

## Struktur von 1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonsäure-dimethylester und 1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonitril

Inge Sellner<sup>a</sup>, Hans Schuster<sup>a</sup>, Heinz Sichert<sup>a</sup>, Jürgen Sauer<sup>\*a</sup>  
und Heinrich Nöth<sup>\*b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg<sup>a</sup>,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (West-Germany), und

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>b</sup>,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (West-Germany)

Eingegangen am 3. März 1983

Eine Eintopfsynthese des Semibullvalendiesters **3a** und seine Überführung in das Dinitril **3e** werden beschrieben. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für den Semibullvalendiester **3a** normale Bindungsabstände für C2–C8 und C4–C6. Dagegen weist das Dinitril **3e** im festen Zustand eine sehr lange C2–C8-Bindung und einen kurzen C4–C6-Abstand auf.

### Structure of Dimethyl 1,5-Dimethylsemibullvalene-3,7-dicarboxylate and 1,5-Dimethylsemibullvalene-3,7-dicarbonitrile

A one-pot synthesis for semibullvalene diester **3a** and its transformation to dinitrile **3e** are reported. X-ray analysis shows normal distances C2–C8 and C4–C6 for semibullvalene diester **3a**; on the contrary, for the dinitrile **3e** an unusual long C2–C8 bond and a short C4–C6 distance are found in the solid state.

Semibullvalene gehen eine sehr leichte *Cope*-Umlagerung ein; die Aktivierungsenergien gehören mit zu den kleinsten, welche für sigmatrope Reaktionen gefunden wurden. *Hückel*-Rechnungen<sup>1)</sup> und MINDO-2-Berechnungen<sup>2)</sup> zeigen Aktivierungsschwellen, also Übergangszustände für die *Cope*-Umlagerung der Semibullvalene an; Elektronendonatoren in Positionen 1 und 5 sowie Elektronenakzeptoren in Stellung 2,4,6 und 8 sollen nach diesen Rechnungen die Aktivierungsschwellen weiter senken und möglicherweise eine bishomoaromatische Struktur ermöglichen, die sich in gleichen Bindungsabständen C2–C8 und C4–C6 zu erkennen geben sollte.

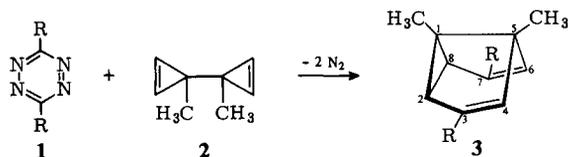
Eine große Zahl von Publikationen auf dem Gebiet der Semibullvalene<sup>3)</sup> zeigt das andauernde Interesse an dieser Verbindungsklasse, insbesondere den Versuch, zu einem Vertreter mit bishomoaromatischer Struktur durchzustoßen. Da wir vor kurzem eine variationsfähige Eintopf-Synthese zur Darstellung der Semibullvalene auffinden konnten<sup>4)</sup>, deren Mechanismus sich klären ließ<sup>5)</sup>, haben wir für zwei ausgewählte Vertreter mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse Bindungsabstände und Bindungswinkel bestimmt.

### Synthese von **3a** und **3e**

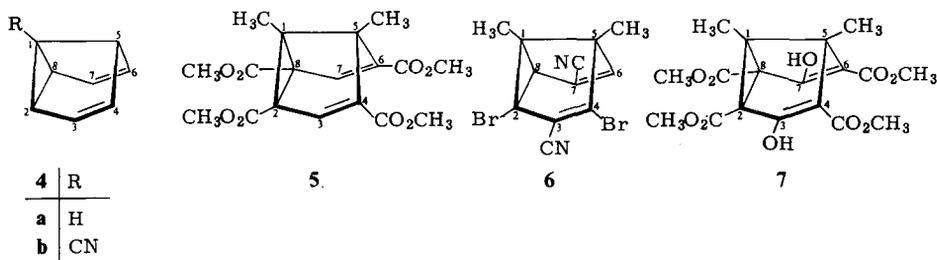
Die Umsetzung von Tetrazindiester **1a** mit dem Bi-2-cyclopropen-1-yl **2** verläuft selbst bei Raumtemperatur stürmisch unter N<sub>2</sub>-Entwicklung; in ca. 70proz. Ausbeute

erhält man reines **3a**. Die Darstellung von **2** konnten wir in größere Maßstäbe übertragen (s. exp. Teil), so daß im letzten Reaktionsschritt 4–5-g-Portionen zugänglich sind.

Die Umwandlung **3a** → **3b** (80%) → **3c/3d** (92%) → **3e** (27%) folgte konventionellen Wegen. Leider ließ sich die Ausbeute im letzten Schritt nicht steigern; Trifluoressigsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid erbrachten noch „optimale“ Ausbeuten.



	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	COCl	CONH <sub>2</sub>	CN
R	a	b	c	d	e



Die spektroskopischen Daten bewiesen die Struktur von **3a** und **3e**. Im IR-Spektrum finden sich die funktionellen Gruppen (**3a**: CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> = 1715 cm<sup>-1</sup>; **3e**: CN = 2200 cm<sup>-1</sup>). <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigen Mittelwerte für die Methylgruppen in Position 1 und 5 sowie für die Protonen an C-2, C-4, C-6 und C-8; gleichfalls erhält man Mittelwertsignale für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen und die Kohlenstoffatome C-1 und C-5 sowie C-2, C-4, C-6 und C-8. Das Protonenresonanzspektrum zeigte bis –120°C keine Linienverbreiterung<sup>6</sup>. Die beiden Verbindungen unterliegen somit einer sehr raschen *Cope*-Umlagerung.

### Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **3a** und **3e**

Die Röntgenstrukturuntersuchung führte zu den in Tab. 2 aufgelisteten, ausgewählten Atomabständen und den in Tab. 3 enthaltenen Bindungswinkeln. In Tab. 1 sind die uns bekannten analogen Daten des Grundkörpers **4a**, der Monocyanverbindung **4b**, des Tetracarbonsäureesters **5**, des unserer Verbindung **3e** ähnlichen Dibrom-Derivats **6** sowie des vollsubstituierten Semibullvalens **7** zum Vergleich mit aufgenommen; ein Vergleich mit Semibullvalen (**4a**) selbst ist nur bedingt möglich, da die Atomparameter aus Elektronenbeugungsexperimenten in der Gasphase stammen.

Im Gegensatz zum unsymmetrischen Tetraester **5**<sup>3h</sup>) besitzt **3a** eine bereits einer Spiegelsymmetrie sehr nahekommende Symmetrie. Diese ist voll gewährleistet beim Dinitril **3e**, durch dessen Atome H91 C9 C1 C5 C10 H101 eine kristallographische Spiegelebene läuft.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) der Semibullvalene **3a**, **3e**, **4a**, **4b**, **5**, **6** und **7**

Semibullvalen	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C1-C5	C2-C8	C4-C6	C1-C8
<u>3a</u> *)	148.8	146.5	133.9	151.2	157.4	159.6	227.7	149.0
<u>3e</u> *)	148.7	140.2	136.4	149.8	155.6	183.5	204.8	148.7
<u>4a</u> 3m)	153.0	153.1	135.0	153.1	148.5	160.0	226.1	
<u>4b</u> 3k)	150.4	147.1	132.1	152.1	154.4	157.2	235.2	
<u>5</u> 3h)	148.3	143.0	134.1	151.1	158.1	178.2	221	153.0
<u>6</u> 3d)	149.9	146.8	136.0	150.0	155.6	160.9	227.8	148.3
<u>7</u> 3e)						164.3	235.2	

\*) Diese Arbeit.

Tab. 2. Bindungsabstände (in pm) für **3a** und **3e** unter Angabe der librationskorrigierten Werte

Bindung	<u>3a</u>	<u>3a</u> korrigiert	<u>3e</u>	<u>3e</u> korrigiert	<u>3e</u> -100 °C	<u>3e</u> - 100 °C korrigiert
C1-C2	148.8(3)	149.5	148.7(3)	149.2	148.9(5)	149.1
C1-C8	149.0(1)	149.7	148.7(3)	149.2	148.9(5)	149.1
C2-C3	146.5(3)	146.9	140.2(3)	140.9	143.6(4)	143.9
C8-C7	145.6(3)	146.1	140.2(3)	140.9	143.6(4)	143.9
C3-C4	133.9(3)	134.5	136.4(3)	137.0	135.5(4)	135.7
C7-C6	134.5(3)	135.0	136.4(3)	137.0	135.5(4)	135.7
C4-C5	151.2(3)	151.8	149.8(3)	150.4	150.7(4)	151.0
C6-C5	151.4(3)	151.8	149.8(3)	150.4	150.7(4)	151.0
C2-C8	159.6(3)	160.2	183.5(3)	184.6	170.6(7)	171.2
C1-C5	157.4(3)	157.9	155.6(3)	156.4	156.9(6)	157.3
C1-C9	150.2(4)	150.7	150.9(5)	151.3	151.8(6)	152.0
C5-C10	151.7(4)	152.3	151.3(4)	151.6	150.8(6)	150.9
C4-C6	227.7	228.4	204.8	206.0	218.6	219.3

Weitere Abstände (nicht korrigiert):

3a: C11-01 119.5(3), C11-02 134.2(3), 02-C13 144.9(4),  
C12-03 119.9(3), C12-04 132.4(3), C14-04 145.7(4)3e: C3-C11 = C7-C12 143.2(3), C11-N = C12-N 114.8(3)3e (-100 °C): C3-C11 = C7-C12 143.9(4), C11-N = C12-N 114.6(4)

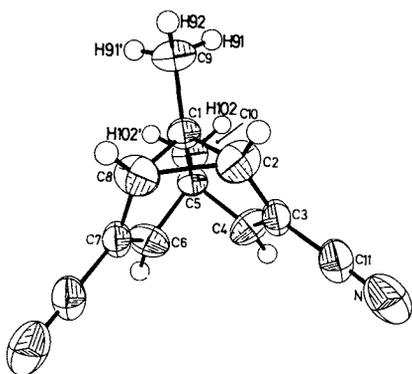
Der Cyclopropan-Ring in **3a** besitzt für C1 – C2 bzw. C1 – C8 kürzere Bindungen als bei Cyclopropanen im Mittel mit 151 pm üblich. Dies gilt auch für das Dinitril **3e**. Im *Millerschen* Tetraester **5** ist der Cyclopropan-Ring deutlich unsymmetrisch, im Gegensatz zu **3a** und **3e**. Das wichtigste Strukturmerkmal, die C2 – C8-Bindung, ist in **3a** „nur“ 159.6 pm lang; sie ist also eine deutlich aufgeweitete CC-Einfachbindung, die jedoch merklich kürzer ist als im Tetraester **5**. Eine noch stärkere Aufweitung als dort erfährt diese Bindung jedoch im Dinitril **3e**: Mit 183.5 pm übertrifft sie erstere um weitere 5.3 pm! Dementsprechend weitet sich der C2 – C1 – C8-Winkel in **3e** auf 76.2° auf,

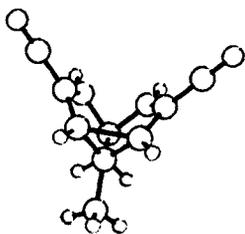
während die komplementären Winkel C1–C2–C8 und C1–C8–C2 mit nur 51.9° sehr spitz sind (vgl. Tab. 2, 3).

Tab. 3. Bindungswinkel für **3a** und **3e** mit Standardabweichungen (in Grad)<sup>a)</sup>.

Winkel	<b>3a</b>	<b>3e</b>	<b>3e</b> -100 °C
C2–C1–C8	64.8(2)	76.2(2)	69.9(3)
C1–C8–C2	57.5(2)	51.9(2)	55.0(2)
C8–C2–C1	57.6(2)	51.9(2)	55.0(2)
C4–C5–C6	97.6(2)	86.2(2)	93.0(2)
C1–C2–C3	108.3(2)	109.9(2)	108.4(3)
C1–C8–C7	108.6(2)	109.9(2)	108.4(3)
C5–C4–C3	111.9(2)	110.7(9)	110.6(3)
C5–C6–C7	111.1(2)	110.7(9)	110.6(3)
C2–C3–C4	110.3(2)	111.2(2)	111.7(3)
C6–C7–C8	110.7(2)	111.1(2)	111.7(3)
Winkel zwischen Ebenennormalen			
C1C2C3C4C5	85.7°	85°	85.6°
C1C5C6C7C8			
C1C2C3C4C5	2.2°		
C110102C13			

a) Für librationskorrigierte Werte siehe Lit. 9).

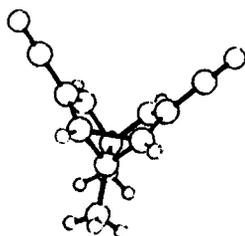




**3e**



**3e**



**3a**



**3a**

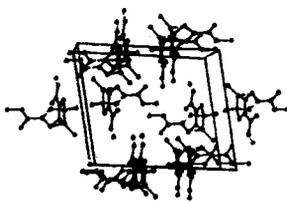
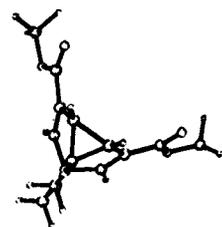


Abb. 3. Stereoabbildungen der Semibullvalene **3a** und **3e** in Richtung der *b*-Achsen (*b* um 26° geneigt)

Weg zum Übergangszustand der *Cope*-Umlagerung in **3e** eingeschlagen wird, zeigen auch die Abstände C2 – C3, C4 – C5 und C3 – C4, die sich einander stärker nähern als in **3a**. Die Verkürzung der C2 – C3-Bindung und die Aufweitung der C3 – C4-Bindung (bzw. der dazu symmetrischen Bindungen) ist signifikant im Vergleich zu **3a**. An dieser Aussage ändert sich auch nichts, wenn man die librationskorrigierten Abstände (siehe Tab. 2) betrachtet.

Bestätigt wird diese Folgerung durch die Tieftemperaturdaten ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) von **3e**. Danach verkürzt sich der C2 – C8-Abstand um 13 pm, während sich der C4 – C6-Abstand auf 218.6 pm aufweitet. Auch wenn sich bei  $-100^{\circ}\text{C}$  die Bindungsabstände von **3e** denen des fixierten Bindungssystems des Semibullvalens annähern, erreichen sie selbst bei dieser Temperatur nicht die Bindungsabstände von **3a**. Die Tieftemperaturdaten und in verstärktem Maße die librationskorrigierten Bindungsabstände von **3e** legen eine wesentlich stärkere Lokalisierung der Bindungen im Sinne eines Semibullvalens nahe: die C2 – C3-Bindung wird signifikant länger und die C3 – C4-Bindung merklich kürzer. Der Tab. 3 ist ferner zu entnehmen, daß durch die Temperaturerniedrigung im wesentlichen nur die Bindungswinkel C8 – C2 – C1, C1 – C8 – C2, C1 – C2 – C3 sowie C4 – C5 – C6 beeinflußt werden.

Da bei der vorliegenden Strukturuntersuchung der C3 – C7-Abstand kaum auf die Temperaturänderung anspricht (303.6 gegen 303.4 pm; in **3** beträgt dieser Abstand 303.4 pm) und sich die *b*-Achse durch Temperaturerniedrigung nicht verkürzt, im Gegensatz zur *a*- und *c*-Achse, scheint ein Packungseffekt zusätzlich zur Libration die Annäherung an den Übergangszustand einer bishomoaromatischen Struktur zu begünstigen. Wie die Abb. 3 lehrt, liegt eine Molekülanordnung im Gitter von **3e** vor, gemäß der die C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe in das „Maul“ des nächsten Semibullvalens „schaut“: der kürzeste intermolekulare Kontakt liegt mit 355 pm zwischen H92 und H102 vor; ihm folgen H91 – H102 und H92 – C5 mit 452.5 bzw. 493.8 pm. Im Gegensatz dazu bestimmen im Diester **3a** die CH<sub>3</sub>OCO-Gruppen die Orientierung der Moleküle, und es kommt zu keiner Wechselwirkung der C9, C10-Methylgruppen mit dem „Maul“ des Semibullvalengerüsts.

Das temperaturabhängige Verhalten von **3e** im Sinne einer Annäherung an den bishomoaromatischen Übergangszustand, d. h. eines fluktuierenden Moleküls, findet eine Parallele in einem Befund von *Bianchi, Pilati und Simonetta*<sup>7)</sup>. Sie untersuchten ein [10]Annulen, dessen zentrale C1 – C6-Bindung temperaturabhängig zwischen 181.7 und 162.2 pm variierte. Dabei zeigt die Molekülstruktur in der Kälte weitgehend annuloiden Charakter.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für Sachspenden verbindlichst. Dank gilt auch den Herren Dr. H.-U. Wagner und cand. chem. P. Kölle für Mithilfe bei den Kristallstrukturbestimmungen.

## Experimenteller Teil

### A. Allgemeines

Alle Schmp. sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Modell 157 und 125 der Firma Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Modell 14 der Firma Cary. –  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Modell T60, XL 100 der Firma Varian MAT sowie WH 90 der Firma Bruker Physik AG. Alle  $\delta$ -Werte sind auf TMS als inneren Standard bezogen. – Massenspektren: Modell CH5 der Firma Varian MAT. – Röntgenstrukturanalyse: Modell Syntex R 31. Die Rechnungen zur Strukturklärung wurden mit den Programmen XR bzw. SHELX durchgeführt. Zum Plotten diente ein NICOLET-ZETA-Plotter.

### B. Synthese von 2, 3a und 3b

Die Darstellung von 2 wurde in Anlehnung an Lit.<sup>8)</sup> verbessert.

1) *2,2,2',2'-Tetrabrom-1,1'-dimethylbicyclopropyl*: 48.0 g (584 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 616 g (2.33 mol) Bromoform und 8.0 g Benzyltriethylammoniumchlorid wurden bei 0°C unter Eiskühlung mit 320 g (4.00 mol) 50proz. NaOH-Lösung versetzt und noch 30 min im Eisbad gekühlt; man rührte bei Raumtemp. noch 2 d kräftig weiter. Überschüssiges Bromoform wurde bei 12 Torr abdestilliert, zuletzt i. Ölpumpenvak. Sobald sich im Kolben ein Feststoff gebildet hatte, wurde dieser mit einem Spatel von der Wand gelöst und bei ca. 0.01 Torr bis zur Trockne gebracht. Der in einer Reibschale pulverisierte feste Rückstand wurde im Soxhlet mit Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die Petroletherphase wurde über eine Kieselgelsäule (3 × 25 cm) chromatographiert. Man erhielt ein farbloses Produkt, das von letzten Resten Bromoform durch Aufschlännen in kaltem Ethanol abgetrennt wurde: 156 g (366 mmol, 63%) *2,2,2',2'-Tetrabrom-1,1'-dimethylbicyclopropyl*, Schmp. 99–100°C. – IR (Film): 3080, 1440, 1380, 1075, 1055, 1015, 860, 680  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.50 (s, 4H), 1.65 (s, 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 22.5 (q), 33.8 (s), 34.4 (s), 35.4 (t).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_4$  (425.8) Ber. C 22.57 H 2.37 Gef. C 22.87 H 2.43

2) *2,2'-Dibrom-1,1'-dimethylbicyclopropyl* und *2-Brom-1,1'-dimethylbicyclopropyl*: Die Suspension von 20.0 g (47.0 mmol) des unter 1) erhaltenen Tetrabromids und 26.3 g (40.2 mmol) Zinkstaub in 260 ml Eisessig wurde unter Rühren 3 h bei 80°C gehalten. Nach Abkühlen wurde vom Zink abfiltriert, mit 300 ml Wasser verdünnt und mit  $\text{CCl}_4$  extrahiert. Die gewaschene und getrocknete  $\text{CCl}_4$ -Phase ergab bei der fraktionierenden Destillation:

a) 6.80 g (25.3 mmol, 54%) eines Gemisches der Stereoisomeren von *2,2'-Dibrom-1,1'-dimethylbicyclopropyl*, Sdp. 56–58°C/0.1 Torr. – IR (Film): 2900, 1440, 1225, 1030, 900, 600  $\text{cm}^{-1}$ .

b) 1.90 g (10 mmol, 21%) eines Gemisches der Stereoisomeren von *2-Brom-1,1'-dimethylbicyclopropyl*, Sdp. 37°C/0.1 Torr. – IR (Film): 3080, 2960, 2925, 2870, 1440, 1375, 1220, 1170, 1030, 1010, 900  $\text{cm}^{-1}$ .

3) *1,1'-Dimethylbi-2-cyclopropen-1-yl* (2): Ein Dreihalskolben, versehen mit heizbarem Magnetrührer, trägt zwei Tropftrichter und ist über einen Intensivkühler (15°C) mit zwei Fallen (–40°C bzw. –50°C) verbunden. Im Dreihalskolben werden 10 ml wasserfreies DMSO vorgelegt und auf 100°C geheizt; die Reaktion sollte bei einem Vakuum von nicht schlechter als 15 Torr durchgeführt werden. Man läßt innerhalb von 2 h aus zwei Tropftrichtern *2,2'-Dibrom-1,1'-dimethylbicyclopropyl* bzw. Kalium-*tert*-butylat in DMSO gleichmäßig zutropfen. Das entstehende 2 kondensiert kontinuierlich in die Fallen. Es ist mit *tert*-Butylalkohol und DMSO verunreinigt; die Ausbeute kann durch Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Tracer NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Die nachstehende Tab. 4 orientiert über Ansatzgrößen und Ausbeuten.

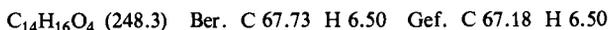
Tab. 4. Darstellung von **2**: Eduktmengen und Ausbeuten an **2**

2,2'-Dibrom-1,1'-dimethylbicyclopropyl g (mmol)	Kalium- <i>tert</i> -butylat g (mmol)	DMSO ml	Ausb. an <b>2</b> g (mmol; %)
4.00 (14.9)	3.70 (32.5)	20	0.67 (6.3; 42)
8.00 (29.8)	7.30 (64.1)	40	1.38 (13.0; 44)
8.00 (29.8)	7.30 (64.1)	50	1.60 (15.1; 51)
10.2 (38.0)	8.60 (75.6)	60	1.90 (17.9; 47)
12.3 (45.8)	11.5 (101)	50	2.83 (26.6; 58)
16.0 (59.6)	14.6 (130)	80	2.80 (26.4; 44)
23.9 (88.9)	22.8 (200)	100	4.27 (40.2; 45)

Für die nachstehend beschriebene Umsetzung ist Verbindung **2** rein genug. Eine praktisch NMR-reine Probe erhält man wie folgt:

Das erhaltene Kondensat wird mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, Verbindung **2** durch Extraktion mit dreimal je 10 ml Pentan ausgeschüttelt. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wird Pentan bis zu einer Badtemp. von  $90^\circ\text{C}$  abdestilliert, der Rückstand i. Vak. in eine Falle umkondensiert (etwa 30% Vorlauf wird verworfen). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.10$  (s, 6H), 7.10 (s, 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.7$  (q), 27.8 (s), 118.3 (d).

4) *1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonsäure-dimethylester* (**3a**): Bei Zugabe von 1.74 g (8.78 mmol) Tetrazin **1a** zur Lösung von ca. 1.1 g (10 mmol) **2** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  setzte bei Raumtemp. stürmische Gasentwicklung unter Entfärbung ein. Nach 1 h wurde das Solvens i. Vak. abgezogen, der feste Rückstand aus Methanol/Hexan (1:5) umkristallisiert: 1.54 g (6.20 mmol; 71%) **3a**, farblose Kristalle, Schmp.  $99-100^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 2980, 2960, 1715, 1580, 1445, 1250, 1080  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 263 (3.757), 220 nm (4.034). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (s, 6H), 3.73 (s, 6H), 4.79 (s, 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.9$  (q), 51.4 (q), 60.6 (s), 93.7 (d), 127.2 (s), 164.7 (s). – MS (70 eV):  $m/e = 248$  (38%;  $\text{M}^+$ ).



5) *1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonsäure* (**3b**): 1.60 g (6.44 mmol) **3a** wurden in einem Gemisch aus 10 ml Wasser, 20 ml Methanol und 1.17 g KOH 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht, die ausgefallene Säure aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert: 1.13 g (5.13 mmol, 80%), Schmp.  $242-248^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 3200–2500, 1680, 1580, 1435, 1270, 1210, 730  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 257 (3.685), 220 nm (3.945). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ):  $\delta = 1.19$  (s, 6H), 4.78 (s, 2H), 4.89 (s, 4H). – Die so erhaltene Säure ist nicht analysenrein und wird für die Darstellung des Amids **3d** verwendet.

6) *1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarboxamid* (**3d**): 1.10 g (4.99 mmol) **3b** wurden mit 7.5 ml frisch destilliertem  $\text{SOCl}_2$  übergossen und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  wurde peinlichst i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 10–15 ml wasserfreiem Benzol aufgenommen. Beim Einleiten von trockenem, gasförmigem  $\text{NH}_3$  fiel das Säureamid aus: 1.00 g (4.58 mmol, 92%) **3d**, farbloses Pulver, Schmp.  $250^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr): 3300–2980, 1660, 1600, 1405  $\text{cm}^{-1}$ . – Das so erhaltene Produkt wurde nach scharfer Trocknung ohne weitere Reinigung in **3e** übergeführt.

7) *1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonitril* (**3e**): Zur Lösung von 670 mg (3.07 mmol) **3d** in 5 ml wasserfreiem Dioxan und 1.3 ml wasserfreiem Pyridin wurden bei  $0^\circ\text{C}$  1.20 ml frisch destilliertes Trifluoressigsäureanhydrid getropft. Nach 1 d bei Raumtemp. wurde mit 25 ml  $\text{CHCl}_3$  verdünnt und zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Nach Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Sol-

vens i. Vak. abgezogen, der verbleibende feste, braune Rückstand an Kieselgel ( $2 \times 30$  cm,  $C_6H_6$ ) chromatographiert; das Dinitril **3e** kann mit etwa 200 ml Benzol eluiert werden. Nach Umlösung aus Essigester: 120 mg (0.66 mmol; 21%) **3e**, Schmp.  $197^\circ C$ .

*Alternative Wasserabspaltung mit  $POCl_3$* : Die Aufschlammung von 310 mg (1.42 mmol) **3d** in 10 ml trockenem 1,2-Dichlorethan wird mit 0.5 ml frisch destilliertem  $POCl_3$  versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß, zieht das Solvens i. Vak. ab und chromatographiert (ca. 8 g Kieselgel, Säule  $10 \times 2$  cm, Benzol). Das farblose Rohprodukt wird aus Methanol umgelöst: 70 mg (0.38 mmol, 27%) **3e**, Schmp.  $197^\circ C$ .

IR (KBr): 3055, 2965, 2930, 2200, 1455, 1310, 883, 870, 685, 670,  $650\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 252 (3.81), 213 nm (4.06). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.13 (s, 6H), 4.67 (s, 4H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.45 (q), 61.57 (s), 97.78 (d), 105.80 (s), 115.45 (s). – MS (70 eV):  $m/e$  = 182 (94%,  $M^+$ ), 167 (54), 154 (49), 140 (100).

$C_{12}H_{10}N_2$  Ber. 182.08439 Gef. 182.08427 (MS)

### C) Röntgenstrukturanalyse von **3a** und **3e**

1) *Semibullvalen 3e*: Ein Einkristall ( $0.3 \times 0.3 \times 0.4\text{ mm}^3$ ) wurde in einer Kapillare montiert, optisch justiert und am Diffraktometer mittels 20 zentrierter Reflexe Orientierungsmatrix und die

Tab. 5. Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung ( $\omega$ -Scan,  $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$ ). Keine Absorptions- und Extinktionskorrektur

Summenformel	<b>3a</b>	<b>3e</b>	<b>3e</b> ( $-100^\circ C$ )
	$C_{14}H_{16}O_4$		$C_{12}H_{10}N_2$
Molmasse	248.3		182.3
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	11.829(2)	12.218(2)	12.090(4)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	8.169(1)	12.084(2)	12.089(4)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	14.067(4)	7.014(1)	6.932(1)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	90	90
$\beta$ [ $^\circ$ ]	100.40(2)	90	90
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90	90	90
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	1336.9(2)	1035.6(2)	1013.1(5)
Zahl zentr. Reflexe	19	20	17
$Z$	4	4	4
$d_{\text{exp}}$	–	1.16	–
$d_r$	1.23	1.17	1.19
Raumgruppe (Nr. der Internationalen Tabelle)	$P2_1/n$ (14)		$Pnma$ (62)
Scan-Bereich $2\theta$	$2-45^\circ$	$2-48^\circ$	$2-48^\circ$
Peak/Untergrund	1:1	1:1.2	1:1
Scan-Geschw. ( $^\circ/\text{min}$ )	1.2–29.3	1–29.3	1–29.3
Check/Reflexe	2/48	2/48	2/48
Zahl gemessener Reflexe	2342	1025	1025
Zahl unabhängiger Reflexe	2067	979	824
mit $I > \sigma(I)$ , $\sigma =$	3	3	4
Parameter in letzter Verfeinerung	215	72	68
Größte Restelextronendichte [ $e/\text{\AA}^3$ ]	0.21	0.2	0.3
$R$	0.049	0.053	0.073
$R_w$	0.048	0.051	0.066
$w$	0.0002	0.0003	0.0003

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum w \Delta F^2}{\sum w F_o^2}}$$

Temperaturfaktoren der Form  $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} \dots))$ .

Tab. 6. Ortskoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte ( $\times 100$ ) der Nichtwasserstoffatome von **3a**

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C1	.15702(18)	.09244(27)	.66112(15)	4.38( 8)
C5	.04506(18)	.20013(26)	.64907(15)	4.37( 7)
C2	.11967(18)	-.07030(26)	.69178(16)	4.67( 8)
C3	-.00612(18)	-.07470(26)	.67272(15)	4.29( 8)
C4	-.04863(18)	.07269(28)	.64391(15)	4.51( 8)
C6	.04413(18)	.25878(26)	.75095(15)	4.30( 7)
C7	.11809(18)	.17218(25)	.81568(15)	4.18( 7)
C8	.18463(19)	.06003(28)	.76706(16)	4.53( 8)
C9	.24702(22)	.11678(32)	.59956(18)	6.07(10)
C10	.02778(25)	.32795(31)	.56960(17)	5.88(10)
C11	-.07075(20)	-.22273(28)	.68820(16)	4.82( 8)
C12	.13066(21)	.17934(31)	.92105(17)	5.40( 9)
C13	-.25480(28)	-.34637(43)	.66507(26)	8.67(14)
C14	.06379(37)	.29176(62)	1.05589(24)	10.12(18)
O1	-.02844(16)	-.34820(21)	.72077(14)	7.16( 8)
O2	-.18447(15)	-.20246(22)	.66012(13)	6.75( 7)
O3	.20240(21)	.10543(32)	.97554(14)	10.96(10)
O4	.05725(15)	.28018(23)	.95170(12)	7.08( 7)

Tab. 7. Ortskoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte ( $\times 100$ ) von **3e**.  
a) Messung bei 20°C, b) Messung bei -100°C

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
a) C1	.03629(22)	1/4	.07254(40)	4.08( 9)
C2	.11378(21)	.32593(23)	-.02558(37)	6.24( 9)
C3	.06254(17)	.37486(16)	-.18331(31)	4.49( 7)
C4	-.04089(19)	.33472(22)	-.20696(35)	5.70( 8)
C5	-.06681(22)	1/4	-.05768(41)	3.94( 9)
C9	.02519(37)	1/4	.28686(51)	6.30(14)
C10	-.17953(27)	1/4	.03160(61)	5.52(13)
C11	.11527(19)	.45079(19)	-.31039(37)	5.76( 8)
N	.15779(19)	.51173(19)	-.4186(38)	8.12( 9)
b) C1	.03230(31)	1/4	.07804(57)	2.42(12)
C2	.11471(27)	.32057(28)	-.02360(50)	3.82(11)
C3	.06025(25)	.37497(23)	-.18134(43)	2.88( 9)
C4	-.04575(27)	.34040(29)	-.20110(47)	3.59(10)
C5	-.07134(32)	1/4	-.05818(59)	2.59(13)
C9	.01852(40)	1/4	.29574(66)	3.66(16)
C10	-.18518(36)	1/4	.03079(70)	3.13(14)
C11	.11470(25)	.45097(22)	-.30976(47)	3.44(10)
N	.15949(24)	.51129(24)	-.41150(49)	4.80(10)

Dimensionen der rhombischen Elementarzelle bestimmt. Nach Datenreduktion erfolgte die Strukturlösung mit Direkten Methoden. Sie lieferte die Lagen aller Nichtwasserstoffatome, wobei die Atome C9/C1/C5 und C10 auf der kristallographischen Spiegelebene lagen (Besetzungsfaktor 0.5). Nach Verfeinerung mit isotropen ( $R = 0.14$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $R = 0.07$ ) ließen sich durch Differenz-Fourier-Synthese die Lagen der H-Atome entnehmen. Bei weiterer Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome konvergierte die Strukturlösung bei  $R_1 = 0.053$ . Als stärkste Restelektronendichte verblieb ein „Peak“ mit  $0.2 e/\text{Å}^3$  in der Nähe von C5 (mit CH-Abstand). Dies legt zusammen mit weiteren „Peaks“ in der Nähe von C5 eine Fehlordnung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen nahe. Einbeziehen dieser Fehlordnung ergab jedoch keine signifikante Verbesserung des Richtigkeitsfaktors. Die Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe  $P2_1na$  lieferte mit  $R = 0.043$  zwar einen besseren Richtigkeitsfaktor, dafür aber ein sehr unsymmetrisches Atomgerüst mit chemisch nicht sinnvollen Atomabständen.

2) *Semibullvalen 3a*: Wie vorstehend wurde ein Einkristall ( $0.3 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) montiert und justiert. Über Rotations- und Axialphotos sowie Zentrieren von 19 Reflexen erhielten wir die Di-

mension der monoklinen Elementarzelle. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden. In der *E*-Map wurden alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert, deren Lagen zunächst mit isotropen, danach mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert wurden. Nach Lokalisierung aller H-Atome schloß die Verfeinerung (H-Atome isotrop, jene der Methylgruppen wurden in den letzten Verfeinerungszyklen auf  $U = 0.08$  bzw.  $0.1$  fixiert, d. h. etwa den 1.2fachen Wert von  $U_{ij}$  der zugehörigen C-Atome) bei  $R = 0.049$  ab. Die Atome C13, C14 und O3 weisen relativ große  $U_{ij}$ -Werte auf; die letzte Differenz-Fourier-Synthese schien auf eine Fehlordnung der  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Gruppen hinzuweisen. Ihre Berücksichtigung brachte aber eine nur sehr geringe Population (0.05).

In Tab. 5 finden sich Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung, die Tabellen 6 und 7 enthalten die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).

<sup>2)</sup> M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7201 (1971).

<sup>3)</sup> Die nachfolgende Literatursammlung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit: <sup>3a)</sup> C. Schnieders, H. J. Altenbach und K. Müllen, Angew. Chem. **94**, 638 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1353. – <sup>3b)</sup> R. Askani und M. Littmann, Tetrahedron Lett. **1982**, 3651. –

<sup>3c)</sup> H. Quast, J. Christ, Y. Görlach und W. von der Saal, Tetrahedron Lett. **1982**, 3653. –

<sup>3d)</sup> H. Quast, Y. Görlach, G. Meichsner, K. Peters, E. M. Peters und H. G. von Schnering, Tetrahedron Lett. **1982**, eingereicht. – <sup>3e)</sup> R. Gompper und M. L. Schwarzensteiner, Angew. Chem. **94**, 447 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1082. – <sup>3f)</sup> R. Askani, H. O. Kalinowski und B. Weusil, Org. Magn. Reson. **18**, 176 (1982). – <sup>3g)</sup> Y. Kobayashi, A. Ando, K. Kawada und J. Kumadaki, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3958 (1981). – <sup>3h)</sup> L. S. Müller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg und L. Todaro, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6249 (1981). – <sup>3i)</sup> R. Askani, R. Kirsten und B. Dugall, Tetrahedron Lett. **1976**, 3891. – <sup>3j)</sup> K. Saito und T. Mukai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 2334 (1975). – <sup>3k)</sup> L. A. Paquette, W. E. Volz, M. A. Beno und G. G. Christoph, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2562 (1975); D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, ebenda **96**, 7465 (1974); G. G. Christoph und M. A. Beno, ebenda **100**, 3156 (1978). – <sup>3l)</sup> H. E. Zimmerman und H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2015 (1970), und dort zitierte frühere Arbeiten. – <sup>3m)</sup> Y. C. Wang und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5651 (1972).

<sup>4)</sup> D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert und J. Sauer, Angew. Chem. **92**, 464 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 456 (1980).

<sup>5)</sup> H. Schuster, H. Sichert und J. Sauer, Tetrahedron Lett. **1983**, 1485.

<sup>6)</sup> Eine genaue NMR-Studie für 1,5-Dimethyl-2,6-diphenylsemibullvalen und **3e** wird in Kürze veröffentlicht: K. Müllen und J. Sauer, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>7)</sup> R. Bianchi, T. Pilati und M. Simonetta, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6426 (1981).

<sup>8)</sup> W. H. DeWolf, W. Stol, I. J. Landheer und F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 405 (1971).

<sup>9)</sup> Weitere Angaben zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationzentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummern LSD 50341 und 50396, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[73/83]