

ROBERT MERÉNYI, JEAN F. M. OTH und GERHARD SCHRÖDER<sup>1)</sup>

**Die temperaturabhängigen NMR-Spektren von  
Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadien-(2.7), einigen seiner Derivate und  
von Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decatrien-(2.7.9) (Bullvalen)<sup>2)</sup>**

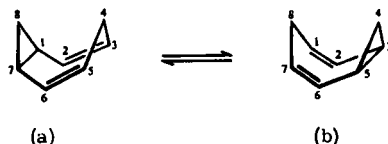
Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 1. Juni 1964)

Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadien-(2.7)) und seinen Derivaten sowie von C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (Bullvalen) wird auf Grund einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung analysiert. Das entscheidende Strukturelement der beschriebenen Verbindungen ist Bicyclo[5.1.0]octadien-(2.5), auch Homotropiliden genannt.

In dieser Arbeit werden die kernmagnetischen Resonanzspektren (NMR-Spektren) von einigen Molekülen mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung beschrieben. Die Chemie dieser Verbindungen ist in den beiden vorstehenden Mitteilungen erläutert<sup>3)</sup>.

Nur mit Hilfe der temperaturabhängigen NMR-Spektren war es möglich, die schnelle und reversible Valenzisomerisierung dieser Moleküle zu erkennen. Dieser neuartige Isomerisationsvorgang wurde zum ersten Mal von W. von E. DOERING und W. R. ROTH<sup>4)</sup> beschrieben. Sie bemerkten, daß das NMR-Spektrum vom *Bicyclo[5.1.0]octadien-(2.5)* (Homotropiliden) sich wesentlich mit der Temperatur verändert. Sie erklärten diese Temperaturabhängigkeit durch die folgende reversible Valenzisomerisierung:



Abbild. 1. Valenzisomerisierung des Homotropilidens

Die beiden in einem dynamischen Gleichgewicht stehenden Strukturen (a) und (b) sind untereinander gleich, solange die einzelnen Kohlenstoff- (oder Wasserstoff-) atome nicht individualisiert werden. Betrachtet man z. B. die Kohlenstoffatome 1 und 7, so erkennt man, daß sie in der Struktur (a) Cyclopropyl-, in der Struktur (b) Olefin-Charakter besitzen.

<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

<sup>2)</sup> V. Mitteil. über Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. IV. Mitteil.: I. c.<sup>3b)</sup>.

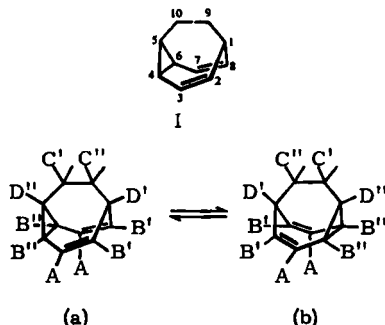
<sup>3)</sup> a) G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 97, 3131 [1964].

b) G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 97, 3140 [1964], vorstehend.

<sup>4)</sup> Tetrahedron [London] 19, 715 [1963]; Angew. Chem. 75, 27 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 [1963].

Das dynamische Gleichgewicht zwischen den beiden valenzisomeren Strukturen des Homotropilidens wird überlagert durch ein Gleichgewicht zwischen zwei Konformationsisomeren (*cisoid* und *transoid*). Folglich wird das Studium der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren erschwert. Homotropiliden läßt sich in der *cisoiden* Konformation dadurch fixieren, daß man zwischen die Kohlenstoffatome 4 und 8 eine Brücke einbaut. Diese Idee wurde bereits von DOERING und FERRIER<sup>5)</sup> im Falle von *Tricyclo[3.3.1.0<sup>4-6</sup>]nonadien-(2.7)-on-(9)* verwirklicht. So konnte die schnelle und reversible Valenzisomerisierung dieser Verbindung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie studiert werden<sup>6)</sup>.

Alle in dieser Arbeit zu diskutierenden Moleküle besitzen eine durch eine Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen in der *cisoiden* Konformation fixierte Homotropilidenstruktur. Sie unterliegen einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung (Abbild. 2).



Abbild. 2. Valenzisomerisierung der *Tricyclo[3.3.2.0<sup>4-6</sup>]decadien-(2.7)-Derivate*<sup>7)</sup>

Diese Verbindungen sind Derivate des *Tricyclo[3.3.2.0<sup>4-6</sup>]decadiens-(2.7)* (I), die in 9- und 10-Stellung symmetrisch substituiert sind. Die beiden Strukturen (a) und (b) der Abbild. 2 sind somit identisch. Sie stehen zueinander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild. Individualisiert man jedoch die Atome, so behalten nur die A-Protonen denselben chemischen (olefinischen) Charakter bei, während alle anderen Wasserstoffatome paarweise ihre Umgebung vertauschen und dementsprechend auch ihre chemische Verschiebung im NMR-Spektrum verändern.

Wie bereits erwähnt, ist die NMR-Spektroskopie die beste Methode, um eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung zu beweisen. Die Lebensdauer  $\Delta t$  einer Struktur, oder allgemein, die Dauer der Besetzung einer Position mit gegebener magnetischer Umgebung durch ein Proton, beeinflußt stark das NMR-Spektrum.

Die Wichtigkeit des Zeitfaktors kann erläutert werden, wenn man die Aussage des Unschärfe-Prinzips im Zusammenhang Zeit-Energie analysiert:

$$\Delta t \cdot \Delta E > \frac{h}{2\pi}$$

5) Siehe l. c.<sup>38)</sup> bei W. VON E. DOERING und W. R. ROTH, *Tetrahedron* [London] **19**, 725 [1963].

6) J. B. LAMBERT, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1901.

7) Die verschiedenen Protonen sind mit Buchstaben bezeichnet. Diejenigen, die ihre Natur durch Valenzisomerisierung verändern, sind mit Indices gekennzeichnet; z. B. ist B' ein Olefin- und B'' ein Cyclopropyl-Proton.

Dieser allgemeine Ausdruck beschreibt den Zusammenhang zwischen  $dE$ , dem Fehler (Unsicherheit) der Energiemessung von einem Zustand eines dynamischen Systems, und  $dt$ , dem Zeitintervall, charakteristisch für die Evolution des Systems.

Ist nun  $\Delta E$  die Differenz der Energiewerte von zwei Zuständen eines dynamischen Systems, so sollte die Lebensdauer  $\Delta t$  der einzelnen Zustände

$$\Delta t > \frac{h}{2\pi \cdot \Delta E} \quad \text{bzw.} \quad \Delta t > \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu}$$

entsprechen, um diskrete Energiewerte messen zu können<sup>8)</sup>.

In der IR- und UV-Spektroskopie sind die Energieabstände  $\Delta E = h\Delta\nu$  zwischen einzelnen Absorptionsbanden genügend groß, und man erhält immer — selbst bei sehr kurzer Lebensdauer — das Spektrum aller einzelnen Zustände. Die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren entsprechen dagegen sehr kleinen Energiedifferenzen, so daß man bei relativ kurzer Lebensdauer (etwa 1 Sek.) eine Änderung des NMR-Spektrums erwarten kann.

Das Produkt  $\Delta t \cdot \Delta\nu$  ist die maßgebende Größe für das NMR-Spektrum dynamischer Systeme<sup>9)</sup>. Je nach der Größenordnung dieses Produktes kann man drei charakteristische Fälle unterscheiden:

a)  $\Delta t \cdot \Delta\nu > 10$

Die mittlere Lebensdauer  $\Delta t$  eines Zustandes, z. B. die der Strukturen (a) oder (b) (Abbild. 2), ist viel größer als  $\frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu}$ . In diesem Fall zeigt das Unschärfe-Prinzip, daß der Fehler der Energiemessung viel kleiner ist als irgendeine im Spektrum erscheinende Energiedifferenz  $\Delta E$ . Das Spektrum zeigt scharf umrissene Banden und entspricht den einzelnen Zuständen der Protonen. Man kann auch sagen, es entspricht der Strukturformel der Verbindung. Bei I beobachtet man unterhalb  $-90^\circ$  für die Protonen B (Abbild. 2) zwei Signale: Eines bei 342 Hz<sup>10)</sup> für die olefinische Position B' und eines bei 94 Hz für die Cyclopropyl-Position B''. Die Differenz der magnetischen Energie desselben Protons in den beiden Strukturen ist also durch  $\Delta\nu = 342 - 94 = 248$  Hz gegeben.

b)  $10 > \Delta t \cdot \Delta\nu > 10^{-3}$

Nimmt die mittlere Lebensdauer  $\Delta t$  (z. B. durch Temperaturerhöhung) ab, so beobachtet man z. B. für die vier B-Protonen verwaschene Banden, die sich immer mehr verbreitern und bei  $\Delta t \cdot \Delta\nu \approx 0.4$  in eine breite Bande zusammenfließen; bei dieser Koaleszenz-Temperatur<sup>9)</sup> findet man nur ein Maximum statt zwei. Für I ist diese Temperatur etwa  $-60^\circ$ , und das Maximum liegt bei  $\frac{94 + 342}{2} = 218$  Hz.

c)  $\Delta t \cdot \Delta\nu < 10^{-3}$

Beschleunigt man den Vorgang der Valenzisomerisierung durch weiteres Erwärmen, so zeigt das NMR-Spektrum wieder scharf umrissene Bandenpositionen. In diesem Spektrum erscheinen die durch schnelle und reversible Valenzisomerisierung paarweise gleich gewordenen Protonen mit Durchschnittswerten ihrer chemischen Verschiebungen und Koppelungskonstanten. So wird im Fall von I oberhalb  $-20^\circ$  für die vier B-Protonen ein Multipllett, zentriert um 218 Hz, beobachtet.

Alle *Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadien-(2,7)-Derivate* zeigen als wesentlichstes Merkmal in ihren NMR-Spektren bei Raumtemperatur ein Absorptionssignal um  $\tau = 6.2 - 6.5$

<sup>8)</sup> Die Lebensdauer  $\Delta t$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  sind durch die folgende Gleichung miteinander verbunden:  $k = \frac{1}{\Delta t}$ .

<sup>9)</sup> H. S. GUTOWSKY und C. H. HOLM, *J. chem. Physics* **25**, 1228 [1956].

<sup>10)</sup> Bei 60 MHz und relativ zu Tetramethylsilan.

(228–210 Hz). Es entsteht durch Vermischen der Cyclopropyl- und Olefin-Zustände der vier B-Protonen (Abbild. 2). In den Tieftemperaturspektren erscheinen zwei Signale gleicher Intensität: Für die olefinische Position B' bei  $\tau = 4.2-4.5$  und für die Cyclopropylstellung B'' bei  $\tau = 8.4-8.5$ . Die Koaleszenz findet bei etwa  $-60^\circ$  statt.

Die beiden D-Protonen ergeben bei Tieftemperaturmessungen Resonanzsignale um  $\tau = 7.4-7.7$  (Brückenkopfposition D'), bzw. bei  $\tau = 8.4-8.5$  (Cyclopropylposition D''). Entsprechend der kleineren Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen D'- und D''-Position liegt die Koaleszenz-Temperatur dieser Signale etwas tiefer als bei den B-Protonen (ca.  $-70^\circ$ ). Der Mischungsprozeß führt für die D-Protonen bei Raumtemperatur zu einer Bande bei  $\tau \sim 8.0$ .

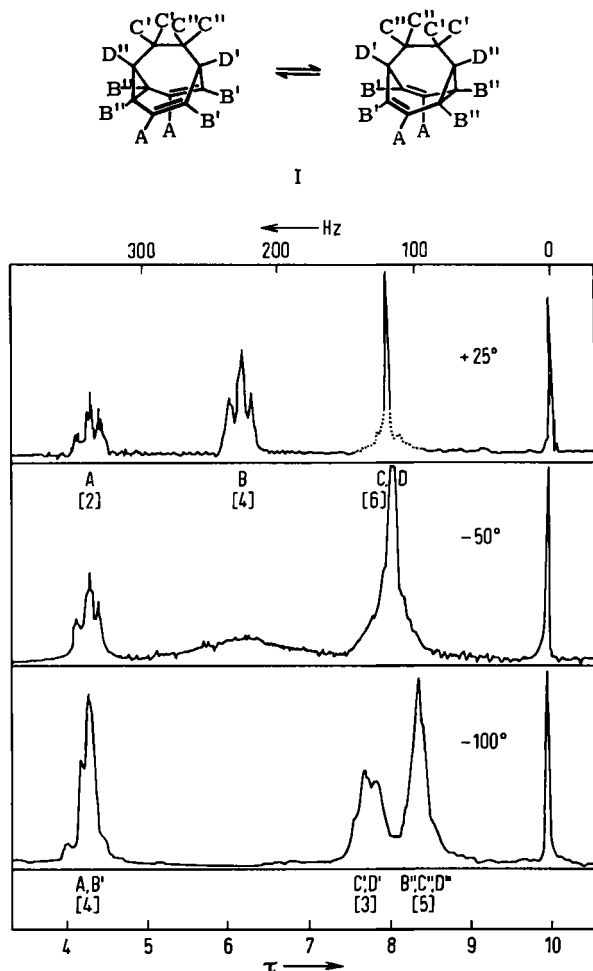
Dasselbe Phänomen gilt sowohl für die C-Protonen als auch für die Protonen der Substituenten in 9.10-Stellung.

Nur die Protonen A behalten immer dieselbe chemische Umgebung. Ihre chemische Verschiebung ( $\tau = 4.1-4.5$ ) ist temperaturunabhängig.

#### 1. TRICYCLO{3.3.2.0<sup>4,6</sup>}DECADIEN-(2,7) (I) <sup>3b</sup>

Abbild. 3 zeigt die NMR-Spektren von I. Im Tieftemperaturspektrum erkennt man drei Bandengruppen bei  $\tau = 4.35, 7.84$  und  $8.44$  mit den relativen Flächen 4 : 3 : 5. Das Multiplett um  $\tau = 4.35$  entspricht den vier olefinischen Protonen A und B'. Das Signal des Brückenkopfprotons D' ist von dem der zwei Methylen-Protonen C' überlappt und erscheint bei  $\tau = 7.84$ . Die chemische Verschiebung der C'-Protonen wird durch die Nachbarschaft des Cyclopropylringes beeinflusst. Die Bandengruppe bei  $\tau = 8.44$  setzt sich aus dem Signal der Methylenprotonen C'' sowie dem Signal der Cyclopropylprotonen B'' und D'' zusammen. Wegen der Überlappungen können die Einzelwerte der chemischen Verschiebungen und der Koppelungskonstanten im Tieftemperaturspektrum nicht bestimmt werden.

Bei Temperaturerhöhung im Bereich von  $-80$  bis  $-30^\circ$  verbreitern sich alle drei Signale, und es bildet sich durch Vermischen der Absorptionssignale der D'- mit D''- bzw. der C'- mit C''-Protonen zuerst eine Bande um  $\tau = 8.13$ , danach eine weitere aus den B'- und B''-Protonen bei  $\tau = 6.32$ . Bei weiterem Temperaturanstieg erhalten diese Signale auch eine Feinstruktur. Die gemessenen Koppelungskonstanten sind Durchschnittswerte. So findet man im Spektrum bei Raumtemperatur ein Triplett bei  $\tau = 4.37$  (rel. Fläche 2), das den in ihrer chemischen Verschiebung unverändert bleibenden A-Protonen zugeordnet wird. Die Protonen A koppeln mit den durch die schnelle und reversible Valenzisomerisierung gleichgewordenen Protonen B ( $J_{AB} = 7.5$  Hz). Die zusätzliche Feinstruktur dieses Signals entsteht durch Koppelung mit den entfernter stehenden Protonen ( $J_{AD} = 1.7$  Hz). Das Resonanzsignal der Protonen B bei  $\tau = 6.32$  (rel. Fläche 4) zeigt auch eine Triplettstruktur, was mit der gleichen Größe der Koppelungskonstanten  $J_{AB} = J_{BD} = 7.5$  Hz erklärt werden kann. Die Verbreiterung der einzelnen Banden geht auf weitere Koppelungen zurück. Die zwei D-Protonen überlappen mit den vier C-Protonen und bilden das Signal bei  $\tau = 8.13$  (rel. Fläche 6, mit geringerer Empfindlichkeit des Geräts aufgenommen, daher in der Abbild. scheinbar zu klein).



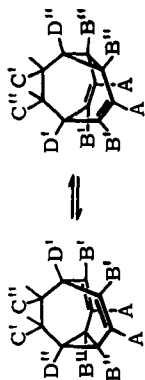
Abbild. 3. NMR-Spektren<sup>11)</sup> von  $C_{10}H_{12}$  (I, Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadien-(2.7))

## 2. TRICYCLO[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]DECADIEN-(2.7)-DERIVATE

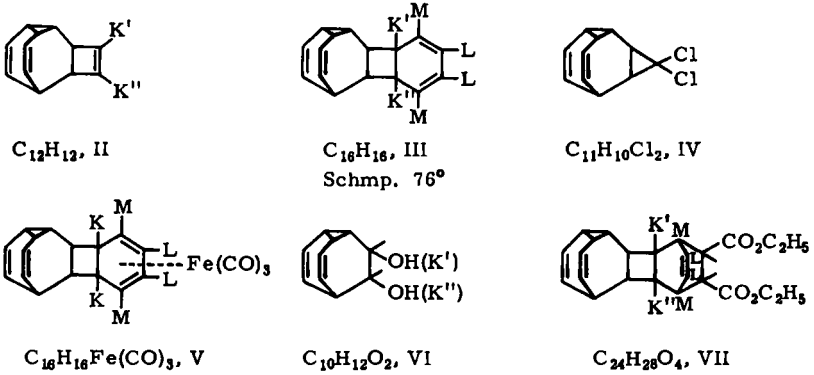
Die Spektren der in 9.10-Stellung disubstituierten Derivate von Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadien-(2.7) (I) (Abbild. 4) sind in der Tab. zusammengestellt. Die Mehrzahl dieser Verbindungen zeigt bei tiefen Temperaturen sehr geringe Löslichkeit. Nur  $C_{12}H_{12}$  (II) und  $C_{16}H_{16}$  (III) geben um  $-100^\circ$  wertvolle NMR-Spektren. Für die übrigen Verbindungen konnte jedoch qualitativ die Änderung der Spektren — hauptsächlich der Bandengruppe der Protonen B — bei Temperaturenniedrigung gezeigt werden. Abbild. 5 gibt die temperaturabhängigen Spektren von II, Abbild. 6 die Spektren bei Raumtemperatur von III und  $C_{11}H_{10}Cl_2$  (IV) wieder.

<sup>11)</sup> Die Zahlen in den eckigen Klammern geben die relative Intensität an.

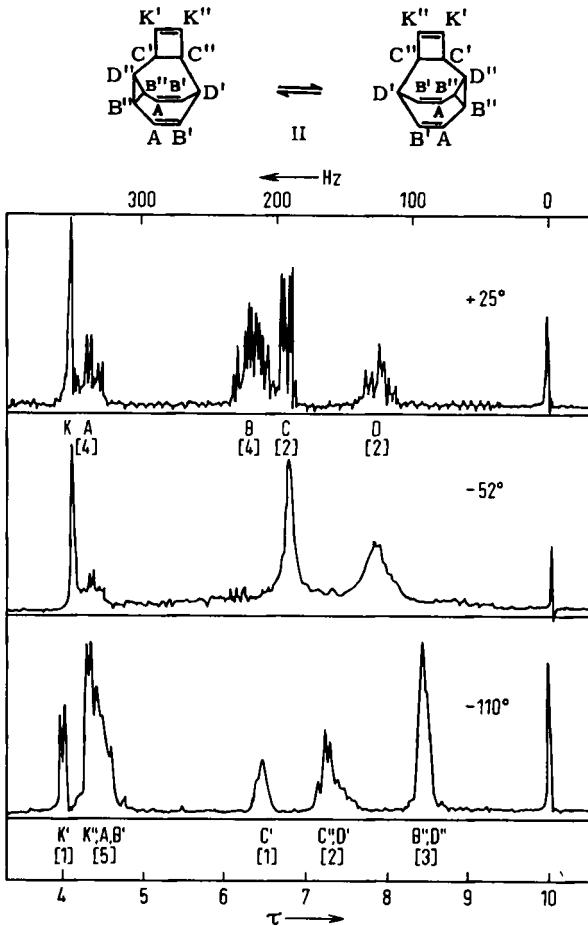
NMR-Spektren von Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadien-(2.7) (I) und seinen Derivaten (vgl. Abbild. 4)



Verb.	Lösg.-mittel	Konz. (Mol/l)	Temp.	Tricyclo[3.3.2.0 <sup>4,6</sup> ]decadien-(2.7)-Rest										9,10-Substituent											
				A	B'	B''	A	B'	B''	C'	C''	D'	D''	J <sub>AB</sub>	J <sub>BD</sub>	J <sub>CD</sub>	J <sub>AD</sub>	J <sub>C'C''</sub>	K'	K''	L	M			
I	CS <sub>2</sub>	1.2	-100° +25°	~4.3 4.37	4.3	8.4	7.9	8.4	7.7	8.4	~8.1	7.5	7.5	1.7											
II	CS <sub>2</sub>	1.0	-112° +25°	~4.4 4.35; 4.42	4.5	8.5	6.58	7.3	7.4	8.5	8.00	9.5	9.0	5.1	1.0	4.5	3.99	4.33	4.15						3.0
III	CS <sub>2</sub>	0.7	-110° +25°	4.17; 4.48 4.15; 4.43	4.17	8.42	6.77	7.55	7.61	8.42	7.10	8.11	9.5	8.5		7.55	6.77	4.48	4.48						
IV	CS <sub>2</sub>	0.5	+25°	4.38; 4.45	6.3		8.20	7.56	9.0																
V	CS <sub>2</sub>	0.5	-95° +25°	~4.3 4.16; 4.32	4.4	8.4	7.8	8.4	7.7	8.4	8.1	~9				7.7	4.6	6.6	7.6	4.60	6.55				
VI	CS <sub>2</sub>	0.5	+25°	4.08; 4.28	6.25		7.53	7.6	9.5	<0.5						~6.3									
VII	CDCl <sub>3</sub>	0.6	+25°	4.12; 4.40	6.42		7.12	8.20	9.0	9.0						7.12	3.7	7.8							

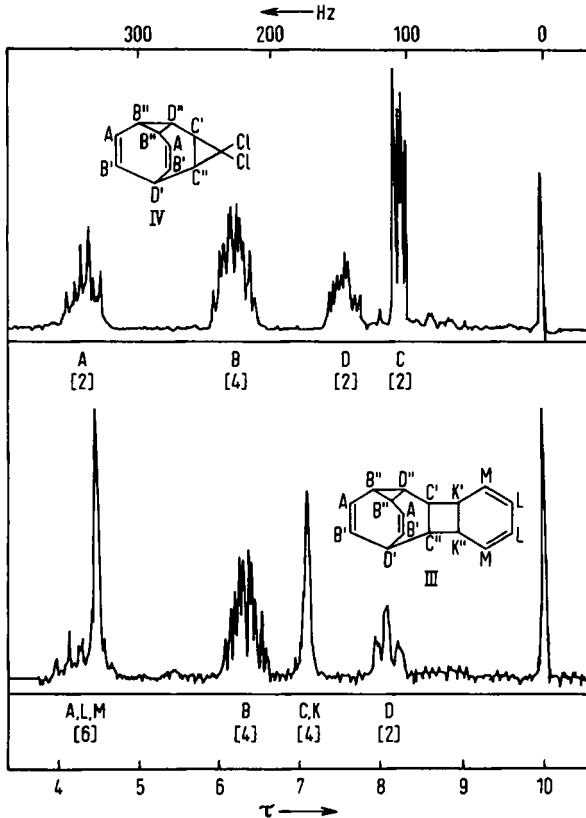


Abbild. 4. Einige Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadien-(2,7)-Derivate



Abbild. 5. NMR-Spektren von  $C_{12}H_{12}$  (II, Tetracyclo[5.3.2.0<sup>2,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]dodecatrien-(3,9,11)) (Vgl. Tab.)

Alle Derivate zeigen in ihren temperaturabhängigen NMR-Spektren analoges Verhalten wie Verbindung I. Wie die Tab. zeigt, findet man insbesondere für die Protonen des Homotropilidensystems nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen. Es ist zu bemerken, daß die durch die Substitution eingeführte Unsymmetrie zu einer geringen chemischen Verschiebung der beiden A-Protonen untereinander führt. Je nach dem Charakter der Substituenten zeigt diese Verschiebungsdifferenz Werte um 0.07 bis 0.30 ppm. Beide A-Protonen erscheinen im Spektrum bei Raumtemperatur als zwei sich überlappende Triplette; die Tripletstruktur geht auf die Koppelung mit den B-Protonen zurück. Ähnliches gilt für den Fall der B-Protonen, die ja im Spektrum bei Raumtemperatur das charakteristische Multipllett um  $\tau \sim 6.5$  bilden. Sowohl die beiden Olefin- als auch die beiden Cyclopropylprotonen sind untereinander nicht gleich, was den Habitus des Multiplletts beeinflusst. Die Protonen der Substituenten in 9.10-Stellung zeigen ebenfalls temperaturabhängige Resonanzsignale. Sie unterliegen dem gleichen Mischungsprozeß wie die Protonen des Homotropilidensystems. Die Cyclobuten-Protonen K' und K'' von II z. B. ergeben im Tieftemperaturspektrum



Abbild. 6. NMR-Spektren von  $C_{16}H_{16}$  (III, Pentacyclo[9.3.2.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>10,12</sup>]hexadecatetraen-(4.6.13.15)) und  $C_{11}H_{10}Cl_2$  (IV, 3.3-Dichlor-tetracyclo[4.3.2.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]undecadien-(8.10)) bei 25° (Vgl. Tab.)

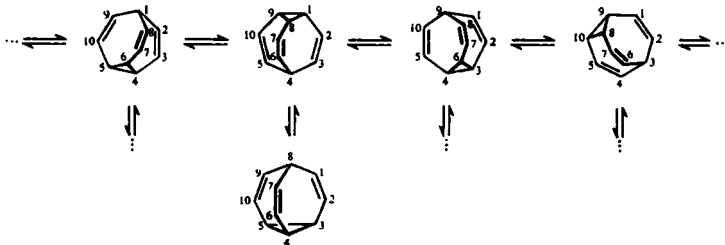


zwei durch 0.34 ppm voneinander getrennte Dublette, welche bei Raumtemperatur zu einem Singulett zusammenfallen (Abbild. 5). Dieser Befund beweist, daß die Aufspaltung der Dublette ( $J_{K'K''} = 3.0$  Hz) auf einer Koppelung zwischen  $K'$ - und  $K''$ -Protonen und nicht auf einer Koppelung zwischen  $K$ - und  $C$ -Protonen beruht.

II und VII wurden aus dem dimeren Cyclooctatetraen III<sup>3a)</sup>, IV und VI aus Bullvalen<sup>3b)</sup> und V aus III mit  $Fe(CO)_5$ <sup>12)</sup> dargestellt.

### 3. TRICYCLO[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]DECATRIEN-(2.7.9) (BULLVALEN)

Bullvalen, das ideale Molekül mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung, wurde von DOERING und ROTH<sup>4)</sup> postuliert und von SCHRÖDER<sup>3b)</sup> synthetisiert. Wie Abbild. 7 zeigt, stehen jeder Valenzisomerisierung im Bullvalen drei Möglichkeiten offen: Je eine der drei Cyclopropan-Bindungen kann aufbrechen. Numeriert man die einzelnen Kohlenstoffatome, so kann gezeigt werden, daß für das Bullvalen-Molekül  $\frac{10!}{3} = 1209600$  strukturgleiche Isomere existieren, die ständig ineinander übergehen<sup>4)</sup>. Keine zwei Kohlenstoffatome in diesem Molekül bleiben längere Zeit aneinander gebunden. Die zehn Kohlenstoffatome vertauschen unablässig ihre Plätze, verharren dabei aber immer in einer Bullvalenstruktur. Damit weist sich Bullvalen als ein Molekül aus, das in der organischen Chemie keinen Vorläufer kennt<sup>13)</sup>.



Abbild. 7. Valenzisomerisierung von  $C_{10}H_{10}$ , Bullvalen

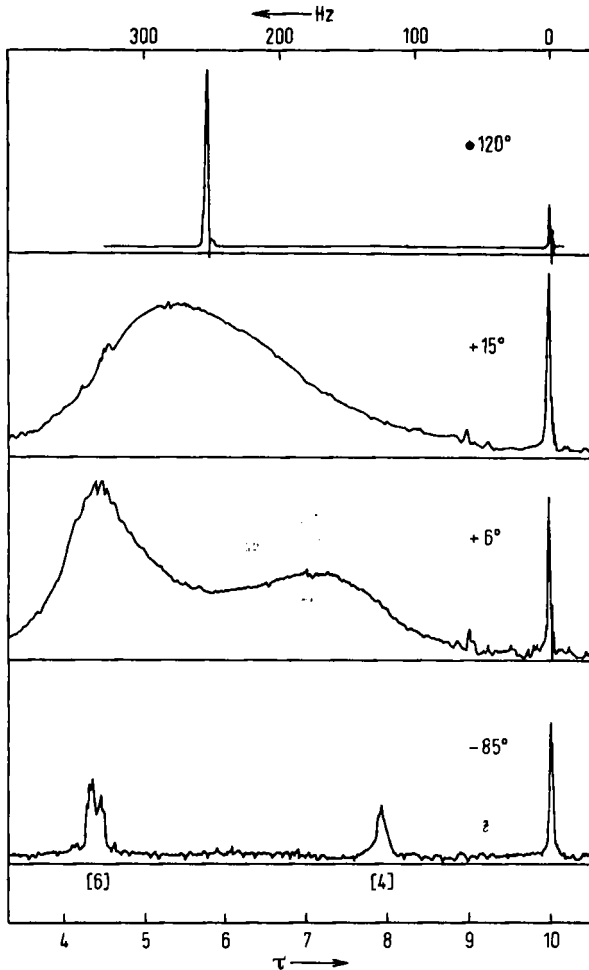
Das Experiment (Abbild. 8) bestätigt in eindrucksvoller Weise die Voraussage von DOERING und ROTH über das NMR-spektroskopische Verhalten von Bullvalen. Es ergibt bei  $100^\circ$  das Spektrum mit nur einem scharfen Resonanzsignal bei  $\tau = 5.78$  (Linienbreite: 1.5 Hz). Somit muß während einiger Valenzisomerisierungen jedes Proton die vier verschiedenen chemischen Positionen (zwei Olefin-, eine Cyclopropyl- und eine Brückenkopfposition) durchlaufen. Vergleiche z. B. Proton 1 oder 3 in Abbild. 7.

Das Tieftemperatur-Spektrum besteht aus zwei Bandengruppen, deren Flächen sich verhalten wie 6 : 4. Bei  $\tau = 4.35$  beobachtet man ein unsymmetrisches Multiplet für die 6 Olefinprotonen des Bullvalens. Die Unsymmetrie dieser Bande folgt aus den verschiedenen Größen für die Koppelung der Cyclopropyl- bzw. Brückenkopfprotonen mit den benachbarten olefinischen Protonen. Die relativ breite Bande bei  $\tau = 7.92$

<sup>12)</sup> G. N. SCHRAUZER, P. GLOCKNER und R. MERÉNYI, *Angew. Chem.* 76, 498 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 509 [1964].

<sup>13)</sup> Diskussion des Phänomens „Bullvalen“, s. auch I. c.<sup>4)</sup>.

muß den drei identischen Cyclopropyl- und dem einen Brückenkopfproton zugeordnet werden. Es ist auf den ersten Blick überraschend, daß die chemische Verschiebung des tertiären, dreimal allylständigen Brückenkopfprotons mit der der drei Cyclopropylprotonen zusammenfällt. Man hätte erwarten können, daß sich dieses Proton



Abbild. 8. NMR-Spektren von  $C_{10}H_{10}$ , Bullvalen (0.4 Mol/l in  $CS_2$ )

ähnlich den Brückenkopfprotonen des Bicyclo[2.2.2]octatriens-(2.5.7)<sup>14)</sup> verhält und ebenfalls eine chemische Verschiebung nahe  $\tau = 5.4$  aufweist. Der experimentell gefundene Wert von  $\tau = 7.92$  deutet darauf hin, daß der Ringstrom<sup>15)</sup> des Cyclopropans das senkrecht darüber stehende Brückenkopfproton beeinflusst und dessen Resonanzsignal nach höheren Feldstärken verschiebt.

<sup>14)</sup> H. E. ZIMMERMAN und K. M. PAUFLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1514 [1960].

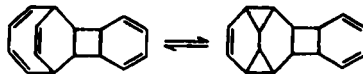
<sup>15)</sup> O. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3218 [1963].

Die beiden Bandengruppen koaleszieren bei  $+13^\circ$  und ergeben oberhalb dieser Temperatur das eine Signal bei  $\tau = 5.78$ . Die Lage dieses Signals kann folgendermaßen berechnet werden:

Da alle Bullvalenisomere dieselbe Existenzwahrscheinlichkeit haben, verharrt ein Proton im Mittel in den zehn möglichen Positionen dieselbe Zeit. So wird die Lage des einen Signals durch das Verhältnis der verschiedenen Positionen — 6 olefinische und 4 aliphatische — bestimmt und ergibt sich zu  $\tau = \frac{6 \cdot 4.35 + 4 \cdot 7.92}{10} = 5.78$  ppm.

#### 4. BEWEIS FÜR DAS HOMOTROPILIDEN-SYSTEM IM DIMEREN CYCLOOCTATETRAEN III

Das Vorliegen eines Homotropilidensystems im Cyclooctatetraen-Dimeren III war für uns eine Überraschung. A priori war nicht einzusehen, warum bei den relativ milden Bedingungen der Dimerisation des Cyclooctatetraens eine Ringkontraktion vom Acht- zum Siebenring unter gleichzeitiger Ausbildung eines Dreiringes eintreten sollte. Wir interpretierten daher im Anfang die temperaturabhängigen NMR-Spektren des dimeren Cyclooctatetraens durch die folgende schnelle und reversible Diels-Alder/retro-Diels-Alder-Reaktion:



Mit diesem Gleichgewichtsprozeß konnten sowohl die Positionen als auch die Intensitäten der Protonenresonanzsignale in den NMR-Spektren bei Tief- und Raumtemperatur von III sowie II und VII erklärt werden. Dabei mußte allerdings die wenig wahrscheinliche Voraussetzung gemacht werden, daß die miteinander in einem reversiblen Gleichgewicht stehenden Strukturen im Verhältnis von etwa 1 : 1 vorliegen, das heißt, daß sie in etwa gleiche Energie besitzen.

Ein Beweis für das Vorliegen eines Homotropilidensystems wurde auf dem Umweg über Bullvalen erbracht, dessen Struktur auf chemischem Wege und durch das eine Protonenresonanzsignal im NMR-Spektrum bei  $100^\circ$  eindeutig sichergestellt werden konnte. Bei der Beweisführung für die Homotropilidenstruktur in III gehen wir von einer Voraussetzung aus: Die Dichlorcarben-Addition an eine Doppelbindung des Bullvalens verläuft normal, d. h. ohne tiefgreifende Änderungen im Molekülgerüst. Vergleicht man die NMR-Spektren des Dichlorcarben-Adduktes  $C_{11}H_{10}Cl_2$  (IV) mit dem von III (Abbild. 6), so springt augenblicklich die große Ähnlichkeit des Multipletts um  $\tau = 6.3$  ins Auge. Die Struktur des Bullvalenderivates IV ist bekannt. Auf Grund des gleichen Multipletts bei Raumtemperatur und seiner analogen Temperaturabhängigkeit folgern wir für  $C_{16}H_{16}$  das gleiche System, das für eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung verantwortlich ist, nämlich das Homotropilidensystem. Dieselbe Folgerung gilt auch für die anderen hier beschriebenen Verbindungen.

Die Feinstruktur der NMR-Spektren läßt sich übrigens nur mit Hilfe des Homotropilidensystems erklären. Z. B. erzeugt die Unsymmetrie der Homotropilidenstruktur die chemische Verschiebung zwischen den Signalen von K' und K'' bei Tief-temperatur im Spektrum von II.

## 5. GESCHWINDIGKEIT DER VALENZISOMERISIERUNG

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Valenzisomerisierung wurden für mehrere Homotropilidenderivate bestimmt. Im Falle des *Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]decadiens-(2.7)* (I) fanden wir bei 0°  $k_0 = 330000/\text{sec}$  ( $\Delta t_0 = 3.0 \cdot 10^{-6}$  sec). Die Valenzisomerisierung im Bullvalen ist dagegen etwa 500 mal langsamer:  $k'_0 = 790/\text{sec}$  ( $\Delta t_0 = 1.2 \cdot 10^{-3}$  sec)<sup>16,17)</sup>.

Eine eingehende Diskussion dieser kinetischen Untersuchungen wird Gegenstand einer zukünftigen Veröffentlichung sein<sup>17)</sup>.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle mitgeteilten Spektren wurden bei 60 MHz mit einem Varian DP-60 NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Bandenpositionen wurden mit Modulationstechnik gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen. Die Einrichtung für Messungen bei verschiedenen Temperaturen, V-4340 bzw. V-4331 THR, wurde in einigen Einzelheiten verbessert.

Die meisten Spektren wurden auch bei 20 MHz bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Oft konnte nur dadurch die richtige Zuordnung der Spektren gegeben werden.

<sup>16)</sup> M. SAUNDERS, *Tetrahedron Letters* [London] 1963, 1699.

<sup>17)</sup> J. F. M. OTH, J. M. GILLES und R. MERÉNYI, in Vorbereitung.