

Gerhard Schröder\*, Herbert Röttele\*, Robert Merényi\*\* und Jean F. M. Oth\*\*

## Nachweis von 3.4-Dehydro-bullvalen. Synthese einiger anellierter Bullvalene<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe\* und den Union Carbide European Research Associates, Brüssel\*\*

(Eingegangen am 2. Mai 1967)

■

Brombullvalen (1) bildet in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat mit reaktiven Dienen die anellierten Bullvalene 4, 5 und 6. — Zum anderen entsteht aus dem Bromid 9 und Kalium-tert.-butylat ein Gemisch der Äther 11 und 13. In Gegenwart von 1.3-Diphenyl-isobenzofuran führt diese Reaktion zu dem Addukt 19 (einem anellierten Homotropiliden-Derivat). — Die Existenz von kurzfristig auftretendem 3.4-Dehydro-bullvalen (2) und von einem überbrückten Dehydrohomotropiliden-Derivat 12 wird aus diesen experimentellen Befunden hergeleitet. — Die Strukturbeweise für die anellierten Bullvalene 4, 5 und 6 gründen sich u. a. auf die temperaturabhängigen NMR-Spektren. Aus diesen Spektren folgt eindeutig, daß den Addukten aus Dehydrobullvalen und Furanen nicht die aus den Diels-Alder-Reaktionen primär zu erwartenden Strukturen 4a und 5a zukommen. Die bei Raumtemperatur im Bullvalen-Skelett leicht ablaufenden Bindungsverschiebungen wandeln die Moleküle in die Strukturen mit der geringsten Energie um, nämlich in 4b sowie 5b und 5c. Für 19 gelten analoge Überlegungen.

■

Aus Brombullvalen (1) und Kaliumalkoholaten — vorteilhaft in Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel — entstehen in guten Ausbeuten Alkoxybullvalene (3)<sup>2,3)</sup>. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen über Darstellung und Verhalten von 1.2-Dehydro-benzol<sup>4)</sup> sowie anderer cyclischer Dehydroverbindungen<sup>5)</sup> liegt es nahe, diese Reaktion über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus zu formulieren. Das intermediär entstehende Dehydrobullvalen (2) ist dabei das entscheidende Zwischenprodukt. Es ist zu erwarten, daß sich 2 als ein reaktives Dienophil verhält und in Gegenwart von Dienen zu den entsprechenden Addukten reagiert. Verwendet man

1) XIII. Mittel. über Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung; XII. Mittel.: G. Schröder und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 79, 458 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 414 (1967).

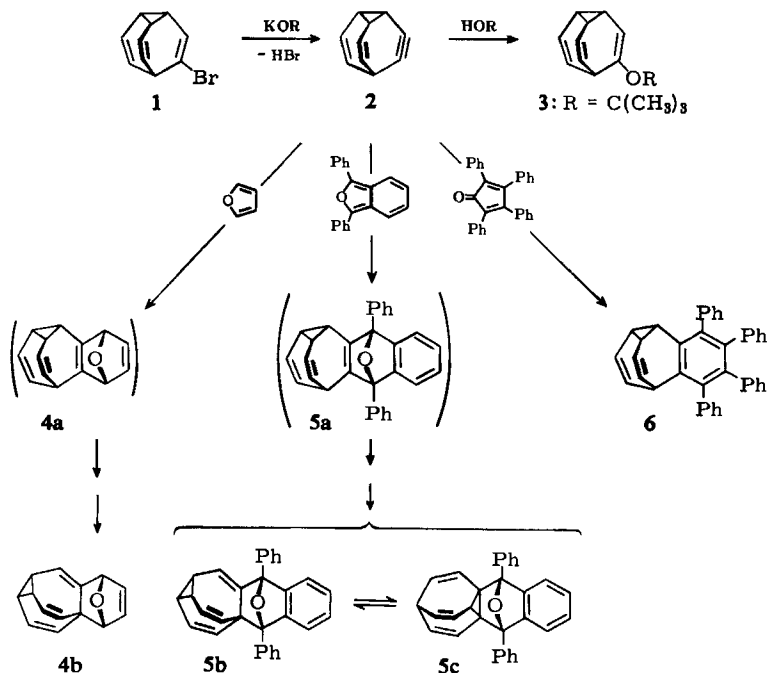
2) J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, *Chem. Ber.* 98, 3385 (1965).

3) Es sei darauf hingewiesen, daß 1 und 3 je ein System von vier Stellungsisomeren ungleicher Konzentration darstellen. Diese vier Stellungsisomeren sind durch schnelle und reversible Valenzisomerisierungen miteinander verbunden. Stellungsisomere mit olefinisch gebundenen Substituenten beherrschen dabei — wie frühere Untersuchungen lehren<sup>2)</sup> — eindeutig das Gleichgewichtsgemisch.

4) S. z. B. G. Wittig, *Angew. Chem.* 77, 752 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 731 (1965).

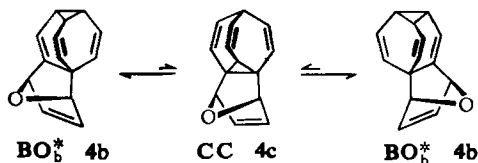
5) W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, *Chem. Ber.* 97, 1318 (1964). Diese Autoren bringen z. B. den Nachweis eines Dehydro-cycloheptatrien-Derivates.

bei der Umsetzung von Brombullvalen (1) mit K-tert.-Butylat Furan als Lösungsmittel, so entsteht neben 3 das Furan-Addukt  $C_{14}H_{12}O$  (4) (16%). Führt man die Reaktion zwischen 1 und Base zusätzlich noch in Benzol mit 1.3-Diphenyl-isobenzofuran oder in Dioxan mit Tetracyclon durch, so lassen sich die entsprechenden Addukte  $C_{30}H_{22}O$  (5) (76%) bzw.  $C_{38}H_{28}$  (6) (46%) isolieren.



Die Strukturbeweise für 4, 5 und 6 gründen sich besonders auf die NMR-Spektren. Wie bei allen Molekülen mit Bullvalen-Skelett sind die NMR-Spektren temperaturabhängig und sehr informativ. Sie vermitteln einen Einblick in die Valenzisomerisierung dieser anellierten Bullvalene und werden in der nachstehenden Mitteilung ausführlich diskutiert<sup>6)</sup>.

Im Falle des Furan-Adduktes 4 können die temperaturabhängigen NMR-Spektren am besten durch die Valenzisomerisierung  $BO_b^* \rightleftharpoons CC \rightleftharpoons BO_b^*$ <sup>7)</sup> erklärt werden

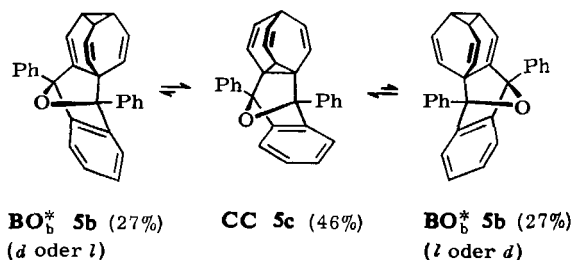


<sup>6)</sup> J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle und G. Schröder, Chem. Ber. **100**, 3538 (1967), nachstehend.

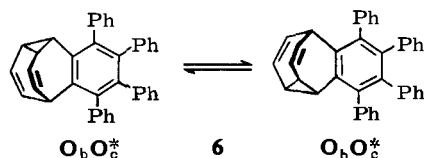
<sup>7)</sup> Bedeutung der Symbole: C,  $O_c$ ,  $O_b$  und B nach der Cyclopropyl- (C), der Olefin- ( $O_c$  und  $O_b$ ) und der Brückenkopfposition (B) des Substituenten. Der Stern \* kennzeichnet solche Strukturen, bei denen die beiden Substituenten an ein und demselben Arm des Bullvalen-Skeletts stehen (unter einem solchen Arm verstehen wir die Kette aus Brückenkopf-, Olefin-, Olefin- und Cyclopropan-Kohlenstoffatom).

(die beiden  $\text{BO}_b^*$ -Isomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild), sofern das prozentuale Gewicht des CC-Isomeren als klein (kleiner als 5%) angenommen wird.

Im Falle des 1,3-Diphenyl-isobenzofuran-Adduktes **5** beweisen die temperaturabhängigen NMR-Spektren die gleiche Valenzisomerisierung  $\text{BO}_b^* \rightleftharpoons \text{CC} \rightleftharpoons \text{BO}_b^*$ . Die beiden Isomeren zeigen jetzt jedoch ungefähr die gleichen Konzentrationen im Gleichgewichtsgemisch.



Bei dem Tetracyclon-Addukt **6** haben wir es mit einem Derivat des Benzobullvalens zu tun. Durch Einbau in einen Benzolkern wird eine Doppelbindung des Bullvalens für die Valenzisomerisierung blockiert. Das Addukt entspricht einem durch einen Benzorest überbrückten Homotropiliden, und das NMR-spektroskopische Verhalten ist durch die folgende Valenzisomerisierung zu erklären, an der nur zwei  $\text{O}_b\text{O}_c^*$ -Isomere beteiligt sind



Das Entstehen der Addukte **4**, **5** und **6** wird von uns als recht überzeugender Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Dehydrobullvalen (**2**) gewertet. Der Diels-Alder-Reaktion geht also die HBr-Abspaltung unter Einwirkung der Base voraus. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß Brombullvalen (**1**) in neutralem Medium weder mit Furan bei 32° noch mit Tetracyclon bei 100° reagiert.

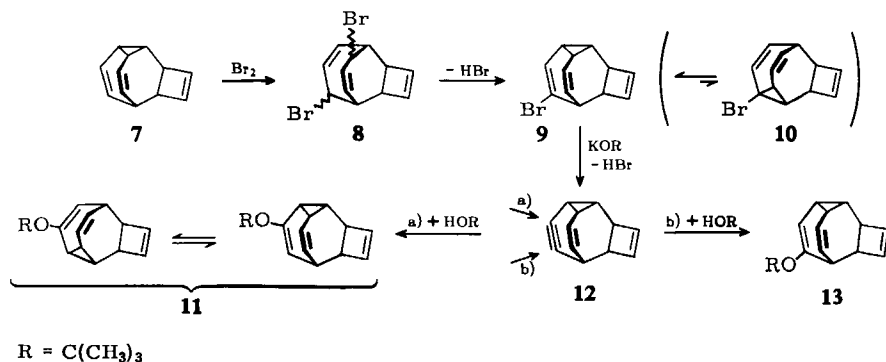
Ein weiteres, überzeugendes Argument für das intermediäre Auftreten von 3,4-Dehydro-bullvalen bei der Dehydrobromierung von **1** finden wir in der Synthese der beiden Äther **11** und **13** aus dem Bromid **9**<sup>8)</sup>. Die Entstehung dieser beiden Äther kann nur über die Dehydroform **12** verstanden werden.

Bei der Bromierung des Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  (**7**) in Methylenchlorid bei -75° entsteht – gemäß den temperaturunabhängigen NMR-Spektren (s. Versuchs- teil) – ein mit großer Wahrscheinlichkeit einheitliches Dibromid **8**<sup>9)</sup>. Bei dessen

<sup>8)</sup> H. Röttele, Diplomarb., Techn. Hochschule Karlsruhe 1965.

<sup>9)</sup> Die Bromaddition an **7** erfolgt ganz analog wie beim Bullvalen in 1,4-Stellung an das Vinylcyclopropan-system. Prinzipiell können bei dieser Bromaddition 4 stereoisomere Dibromide entstehen. Welches stereoisomere Dibromid in der von uns isolierten Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2$  vorliegt, vermögen wir nicht zu entscheiden. Es verdient übrigens hervorgehoben zu werden, daß unter den Bromierungsbedingungen der Cyclobutenring unverseht bleibt.

Behandlung mit K-*tert.*-Butylat in siedendem *tert.*-Butylalkohol bildet sich unter HBr-Eliminierung mit 50% Ausbeute  $C_{12}H_{11}Br$  (**9**). Im NMR-Spektrum von **9** (s. Versuchsteil) erscheinen 5 olefinische und 6 aliphatische Protonen. Der Bromsubstituent hält also — wie in **9** wiedergegeben — eine olefinische Position besetzt. Aus der Temperaturunabhängigkeit des Spektrums von **9** folgt nicht, daß die Valenzisomerisierung  $9 \rightleftharpoons 10$  nicht abläuft, sondern lediglich, daß das Gleichgewicht fast ausschließlich von **9** beherrscht wird<sup>10</sup>.

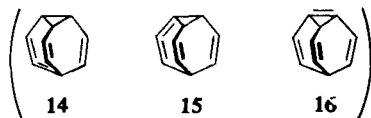


Reaktion des Bromids **9** mit einer Lösung oder Aufschlämmung von alkoholfreiem K-*tert.*-Butylat in DMSO führt zu einem Äther der Summenformel  $C_{12}H_{11}OC_4H_9$  (33%). Der dem Bromid **9** strukturell entsprechende Äther **13** sollte aus dem gleichen Grunde wie beim Bromid **9** und in Analogie zum NMR-spektroskopischen Verhalten des *tert.*-Butyloxybullvalens (OR hält hier bevorzugt eine olefinische Position besetzt<sup>2)</sup>) ein temperaturunabhängiges NMR-Spektrum geben. Das recht komplexe, jedoch deutlich temperaturabhängige NMR-Spektrum kann mit dem Vorliegen eines Gemisches der Äther **11** und **13** erklärt werden. Der temperaturabhängige Anteil des NMR-Spektrums muß ausschließlich auf **11** zurückgehen: Das Auftreten eines Signals zentriert um  $\tau = 6.6$  im Spektrum bei  $+40^\circ$ , das bei  $-60^\circ$  nicht beobachtet werden kann, geht auf eine Mittelwertbildung der chemischen Verschiebungen von Cyclopropyl- und Olefinprotonen im Homotropiliden-System zurück. Nur eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung in **11** (die beiden Valenzisomeren sind hier strukturell gleich,  $K = 1$ ) vermag diesen Befund zu erklären. Die Entstehung der beiden Äther läßt sich zwanglos über das intermediäre Auftreten der Dehydroform **12** (ein Dehydrohomotropiliden-Derivat) deuten. Nucleophile Addition von  $RO^\ominus$  nach Weg a) führt zu **11**, nach Weg b) zu **13**. Die Verbindungen **11** und **13** sind ganz offensichtlich über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus gebildet worden. Dieser Befund sowie die Darstellung der Addukte **4**, **5** und **6** haben unseres Erachtens Beweiskraft für das intermediäre Auftreten von Dehydrobullvalen (**2**).

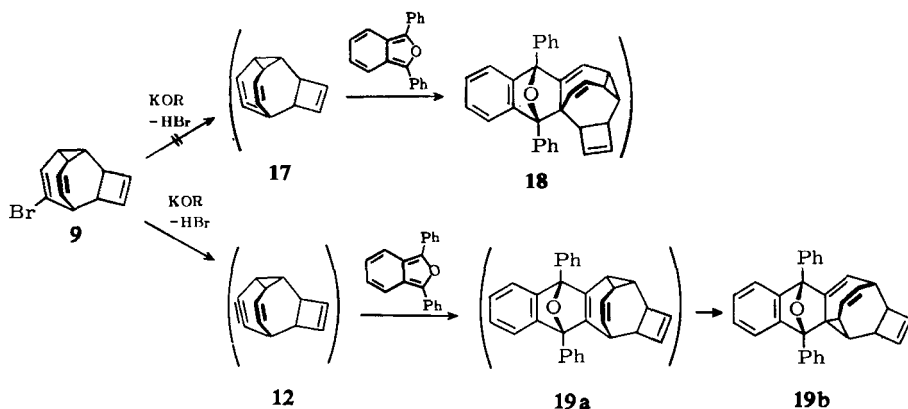
Die HBr-Abspaltung aus **1** (analoge Überlegungen gelten für **9**) ist eine  $\beta$ -Eliminierung. Reaktionsort dieser Eliminierung kann nur die Doppelbindung sein. Da das tricyclische System des Bullvalens eindeutig in den Gültigkeitsbereich der Bredtschen

<sup>10)</sup> Dieser experimentelle Befund erscheint nach dem Studium<sup>2)</sup> der dynamischen Gleichgewichtsverhältnisse am Brombullvalen (**1**) als nicht überraschend.

Regel<sup>11)</sup> fällt, kann die HBr-Abspaltung nicht unter Einbeziehung eines Brückenkopfprotons verlaufen. Dabei müßten intermediär Allene der Strukturen **14** oder **15** anfallen, die aber aus Spannungsgründen zu verwerfen sind. Aus dem gleichen Grunde ist die auch denkbare Struktur **16**, die zum Beispiel durch Valenzisomerisierung aus 3,4-Dehydro-bullvalen (**2**) entstehen könnte, auszuschließen.



**14** läßt sich nicht nur durch theoretische Überlegungen, sondern auch durch das Experiment ausschließen. Führt man die HBr-Abspaltung aus **9** in Gegenwart von 1,3-Diphenyl-isobenzofuran durch, so läßt sich zu 25% ein Addukt isolieren, dem wir gemäß seines NMR-spektroskopischen Verhaltens (s. Versuchsteil) die Struktur **19b** zuordnen. Verliefe die HBr-Abspaltung aus **9** unter Einbeziehung des Brückenkopfprotons, so sollte **17** (das **14** analoge Allen) und daraus dann das Addukt **18** entstehen. **18** steht aber mit dem NMR-Spektrum des Adduktes nicht im Einklang.



Den Addukten aus den Dehydrohomotropiliden-Derivaten **2** und **12** mit Furanen kommen nicht die aus den Diels-Alder-Reaktionen primär zu erwartenden Strukturen **4a**, **5a** und **19a** zu. Dieser Befund überrascht auf den ersten Blick. Die hier gültige Erklärung lautet: Die bei Raumtemperatur im Homotropiliden-System leicht ablaufenden Bindungsverschiebungen lassen die Moleküle in die Strukturen mit den geringsten Energieinhalten übergehen, nämlich in **4b** sowie **5b/5c** und **19b**. Diese zeigen ganz offensichtlich geringere Spannungen (Baeyer- und/oder Pitzer-Spannungen) als die entsprechenden Isomeren **4a**, **5a** und **19a**.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken G. S. und H. R. für die großzügige Unterstützung der Untersuchungen.

<sup>11)</sup> J. Bredt, *Liebigs Ann. Chem.* **437**, 1 (1924).

## Beschreibung der Versuche

Alle IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Spektralphotometer, die UV-Spektren mit einem Beckman DK-2 und — sofern nicht besonders erwähnt — in Cyclohexan aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60-Gerät und — sofern nicht anders angegeben — in Schwefelkohlenstofflösung gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen. Die Durchführung aller beschriebenen Reaktionen erfolgte unter Stickstoff und unter Feuchtigkeitsausschluß.

*Darstellung von Kalium-tert.-butylat:* Kalium wird in reinem *tert.-Butylalkohol* gelöst, der überschüss. Alkohol zuerst abdestilliert und das sich abscheidende farblose *Kaliumalkoholat* sodann bei 100—120° Badtemp./0.1 Torr 2 Stdn. getrocknet. (Bezogen auf 1 wird der 2—6fache Überschuß an Kaliumalkoholat dargestellt.)

*Furan-Addukt 4:* Zu aus 2 g Kalium dargestelltem *Kalium-tert.-butylat* werden in einem Dreihalskolben bei Raumtemp. 45 ccm *Furan* (absol.) getropft und mit einem Magnetrührer solange durchgemischt, bis eine Suspension entstanden ist. Hierzu läßt man ebenfalls unter Rühren eine Lösung von 3.3 g *Brombullvalen* (1) in 15 ccm *Furan* fließen. Das Reaktionsgemisch wird zuerst 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann noch 16 Stdn. bei Raumtemp. heftig gerührt. Unter Rühren und äußerer Eiskühlung fügt man Wasser zu, extrahiert im Scheidetrichter 3 mal mit je 50 ccm Äther, wäscht die vereinigten Auszüge mehrmals mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Der Äther wird anschließend im Rotationsverdampfer fast vollständig abgezogen. Aus der zurückbleibenden Lösung kristallisiert im Kühlschrank das Addukt 4 aus, das abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und einmal sublimiert wird (120—140° Badtemp./0.01 Torr). Schmp. 174—179°, Rohausb. 520 mg (16%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CS<sub>2</sub> Schmp. 178—180°. Das UV-Spektrum in THF zeigt nur Endabsorption,  $\epsilon_{240\text{ m}\mu} = 3000$ . Das IR-Spektrum steht mit der Struktur 4 im Einklang.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O (196.2) Ber. C 85.68 H 6.16 O 8.15 Gef. C 85.71 H 6.22 O 8.14

Das Filtrat des im Kühlschrank auskristallisierten Adduktes 4 wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in einer kleinen, vereinfachten Molekulardestillationsapparatur destilliert. Es werden 43% *tert.-Butyloxybullvalen* (3) isoliert (bez. auf eingesetztes 1). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe<sup>2)</sup>.

In einer Vergleichsreaktion wird 1 mit *Furan* unter neutralen (ohne *Kalium-tert.-butylat*), aber sonst gleichen Reaktionsbedingungen behandelt. Es wird reines 1 zurückgewonnen.

*1.3-Diphenyl-isobenzofuran-Addukt 5:* In eine Suspension von *Kalium-tert.-butylat* (aus 0.8 g Kalium) in 50 ccm *Benzol* (absol.) läßt man unter Rühren eine benzol. Lösung von 2.0 g *1.3-Diphenyl-isobenzofuran* einfließen, erhitzt dann zum Sieden und läßt langsam eine Lösung von 1.54 g 1 in 15 ccm *Benzol* zutropfen. Es wird 3—4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen, danach mit Wasser zersetzt und 3 mal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in *Benzol* aufgenommen, und durch diese Lösung reiner Sauerstoff bis zum Verschwinden der gelbgrünen Fluoreszenz geleitet. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine glasige, gelbbraune Substanz zurück, die in wenig Äther aufgenommen wird und durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht werden kann. Nach Absaugen und Waschen mit wenig Äther erhält man 2.25 g 5 (76% Rohausb.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Äther Schmp. 179—180°. Das UV-Spektrum zeigt — außer einigen kleinen Vorbanden

zwischen 260–280  $m\mu$  — nur Endabsorption,  $\epsilon_{240m\mu} = 5500$ . Das IR-Spektrum steht mit der Struktur **5** im Einklang.

$C_{30}H_{22}O$  (398.5) Ber. C 90.42 H 5.57  
Gef. C 90.12 H 5.50 Mol.-Gew. 402 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

**Tetracyclon-Addukt 6:** Zu einer Aufschlämmung von *Kalium-tert.-butylat* (aus 0.8 g Kalium) in 40 ccm Dioxan (absol.) gibt man unter Rühren eine Lösung von 2.76 g *Tetracyclon* (Tetraphenyl-cyclopentadienon) in 20 ccm Dioxan, anschließend eine Lösung von 1.5 g **1** in 20 ccm Dioxan und rührt 16 Stdn. bei 100°. Bei Wasserzugabe scheiden sich kristalline organische Bestandteile ab, die abgesaugt und mit viel Äther gewaschen werden. Rohausb. an **6** 1.5 g (46%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Diglyme Schmp. 314–316°. Das UV-Spektrum in THF zeigt ein Maximum bei 240  $m\mu$  ( $\epsilon = 42800$ ). Das IR-Spektrum steht mit der Struktur **6** im Einklang.

$C_{38}H_{28}$  (484.6) Ber. C 94.17 H 5.81 Gef. C 93.39 H 5.80

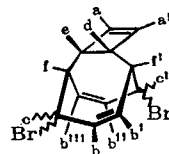
Neben **6** werden 0.43 g (29%) **3** isoliert.

In einer Vergleichsreaktion wird **1** mit Tetracyclon unter neutralen, aber sonst gleichen Reaktionsbedingungen zusammengebracht. Es wird reines **1** zurückgewonnen.

**Dibromid 8:** 3.0 g *Kohlenwasserstoff 7*<sup>12)</sup> ( $C_{12}H_{12}$ ) werden in ca. 100 ccm Methylchlorid in einem Dreihalskolben (mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr) auf  $-75^\circ$  abgekühlt. Unter Rühren läßt man 3.5 g *Brom* (0.10 bis 0.15 molarer Überschuß) in 20 ccm  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 5–10 Min. zutropfen. Die schwachgelbe Lösung wird auf Raumtemp. gebracht und das  $CH_2Cl_2$  im Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt ein leicht gelbbraunes zähflüssiges Öl zurück, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Lösungs- und Eluierungsmittel: Petroläther 45–60°) gereinigt wird. Man erhält so **8** als farblose Flüssigkeit. Ausb. 5.0 g (82%). Die UV- und IR-Spektren stehen mit **8** im Einklang.

$C_{12}H_{12}Br_2$  (316.1) Ber. C 45.60 H 3.82 Gef. C 45.30 H 3.81

NMR: Im temperaturunabhängigen Spektrum von **8** erkennt man im olefin. Bereich ein Singulett bei  $\tau = 3.88$  (a-, a'-Protonen, relat. Intensität: 2) und ein komplexes Multipllett zentriert um  $\tau = 4.2$  (b-, b', b'', b'''-Protonen, relat. Int. 4). Die aliphath. Protonen erscheinen als Multipllett bei  $\tau = 5.03$  (c-, c'-Protonen, relat. Int. 2), als Triplett um  $\tau = 6.08$  (d- oder e-Proton, relat. Int. 1), und schließlich als ein komplexes Multipllett um  $\tau = 6.7$  (e- oder d-Proton und f-, f'-Protonen, relat. Int. 3).

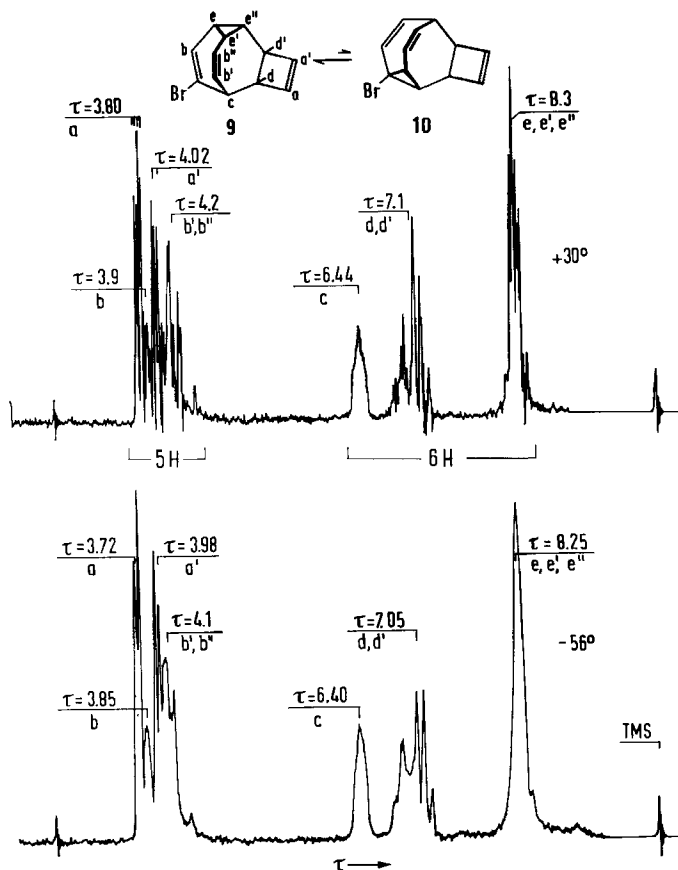


**Bromid 9:** 3 g *Kalium* werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 100 ccm absol. *tert.-Butylalkohol* gelöst. Dazu gibt man 10.0 g **8** und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Die Farbe schlägt allmählich nach Dunkelbraun um. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, zersetzt mit Wasser und extrahiert 3 mal mit je 50 ccm Äther. Die vereinigten Auszüge werden gründlich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers bleibt ein braunes Öl zurück, das durch Chromatographie (Kieselgel, Petroläther) gereinigt und dann in einer Kurzwegapparatur (Sublimator) bei 60° Badtemp./0.05 Torr destilliert wird. Ausb. 3.76 g (50%). **9** zeigt im UV-Spektrum nur Endabsorption ( $\epsilon_{235m\mu} = 3200$ ). Das IR-Spektrum steht mit der Struktur **9** im Einklang.

$C_{12}H_{11}Br$  (235.1) Ber. C 61.30 H 4.72 Gef. C 61.40 H 4.69

<sup>12)</sup> G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964).

Im NMR-Spektrum von **9** (Abbild. 1) erscheinen 5 olefin. und 6 aliphat. Protonen. Die ersteren sind in dem komplexen Multipllett zentriert um  $\tau = 4.0$  (a-, a'-, b-, b'-, b''-Protonen) zu finden. Das Signal des Brückenkopfprotonen c ist zentriert um  $\tau = 6.44$ ; die beiden Cyclobutenylprotonen d und d' erscheinen als Multipllett bei  $\tau = 7.1$ , während die 3 Cyclopropylprotonen e, e', e'' als relativ schmales Multipllett zentriert um  $\tau = 8.3$  auftreten.



Abbild. 1. NMR-Spektrum des Bromids **9** bei zwei verschiedenen Temperaturen

Das NMR-Spektrum von **9** zeigt eine gewisse Temperaturabhängigkeit: Bei tiefen Temperaturen (ca.  $-60^\circ$ ) geht die Feinstruktur verschiedener Signale auf Kosten einer leichten Verbreiterung verloren. Diese Temperaturabhängigkeit erklären wir mit der schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung  $\mathbf{9} \rightleftharpoons \mathbf{10}$ , wobei **9** das Gleichgewicht fast ausschließlich beherrscht.

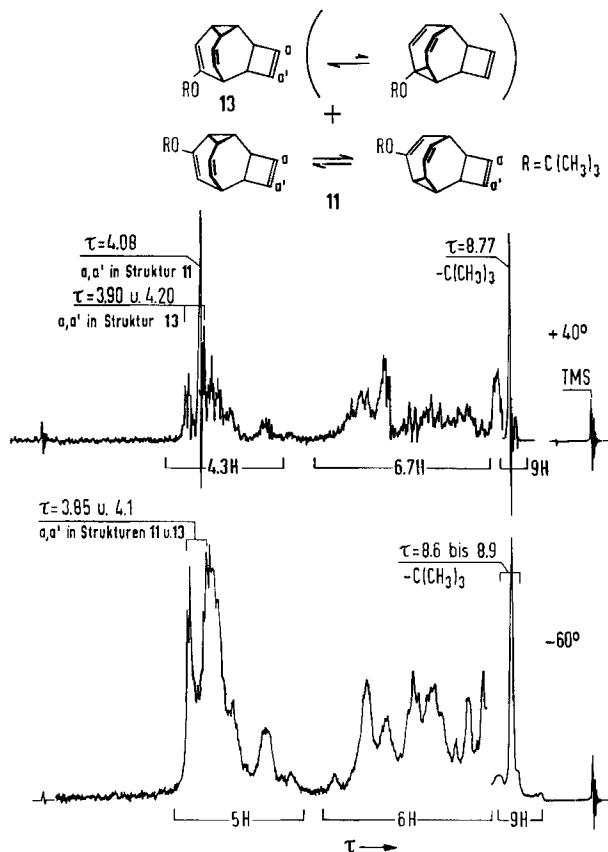
**Gemisch der Äther 11 und 13:** 4 g Kalium werden in 100 ccm absol. *tert.*-Butylalkohol gelöst, der überschüssig. Alkohol abdestilliert und das Kaliumalkoholat anschließend bei 0.1 Torr ( $110-120^\circ$  Badtemp.) 2 Stdn. getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemp. läßt man 100 ccm wasserfreies Dimethylsulfoxid (über Molekularsiebe, Linde 4A,  $14 \times 30$  mesh, getrocknet) einfließen. Dazu gibt man eine Lösung von 3.6 g **9** in 20 ccm DMSO. Die Mischung,



24 Stdn. bei Raumtemp. belassen, färbt sich dunkelbraun. Unter Rühren und äußerer Eiskühlung fügt man dann ca. 80 ccm Wasser zu, extrahiert im Scheidetrichter 4mal mit je 50 ccm Äther, wäscht die vereinigten Auszüge 4mal mit je etwa 60 ccm Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der braune Rückstand wie bei 9 chromatographiert und anschließend in einer kleinen Kurzwegapparatur (Sublimator) destilliert. Ausb. 1.19 g Äthergemisch **11** und **13**. Im UV-Spektrum erscheint eine schwache Schulter bei 232 m $\mu$  ( $\epsilon = 3700$ ). Das IR-Spektrum steht mit der Struktur **11/13** im Einklang.

$C_{16}H_{20}O$  (228.3) Ber. C 84.16 H 8.82 O 7.07 Gef. C 83.67 H 8.95 O 7.56

Das NMR-Spektrum des Gemisches **11/13** bei  $-60^\circ$  ist relativ komplex und in den Einzelheiten wohl kaum zu deuten (Abbild. 2). Man erkennt jedoch folgende entscheidenden Merkmale: Im Bereich der olefin. Protonen ( $\tau = 3.8$  bis 5.4) erscheint ein komplexes Signal mit der relativen Fläche 5. Im Gebiet der aliph. Protonen ( $\tau = 6.0$  bis 9.0) beobachten wir Absorptionssignale mit einer Gesamtfläche von 15, wobei 9 Protonen auf mehrere voneinander getrennte Singulets unterschiedlicher Intensität entfallen (Protonen der tert.-Butyloxygruppe bei  $\tau = 8.6$  bis 8.9).



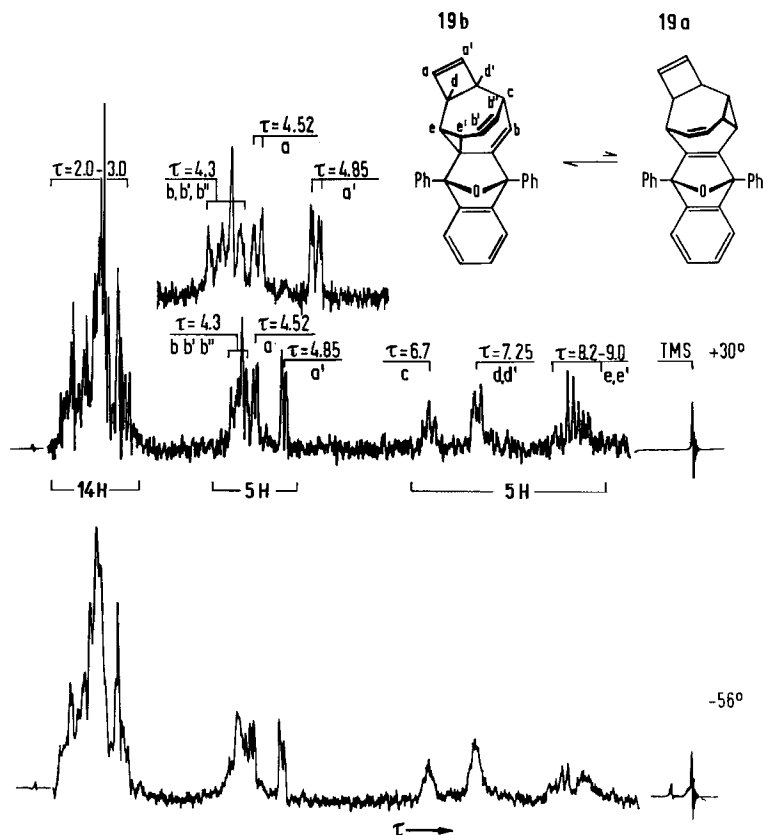
Abbild. 2. NMR-Spektrum des Äthergemisches **11/13** bei zwei verschiedenen Temperaturen

Beim Erwärmen treten deutliche Veränderungen im NMR-Spektrum auf. Bei  $+40^\circ$  ist die relative Intensität der olefin. Protonen auf den Wert 4.3 abgesunken, die relat. Intensitäten der aliph. Protonen im Bereich  $\tau = 6.0$  bis 8.5 sind dagegen auf 6.7 angestiegen.

**1.3-Diphenyl-isobenzofuran-Addukt 19:** 1 g Kalium wird in 40 ccm *tert.*-Butylalkohol gelöst, der überschüss. Alkohol abdestilliert und das Kaliumalkoholat anschließend bei 0.1 Torr ( $110-120^\circ$  Badtemp.) 2 Stdn. getrocknet. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, gibt dann zuerst eine Lösung von 3.4 g 1.3-Diphenyl-isobenzofuran in 40 ccm absol. Benzol und anschließend eine Lösung von 3.0 g **9** in ebenfalls 40 ccm absol. Benzol hinzu und erwärmt 8 Stdn. auf  $80^\circ$ . Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zersetzt, mit Äther extrahiert, die äther. Phase 3 mal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und durch diese Lösung bis zum Verschwinden der grünen Fluoreszenz Sauerstoff (Luft) hindurchgeleitet. Das Lösungsmittel wird erneut abgezogen, und der Rückstand in wenig Äther aufgenommen. Nach einiger Zeit kristallisiert daraus das Addukt **19** aus; Ausb. 1.35 g (25%), Schmp.  $222-223^\circ$  (aus Cyclohexan/Äther).

Das UV-Spektrum zeigt außer zwei kleinen Maxima bei 268 und 275  $m\mu$  und einer sehr schwachen Schulter bei 245  $m\mu$  nur Endabsorption ( $\epsilon_{238 m\mu} = 7800$ ).

$C_{32}H_{24}O$  (424.5) Ber. C 90.53 H 5.70 Gef. C 90.21 H 5.72



Abbild. 3. NMR-Spektrum des 1.3-Diphenyl-isobenzofuran-Addukts **19** bei zwei verschiedenen Temperaturen

NMR (Abbild. 3): Die 14 arom. Protonen erscheinen als komplexes Multipllett zwischen  $\tau = 2.0$  und  $3.0$ . Ferner erkennt man 5 olefin. und 5 aliph. Protonen. Die a- und a'-Protonen begegnen uns als AB-System bei  $\tau = 4.52$  und  $4.85$ , die b-Protonen als Multipllett zentriert um  $\tau = 4.3$ . Das Signal von c ist zentriert um  $\tau = 6.7$ , die beiden d-Protonen erscheinen als Multipllett bei  $\tau = 7.25$ , die beiden Cyclopropylprotonen e als Multipllett zwischen  $\tau = 8.2$  und  $9.0$ . Eine gewisse Temperaturabhängigkeit gibt sich dadurch zu erkennen, daß bei ca.  $-60^\circ$  die Feinstruktur verschiedener Resonanzsignale auf Kosten einer leichten Verbreiterung verlorenght. Dies erklären wir mit der Valenzisomerisierung  $19b \rightleftharpoons 19a$ , wobei  $19b$  das Gleichgewichtsgemisch fast ausschließlich beherrscht.

[201/67]