

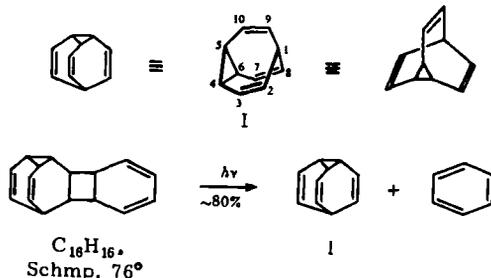
GERHARD SCHRÖDER¹⁾

Synthese und Eigenschaften von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9)^{2,3)} (Bullvalen)

Union Carbide European Research Associates, Brüssel
(Eingegangen am 1. Juni 1964)

Aus Cyclooctatetraen entsteht durch Erhitzen ein Dimeres vom Schmp. 76°. Dessen UV-Bestrahlung ergibt in ca. 80-proz. Ausbeute Bullvalen, C₁₀H₁₀, sowie Benzol. Bullvalen (I) ist das ideale Molekül mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. Es zeigt im NMR-Spektrum bei 100° nur ein scharfes Protonenresonanzsignal. Damit weist sich Bullvalen — so wie von W. VON E. DOERING und W. R. ROTH⁴⁾ vorausgesagt — als ein Molekül aus, in dem die Kohlenstoffatome ständig ihre Plätze tauschen. Ein solches Molekül kennt keinen Vorläufer in der organischen Chemie. — Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Bullvalen werden beschrieben.

Bei der Photolyse von C₁₆H₁₆²⁾, Schmp. 76°, entsteht in bemerkenswert guter Ausbeute ein neuer Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₀, Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9) (I), der kürzlich auf Grund theoretischer Überlegungen von W. VON E. DOERING und W. R. ROTH⁴⁾ postuliert und mit dem Namen „Bullvalen“ belegt wurde.



Die Synthese gelingt mit einem Minimum an Arbeitsaufwand und ist frappierend einfach. Aus Cyclooctatetraen (COT) entsteht durch einfaches Erhitzen das Dimere vom Schmp. 76°²⁾; dessen UV-Bestrahlung ergibt dann Bullvalen. Aus 100 g COT lassen sich so in einer zweistufigen Synthese wenigstens 10–12 g Bullvalen gewinnen.

EIGENSCHAFTEN DES BULLVALENS

Bullvalen ist ein relativ hochschmelzender Kohlenwasserstoff vom Schmp. 96° und leicht sublimierbar. I läßt sich an Dreiding-Modellen nahezu spannungsfrei aufbauen und zeigt eine dreizählige Symmetrieachse.

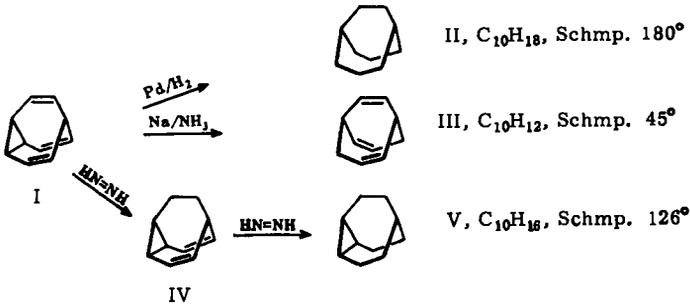
- 1) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.
- 2) IV. Mitteil. über Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. III. Mitteil.: G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 97, 3131 [1964], vorstehend.
- 3) G. SCHRÖDER, Angew. Chem. 75, 722 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 [1963].
- 4) Angew. Chem. 75, 27 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 [1963]; Tetrahedron [London] 19, 715 [1963].

Im *UV-Spektrum* findet sich eine Schulter bei 238 m μ ($\epsilon = 1700$.)

Das *NMR-Spektrum* ist temperaturabhängig. Das Spektrum bei 100° ist ganz besonders eindrucksvoll. Hier erscheint bei $\tau = 5.8$ nur *ein* scharfes Protonenresonanzsignal. Damit ist die Voraussage von DOERING⁴⁾ über das NMR-spektroskopische Verhalten von Bullvalen experimentell vollauf bestätigt worden. Auf die temperaturabhängigen NMR-Spektren, auf Bullvalen als das ideale Molekül mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung, wird noch ausführlich eingegangen werden⁵⁾. Das *IR-Spektrum*⁶⁾ von I ist temperaturunabhängig. Der daraus zu ziehende Schluß ist klar: die miteinander im Gleichgewicht stehenden Valenzisomeren sind strukturgleich.

Bei der *katalytischen Hydrierung* über Palladium absorbiert Bullvalen vier Moll. Wasserstoff entsprechend drei Doppelbindungen und einem Cyclopropanring und bildet C₁₀H₁₈. Dieser hochschmelzende, gesättigte Kohlenwasserstoff ist *Bicyclo[3.3.2]decan* (II). Auf Grund der dreizähligen Symmetrieachse ist es belanglos, welche Cyclopropanbindung im Bullvalen aufhydriert wird. Es kann immer nur II entstehen. Das NMR-Spektrum von C₁₀H₁₈ ist mit der Struktur II vereinbar. Es erscheinen ein Multiplett bei $\tau = 7.8$, ein nicht ganz vollkommenes Triplet bei $\tau = 8.3$ sowie ein Multiplett zentriert um $\tau = 8.4$, deren Oberflächen sich verhalten wie 2 : 4 : 12.

ALDER und Mitarbb.⁷⁾ synthetisierten II durch Ringerweiterung eines Bicyclo[3.2.2]nonan-derivates. Der Schmp. 162° liegt um 18° tiefer als der von uns gefundene.



Reduziert man Bullvalen mit *Natrium in flüssigem Ammoniak* bei -75° und zersetzt mit Methanol, so erhält man einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₂ vom Schmp. 45°. Anschließende katalytische Hydrierung führt zu hochreinem Bicyclo[3.3.2]decan (II) vom Schmp. 180°. Gemäß dem UV-Spektrum (nur Endabsorption, $\epsilon_{209 \text{ m}\mu} = 3000$) liegt anscheinend kein Homotropilidensystem in C₁₀H₁₂ vor; ferner müssen die Doppelbindungen isoliert sein. Im NMR-Spektrum erscheinen zwei Protonen als symm. Sextett bei $\tau = 4.2$, vier als Multiplett bei $\tau = 4.5$, zwei als Multiplett bei $\tau = 7.3$ und vier als Multiplett bei $\tau = 7.8$. Sowohl ein Bicyclo[3.3.2]decaatrien-(3.7.9) (III), als auch ein Bicyclo[3.3.2]decaatrien-(2.7.9) kommen als Struktur für C₁₀H₁₂ in Frage. Den Ausschlag zugunsten von III gibt — gemäß unserer Interpretation — das NMR-Spektrum. Entscheidend ist hier das symm. Sextett bei $\tau = 4.2$, das den beiden Protonen an

5) R. MERÉNYI, J. F. M. OTH und G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 97, 3150 [1964], nachstehend.

6) Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE und Herrn Dr. DE MEIJER, Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, danke ich auch an dieser Stelle für die Durchführung der Messungen.

7) K. ALDER, S. HARTUNG und G. HAUSMANN, Chem. Ber. 89, 1972 [1956].

C-9.10 in III zukommen muß; denn nur diese sind Brückenkopfprotonen benachbart, die untereinander identisch sind. Die Protonen 9,10 koppeln mit 1,5 und repräsentieren ein A_2X_2 -System.



Aus der Struktur III folgt, daß sich die Natriumatome bei der BIRCH-Reduktion in 2.6-Stellung an das Vinylcyclopropylsystem im Bullvalen addiert haben. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Literaturangaben⁸⁾, wonach die Reaktion eines Vinylcyclopropylderivates mit Natrium in flüssigem Ammoniak/Methanol den Dreiring intakt läßt und nur die Doppelbindung reduziert.

Bei der *Reaktion von Bullvalen mit Diimid*⁹⁾ werden die drei Doppelbindungen sukzessive hydriert. Es ist nicht möglich, die Hydrierung auf der Stufe des Dihydro- und Tetrahydrobullvalens zu stoppen. Es liegen immer Gemische vor, deren Komponenten sich durch präparative Gaschromatographie abtrennen lassen. Das Dihydrobullvalen, *Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca dien-(2.7)* (IV), konnte in kleinen Mengen rein erhalten werden und ist von besonderem Interesse, da es ebenfalls zu den Molekülen mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung zählt. Hier liegt der einfachste Vertreter des durch zwei Kohlenstoffatome überbrückten Homotropilidens vor. Sein NMR-Spektrum ist temperaturabhängig und zeigt bei Raumtemperatur das durch Mittelung¹⁰⁾ aus zwei Cyclopropyl- mit zwei Olefinprotonen entstandene Multipllett bei $\tau = 6.3$.

Wird Bullvalen mit einem großen Überschuß an Diimid reduziert, so erhält man in ca. 50-proz. Ausbeute das *Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decan* (V). Man könnte V auch als ein Trihomo-nortricyclen bezeichnen. Dieser Kohlenwasserstoff schmilzt entsprechend seiner dreizähligen Symmetrieachse relativ hoch bei 126°. Gegenüber Ozon verhält er sich inert, er enthält also keine Doppelbindungen.

Sowohl das IR- als auch NMR-Spektrum zeigen eine gewisse Analogie zum Nortricyclen. Im IR-Spektrum von V erscheinen charakteristische Banden bei 2980 und 718/cm, wobei erstere den C—H-Valenzschwingungen am Cyclopropanring, letztere in Analogie zum Nortricyclen (Bande bei 807/cm) der „cage-breathing“ Deformationschwingung¹¹⁾ zugeordnet wird. Das NMR-Spektrum zeigt ein Multipllett zentriert um $\tau = 7.9$, ein zweites bei $\tau = 8.4$ mit der gemeinsamen Fläche 13. Diese Protonenresonanzsignale kommen den zwölf Protonen der sechs Methylengruppen sowie dem einzelnen Proton am Brückenkopf zu. Die drei Cyclopropylprotonen erscheinen als wenig aufgespaltenes Multipllett bei $\tau = 9.3$. Im Fall von Nortricyclen liegt der τ -Wert der Dreiringprotonen bei 9.00 Einheiten¹²⁾. Auch hier ist das Absorptionssignal nur wenig gespalten.

⁸⁾ H. GREENFIELD, R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1258 [1954].

⁹⁾ E. J. COREY, W. L. MOCK und D. J. PASTO, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 347; S. HÜNIG, H. R. MÜLLER und W. THIER, ebenda **1961**, 353.

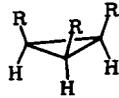
¹⁰⁾ Zur näheren Erklärung s. l. c.⁵⁾

¹¹⁾ E. R. LIPPINCOTT, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2002 [1951].

¹²⁾ R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4923 [1961].

Das Vorliegen eines Dreiringes im Bullvalen läßt sich zusätzlich noch durch eine Abbaureaktion beweisen. Die *Ozonolyse* von I, nachfolgende Reduktion mit Natriumborhydrid und Veresterung des entstehenden, aber nicht isolierten Triols mit Acetanhydrid¹³⁾ ergeben in einer Gesamtausbeute von 53% C₁₂H₁₈O₆ (VI).

Diese kristallisierte Verbindung enthält nach der Analyse drei Acetylgruppen. Im IR-Spektrum zeigt sich eine den Cyclopropylprotonen entsprechende Valenzschwingung bei 3018/cm. Im NMR-Spektrum von VI erscheinen ein symmetrisches Multipllett bei $\tau = 6.0$ mit der relativen Oberfläche 6 (Methylenprotonen), ein Singulett bei $\tau = 8.24$ und der Oberfläche 9 (Methylprotonen) sowie ein symmetrisches Multipllett bei $\tau = 8.6$ mit der relativen Oberfläche 3 (Cyclopropylprotonen). Das NMR-Spektrum von VI wurde sowohl bei 60 als auch bei 20 MHz gemessen. Die Feinstruktur der Protonenresonanzsignale verändert sich dabei nicht. Die Aufspaltung der Signale geht somit ausschließlich auf Spin-Spin-Koppelung zurück. Also sind die sechs Methylenprotonen (sowie die drei Cyclopropylprotonen) untereinander identisch. Nur ein *cis-1.2.3-Tris-[acetoxymethyl]-cyclopropan* aber hat drei identische Cyclopropylprotonen (und damit auch sechs gleiche Methylenprotonen). Die auch denkbare *trans*-Konfiguration für das Abbauprodukt scheidet somit aus.

VI: R = CH₂OAc

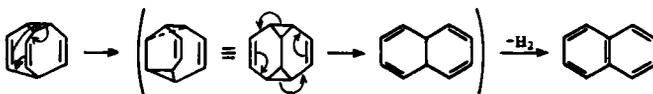
Bullvalen reagiert leicht und ohne tiefgreifende Umlagerungen mit typischen Doppelbindungsreagenzien, wie mit Diimid und Ozon schon gezeigt wurde. So ist es nicht verwunderlich, daß mit Dichlorcarben¹⁴⁾ und Osmiumtetroxyd/Mannit¹⁵⁾ die entsprechenden Reaktionsprodukte VII und VIII entstehen.



Im UV-Spektrum zeigen VII und VIII je eine Schulter bei 230 ($\epsilon = 4200$) bzw. 232 m μ (3000). Die Schulter sowie die dazugehörige relativ hohe Extinktion werten wir wieder als Merkmal für das überbrückte Homotropilidensystem.

Sowohl VII als auch VIII zeigen – wie erwartet – temperaturabhängige NMR-Spektren¹⁶⁾. Als Derivate des Homotropilidens fallen auch sie in die Gruppe der Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung.

Die *thermische Stabilität* von Bullvalen ist außergewöhnlich groß. I zerfällt erst bei Temperaturen um 400° und einer Reaktionsdauer von ca. 10 Min. in Naphthalin. Wir formulieren diese Zerfallsreaktion über 9.10-Dihydro-naphthalin, das dann unter Wasserstoffabspaltung Naphthalin bildet,



¹³⁾ Methode: A. J. HUBERT, J. chem. Soc. [London] 1963, 4088.

¹⁴⁾ W. VON E. DOERING und A. K. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 [1954].

¹⁵⁾ R. CRIEGEE, B. MARCHAND und H. WANNOWIUS, Liebigs Ann. Chem. 550, 99 [1942].

¹⁶⁾ Beschreibung s. l. c.⁵⁾.

Der erste Schritt dieser Pyrolyse besteht in einer Valenzisomerisierung des Bullvalens im Sinne der eingezeichneten Pfeile zu einem hypothetischen Quadricyclenderivat, das sich dann sofort in das valenzisomere 9.10-Dihydro-naphthalin umlagert.

H/D-AUSTAUSCH VON BULLVALEN IM BASISCHEN MEDIUM

Bullvalen enthält drei Arten von Wasserstoff. Die Frage ist: welche C/H-Bindung ist soweit aktiviert, daß ein basenkatalysierter Wasserstoff/Deuterium-Austausch möglich wird? Es ist uns bekannt¹⁷⁾, daß *Bicyclo[3.2.2]nonadien-(6.8)* (IX) im System ROD/ROK Deuterium inkorporiert. Es sind dabei ausschließlich die olefinischen Protonen, die einen H/D-Austausch eingehen. In Analogie zu IX nehmen wir an, daß im Bullvalen ebenso die olefinischen Wasserstoffatome die Stellen größter Acidität sind. Im Fall von IX läßt sich das eintretende Deuterium anhand des IR-Spektrums eindeutig als olefinisches Deuterium erkennen. Beim Bullvalen, dem idealen Molekül mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung, sollte sich an der Doppelbindung eintretendes Deuterium sofort statistisch über das ganze Molekül verteilen. Das Experiment bestätigt diese Voraussage. Bullvalen unterliegt im System ROD/ROK bei 140° noch keinem, bei 160° einem H/D-Austausch. Seine Protonen zeigen damit etwa gleiche Acidität wie die olefinischen Wasserstoffatome des Cyclopentens¹⁸⁾ und IX. Das IR-Spektrum eines D-haltigen Bullvalens weist deutliche C—D-Valenzschwingungen im olefinischen *und* aliphatischen Bereich auf.



IX

Der H/D-Austausch von I im basischen Medium darf als starker *chemischer Hinweis* für den Platzwechsel¹⁹⁾ der C-Atome im Bullvalenmolekül gewertet werden.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danke ich sehr für die Überlassung von Cyclooctatetraen; den Herren Dipl.-Chem. R. MERÉNYI und Dr. J. F. M. OTH für die Durchführung der NMR-Messungen, den Herren H. DE GREEF und Dr. C. H. MOUSSEBOIS für die gaschromatographisch präparative Abtrennung der Verbindung IV.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian DP 60 bei 60 MHz in Schwefelkohlenstoff mit Tetramethylsilan als interner Bezugssubstanz gemessen. Die Bestimmung der relativen Bandenflächen erfolgte mit einem Planimeter.

Alle IR-Spektren wurden bis 12 μ in CCl₄, von 12–15 μ in CS₂ mit einem Perkin Elmer 21-Spektralphotometer gemessen, die UV-Spektren mit einem Cary 14 und – sofern nichts anderes erwähnt ist – in n-Hexan aufgenommen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten in einem Beckman GC 2 oder in einem F & M-Gerät, letzteres mit Temperaturprogramm. Helium diente als Trägergas. Wenn nicht anders erwähnt, wurde folgende Kolonne verwendet: 250 cm \times 0.5 cm, Trägermaterial: Chromosorb W, flüssige Phase: Squalan.

Synthese von Bullvalen (I, Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9)): In einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit Magnetührer, Rückflußkühler, Anschluß für Reinststickstoff und einer UV-Tauchlampe (Philips, HPK, No. 57203 B, 125 W) mit Quarzkühlmantel für Wasser, werden

¹⁷⁾ G. SCHRÖDER, unveröffentlicht.

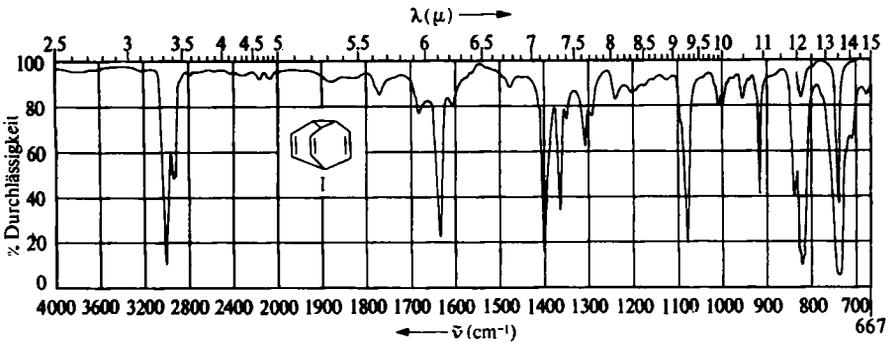
¹⁸⁾ G. SCHRÖDER, Chem. Ber. **96**, 3178 [1963].

¹⁹⁾ Diskussion des Phänomens „Bullvalen“ s. l. c. 4).

22 g C₁₆H₁₆ (Pentacyclo[9.3.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]hexadecatetraen-(4.6.13.15))², Schmp. 76°, in 900 ccm absol. und dest. Äther gelöst. Die klare Lösung wird 24 Stdn. bestrahlt. Je nach Reinheitsgrad des dimeren COT färbt sie sich dabei schwach gelb (rein) bis schwach rotbraun. Der Äther wird über eine Kolonne abdestilliert. Ätherreste sowie das entstandene Benzol zieht man anschließend bei 20 Torr und einer Badtemperatur bis ca. 40° in einer kleinen Destillationsapparatur mit Kühlfalle vorsichtig ab. Die Benzol/Äther-Lösung wird nochmals destilliert. Die Frakt. vom Sdp. 75–80° ist nach IR-Spektrum und Gaschromatogramm Benzol. Der kristalline, ein wenig ölige und relativ leicht flüchtige Rückstand wird 2 mal sublimiert (Ölbadtemperatur ca. 40–60°, 1–14 Torr). Schmp. 93–95°, Ausb. 10.5 g (75%). Der ölige Sublimationsrückstand wurde nicht untersucht (er enthält bei kurzer Bestrahlungszeit noch Ausgangssubstanz). Bullvalen wird einmal aus Äthanol umkristallisiert und nochmals sublimiert. Schmp. 95–96°.

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.46 H 7.85 Mol.-Gew. 126 (kryoskop. in Benzol)



Abbild. 1. IR-Spektrum von Bullvalen (I)

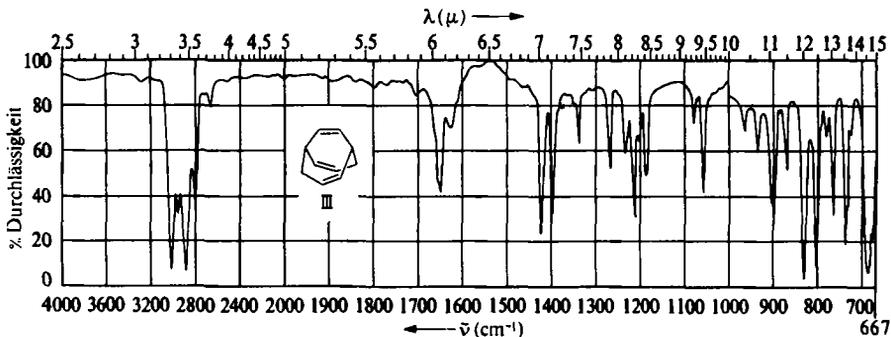
Hydrierung von Bullvalen zu Bicyclo[3.3.2]decan (II): 83.4 mg I (0.64 mMol) werden in 8 ccm Äthanol über Palladium (10% auf A-Kohle; vorher mit H₂ gesättigt) während 2.5 Stdn. hydriert, wobei 62 ccm Wasserstoff aufgenommen werden (ber. für 4 H₂ 57.3 ccm). Man arbeitet wie üblich auf und sublimiert das sehr flüchtige II 2 mal. Schmp. 174–176°. Gaschromatographisch (Beckman GC 2, Squalan-Kolonnen, 130°) ist II zu 10% durch eine Substanz mit kürzerer Retentionszeit verunreinigt.

C₁₀H₁₈ (138.2) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.86 H 13.24

Bicyclo[3.3.2]decatrien-(3.7.9) (III): In einem auf –75° gekühlten 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Trockeneis-Kühler werden 200 ccm trockenes (KOH-Turm) Ammoniak verflüssigt. Man gibt 2 g Natrium zu und tropft zur blauen Reduktionsmischung eine Lösung von 1.0 g Bullvalen in 60 ccm Tetrahydrofuran. Man läßt noch 10 Min. rühren und zersetzt anschließend bei –75° mit einem Gemisch aus 60 ccm Methanol und 100 ccm Pentan. Nach Fortnahme des Kältebades läßt man das Ammoniak abdampfen. Schließlich werden 100 ccm Wasser zugegeben; das Reaktionsgemisch wird ausgeschüttelt, die wäbr. Phase nochmals mit 20 ccm Pentan extrahiert; die vereinigten Pentanlösungen werden 3 mal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Pentan wird bei Normaldruck über eine Kolonne und unter Rückfluß abdestilliert. Der leicht flüchtige Rückstand wird 3 mal sublimiert. Ausb. 0.8 g, Schmp. 44–45°. III ist gaschromatographisch einheitlich.

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.47, 90.64 H 9.36, 9.49

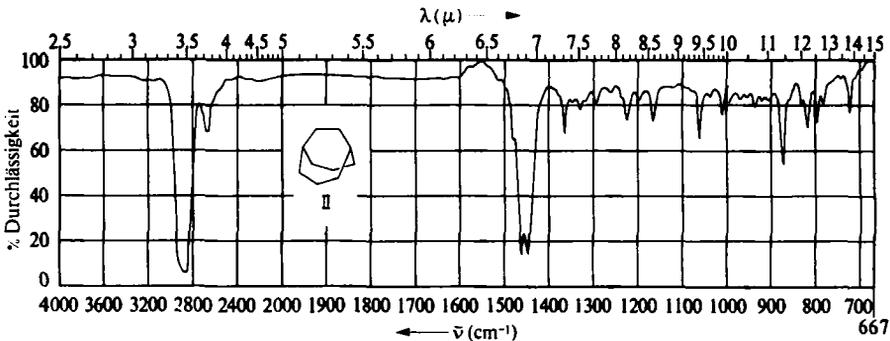
Bei der Darstellung von III muß eine Reduktionstemp. von -75° eingehalten werden. Führt man die Reaktion bei -35° durch, so erhält man ein Gemisch von $C_{10}H_{12}$ und $C_{10}H_{14}$ (laut Analyse und Gaschromatogramm).



Abbild. 2. IR-Spektrum von Bicyclo[3.3.2]decatrien-(3.7.9) (III)

Hydrierung von III: 83.8 mg III (0.63 mMol) werden in 8 ccm Äthanol über Palladium (10% auf A-Kohle, vorher mit H_2 gesättigt) während 30 Min. hydriert, wobei 48 ccm Wasserstoff (ber. für 3 H_2 42.3 ccm) absorbiert werden. Das Hydrierungsprodukt wird wie üblich aufgearbeitet und 2 mal sublimiert, Schmp. $179-181^{\circ}$. Gaschromatographisch ist es einheitlich und in der Retentionszeit mit der Hauptkomponente (90%) von $C_{10}H_{18}$ aus I identisch. Mischschmp. $177-179^{\circ}$. Die Hydrierung von III führt somit zu reinem II.

$C_{10}H_{18}$ (138.2) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.73 H 13.22



Abbild. 3. IR-Spektrum von Bicyclo[3.3.2]decan (II)

Versuchte Reduktion von I mit naszierendem Wasserstoff: In 120 ccm Äthanol werden 1.0 g Bullvalen gelöst. Zur siedenden Lösung gibt man während 15 Min. 4.5 g Natrium in kleinen Würfeln. Dann wird auf 0° gekühlt, mit 100 ccm Wasser versetzt und mit 50 ccm Pentan/30 ccm Äther extrahiert. Die Pentan/Äther-Lösung wird 2 mal mit je 20 ccm Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend im Rotationsverdampfer eingeengt. Der kristalline Rückstand wird sublimiert und ist nach dem IR-Spektrum unverändertes Bullvalen.

Reduktion von Bullvalen mit Diimid

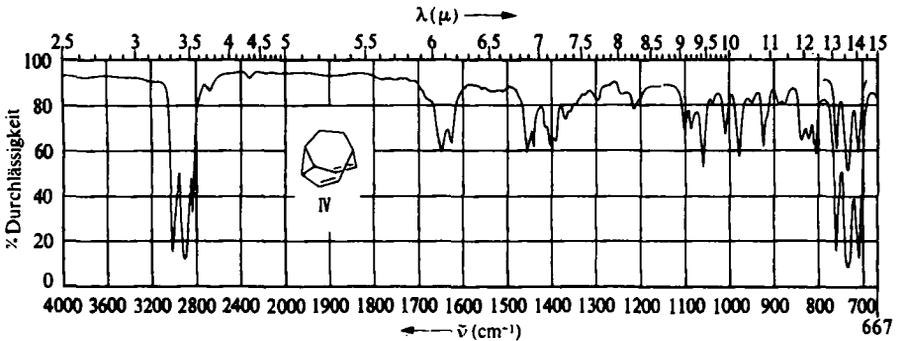
Als Reaktionsgefäß dient eine 300-ccm-Waschflasche mit Fritte und Magnetrührer.

a) **Tricyclo[3.3.2.0^{4.6}]decadien-(2.7) (IV):** Zu 1.05 g I in 100 ccm Methanol gibt man 20 ccm Wasser, 30 mg Kupfer(II)-acetat sowie 12 ccm Hydrazin. Unter Wasserkühlung und

Rühren läßt man während 1,5 Stdn. 1.2–1.3 l *Sauerstoff* durch die Lösung perlen, die sich dabei langsam gelb bis gelbbraun färbt. Man gibt 100 ccm Wasser zu und extrahiert die jetzt milchig getrübe Lösung 4 mal mit je 30 ccm Pentan. Die filtrierte (Abtrennung von Kupferhydroxyd) Pentanlösung wird 4 mal mit je 30 ccm Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Der kristalline Rückstand wird 2 mal sublimiert, Schmp. 50–62°.

Gemäß dem Gaschromatogramm liegt hier ein Gemisch aus 3 Komponenten vor, wobei 63% auf Bullvalen entfallen. Eine 2. Komponente (30% des Gemisches) trennt man durch präparative Gaschromatographie ab (F & M 500-Gaschromatograph; 0.64 cm × 250 cm; Silicon fluoriert, QF I, auf Embacel; 130°; maximale Temperatur des Injektionsblocks 200 bis 225°, für die Meßzelle 200–225°). Das Gaschromatogramm des aufgefangenen Kohlenwasserstoffes IV zeigt eine Bande. Schmp. 62–63°. UV-Spektrum: Schulter bei $\lambda = 230 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3400$).

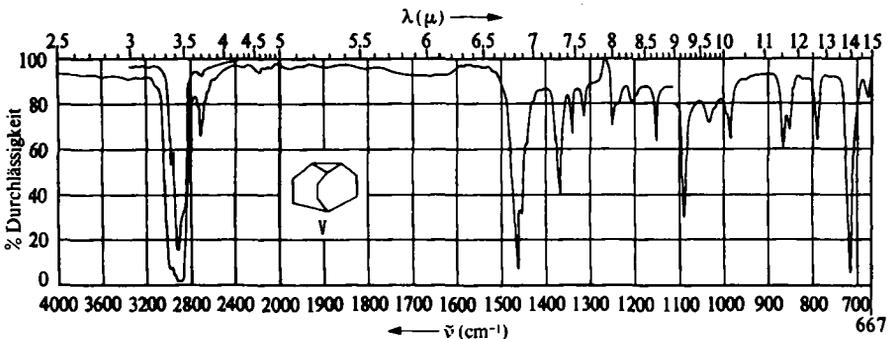
C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.87 H 9.06



Abbild. 4. IR-Spektrum von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-trien-(2.7) (IV)

b) *Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decan* (V): Zu 1.0 g *Bullvalen* in 100 ccm Methanol gibt man 20 ccm Wasser, 30 mg *Kupfer(II)-acetat* und 20 ccm *Hydrazin*. Unter Wasserkühlung läßt man während 12 Stdn. ca. 8 l *Sauerstoff* durch die Lösung perlen und arbeitet wie unter a) auf. Der kristalline und leicht flüchtige Rückstand wird 2 mal sublimiert. Schmp. 123–124°, Reinheit 96.5%, Ausb. 0.50 g.

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.95 H 11.97



Abbild. 5. IR-Spektrum von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decan (V)

Die erhaltenen 0.5 g werden in 8 ccm Pentan gelöst und bei -75° ozonisiert. Die Lösung schlägt praktisch sofort nach Einschalten des O_2/O_3 -Stromes nach Blau um. Überschüss. Ozon wird durch Stickstoff ausgeblasen, das Pentan im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand 2mal sublimiert: Ausgangsmaterial vom Schmp. $125-126^\circ$.

Ozonolyse von Bullvalen: 1.3 g I werden in 70 ccm Äther und 40 ccm Methanol bei -75° bis zur schwachen Blaufärbung des Lösungsmittels ozonisiert. Überschüss. Ozon wird durch Stickstoff ausgeblasen. Bei -20° wird die ozonisierte Lösung unter Rühren mit insgesamt 8.5 g festem Natriumborhydrid, die portionsweise eingetragen werden, reduziert. Man läßt über Nacht stehen und kocht am nächsten Tag noch 1 Stde. unter Rückfluß. Anschließend wird bei 0° bis zur sauren Reaktion konz. Salzsäure eingetroppt. Man trennt die Ätherschicht ab und extrahiert die breiige wäßr. Phase, die gegebenenfalls vorher filtriert wird, noch einmal mit 50 ccm Äther. Die vereinigten Ätherlösungen werden im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 21 ccm Acetanhydrid aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wird stark handwarm. Nach dem Ausreagieren stellt man es noch für 1.5 Stdn. auf das siedende Wasserbad. Überschüss. Acetanhydrid und die entstandene Essigsäure werden im Rotationsverdampfer ($40^\circ/20$ Torr) abgezogen. Der Rückstand wird 2mal mit je 30 ccm Äther extrahiert, die Ätherlösung, wenn nötig, filtriert, das Filtrat mit Natriumcarbonatlösung, dann noch 3mal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers im Rotationsverdampfer erstarrt der Rückstand. Rohausb. 1.7 g. Das Gaschromatogramm (Beckman GC 2, Siliconöl auf Embacel, 180 cm, 190°) besteht aus einer Hauptbande (82%) und 5 kleinen Vorbanden (zusammen 18%). Nach Umkristallisieren des *cis*-1.2.3-Tris-[acetoxymethyl]-cyclopropans (VI) aus Äther/Pentan Schmp. $55-58^\circ$.

$C_{12}H_{18}O_6$ (258.3) Ber. C 55.80 H 7.03 O 37.17

Gef. C 55.94 H 6.98 O 37.22 Mol.-Gew. 266 (Kryoskop. in Benzol)

Zur quantitat. Acetylgruppenbestimmung kocht man VI 3 Stdn. unter Rückfluß mit überschüss. $1/10n$ NaOH und titriert danach mit $1/10n$ HCl mit Phenolphthalein als Indikator. Gef. 3 Acetylgruppen. Das IR-Spektrum von VI, aufgenommen mit einem hochauflösenden Perkin-Elmer-Gittergerät, zeigt im C—H-Valenzschwingungsbereich eine deutliche Absorptionsbande bei $3018/cm^{20}$.

Dichlorcarben-Addukt VII: Man löst 3 g Kalium in 100 ccm *tert*-Butanol. Überschüss. Alkohol wird abdestilliert und der farblose Rückstand bei 150° im Ölpumpenvak. ca. 1 Stde. getrocknet. Dazu gibt man bei 0° eine Lösung von 1.0 g Bullvalen in 50 ccm Pentan. 10 ccm reines Chloroform in 20 ccm Pentan werden dann zur stark gerührten Suspension getropft. Schließlich erhitzt man noch 30 Min. auf ca. 40° . Es wird mit Wasser zersetzt, die organische Phase noch 3mal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Pentan im Rotationsverdampfer vorsichtig abgezogen und der kristalline Rückstand fraktioniert sublimiert. Man erhält als erste Frakt. 0.6 g Bullvalen vom Schmp. $94-96^\circ$. Das Addukt VII wird bei $80^\circ/0.1$ Torr 3mal sublimiert. Ausb. 0.4 g, Schmp. $92-100^\circ$. Man kristallisiert einmal aus Äthanol um und sublimiert nochmals, Schmp. $101-102^\circ$. VII zeigt im UV-Spektrum eine Schulter bei $\lambda = 230 m\mu$ ($\epsilon = 4200$).

$C_{11}H_{10}Cl_2$ (231.1) Ber. C 61.99 H 4.73 Cl 33.27 Gef. C 61.92 H 4.50 Cl 33.03

Reaktion mit OsO_4 zu VIII: Zu 0.7 g Bullvalen in 8.5 ccm Äther und 1.5 ccm Pyridin tropft man bei 0° eine Lösung von 0.8 g Osmiumtetroxyd in 8.5 ccm Äther. Es entsteht sofort ein brauner Niederschlag. Man läßt noch $1/2$ Stde. bei 20° und 2 Stdn. bei 0° stehen, nutschts ab und erhält nach dem Trocknen 1.5 g Addukt. Man löst es in 50 ccm Methylenchlorid, zersetzt

²⁰⁾ Herrn Dr. W. Roth, Univ. Köln, danke ich auch an dieser Stelle für die Durchführung der Messung.

in einer Schüttelente mit 20 ccm einer Lösung aus 50 ccm Wasser, 5 g KOH und 3.2 g Mannit und schüttelt ca. $\frac{1}{2}$ Sde. Die vorher braune Methylenchloridlösung ist jetzt klar. Sie wird getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Der kristalline Rückstand wird fraktioniert sublimiert. Als 1. Frakt. isoliert man 0.3 g Bullvalen vom Schmp. 92–95°, als 2. Frakt. 0.2 g VIII, Schmp. 77–78°. Nochmalige Sublimation verändert den Schmelzpunkt nicht. Im UV-Spektrum zeigt VIII eine Schulter bei $\lambda = 232 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3000$).

C₁₀H₁₂O₂ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.33 O 19.49 Gef. C 73.30 H 7.40 O 19.61

Pyrolyse von Bullvalen

a) Ca. 50 mg Bullvalen werden in einer kleinen Ampulle 10 Min. auf ca. 350° erhitzt. Anschließend wird sublimiert. Gemäß Schmp. und IR-Spektrum liegt unverändertes Bullvalen vor.

b) Wie oben erhitzt man Bullvalen ca. 10 Min. auf ca. 400–450°. Nach Sublimation haben die farblosen Kristalle den Schmp. 78–80°. Das IR-Spektrum ist mit authent. Naphthalin identisch.

c) In einer „Flash“-Pyrolyseapparatur werden bei 700° Ofentemperatur und 0.3 Torr 0.5 g Bullvalen zersetzt. Die nachgeschaltete Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Es bilden sich:

1. Leicht blau (Azulen?) gefärbte Naphthalin-Kristalle, die sich nahe des Ofenendes an den kälteren Stellen der Apparatur niederschlagen (durch IR-Spektrum identifiziert);

2. ein bei 20° teils fester, teils flüssiger Kühlfalleninhalt. Dieses Gemisch wird in einer vereinfachten Molekulardestillationsapparatur mehrmals destilliert. Die leichter flüchtige und flüssige Fraktion zeigt im IR-Spektrum neben relativ wenig Naphthalin einen nicht näher identifizierten Kohlenwasserstoff mit CH₂- oder CH-Gruppen an. Im Gaschromatogramm (Beckman GC 2, Siliconöl auf Embacel, 180 cm, 100°) erscheint eine nicht ganz symmetrische Sattelbande. Durch Vergleich der Retentionszeiten läßt sich das zweite, spätere Maximum dieser Sattelbande als dem Naphthalin zugehörig identifizieren.

H/D-Austausch am Bullvalen

a) In 7 ccm deuteriertem Tri-n-butyl-carbinol (Darstellung ist der von Tri-n-propyl-carbinol¹⁸) analog löst man 0.1 g Kalium. Die Basenlösung führt man mit einer Pipette in eine Glasampulle über, kühlt anschließend unter Stickstoff vorsichtig auf –75° und gibt 100 mg reines Bullvalen zu. Nach Abschmelzen der Ampulle wird die bei Raumtemperatur gut durchmischte Lösung 24 Stdn. auf 139° (siedendes p-Xylol-Bad) erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in ein kleines Destillationskölbchen mit seitlichem Ansatz für eine Kapillare eingefüllt und bei ca. 0.1 Torr und einer Badtemperatur bis 60° 30 Min. „destilliert“. Unter diesen Bedingungen sublimiert das durch ein wenig Alkohol verunreinigte Bullvalen an den Kühlfinger der Destillationsapparatur²¹) und wird nochmals sublimiert. Das in CCl₄ aufgenommene IR-Spektrum zeigt im Bereich der C/D-Valenzschwingung keinerlei Absorptionsbanden. Es liegt unverändertes Bullvalen vor.

b) Wie unter a) erhitzt man 68 Stdn. auf 163°. Das wiedergewonnene Bullvalen wird 3 mal sublimiert und zwischen erster und zweiter Sublimation vorsichtig zwischen Filterpapier abgepreßt. Schmp. der gereinigten Verbindung 94–96°. Das IR-Spektrum (CCl₄) zeigt eine mittelstarke Absorptionsbande bei ca. 2240/cm (olefinische und Cyclopropyl-C–D-Valenzschwingung) und eine dazu deutlich schwächere, aber gut ausgebildete Bande bei ca. 2160/cm (aliphatische C–D-Valenzschwingung).

²¹) Beschreibung s. R. CRIEGEE, Liebigs Ann. Chem. 583, 5 [1953].