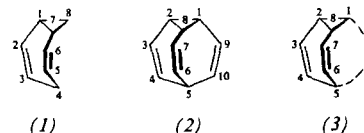
*Herrn Professor Rudolf Criegee zum 65. Geburtstag gewidmet*

Das wesentliche Strukturelement des Bullvalens (2) ist das Homotropiliden-System (1). Bei einer Diskussion der Chemie des Bullvalens müssen somit alle überbrückten Homotropilidene (3) mitberücksichtigt werden. – Wir berichten über neue Synthesen und über das thermische Verhalten des Homotropiliden-Systems und des Bullvalens. Betonung wird ferner auf die Synthesen und das NMR-spektroskopische Verhalten komplex gebundenen Bullvalens, monosubstituierter, disubstituierter und anellierter Bullvalene sowie einiger Derivate des Benzobullvalens gelegt.

### I. Einleitung

Die fundamentale Arbeit von Doering und Roth<sup>[2]</sup> über die Entdeckung einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung – oder einer „entarteten Cope-Umlagerung“ – im Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (1), kurz Homotropiliden genannt, verbunden mit der Diskussion der faszinierenden Eigenschaften des Bullvalens (2), ist einer der Meilensteine der Organischen Chemie und Basis dieses Übersichtsartikels. Vor zwei Jahren berichteten wir zum ersten Mal<sup>[3]</sup> zusammenfassend über Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung, oder – wie sich ausdrücksvoller formulieren läßt – über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen. Heute beschränken

wir uns auf ein, dafür aber sehr wichtiges Teilgebiet dieser Verbindungsklasse.

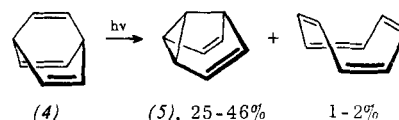


Das wesentliche Strukturelement des Bullvalens (2) ist das Homotropiliden-System (1). In die Diskussion des Bullvalens sind somit alle überbrückten Homotropilidene (3) einbezogen.

### II. Neue Synthesen des Homotropiliden-Systems und des Bullvalen-Skeletts

#### a) Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien („Semibullvalen“)<sup>[4]</sup>

Die Photolyse einer 1- bis 2-proz. Isopentanlösung des Barrelens (4) in Gegenwart von 3 bis 8 % Aceton als Sensibilisator führt zu „Semibullvalen“ (5) und zu Spuren von Cyclooctatetraen.



[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Schröder  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee  
Dr. J. F. M. Oth  
Union Carbide European Research Associates  
Brüssel 18 (Belgien)  
95, Rue Gatti de Gamond

[1] 12. Mittlg. über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen. – 11. Mittlg.: G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters 1966, 4083.

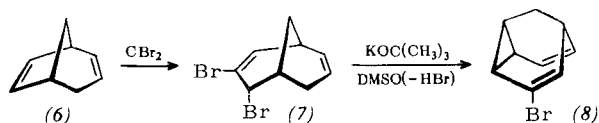
[2] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); W. v. E. Doering, J. chem. Allunions-Mendelejew-Ges. (UdSSR) 7, 308 (1962).

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

[4] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 88, 183 (1966).

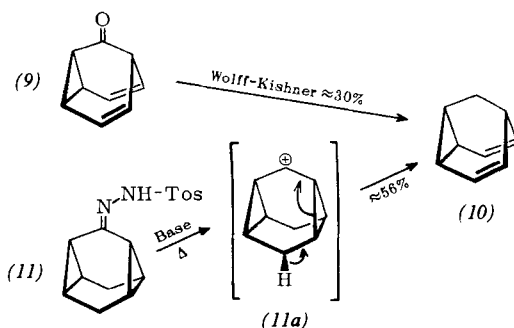
### b) 3-Brom-tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien [5]

Bei der Anlagerung von Dibromcarben an Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (6) entsteht unter den Darstellungsbedingungen des Dibromcarbens (basisches Milieu) das Dibromid (7), das in Gegenwart einer stärkeren Base unter HBr-Eliminierung in (8) übergeht.



### c) Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien [6,7]

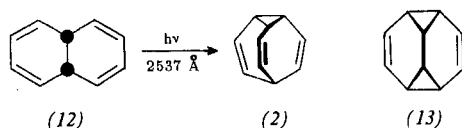
Die Wolff-Kishner-Reduktion des tricyclischen Ketons (9) [6], oder die basen-katalysierte Zersetzung des Tosylhydrazons (11) [7] ergeben u. a. Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien (10). Nach dem Mechanismus der Bamford-Steven-Reaktion [8] sollte aus (11) das Kation (11a) zugänglich sein, das sich unter Abspaltung eines Protons zu (10) stabilisieren kann [7].



### d) Neue Bullvalen-Synthesen

Den beiden bekannten Bullvalen-Synthesen [9, 10] konnten inzwischen einige weitere an die Seite gestellt werden:

1. Bei der Bestrahlung von 9,10-Dihydronaphthalin (12) mit einer Niederdruck-UV-Lampe in einer entgasten Pentanlösung bei 0 °C bildet sich ein Gemisch



[5] M. Fus, Diplomarbeit, Universität Köln, 1965.

[6] W. v. E. Doering u. J. H. Hartenstein, persönliche Mitteilung.

[7] U. Biethan, H. Klusack u. H. Musso, Angew. Chem. 79, 152 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 176 (1967).

[8] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959).

[9a] G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).

[9b] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

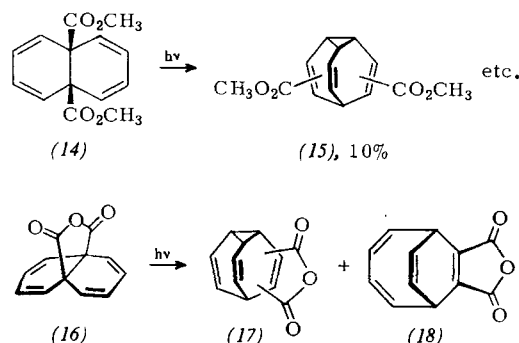
[10] W. v. E. Doering u. G. Klumpp, persönliche Mitteilung.

[11] W. v. E. Doering u. J. W. Rosenthal, J. Amer. chem. Soc. 88, 2078 (1966).

aus vier Verbindungen; eine dieser Verbindungen ist Bullvalen [11].

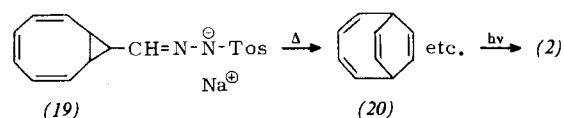
Als Ergebnis theoretischer Betrachtungen von Hoffmann und Woodward [12] ist die synchrone photochemische Umwandlung von (12) in Tetracyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,7</sup>]deca-3,8-dien (13), das somit bei mechanistischen Spekulationen dieser neuen Bullvalen-Synthese eine Rolle spielt [11, 14b], möglich geworden.

2. Nahezu gleichzeitig mit der Arbeit von Doering und Rosenthal [11] wurde eine Arbeit von Vogel und Mitarbeitern [13] veröffentlicht, die mechanistisch in enger Beziehung zur erstgenannten steht und über die Synthese disubstituierter Bullvalene berichtet.



Die Bestrahlung von *cis*-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (14) mit einer Hg-Niederdrucklampe in Methanol, gibt u. a. ein Photoisomeres, dem die Struktur eines Bullvalendicarbonsäure-dimethylesters (15) zukommen muß. Das (14) entsprechende Dicarbonsäureanhydrid (16) wandelt sich in Äther unter der Einwirkung von UV-Licht hauptsächlich in zwei photoisomere Anhydride um, für welche die Strukturen (17) und (18) diskutiert werden.

3. Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (20), das neben anderen C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-Isomeren bei der thermischen Zersetzung des Natrium-tosylhydrazons (19) anfällt, geht bei der UV-Bestrahlung überraschend glatt in Bullvalen über [14a].



4. Cyclooctatetraen-eisentricarbonyl (21) reagiert bei höheren Temperaturen (siedendes Mesitylen) mit Alkinen zu Derivaten des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens [15]. So entsteht mit Tolan u. a. ein Kohlenwasserstoff C<sub>22</sub>H<sub>18</sub> (35 %), dessen NMR-Spektrum mit (22) in Einklang steht. (22) zerfällt bei ca. 180 °C

[12] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

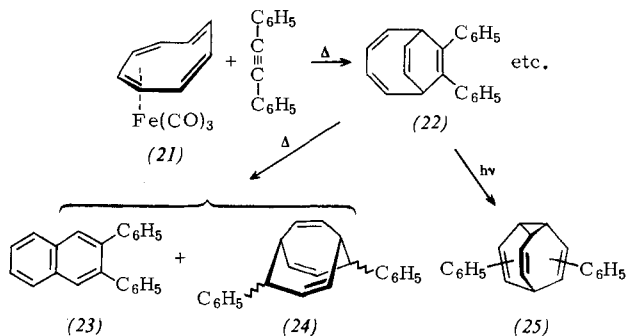
[13] E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H. J. Riebel u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 78, 599 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 590 (1966).

[14a] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

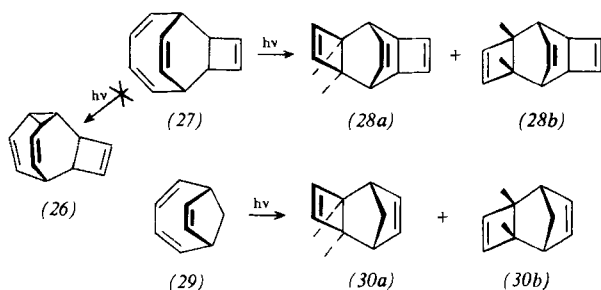
[14b] W. v. E. Doering u. J. W. Rosenthal, Tetrahedron Letters 1967, 349, isolierten (20) bei der UV-Bestrahlung von (12).

[15] U. Krüerke, Angew. Chem. 79, 55 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 79 (1967).

hauptsächlich in 2,3-Diphenylnaphthalin (23) und Diphenyl-bicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (24). Der Strukturbeweis für (24) baut im wesentlichen auf dem NMR-Spektrum dieser Verbindung auf. Bei der UV-Bestrahlung von (22) erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial ein viscoses Öl der Zusammensetzung  $C_{22}H_{18}$ , das temperaturabhängige NMR-Spektren zeigt. Anscheinend enthält das Öl Diphenylbullvalen (25).



Wird in (20) eine isolierte Doppelbindung durch einen Cyclobutenring ersetzt, so kommt man zu einem Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  (27)<sup>[16]</sup>, von dem man in Analogie zum Verhalten von (20) hätte erwarten können, daß durch UV-Licht Isomerisierung zu (26)<sup>[17]</sup> eintritt. Man beobachtet jedoch Ringkontraktion, und es entstehen in etwa gleichen Mengen die beiden Isomeren (28a) und (28b)<sup>[18]</sup>. Dieses Ergebnis wird noch dadurch unterstrichen, daß bei der UV-Bestrahlung des Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triens (29) u.a. die *exo*- und *endo*-Tricyclononadiene (30a) bzw. (30b) anfallen<sup>[19]</sup>.



Von den bisher bekannten fünf Synthesen des Bullvalen-Skeletts ist diejenige mit Abstand präparativ am ergiebigsten, die sich die Bildung eines Homotropiliden-Systems bei der thermischen Dimerisierung des Cyclooctatetraens zunutze macht<sup>[9]</sup>. Nur diese Synthese erlaubt – unter der Voraussetzung, daß Cyclooctatetraen in größeren Mengen leicht zugänglich ist – Bullvalen im 100 g Maßstab relativ schnell und einfach darzustellen.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, nach dem Mechanismus der Cyclooctatetraen-Dimerisation zu fragen. Frühere Deutungsversuche<sup>[9b,20]</sup> bauten auf einer unzutreffenden Struktur des Dimeren (32); sie sind somit nicht mehr haltbar. In unserer neuen Arbeitshypothese vermuten wir, daß der erste Schritt dem einer thermischen 1,2/1,2-Cy-

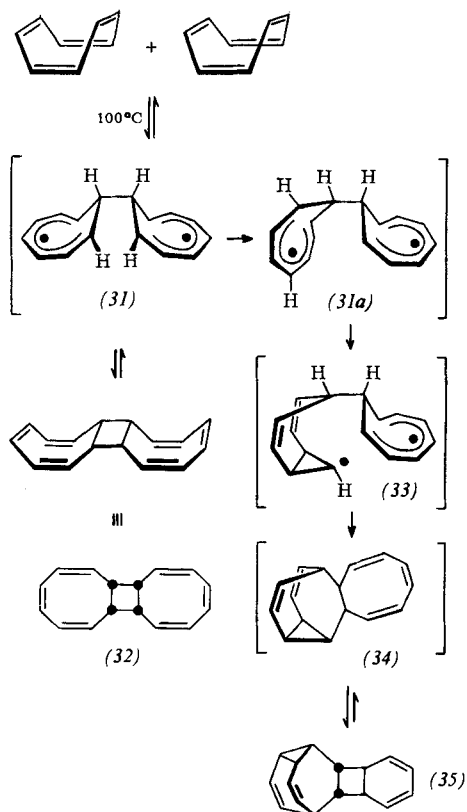
[16] G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 130 (1966).

[17] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964).

[18] G. Schröder u. W. Martin, unveröffentlicht.

[19] L. C. Cannell, Tetrahedron Letters 1966, 5967.

[20] G. Schröder: Cyclooctatetraen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1965.



cloaddition analog ist<sup>[21]</sup> und zum Biradikal (31) führt. Bei der weiteren Reaktion von (31) kommt es zur Verzweigung.

Einer relativ geringen Aktivierung bedarf es zur Bildung des Dimeren (32), eines symmetrischen Tricyclus mit *all-cis*-Konfiguration des Cyclobutanringes<sup>[16]</sup>, (32) entsteht gegenüber allen anderen Dimeren bevorzugt<sup>[18]</sup>. Zum anderen zerfällt (31) entweder reversibel in zwei Moleküle Cyclooctatetraen, oder aber es lagert sich irreversibel über die angenommenen Zwischenstufen (31a), (33) und (34) in (35) um. Mit dieser Deutung steht ein experimenteller Befund in Einklang: Beim Erhitzen von reinem (32) auf ca. 100°C entstehen a) Cyclooctatetraen, das unter geeigneten Reaktionsbedingungen (etwas verminderter Druck) im Moment des Entstehens sofort aus dem Reaktionsgefäß entfernt wird, und b) das Dimere (35)<sup>[22]</sup>. Damit ist gezeigt, daß (32) zumindest teilweise ein Vorläufer von (35) ist.

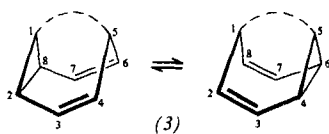
### III. Reversible und irreversible thermische Umlagerung in Molekülen mit dem Homotropiliden-System

Die mit relativ geringen Aktivierungsenergien  $E_a$  (siehe Tabelle 1) ablaufenden reversiblen thermischen Umlagerungsreaktionen in Molekülen mit Homotropiliden-System sind durch den Begriff der fluktuierenden Bindungen charakterisiert worden<sup>[3]</sup>. Die schnellen und reversiblen Valenzisomerisierungen in (3) (die gestrichelte Linie symbolisiert eine Brücke zwischen den C-Atomen 1 und 5) sind in der Regel auf relativ einfache Weise aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren zu erkennen. Mit abnehmendem Abstand zwischen den C-Atomen 1 und 5 in (3) nehmen die Aktivierungsenergien  $E_a$  für die Bindungsverschiebungen ab.

[21] J. D. Roberts u. C. M. Sharts, Org. Reactions 12, 1 (1962).

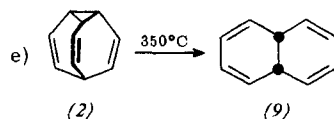
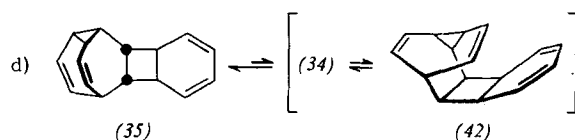
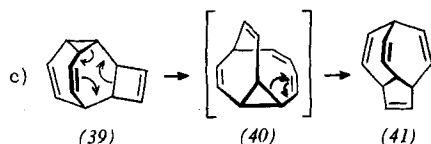
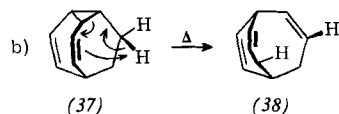
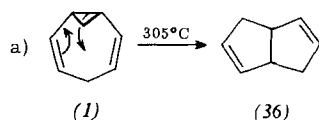
[22] B. Flügel, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1964.

Tabelle 1. Kinetische Parameter der Valenzisomerisierungen in überbrückten Homotropiliden (3). (Die Werte für  $\log_{10}A$  und  $E_a$  wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (Arrhenius-Gleichung). Die Fehler entsprechen den mittleren Abweichungsquadraten; die systematischen Fehler wurden nicht berücksichtigt.  $A$  = Häufigkeitsfaktor).



Verbindung	k (sec <sup>-1</sup> )		$\log_{10}A$	$E_a$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (cal·grad <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
	-40 °C	0 °C				
(2) [23–25]	20	790	12,11 ± 0,08	11,5 ± 0,1	10,9 ± 0,1	- 4,8 ± 0,4
(37) [26]	6150	332 500	15,0 ± 0,4	12,6 ± 0,4	12,0 ± 0,4	+11,0 ± 0,4
(10) [27]	990 000	26 000 000	15,7 ± 0,3	10,4 ± 0,3	9,8 ± 0,3	+11,5 ± 0,3
(5)	schneller als (10)					

Bei höheren Temperaturen (je nach der Molekülstruktur zwischen 100 und 400 °C) werden die reversiblen Reaktionen in (3) durch irreversible überspielt. In den hier zu besprechenden ausgewählten Beispielen a) bis e) entstehen definierte Folgeprodukte:



a) Homotropiliden (1) erleidet bei ca. 305 °C eine irreversible Vinylcyclopropan  $\rightarrow$  Cyclopenten-Umlagerung [28] zum Bicyclo[3.3.0]octa-2.6-dien (36) [2].

b) Im Dihydrobullvalen (37) dagegen gewinnt die 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung; es entsteht (38) [29].

c) Die Pyrolyse von (39), einem durch einen Cyclobutenring überbrückten Homotropiliden-System, führt

in recht glatter Reaktion zum Isomeren (41), dessen Entstehung folgendermaßen zu erklären ist: Eine Valenzisomerisierung in (39) (im Sinne der eingezeichneten Pfeile) unter Einbeziehung des Cyclobutenringes, bringt ein Vinyloges (40) des Bullvalens hervor, das durch Vinylcyclopropan-Umlagerung schließlich zu (41) isomerisiert [29].

d) Das dimere Cyclooctatetraen (35) reagiert leicht mit Dienophilen [17]. Dieser Befund läßt sich unseres Erachtens nur mit einer *anti*-Konfiguration am Cyclobutanring vereinbaren. Bei einer *syn*-Konfiguration müßten sich nämlich die Diels-Alder-Addukte – wie Modellbetrachtungen lehren – auf Grund sterischer Wechselwirkungen durch eine ungewöhnlich große Spannung auszeichnen, was ihre Bildungstendenz erheblich mindern sollte. Bei ca. 110 bis 130 °C lagert sich (35) (Ausb.  $\geq 80\%$ ) in das bekannte [30] dimere Cyclooctatetraen (43) um [31]. Durch eine einfache Valenzisomerisierung entsteht aus (35) zunächst (34), das prinzipiell mit (35) und mit (42) im Gleichgewicht steht. Nur in (42) aber sind die sterischen Voraussetzungen für eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu (43) gegeben.

e) Bullvalen (2), ein Molekül, das in Lösung durch  $1,2 \times 10^6$  strukturgleiche Valenzisomere beschrieben werden kann, dessen zehn C-Atome bei Zimmertemperatur unablässig Plätze und Nachbarn vertauschen [2], erleidet bei ca. 350 °C eine thermisch irreversible Umlagerung zum 9,10-Dihydronaphthalin (9) [11]. Für diese Reaktion werden zur Zeit zwei Mechanismen diskutiert [11].

#### IV. Neue Bullvalenderivate

##### a) Bullvalen-Ag<sup>+</sup>-Komplexe

Mit AgNO<sub>3</sub> und AgBF<sub>4</sub> bildet Bullvalen (2) Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung [25]. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse eines Komplexes

[23] J.-M. Gilles u. J. F. M. Oth, Communication No. 389 at the 8th European Congress on Molecular Spectroscopy, August 14–20, 1965, Kopenhagen, Dänemark.

[24] M. Saunders, Tetrahedron Letters 1963, 1699.

[25] A. Allerhand u. H. S. Gutowsky, J. Amer. chem. Soc. 87, 4092 (1965).

[26] J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, unveröffentlicht.

[27] Modifizierte Werte von J. H. Hartenstein, persönliche Mitteilung. – Der Beitrag der Spin-Spin-Kopplungen zur Linienbreite der gemischten Resonanzsignale von Olefin- und Cyclopropyl-Protonen wurde berücksichtigt; J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, unveröffentlicht.

[28] C. G. Overberger u. A. E. Borchert, J. Amer. chem. Soc. 82, 1007, 4896 (1960).

[29] J. Meinwald, J. N. Labows jr., H. Röttle u. G. Schröder, J. Amer. chem. Soc. 89, 612 (1967).

[30] H. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. 86, 3398 (1964).

[31] H. W. Moore, persönliche Mitteilung; G. Schröder, unveröffentlicht.

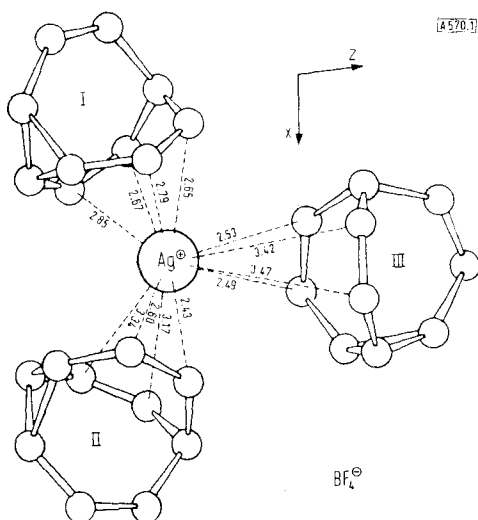


Abb. 1. Struktur einer  $\text{Ag}^+(\text{C}_{10}\text{H}_{10})_3$ -Einheit. (Betrachtet in Richtung der b-Achse; die  $\text{Ag}^+\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Abstände sind in Å-Einheiten angegeben.)

$(\text{C}_{10}\text{H}_{10})_3\text{AgBF}_4$  (44) vermittelt Abbildung 1 [32]. Der Grad der komplexen Bindung des Silberions zu den olefinischen Doppelbindungen ist verschieden: Im Falle der Moleküle II und III in (44) haben wir je eine stärkere (Abstand 2,51 Å) und eine schwächere (Abstand 3,35 Å) Wechselwirkung zwischen Silberion und Doppelbindung; nur in I sind zwei Doppelbindungen etwa gleich stark komplexiert. Die Struktur (44) zeigt die höchste bisher kristallographisch gefundene  $\text{Ag}^+$ -Olefin-Koordinationszahl. Im untersuchten kristallinen Komplex (44) [33] scheint die schnelle und reversible Valenzisomerisierung im Bullvalenmolekül eingefroren zu sein (Aufnahme bei 4 °C).

In Lösung und in Gegenwart von Silberionen zeigt Bullvalen (0,32 g Bullvalen in 1 ml 7,15 M  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ) für die Valenzisomerisierung im Homotropiliden-System eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a = 15,1 \pm 0,8$  kcal/mol [25]. Für nicht komplex gebundenes Bullvalen liegt dieser Wert ca. 2,3 kcal/mol tiefer [3, 23–25]. Für diesen Unterschied gibt es zwei Erklärungen: 1. Die Valenzisomerisierung läuft nur im ungebundenen Bullvalen ab, das durch Dissoziation des Silberkomplexes entsteht; es ist zu erwarten, daß die Dissoziationskonstante mit der Temperatur ansteigt. 2. Die Valenzisomerisierung läuft im Silberkomplex ab, jedoch mit kleinerer Geschwindigkeit und größerer Aktivierungsenergie als im freien Bullvalen. Möglicherweise spielen beide Mechanismen eine Rolle [25].

## b) Monosubstituierte Bullvalene

Jedes substituierte Bullvalen repräsentiert im Prinzip ebenso wie Bullvalen ein System von ca.  $1,2 \times 10^6$  Valenzisomeren, die jedoch im Unterschied zum Bullvalen selbst nicht sämtlich strukturgleich sind. So sind bei einem monosubstituierten Bullvalen vier Stellungsisomere möglich, die bei Zimmertemperatur ineinander umwandelbar sind. Das bei höheren Temperaturen dynamische Gleichgewicht zwischen diesen vier Stellungsisomeren (vgl. Abb. 2) ist bei sehr

tiefen Temperaturen eingefroren [3, 34]. Es war für uns von Interesse zu erfahren, inwieweit durch Variation des Substituenten R die kinetischen Parameter der Valenzisomerisierungen, und damit die Gleichgewichtszusammensetzung [34], beeinflusst werden konnten.

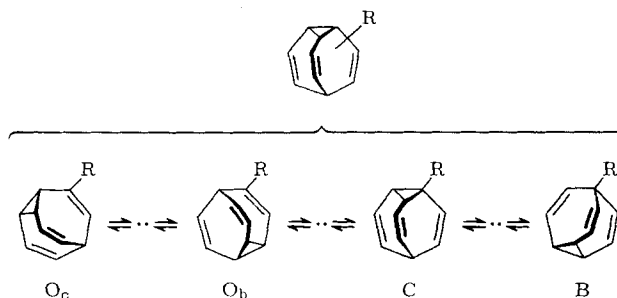
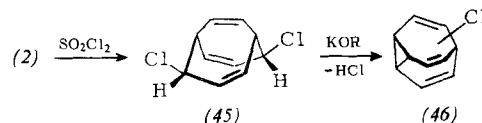


Abb. 2. Die vier stellungsisomeren monosubstituierten Bullvalene [35].

Die Synthese des Chlorbullvalens (46) [36] verläuft über eine stereoselektive Chlorierung von (2). In Gegenwart von KOR wird unter HCl-Eliminierung aus dem bicyclischen *trans*-Dichlorid (45) das Homotropiliden-System zurückgebildet; es entsteht (46).



Den bislang besten Zugang zu monosubstituierten Bullvalenen bietet nach wie vor die Bromierung des Bullvalens. Das dabei anfallende Dibromid kann durch Behandeln mit Basen in guten Ausbeuten in Brombullvalen (47) übergeführt werden [34]. Brombullvalen (47) ist Schlüsselsubstanz zur Darstellung anderer monosubstituierter Bullvalene (siehe Schema 1).

Aus (47) und Kaliumalkoholaten erhält man in glatter Reaktion Alkoxybullvalene (49) (60–90 %), wobei eine Didehydrobullvalen-Stufe (48) durchlaufen wird [36]. In Gegenwart reaktiver Diene entstehen nämlich entsprechende Diels-Alder-Addukte (50) (17–80 %) [36]. Methylbullvalen (51) läßt sich in mäßigen Ausbeuten (32 %) durch Behandeln von (47) mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in Gegenwart von  $\text{CoCl}_2$  gewinnen [36]. Mit Mg-Spänen fällt die variationsfähige Grignard-Verbindung (52) an. Mit  $\text{CoCl}_2$  entsteht daraus und aus (47) Bibullvalenyl (55) (17 %), mit  $\text{CO}_2$  bildet (52) Bullvalencarbonsäure (54) (40 %) und mit Jod Jodbullvalen (53) (38 %) [36]. (53) wiederum dient als Ausgangsmaterial für das Fluorbullvalen (56) (52 %, in Pyridin) [36]. (56) ist besonders deshalb bemerkenswert, weil hier die Valenzisomerisierungen anhand zweier temperaturabhängiger NMR-Signale (H und F) studiert werden können.

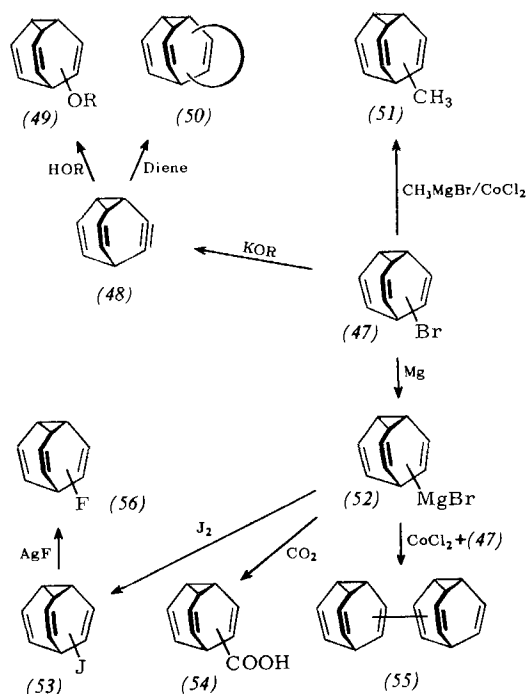
[34] J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem. Ber. 98, 3385 (1965).

[35] Die Abkürzungen bedeuten: C: Substituent am Cyclopropanring;  $\text{O}_c$  und  $\text{O}_b$ : Substituent an der olefinischen Doppelbindung nahe dem Cyclopropanring bzw. nahe dem Brückenkopf; B: Substituent am Brückenkopf; siehe auch [34].

[36] H. Röttle, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1967.

[32] M. G. Newton u. I. C. Paul, J. Amer. chem. Soc. 88, 3161 (1966).

[33] Zum thermischen Verhalten des kristallisierten Bullvalens siehe J. D. Graham u. E. R. Santee jr., J. Amer. chem. Soc. 88, 3453 (1966).



Schema 1. Aus Brombullvalen hergestellte substituierte Bullvalene.

Alle substituierten Bullvalene zeigen temperaturabhängige NMR-Spektren. Dabei spiegeln die bei höheren Temperaturen aufgenommenen Spektren die dynamischen (d.h. die schnellen und reversiblen Valenzisomerisierungen), die bei tieferen Temperaturen aufgenommen die statischen Gegebenheiten (d.h. die eingefrorenen Gleichgewichtsgemische) wieder<sup>[3]</sup>. Es seien zwei Beispiele herausgegriffen:

a) Im Bibullvalenyl (55),  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ , haben wir nicht vier (die normale Anzahl monosubstituierter Bullvalene),

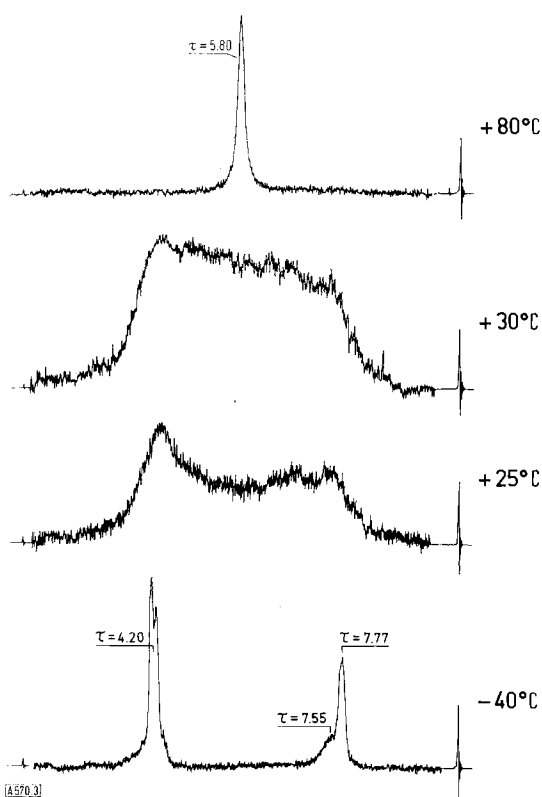


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Bibullvalenyl (55) in  $\text{CS}_2$  (innerer Standard: Tetramethylsilan,  $\tau = 10$ ).

sondern zehn Stellungsisomere in Betracht zu ziehen (der zweite Bullvalenylrest hat ebenso wie der erste vier verschiedene Positionen). Abbildung 3 gibt die temperaturabhängigen NMR-Spektren für (55) wieder. Bei höheren Temperaturen fallen alle achtzehn Protonen in einem Resonanzsignal zusammen, d.h. NMR-spektroskopisch werden diese achtzehn Protonen gleichartig. Im Bibullvalenyl haben wir ein Molekül, in dem die Valenzisomerisierungen in den beiden verknüpften Bullvalenylresten mehr oder weniger unabhängig voneinander ablaufen. Aus dem Tieftemperaturspektrum ( $-40^\circ\text{C}$ ) folgt ein Verhältnis von zehn olefinischen zu acht aliphatischen Bullvalenyl-Protonen, d.h. das Gleichgewichtsgemisch wird – wie aus früheren Untersuchungen an monosubstituierten Bullvalenen zu erwarten war<sup>[3, 34]</sup> – von den Isomeren ( $\text{O}_b-\text{O}_b$ ,  $\text{O}_b-\text{O}_c$ ,  $\text{O}_c-\text{O}_c$ ) beherrscht, bei denen die beiden Molekülhälften über zwei olefinische C-Atome verknüpft sind.

Mit Ausnahme des Fluorbullvalens (56) steht der Substituent in allen bislang untersuchten monosubstituierten Bullvalenen (siehe Tabelle 2) bevorzugt an einer olefinischen Position ( $\text{O}_c$  und/oder  $\text{O}_b$ ). Das Tieftemperaturspektrum von (56) (Abb. 4) ist Beweis dafür, daß im Gleichgewichtsgemisch ein aliphatisches Stellungsisomeres (B oder C; siehe Abb. 2) dominiert;

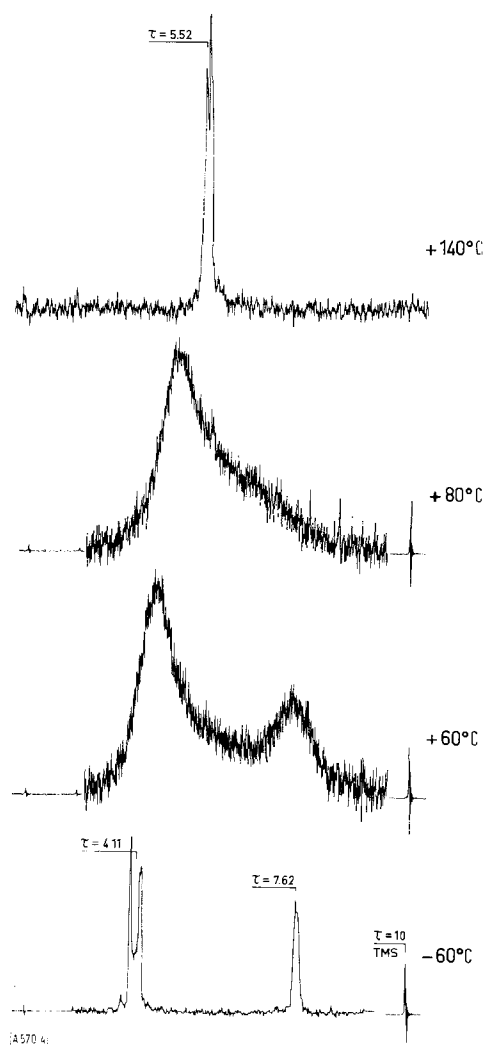


Abb. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Fluorbullvalens (56) in  $\text{CDCl}_3$  (innerer Standard: Tetramethylsilan,  $\tau = 10$ ).

wir finden ein Verhältnis von sechs olefinischen zu drei aliphatischen Bullvalenyl-Protonen.

Das Signal der olefinischen Protonen erscheint im Tieftemperaturspektrum als ein Dublett bei  $\tau = 4,11$ . Bei 20 MHz zeigt dieses Resonanzsignal bei tiefen Temperaturen gleichen Habitus mit unveränderter Aufspaltung. Das Dublett geht also auf eine Spin-Spin-Kopplung zwischen den olefinischen Protonen und dem Fluorkern in B-Position (siehe Abb. 2) zurück. Die chemischen Verschiebungen der O<sub>b</sub>- und O<sub>c</sub>-Protonen sowie die Kopplungskonstanten zwischen diesen Protonen und dem Fluorkern ( $J_{\text{FH}O_b} \approx J_{\text{FH}O_c} \approx 14$  Hz) sind nahezu identisch. Das einfache und symmetrische Signal der aliphatischen Protonen läßt sich ebenfalls nur mit dem Fluorsubstituenten in B-Position verstehen. Das Hochtemperaturspektrum

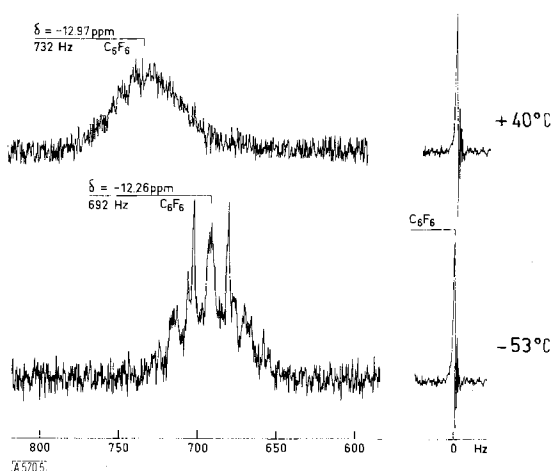


Abb. 5. F-NMR-Spektren des Fluorbullvalens (56) in  $\text{CDCl}_3$  (bei 56,4 MHz; innerer Standard:  $\text{C}_6\text{F}_6$ ).

(+140 °C) besteht aus einem Dublett, zentriert um  $\tau = 5,52$ . Jetzt sind alle Protonen NMR-spektroskopisch gleichwertig und mit dem Fluorkern gekoppelt (Mittelwert der Kopplungskonstanten  $J_{\text{HF}} \approx 6$  Hz). In Abbildung 5 ist das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von (56) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei -53 °C erscheint ein Pseudoheptet, zentriert um  $\delta = -12,26$  (innerer Standard:  $\text{C}_6\text{F}_6$ ). Beim Erwärmen verliert das Multiplett seine Feinstruktur. Man beobachtet zusätzlich Linienverbreiterung und Verschiebung

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten mono- und disubstituierter Bullvalene (vgl. Abb. 2 u. Abb. 6).

Substituent R	$\tau$ bei 80 °C	$\Delta\tilde{\nu}$ (Hz) bei 80 °C	bevorzugtes Isomeres [35]
H (2)	5,78	2,8	—
F (56)	5,52 (140 °C)	83	B
Cl (46)	5,76	7,4	O
Br (47)	5,73	7,4	O
I (53)	5,73	7,2	O
$\text{C}_6\text{H}_5$ [38]	5,75	6,0	O <sub>b</sub>
$\text{C}_{10}\text{H}_9$ (55)	5,80	7,0	O
$\text{CO}_2\text{H}$ (54)	5,44	12,6	O
$\text{CO}_2\text{CH}_3$ [36]	5,48	9,6	O <sub>b</sub>
$\text{CH}_3$ (51)	5,95	5,4	O
$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	5,97	19,1	O <sub>b</sub> u. O <sub>c</sub>
$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ (49)	6,00	41,0	O <sub>b</sub>
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	6,00	55,0	O <sub>b</sub>
$\text{OCH}_3$	6,02	72,0	O <sub>b</sub>
2 Br (58)	5,69	35	O <sub>b</sub> O <sub>c</sub> u. O <sub>c</sub> O <sub>c</sub>
2 $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ (59)	6,08	97	O <sub>b</sub> O <sub>c</sub> u. O <sub>c</sub> O <sub>c</sub>
2 $\text{CO}_2\text{CH}_3$ (15)	5,25	24	O <sub>b</sub> O <sub>b</sub>

des Resonanzsignals nach niederen Feldern. Eine geplante [37] quantitative Berechnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektren beim Fluorbullvalen (56) wird sicherlich zum tieferen Verständnis der dynamischen Gleichgewichte beitragen.

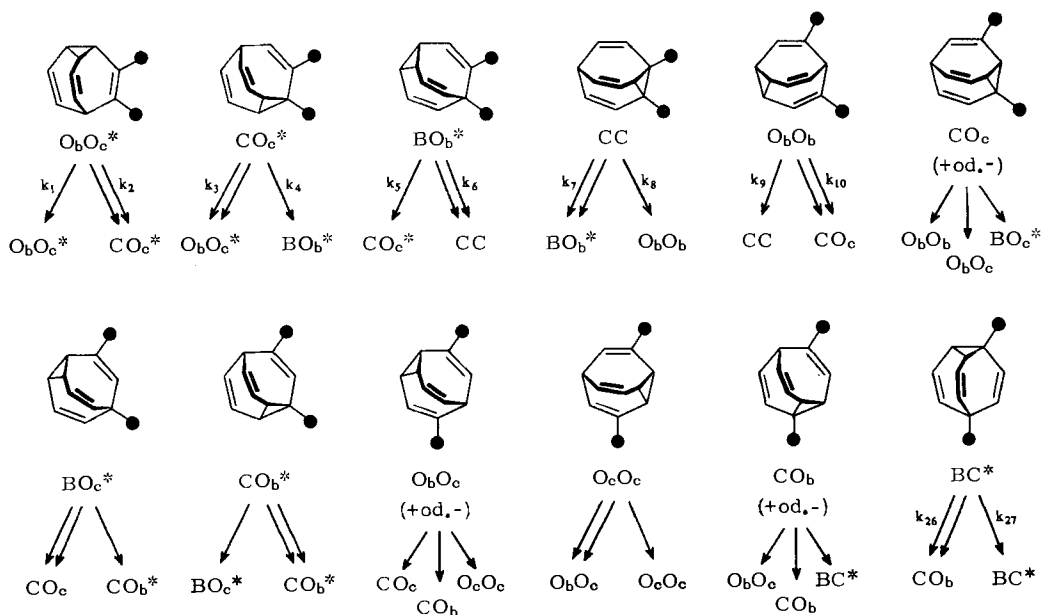


Abb. 6. Stellungsisomerie disubstituierter Bullvalene [39].

[37] J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles.

[38] G. Schröder, Angew. Chem. 77, 682 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 695 (1965).

[39] Die Abkürzungen bedeuten: Der Stern „\*“ kennzeichnet Strukturen, bei denen die beiden Substituenten an ein und demselben Arm des Bullvalen-Skeletts stehen. (Darunter verstehen wir die Kette aus Brückenkopf-, Olefin- und Cyclopropankohlenstoffatomen). — C, O<sub>c</sub>, O und B wie in [35].

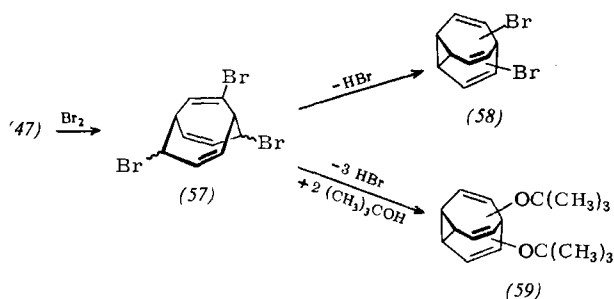
Einige wesentliche NMR-spektroskopische Resultate substituerter Bullvalene sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die zweite Spalte zeigt die chemischen Verschiebungen ( $\tau$ -Skala) des für die Bullvalenyl-Protonen zu beobachtenden Singulets, die dritte Spalte die dazu gehörenden Halbwerts-

breiten. Alle substituierten Bullvalene haben größere Halbwertsbreiten als Bullvalen selbst. Daraus darf gefolgert werden, daß im Mittel die Bindungen in substituierten Bullvalenen langsamer fluktuieren als im unsubstituierten Bullvalen. Wie die vierte Spalte lehrt, sind – wie zu erwarten [3, 34] – in der Regel die O-Isomere bevorzugt. Nur im Fluorbullvalen erweist sich überraschenderweise das B-Isomer unter den vier möglichen als das mit geringstem Energieinhalt.

### c) Disubstituierte Bullvalene

Tabelle 2 enthält Daten dreier disubstituierter Bullvalene. Bei einem disubstituierten Bullvalen mit zwei gleichen Substituenten sind zwölf Stellungsisomere (drei entsprechen Antipodenpaaren) (vgl. Abb. 6) und 27 Isomerisierungsprozesse zu unterscheiden. Die zwölf Stellungsisomeren sind prinzipiell thermisch unter relativ milden Bedingungen ineinander umwandelbar. Diese Dynamik ist das einzigartige Charakteristikum von Molekülen mit Bullvalen-Skelett.

Dibrom- (58) und Bis(tert.butoxy)bullvalen (59) wurden von unserer Arbeitsgruppe [40], Bis(methoxycarbonyl)bullvalen (15) von Vogel [13] synthetisiert und studiert. Die Behandlung von (57) mit Kalium-tert.butylat in tert.Butanol/Benzol führt unter HBr-Eliminierung zum Dibromid (58), während mit trockenem Kalium-tert.butylat in Benzol (59) anfällt.

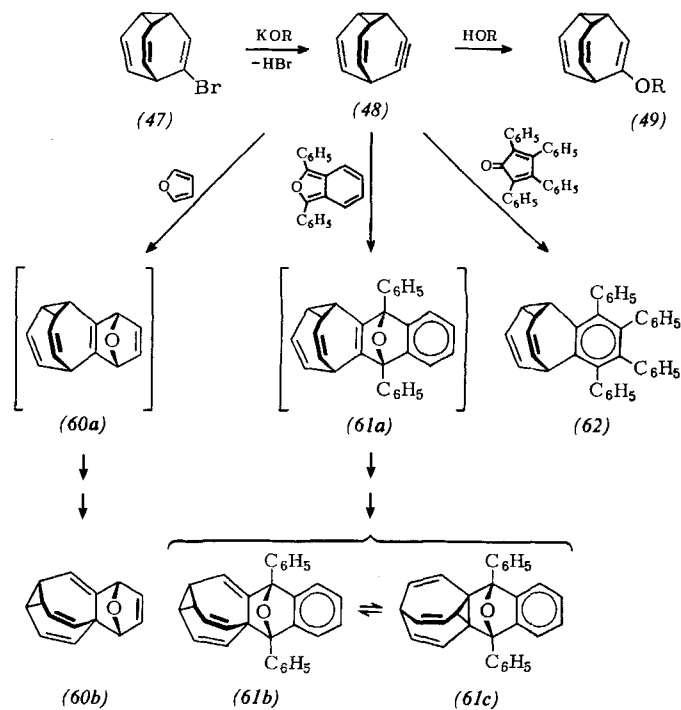


Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erhält man auch bei den drei disubstituierten Bullvalenen bei höheren Temperaturen für die acht Bullvalenyl-Protonen je ein Singulett mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten. Im Gleichgewichtsgemisch herrschen O,O-Isomere vor.

### d) Anellierte Bullvalene, Benzobullvalene [36, 41]

Aus Brombullvalen (47) und Kaliumalkoholaten – vorteilhaft in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel – entstehen in guten Ausbeuten Alkoxybullvalene (49) [34]. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen über Darstellung und Verhalten des 1,2-Dehydrobenzols [42] und anderer cyclischer Dehydroverbindun-

gen [43] liegt es nahe, diese Reaktionen über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus zu formulieren. Das intermediär entstehende 3,4-Didehydrobullvalen (48) [44] ist dabei entscheidendes Zwischenprodukt. Es ist zu erwarten, daß sich (48) wie ein reaktives Dienophil verhält und in Gegenwart von Dienen zu entsprechenden Addukten reagiert (siehe Schema 2).



Schema 2. Reaktionen des 3,4-Didehydrobullvalens.

Setzt man (47) mit KOR in Furan als Lösungsmittel um, so entsteht neben (49) das Furan-Addukt (60) (16 %) sowie geringe Mengen trimeren Didehydrobullvalens (63) [36]. Führt man die Reaktion zwischen (47) und Base in Benzol unter 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran-Zusatz oder in Dioxan unter Tetracyclone-Zusatz durch, so lassen sich die Addukte (61) bzw. (62) isolieren (76 % bzw. 46 %).

Die Strukturbeweise für die Formeln (60) bis (62) gründen sich besonders auf die temperaturabhängigen NMR-Spektren. Aus diesen Spektren folgt eindeutig, daß den Addukten aus (48) und den beiden Furanen nicht die aus einer Diels-Alder-Reaktion primär zu erwartenden Strukturen (60a) und (61a) zukommen. Dieser Befund überrascht auf den ersten Blick, läßt sich aber folgendermaßen erklären: Die bei Raumtemperatur im Bullvalen-Skelett leicht ablaufenden Bindungsverschiebungen lassen die Moleküle in die Strukturen mit geringstem Energieinhalt „hineinfallen“, nämlich in (60b) sowie in (61b) und (61c) [41]. Ganz offensichtlich zeigen (60b) sowie (61b) und (61c) geringere Spannung (Pitzer- und/oder Baeyer-

[40] J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel u. G. Schröder, Tetrahedron Letters 1966, 3377.

[41] G. Schröder, H. Röttle, J. F. M. Oth u. R. Merényi, Chem. Ber., im Druck; J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle u. G. Schröder, ibid., im Druck.

[42] Z. B. G. Wittig, Angew. Chem. 77, 752 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 731 (1965).

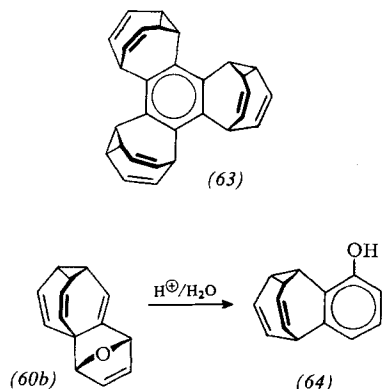
[43] Zum Nachweis eines Dehydrocycloheptatrienderivates siehe W. Tochtermann, K. Oppenländer u. U. Walter, Chem. Ber. 97, 1318 (1964).

[44] Nomenklaturmäßig exakt ist Bullvalen (2) Tricyclo[3.3.2.0<sup>2,8</sup>]deca-3,6,9-trien, entsprechend der auf Seite 458 angegebenen Bezifferung, und nicht Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7,9-trien [2<sup>3</sup>]. – Diesen Hinweis verdanken wir Herrn Dr. R. Cruse, Freiburg.



Spannung) als die entsprechenden Isomeren (60a) und (61a).

Im Hinblick auf Arbeiten von Wittig über das Verhalten von Cyclohexin<sup>[45]</sup> und 1,2-Cyclohexadien<sup>[46]</sup> werden wir die Entstehung von (63) als weiteren Beweis für das intermediäre Auftreten von (48).



Hydrolytisch lagert sich das Furan-Addukt (60b) in glatter Reaktion in 6-Hydroxytetradecylo[6.3.3.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-tetradeca-2(7),3,5,10,12-pentaen (64) um.

#### α) NMR-spektroskopisches Verhalten anellierter Bullvalene<sup>[41]</sup>

Die Valenzisomerisierungen in anellierten Bullvalenen (60) und (61) sind wie die in disubstituierten Bullvalenen (vgl. Abb. 6) zu behandeln. Aufgrund von Ringspannungen müssen jedoch alle Isomeren außer den ersten vier in Abbildung 6 ausgeschlossen werden. Die beiden substituierten C-Atome bleiben stets orthoständig, da  $k_8$  (Abb. 6) praktisch null ist. Die relativ komplexen temperaturabhängigen NMR-Spektren von (60) können am besten durch die Valenzisomerisierungen  $BO_b^* \rightleftharpoons CC \rightleftharpoons BO_b^*$  nach Abbildung 8 erklärt werden, sofern der prozentuale Anteil von CC als klein angenommen wird<sup>[41]</sup>.

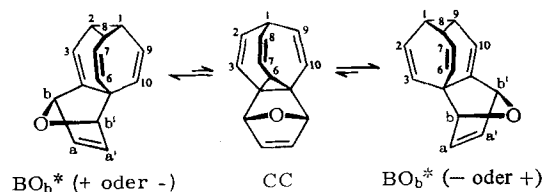


Abb. 7. Valenzisomerisierungen im 3,4-Didehydrobullvalen-Furan-Addukt (60).

Das Addukt (61) ist in Lösung prinzipiell durch dieselben Gleichgewichte zu beschreiben; der prozentuale Anteil der beiden  $BO_b^*$ -Isomeren beträgt jetzt ca. 54%, der des CC-Isomeren ca. 46%<sup>[41]</sup>.

Aufgrund sehr begrenzter Valenzisomerisierungen kommt es bei den anellierten Bullvalenen (60) und (61) nicht mehr zur Bildung eines Singulett für die

[45] G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963).

[46] G. Wittig u. P. Fritze, Angew. Chem. 78, 905 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[47] Numerierung der linken Formel in Abb. 8.

acht Bullvalenyl-Protonen im Hochtemperatur-NMR-Spektrum.

Als Beispiel seien die temperaturabhängigen NMR-Spektren des Furan-Adduktes (60) näher erläutert. Im Tieftemperaturspektrum ( $-40^\circ\text{C}$ ) erscheinen drei aliphatische und fünf olefinische Bullvalenyl-Protonen: Die drei aliphatischen Protonen in dem Signal zentriert um  $\tau = 7,80$ , die fünf olefinischen Protonen als Signale zwischen  $\tau = 3,7$  und  $\tau = 4,8$ . Die „bullvalenyl-fremden“ olefinischen Protonen aa' liefern ein AB-Quartett bei  $\tau_a = 3,27$  und  $\tau_{a'} = 3,58$  ( $J_{aa'} = 5,8$  Hz). Jedes dieser Signale ist durch Kopplung mit den Protonen b bzw. b' in ein Dublett aufgespalten ( $J_{ab} = 1,5$  Hz). Die Brückenkopf-Protonen bb' erscheinen als Pseudotriplett bei  $\tau = 5,05$ .

Das Verhältnis von drei aliphatischen zu fünf olefinischen Bullvalenyl-Protonen sowie der Habitus der Resonanzsignale der Protonen aa' und bb' zeigen unmißverständlich, daß das Gleichgewichtsgemisch von (60) nur von den Isomeren  $BO_b^*$  und  $CO_b^*$  beherrscht werden kann. Das  $CO_b^*$ -Isomere kann jedoch ausgeschlossen werden, da damit weder die Veränderungen im NMR-Spektrum bei Temperaturerhöhung noch das Hochtemperaturspektrum erklärt werden können<sup>[41]</sup>.  $BO_b^*$  ist das beherrschende Isomere beim Addukt (60).

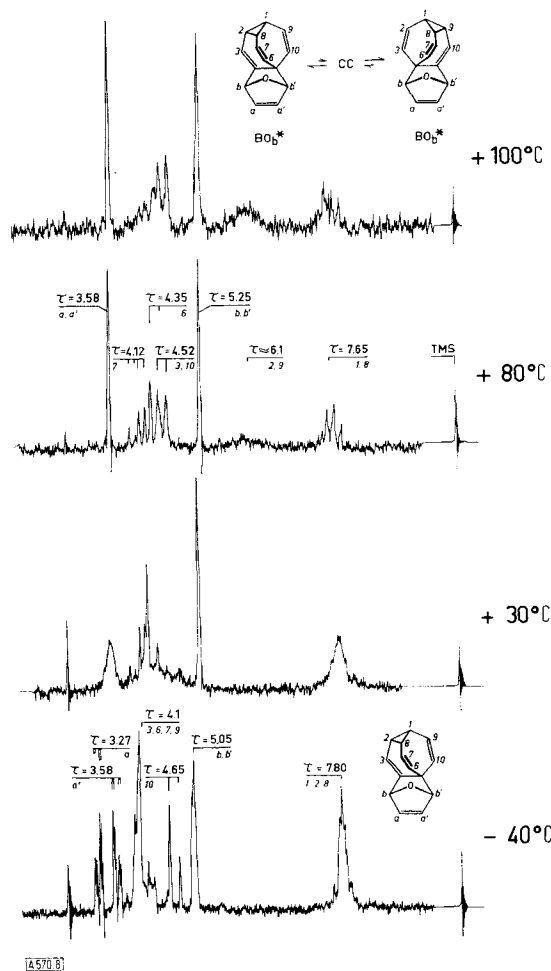


Abb. 8.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des 3,4-Didehydrobullvalen-Furan-Adduktes (60).

Im Tieftemperaturspektrum von (60) sind die Resonanzsignale der Bullvalenyl-Protonen folgendermaßen zuzuordnen: Das Dublett zentriert um  $\tau = 4,65$  repräsentiert das Proton Nr. 10<sup>[47]</sup> ( $J_{9,10} = 11$  Hz), die Protonen 3,6,7 und 9 erscheinen in der Signalgruppe zentriert bei  $\tau = 4,1$ , während die aliphatischen Bullvalenyl-Protonen 1, 2 und 8 im Signal bei  $\tau = 7,80$  auftreten.

Die temperaturabhängigen NMR-Spektren von (60) sowie der Habitus des Hochtemperaturspektrums können am besten

durch die Valenzisomerisierungen  $\text{BO}_b^* \rightleftharpoons \text{CC} \rightleftharpoons \text{BO}_b^*$  (siehe Abb. 7) erklärt werden (die beiden  $\text{BO}_b^*$ -Isomeren verhalten sich wie Bild und Spiegelbild), sofern der prozentuale Anteil von CC als klein angenommen wird. Dies macht verständlich, warum das Resonanzsignal der a- und a'-Protonen bei tiefen Temperaturen ein AB-System repräsentiert und warum bei höheren Temperaturen die a- und a'-Protonen NMR-spektroskopisch gleichwertig werden (ein Resonanzsignal bei  $\tau = 3,58$ ). Für die Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale der b- und b'-Protonen gelten analoge Überlegungen. Die Form beider Signale entspricht den berechneten Spektren eines  $\text{A}_2\text{X}_2$ -Systems mit  $J_{\text{AX}} = 1,5$  Hz,  $J_{\text{AA}} = 5,8$  Hz und  $J_{\text{AX}'} = J_{\text{XX}'} = 0$  Hz. Das Auftreten einer Bande zentriert um  $\tau = 6,1$  mit der relativen Intensität 2 im Spektrum bei  $+80^\circ\text{C}$  und  $+100^\circ\text{C}$  kann ebenfalls aufgrund der gleichen Valenzisomerisierung verstanden werden. Dieser  $\tau$ -Wert entspricht ungefähr dem Durchschnittswert der chemischen Verschiebungen der Protonen Nr. 2 und 9 ( $\tau_{\text{ber}} = 5,95$ ). Es ist ferner leicht einzusehen, daß die Protonen 3 und 10 ein Dublett, zentriert bei  $\tau = 4,52$  ( $J_{23} = J_{9,10} = 9$  Hz), mit der relativen Intensität 2 zeigen.

Die Signale der Protonen Nr. 7 ( $\tau = 4,12$ ), Nr. 6 ( $\tau = 4,35$ ) sowie Nr. 1 und 8 ( $\tau = 7,65$ ) sollten temperaturunabhängig sein. Die kleinen Änderungen ihrer chemischen Verschiebungen können mit dem temperaturabhängigen Lösungsmittelleffekt erklärt werden. Der Anteil der CC-Isomeren am Gleichgewicht ist sicher sehr klein ( $< 5\%$ ), andernfalls sollte eine deutliche Verschiebung der Signale der Protonen Nr. 6 und 8 im Hochtemperaturspektrum beobachtet werden. Die geringe Konzentration des CC-Isomeren wird durch das Fehlen einer scharfen Bande für die a- und a'- sowie die b- und b'-Protonen (a und a' sowie b und b' sind in CC identisch) im Tieftemperaturspektrum unterstrichen.

Überigens kann das CC-Isomere in zwei Konfigurationen auftreten: Entweder steht das O-Atom oder aber die Doppelbindung des substituierten Dihydrofuransystems über dem Cyclopropanring des Bullvalen-Skeletts. Die beiden CC-Isomeren nennen wir  $\text{CC}_{\text{endo}}$  und  $\text{CC}_{\text{exo}}$ , entsprechend der Position des O-Atoms relativ zum Cyclopropanring. Am sichtbaren Austauschprozeß nimmt nur das  $\text{CC}_{\text{endo}}$ -Isomere teil, was durch sterische Effekte erklärt werden kann. Valenzisomerisierungen unter Einbeziehung der Isomeren

$\text{CO}_c^*$  und  $\text{O}_b\text{O}_c^*$  sind auszuschließen. Wären diese Isomeren beteiligt, so sollte eine wesentlich stärkere Mischung der Signale der Bullvalenyl-Protonen eintreten.

### β) NMR-spektroskopisches Verhalten von Benzobullvalenen

Im Fall der Benzobullvalene wird eine Doppelbindung des Bullvalens durch Einbau in einen Benzolkern blockiert. Hier haben wir ein durch einen Benzolrest überbrücktes Homotropiliden-System. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren der Benzobullvalene kann nur durch eine Valenzisomerisierung erklärt werden, an der zwei  $\text{O}_b\text{O}_c^*$ -Isomere beteiligt sind.

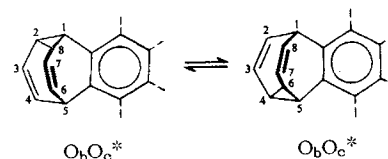


Abb. 9. Valenzisomerisierungen beim Benzobullvalen.

Die Spektren von (62), (63) und (64) bei  $+70^\circ\text{C}$  sind in der Tat den Hochtemperaturspektren anderer überbrückter Homotropiliden-Systeme<sup>[3]</sup> analog. Wichtig ist hier das Resonanzsignal zentriert um  $\tau = 6,1$ , das durch Mittelung der chemischen Verschiebungen zweier Cyclopropyl- (Nr. 2 und 8) (Abb. 9, linke Formel) und zweier olefinischer Protonen (Nr. 4 und 6) entsteht.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danke ich (G. Sch.) für die großzügige Unterstützung der Untersuchungen.

Eingegangen am 3. Februar 1967 [A 570]

## ZUSCHRIFTEN

### Synthese des 1,3-Dimethyl-bicyclo[1.1.0]butans

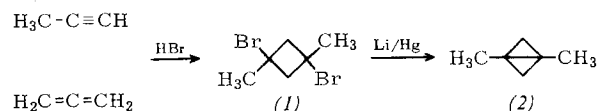
Von K. Griesbaum und P. E. Butler<sup>[\*]</sup>

Professor R. Criegee zum 65. Geburtstag gewidmet

1,3-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan (2) entsteht mit einer Gesamtausbeute von 3%<sup>[1]</sup> bei der durch Tri-n-butylzinnchlorid katalysierten Reaktion von Diazomethan mit 1,2-Dimethylcyclopropen oder mit dessen Vorstufe 2-Butin<sup>[2]</sup>.

Wir erhielten (2) in einer zweistufigen Synthese mit hoher Ausbeute. Die Addition von HBr an Allen und/oder Methylacetylen führt in einer einstufigen Reaktion zu einem Gemisch von cis- und trans-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (1)<sup>[3]</sup>. Rührt man dieses Gemisch 48 Std. bei Raumtempera-

tur mit einer Suspension von 2% Lithiumamalgam in Dioxan, so erhält man mit über 85% Ausbeute<sup>[4]</sup> 1,3-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan, das man durch fraktionierende Destillation isoliert.



Die Struktur von (2) wird durch das NMR-Spektrum in Dioxan [Tetramethylsilan als innerer Standard, Singulets bei  $\delta = 1,35$  ( $\text{CH}_3$ ), 1,04 ( $\text{exo-CH}_2$ ) und 0,52 ( $\text{endo-CH}_2$ ), Flächenverhältnis 3:1:1] und durch das Flugzeit-Massenspektrum (Tabelle 1) bewiesen.

Tabelle 1. Bei der Reaktion (1)  $\rightarrow$  (2) gebildete Nebenprodukte.

Produkt	Retentionszeit (min) [a]	Gew.-%	Molekül-Ion bei m/e =	Charakteristische Fragment-Ionen bei m/e =
(3)	4,05	4,2	84 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )	69 ( $\text{M} - \text{CH}_3$ ); 56 ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ); 42 ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )
(2)	4,10	87,5	82 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ )	81 ( $\text{M} - \text{H}$ ); 67 ( $\text{M} - \text{CH}_3$ ); 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )
(4) + (5)	4,25	2,3	82 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ )	81 ( $\text{M} - \text{H}$ ); 67 ( $\text{M} - \text{CH}_3$ ); 54 ( $\text{C}_4\text{H}_6$ )
(6) + (7)	4,60	2,3	80 ( $\text{C}_6\text{H}_8$ )	79 ( $\text{M} - \text{H}$ ); 65 ( $\text{M} - \text{CH}_3$ )

[a] Perkin-Elmer Modell 226, Säulenlänge: 30 m, Golay-Säule, überzogen mit Phenylsilicon (50%) - Nitrilsilicon (50%).