

Synthesen und Substitutionsverhalten einiger anellierter Bullvalene

Keshab Sarma und Gerhard Schröder*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 18. April 1983

Synthesen und Substitutionsverhalten von Bullvalendicarboximid-dioxim (**9**), Bullvalendicarboximid (**10**), Bullvalenlacton (**11**) und Furobullvalen (**12**) werden beschrieben. – Die Fluktuation führt in **12** zu einer partiellen, in **9**–**11** zur vollständigen Mischung der Bullvalenprotonen. Beim Imid-dioxim **9** und dem Lacton **11** dominieren $O_B O_C^*$ -, beim Imid **10** dagegen $O_C C^*$ -Isomere. Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten steht aus. Andere anellierte Bullvalene werden in die Betrachtung miteinbezogen. Ihr Substitutionsverhalten ist teilweise unerwartet und damit uneinheitlich.

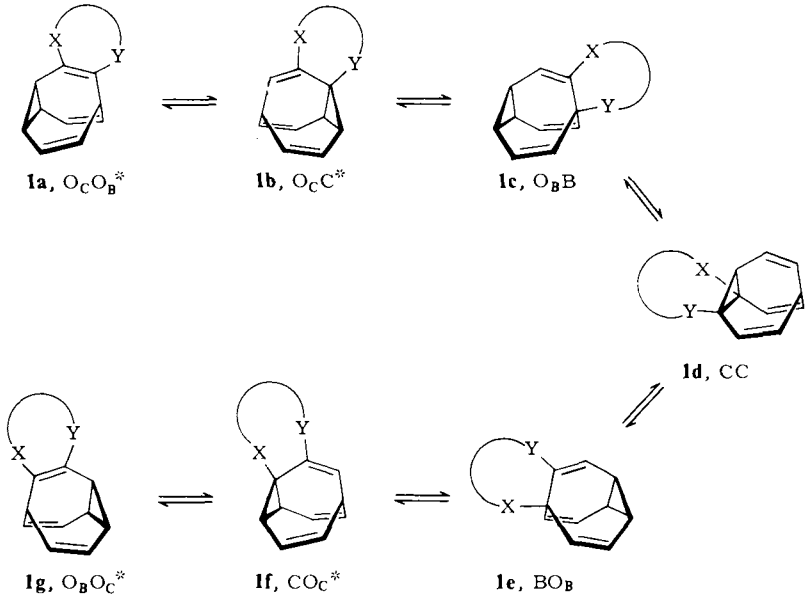
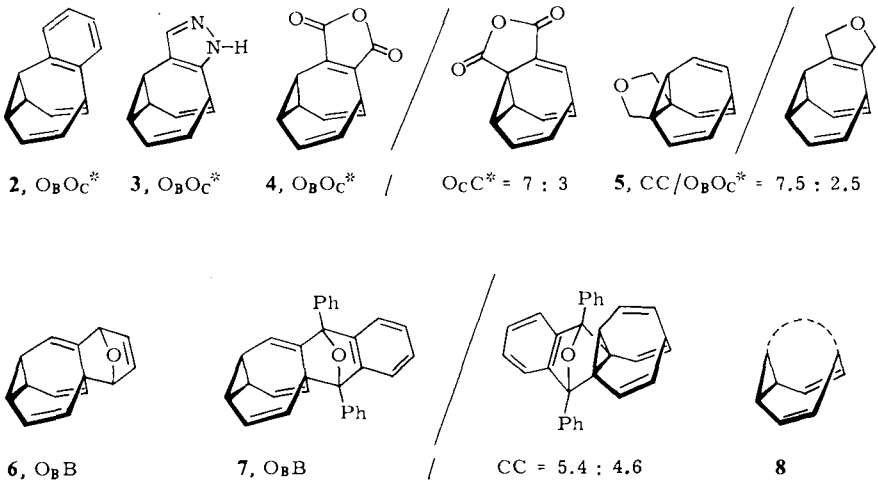
Syntheses and Substitution Pattern of Some Annelated Bullvalenes

Syntheses and substitution pattern of bullvalene dicarboximide dioxime (**9**), bullvalene dicarboximide (**10**), bullvalene lactone (**11**) and furobullvalene (**12**) are described. Fluctuation results in **12** in a partial, in **9**–**11** in a complete mixing of bullvalene protons. The imide dioxime **9** and the lactone **11** reveal $O_B O_C^*$ -, the imide **10** however $O_C C^*$ -isomers as the most stable ones. So far this behaviour lacks a reasonable explanation. Other annelated bullvalenes are included in our discussion. Their substitution pattern is partly unexpected and hence at variance.

Für disubstituierte Bullvalene mit zwei gleichen Substituenten gibt es 12, mit zwei ungleichen Substituenten 21 Positionsisomere¹⁾, die nach dem Bullvalenprinzip²⁾ alle ineinander überführbar sind. Eine Verbrückung beider Substituenten führt je nach Brückengröße zu einer mehr oder weniger starken Änderung der theoretisch möglichen Isomerenzahl. Untersuchungen am Dreiding-Modell legen nahe, daß bei kleiner Brückengliederzahl von 1 bis etwa 5 aus Gründen der Ringspannung nur Isomere mit vicinaler Besetzung in Frage kommen¹⁾. Es liegen somit anellierte Bullvalene vor, für die bei symmetrischer Brücke ($X = Y$) vier Isomere **1a**–**1d**, bei unsymmetrischer Brücke ($X \neq Y$) sieben Isomere **1a**–**1g** möglich sind (Abb. 1).

Wir kennen von Bullvalenen mit anellierten Fünf- und Sechsringen: Benzo- (**2**)⁴⁾ und Pyrazolobullvalen (**3**)⁵⁾, Bullvalendicarbonsäureanhydrid (**4**)⁶⁾, Tetrahydrofurano-bullvalen (**5**)⁷⁾ sowie die Addukte **6**¹⁾ und **7**¹⁾ aus Dehydrobullvalen und Furan bzw. Diphenylisobenzofuran (Abb. 2).

Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren geben folgende Informationen: Wie zu erwarten, gibt es für die Vertreter **2** und **3** mit ankondensierten aromatischen Ringen nur das Positionsisomere $O_B O_C^*$ (für **3** noch $O_C O_B^*$)³⁾. Die Dynamik dieser Moleküle entspricht der anderer überbrückter Homotropilidene (**8**)¹⁾. Das ¹H-NMR-spektroskopische Verhalten der anellierten Bullvalene **4**–**7** war weder voraussagbar, noch läßt

Abb. 1. Positionsisomere bei anellierten Bullvalenen³⁾Abb. 2. Anellierte Bullvalene 2–7 und bevorzugte Positionsisomere³⁾

es sich befriedigend erklären. So zeigt das Tieftemperaturspektrum für das Anhydrid 4 eine 7:3-Mischung der $O_B O_C^*/O_C C^*$ -Isomeren⁶⁾, für den Ether 5 dagegen eine 7.5:2.5-Mischung der $CC/O_B O_C^*$ -Isomeren⁷⁾. Bei den Addukten 6 und 7 werden die Gleichgewichtsmischungen ganz oder teilweise durch $O_B B$ -Isomere beherrscht¹⁾. In den Hochtemperaturspektren von 4 und 5 wird eine komplette Mischung^{6,7)}, bei 6 und 7 nur eine

partielle Mischung der Bullvalenprotonen ersichtlich¹⁾. Eine komplette Mischung läßt sich nur unter Beteiligung der vier **1a** – **1d** entsprechenden Isomeren deuten. Für die partielle Mischung kommt bei **6** und **7** der Austauschprozeß $O_B B = CC = B O_B$ in Frage¹⁾. Es bleibt für uns unklar, warum **6** und **7** im Gegensatz zu **4** und **5** auch bei höheren Temperaturen nicht alle vier möglichen Isomeren durchlaufen können.

Anellierte Bullvalene 9 – 12

In dieser Arbeit beschreiben wir Synthese und Substitutionsverhalten von Bullvalendicarboximid-dioxim (**9**), Bullvalendicarboximid (**10**), (Hydroxymethyl)bullvalencarbonsäure-lacton (**11**) (kurz: „Bullvalenlacton“) und Furobullvalen (**12**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abb. 3 die bevorzugten Positionsisomere bereits mitaufgeführt.

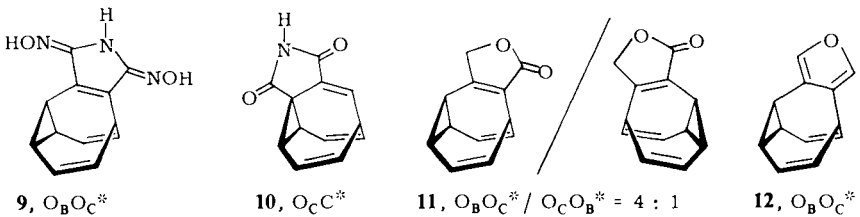
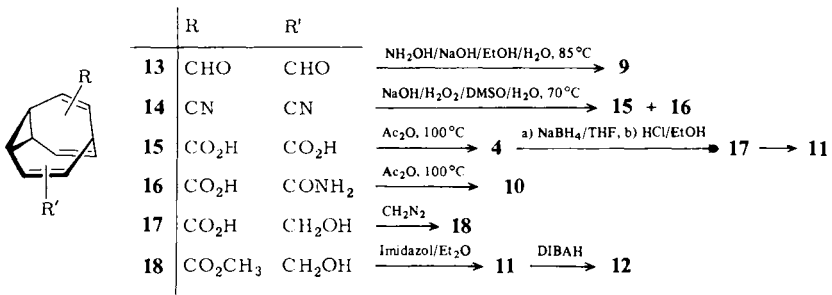


Abb. 3. Anellierte Bullvalene 9 – 12 und bevorzugte Positionsisomere³⁾

Synthesen und Positionsisomere von 9 – 12



Bullvalendicarboximid-dioxim (9): Die Umsetzung von Bullvalendicarboxaldehyd (**13**)⁸⁾ mit Hydroxylamin in alkoholischer Natronlauge bei 85 °C liefert einen kristallisierten Feststoff (14%). Die spektroskopischen und analytischen Daten lassen sich am besten mit einem Imid des Typs **9** in Einklang bringen. Die informativen ¹H-NMR-Spektren bezeugen das „Bullvalen-Phänomen“ und werden daher an dieser Stelle mitgeteilt und besprochen.

¹H-NMR, 140 °C ([D₆]DMSO, 90 MHz): δ = 9.95 (br. s, 3 H, NH und OH); 4.35 (s, Δ = 5 Hz, 8 Bullvalen-H). – 40 °C ([D₆]Aceton, 250 MHz, TMS intern): δ = 10.06 (s, 2 Hydroxyl-H); 8.50 (s, 1 Imid-H); 5.85 (m, 4 olefin. H); 3.00 (t, J = 7.8 Hz, 1 Brückenkopf-H); 2.92 (t, J = 8.5 Hz, 1 Cyclopropyl-H); 2.53 (schmales m, 2 Cyclopropyl-H). Wie das Hochtemperaturspektrum offenbart, erfährt die Dynamik der

Valenzisomerie die **1a** – **1d** entsprechenden vier Isomeren von **9**. Aus dem Tieftemperaturspektrum geht eindeutig hervor, daß das „eingefrorene“ Gleichgewichtsgemisch nur durch das $O_B O_C^*$ -Isomere beherrscht wird. Doppelresonanzexperimente unterstützen diese Aussage⁹⁾.

Bullvalendicarboximid (10): Bei der Hydrolyse des Bullvalendicarbonitrils (**14**) unter basischen Bedingungen mit H_2O_2 gelangt man glatt zur Dicarbonsäure **15**, die als Dimethylester abgetrennt, gereinigt und charakterisiert werden kann⁸⁾. Bei der Umsetzung der rohen Dicarbonsäure **15** mit Acetanhydrid isoliert man neben **4** (52%) das Imid **10** (10%). Für die Bildung des Imids **10** machen wir die Amidsäure **16**, ein Produkt der unvollständigen Hydrolyse des Dinitrils **14**, verantwortlich.

¹H-NMR, 120 °C ($[D_6]$ DMSO, 90 MHz): δ = 8.88 (br. s, 1 Imid-H); 4.30 (s, Δ = 1.5 Hz, 8 Bullvalen-H). – 60 °C ($[D_6]$ Aceton, 250 MHz, TMS intern): δ = 10.58 (s, 1 Imid-H), 6.94 (d, J = 8.6 Hz, 1 olefin. H); 5.86 (m, 4 olefin. H); 3.00 (q, J = 8.6 Hz, 1 Brückenkopf-H); 2.90 (m, 2 Cyclopropyl-H). Während die **1a** – **1d** entsprechenden vier möglichen Isomeren von **10** bei der Gestaltung der Dynamik der Valenzisomerie beteiligt sind, wird nach dem Tieftemperaturspektrum das Gleichgewichtsgemisch durch das $O_C C^*$ -Isomere beherrscht. Man beobachtet ein Integrationsverhältnis von 1:4 für die 5 olefinischen und von 1:2 für die 3 aliphatischen Bullvalenprotonen. Von entscheidender Bedeutung für den Strukturvorschlag sind das Dublett bei δ = 6.94 und das Quartett bei δ = 3.00, die einem dem Imidring benachbarten olefinischen Proton und dem Brückenkopfproton zuzuordnen sind. Ausführliche Entkopplungsexperimente untermauern diese Schlußfolgerung⁹⁾.

„**Bullvalenlacton**“ (**11**): In Anlehnung an eine Vorschrift von Bailey et al.¹⁰⁾ wird das Anhydrid **4** mit $NaBH_4$ in THF bei 0 °C reagieren gelassen und das Rohprodukt nach der Hydrolyse mit 6 N ethanolischer HCl behandelt, wobei kristallisiertes **11** gewonnen wird (68%). Die als Zwischenstufe anfallende (Hydroxymethyl)bullvalencarbonsäure (**17**) kann vor der eigentlichen Lactonisierung durch Behandlung mit Diazomethan abgefangen werden, allerdings ohne die Bildung von **11** vollständig verhindern zu können. Der (Hydroxymethyl)bullvalencarbonsäure-methylester (**18**) (41%) ist als offenkettiges disubstituiertes Bullvalenderivat von Interesse. Sein Substitutionsmuster wird weiter unten besprochen. Die intramolekulare Umesterung von **18** mit Imidazol¹¹⁾ in Ether zu **11** verläuft nahezu quantitativ.

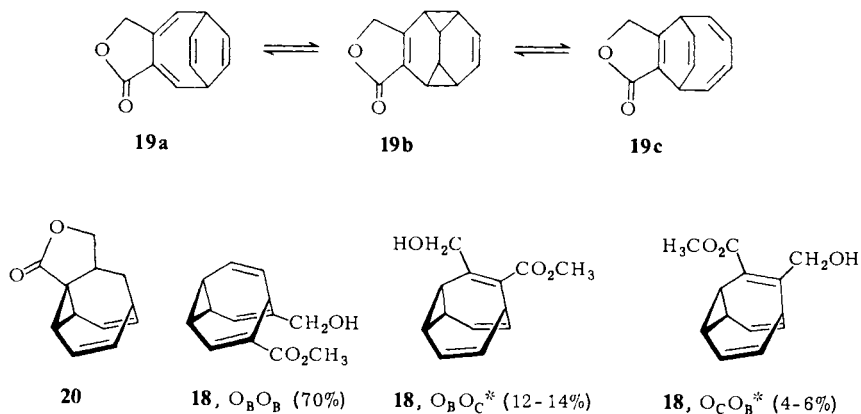
Als Nebenprodukt der Reduktion wird ein „Dihydrobullvalenlacton“ (**20**) (9%) isoliert, dessen Bildung durch 1,4-Reduktion des α,β -ungesättigten Carbonylsystems im $O_C C^*$ -Isomeren von **4** erklärt werden kann.

¹H-NMR-Spektrum von **11**, 120 °C ($[D_6]$ DMSO, 90 MHz): δ = 4.88 (s, 2 Methylen-H); 4.34 (s, Δ = 5 Hz, 8 Bullvalen-H). – 40 °C ($CDCl_3$, 250 MHz, TMS intern): δ = 5.90 (m, 4 olefin. H); 4.89 (s, 0.4 Methylen-H von $O_C O_B^*$); 4.83 (s, 1.6 Methylen-H von $O_B O_C^*$); 3.05 (t, J = 7.9 Hz, 0.8 Brückenkopf-H von $O_B O_C^*$); 2.97 (t, J = 8.2 Hz, 0.2 Cyclopropyl-H von $O_C O_B^*$); 2.80 (t, J = 8.0 Hz, 0.2 Brückenkopf-H von $O_C O_B^*$); 2.66 (m, 1.6 Cyclopropyl-H von $O_B O_C^*$); 2.55 (dd, J = 7.8 und 7.1 Hz, 0.8 Cyclopropyl-H von $O_B O_C^*$); 2.47 (m, 0.4 Cyclopropyl-H von $O_C O_B^*$).

Das Hochtemperaturspektrum von **11** entspricht grundsätzlich dem von **9** und **10**. Dem Tieftemperaturspektrum läßt sich entnehmen, daß zwei Isomere das Gleichgewicht beherrschen, deren Methylenprotonen im Verhältnis 1:4 bei $\delta = 4.89$ und 4.83 absorbieren. Ein Integrationsverhältnis von 4:4 für olefinische und aliphatische Bullvalenprotonen beweist, daß der γ -Lactonring von den vier möglichen Anordnungen nur vicinale olefinische Positionen, i. e. $O_B O_C^*$ und $O_C O_B^*$ einnimmt. Diese Deutung wird durch die Interpretation der Signale der aliphatischen Bullvalenprotonen gestützt. So dürfte durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe das Brückenkopfproton von $O_B O_C^*$ als Triplett bei $\delta = 3.05$ absorbieren. Das Brückenkopfproton von $O_C O_B^*$ erscheint bei $\delta = 2.80$. Dementsprechend wären die Signale der Cyclopropylprotonen bei $\delta = 2.66$ (m) und 2.55 (dd) $O_B O_C^*$, die Signale bei 2.97 (t) und 2.47 (m) $O_C O_B^*$ zuzuordnen. Die olefinischen Protonen bilden zusammen mit den Brückenkopf- und Cyclopropylprotonen ein ABXY-Spinsystem, wobei die O_B -Protonen der beiden Isomeren als dd bei $\delta = 5.74$ bzw. 5.77 (B-Teil), die O_C -Protonen als ein verbreitertes m (A-Teil) zentriert um 5.99 absorbieren. Ausführliche Entkopplungsexperimente bestätigen diese Zuordnung⁹⁾.

Worauf nun ist die erhöhte Stabilität von **11**, $O_B O_C^*$ zurückzuführen? Nach *Hoffmann* und *Stohrer*¹²⁾ bevorzugen Zentren verminderter Elektronendichte Positionen in Nachbarschaft zum Dreiring. Auch im Fall von **11**, $O_B O_C^*$ ist die β -Position des α, β -ungesättigten Carbonylsystems ein Akzeptorzentrum.

An dieser Stelle sei angemerkt, daß das anomale Verhalten des Prebullvalenlactons (**19**) für uns der Anreiz war, **11** darzustellen. **19** ist ein fluktuierendes System. Das Gleichgewichtsgemisch besteht aus den drei Valenzisomeren **19a**, **19b**, **19c** im Verhältnis 23:45:32¹³⁾. Dieses Verhalten ist bei der Verbindungsklasse der Bicyclo[4.2.2]decatetraene ohne Analogie und daher anomal¹⁴⁾. Für die Anomalie des Prebullvalenlactons (**19**) fehlt bisher eine befriedigende Erklärung. Wie weiter oben dargelegt wurde, entspricht das ¹H-NMR-spektroskopische Verhalten des Bullvalenlactons (**11**) im wesentlichen demjenigen anderer anellierter Bullvalene.



„Dihydrobullvalenlacton“ (**20**): Dieses überbrückte Homotropilidenderivat zeigt temperaturunabhängige ¹H-NMR-Spektren, da **20** im Gleichgewichtsgemisch aus zwei Isomeren eindeutig dominiert. Die ¹H-NMR-Daten von **20** finden sich im experimentellen Teil.

(Hydroxymethyl)bullvalencarbonsäure-methylester (**18**) ist durch Reduktion von **4** über **17** zugänglich. Es zeigt temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die an dieser Stelle wiedergegeben und kurz diskutiert werden.

$^1\text{H-NMR}$, 120°C ($[\text{D}_6]$ DMSO, 90 MHz): $\delta = 4.57$ (br. s, $\Delta = 6$ Hz, 8 Bullvalen-H); 3.90 (br. s, 1 Hydroxyl-H); 3.85 (s, 2 Methylen-H); 3.76 (s, 3 Methyl-H). -40°C (CDCl_3 , 250 MHz, TMS intern): $\delta = 7.15$ (d, $J = 7.8$ Hz, 0.8 olefin. H benachbart zur Estergruppe); 5.90 (m, 3.3 olefin. H); 4.06, 3.99 (AB-System, $J = 10.6$ Hz, 1.4 Methylen-H von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$); 4.03 (s, 0.3 Methylen-H von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}^*$); 4.00 (s, 0.08 Methylen-H von $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}^*$); 3.78–3.70 (diffuse, teilweise verdeckte Absorption, 0.22 Methylen-H von Isomeren mit aliphatischer CH_2OH -Besetzung); 3.73, 3.75, 3.77 (jeweils s, zusammen 3 Methyl-H, olefin. CO_2CH_3 -Besetzung); 3.35 (verdecktes t, 0.2 Cyclopropyl-H von Isomeren mit aliphatischer Besetzung?); 3.29 (d, $J = 8$ Hz, 0.7 Brückenkopf-H von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$); 2.48 (br. m, 3.8 H, H_B , H_C und OH).

Aus dem Verhältnis von 4.12 olefinischen zu 3.88 aliphatischen Bullvalenprotonen folgt ein Anteil von 12% aliphatischer Besetzung im „eingefrorenen“ Gleichgewichtsgemisch. Dafür kommt bei **18** nur die CH_2OH -Gruppe in Frage, da die Estergruppe eindeutig olefinische Positionen bevorzugt, wie u. a. Bullvalendicarbonsäureester lehrt⁶⁾. Die Dublett-Absorption eines Brückenkopfprotons bei $\delta = 3.29$ (durch Doppelresonanzexperimente gesichert) und die zugehörige Intensität von 0.7 H beweisen, daß $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ das Hauptisomere ist. Das Erscheinungsbild der Absorption der Methylenprotonen erlaubt eine weitere Differenzierung. Die Hauptsignalgruppe für Isomere mit olefinischer Besetzung läßt sich als Überlagerung eines AB-Spinsystems (4.06, 3.99; $J = 10.6$ Hz) und zweier Singulets (4.03, 4.00) erkennen. Demnach dürften die drei Isomere $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}^*$ und $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}^*$ den Hauptbestandteil des Gleichgewichtsgemisches bilden.

Zusammenfassend ergibt sich das nachstehende Bild der Isomerenverteilung für **18**: $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ ca. 70%, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}^*$ ca. 12–14%, $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}^*$ ca. 4–6% und Isomere mit aliphatischer CH_2OH -Besetzung ca. 12%. Die Bevorzugung von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}^*$ gegenüber $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}^*$ geht auf die Eigenschaft elektronenziehender Substituenten zurück, die O_B -Stellung gegenüber der O_C -Stellung zu bevorzugen. Die Intensität der nach tieferem Feld verschobenen olefinischen Absorption bei $\delta = 7.15$, die dem der Estergruppe benachbarten Proton zugeordnet wird, sowie das Auftreten der Methylprotonen als drei Singulets bei 3.73, 3.75 und 3.77 fügen sich gut in das Bild der Isomerenverteilung ein.

Furobullvalen (12): Die Reduktion des Bullvalenlactons (**11**) mit DIBAH bei -78°C führt zu einer Zwischenstufe, wahrscheinlich (Hydroxymethyl)bullvalencarboxaldehyd, die nicht näher untersucht wurde. Daraus bildet sich bei Raumtemp. innerhalb von 24 h Furobullvalen(**12**) (67%). Wie zu erwarten entspricht das Fluktuationsverhalten von **12** dem von **2**, **3** und anderen überbrückten Homotropilidenen (**8**).

$^1\text{H-NMR}$, 100°C ($[\text{D}_6]$ DMSO, 90 MHz): $\delta = 7.42$ (s, 2 Furan-H); 5.80 (m, 2 olefin. H); 4.06 (m, 4H, Mittelwert aus 2 Cyclopropyl- und 2 olefin. H); 3.10 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, Mittelwert aus Cyclopropyl- und Brückenkopf-H). -60°C ($[\text{D}_6]$ Aceton, 250 MHz, TMS intern): $\delta = 7.62$ und 7.30 (je 1 s, 2 Furan-H); 5.93 (m, 2 olefin. H nahe dem Brückenkopf); 5.77 (m, 2 olefin. H nahe dem Cyclopropan); 3.28 (t, $J = 8$ Hz, 1 Brückenkopf-H); 2.92 (t, $J = 8.7$ Hz, 1 Cyclopropyl-H); 2.19 (m, 2 Cyclopropyl-H). Doppelresonanzexperimente unterstützen die Zuordnung⁹⁾.

Substitutionsverhalten anellierter Bullvalene

Tabelle 1 enthält die Gleichgewichtsverteilung der bisher beschriebenen anellierten Bullvalene. Während die mit Aromaten anellierten Bullvalene **2**, **3** und **12** notwendiger-

weise ausschließlich $O_B O_C^*$ -Besetzung zeigen, bietet sich für die übrigen Vertreter ein relativ uneinheitliches Bild.

Beim Anhydrid **4**, Imid-dioxim **9** und dem Lacton **11** dominieren die durch bessere Konjugation gekennzeichneten $O_B O_C^*$ -Isomeren. Dagegen beobachtet man beim Ether **5**, dem Addukt **7** sowie dem Imid **10** eine auffällige Präferenz für Cyclopropyl-Positionen (CC oder $O_C C^*$). Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden. Die Addukte **6** und **7** liegen ausschließlich oder überwiegend als $O_B B$ -Isomere vor, was durch Ringspannung verursacht sein könnte. Es bleibt offen, warum in den Hochtemperatur- 1H -NMR-Spektren von **6** und **7** keine Äquivalenz der acht Bullvalenprotonen beobachtet wird.

Tab. 1. Substitutionsverhalten anellierter Bullvalene

Verbindung	Isomere ³⁾			
	$O_B O_C^*/O_C O_B^*$	$O_C C^*$	$O_B B$	CC
Benzobullvalen (2) ⁴⁾	100%			
Pyrazolobullvalen (3) ⁵⁾	100%			
Furobullvalen (12)	100%			
Anhydrid 4 ⁶⁾	70%	30%		
Ether 5 ⁷⁾	25%			75%
Addukt 6 ¹⁾			100%	
Addukt 7 ¹⁾			54%	46%
Imid-dioxim 9	100%			
Imid 10		100%		
Lacton 11	80%/20%			

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige Unterstützung. Darüber hinaus ist K. S. der *BASF Aktiengesellschaft* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums sehr zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1H -NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WM 250. – IR-Spektren: Beckman IR 8 und Perkin-Elmer Spektrophotometer 221. – UV-Spektren: Cary 14. – Dünnschichtchromatographische Analysen: Polygram SIL G/UV₂₅₄-Fertigplatten der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren, und Merck Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

Bullvalendicarboximid-dioxim (9): Zu einer Lösung von 380 mg Bullvalendicarboxaldehyd (**13**)⁸⁾ in 20 ml absol. Ethanol gibt man eine Lösung von 2.8 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 15 ml Wasser und 12 ml wäbr. 10proz. NaOH-Lösung. Man erhitzt 40 min unter Rückfluß, läßt abkühlen, zieht Ethanol im Rotationsverdampfer ab und extrahiert die wäbr. Phase dreimal mit 30 ml Ether. Nach dem Aufarbeiten fällt ein gelblicher Rückstand an, dessen chromatographische Reinigung (SiO_2 , Ether) neben 15 mg (3.5%) Bullvalendicarboxaldehyd-dioxim⁸⁾ 65 mg (14%) farbloses kristallisiertes **9** ergibt, Schmp. 250 °C (Zers., aus Methanol). – UV (Methanol): $\lambda_{max}(\epsilon) = 245 (19300)$, 216 nm (Schulter, 16300).

$C_{12}H_{11}N_3O_2$ (229.2) Ber. C 62.87 H 4.83 N 18.33
Gef. C 62.76 H 5.00 N 18.14 Molmasse 229 (MS)

Bullvalendicarboximid (10): 600 mg Bullvalendicarbonitril (**14**) werden wie in Lit.⁸⁾ beschrieben verseift (10 ml DMSO, 2.65 g NaOH in 6 ml Wasser, 2 ml 30proz. Wasserstoffperoxid, 18 h/70°C). Der nach dem üblichen Aufarbeiten und nach dem Ansäuern anfallende bräunliche Niederschlag wird im Hochvakuum getrocknet und danach in 20 ml Acetanhydrid 7 h auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand sublimiert und das Sublimationsgemisch chromatographisch getrennt (Ether/Pentan 8:2): 350 mg (52%) Bullvalendicarbonsäureanhydrid (**4**) ($R_F = 0.72$) und 66 mg (10%) **10** ($R_F = 0.28$) als leicht gelb gefärbte Kristalle, Schmp. 232°C (aus Methanol). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 268$ (3300), 218 nm (Schulter, 14000).

$C_{12}H_9NO_2$ (199.2) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03
Gef. C 72.54 H 4.54 N 7.02 Molmasse 199 (MS)

(Hydroxymethyl)bullvalencarbonsäure-lacton („Bullvalenlacton“, 11): Zu einer Suspension von 80 mg $NaBH_4$ (aus Diglyme) in 12 ml THF tropft man bei ca. $-10^\circ C$ mit einer Spritze eine Lösung von 400 mg Bullvalendicarbonsäureanhydrid (**4**) (s. bei **10**) in 10 ml THF langsam zu. Dann läßt man die Temp. langsam auf $0^\circ C$ ansteigen, rührt für weitere 90 min und hydrolysiert schließlich mit 5 ml 6 N ethanolscher HCl. Die entstehende klare Lösung wird über Nacht im Kühlschrank belassen, danach das Lösungsmittel im Vak. abgezogen, der Rückstand in 10 ml Wasser gelöst und mit Ether (3×20 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Öl chromatographiert (Ether/Pentan/Dichlormethan 3:4:3). Man erhält 35 mg (9.4%) flüssiges „Dihydrobullvalenlacton“ (**20**) ($R_F = 0.62$) und 254 mg (68%) farbloses kristallisiertes „Bullvalenlacton“ (**11**) ($R_F = 0.45$), Schmp. $118^\circ C$ (aus Methanol). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 258$ (3360), 218 nm (Schulter, 7700).

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41
Gef. C 77.28 H 5.38 Molmasse 186 (MS)

„Dihydrobullvalenlacton“ (**20**): Synthese s. bei **11**, farblose Flüssigkeit, Sdp. $60^\circ C$ (Badtemp.)/0.005 Torr. – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, Raumtemp., TMS intern): $\delta = 5.95$ (m, 2 olefin. H); 5.77 (m, 2 olefin. H); 4.55 (t, $J \approx 12$ Hz, 1 Methylen-H des Lactonringes); 3.98 (dd, $J = 7.8$ und 12 Hz, 1 Methylen-H des Lactonringes); 3.01 (tt, $J = 7.8$ und 12.3 Hz, 1 Methin-H); 2.62 (q, $J = 7.8$ Hz, 1 Brückenkopf-H); 2.47 (dd, $J = 7.8$ und 7.0 Hz, 1 Cyclopropyl-H); 2.35 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 Cyclopropyl-H); 1.87 (dt, $J = 12.6$ und 7.8 Hz, 1 Methylen-H); 1.52 ($J \approx 12.5$ Hz, 1 Methylen-H). Die getroffene Zuordnung ist durch Entkopplungsexperimente gesichert⁹⁾. – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 254$ (3000), 225 nm (Schulter, 5500).

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.41 H 6.43 Molmasse 188 (MS)

(Hydroxymethyl)bullvalencarbonsäure-methylester (18): 150 mg Bullvalendicarbonsäureanhydrid (**4**) (s. bei **10**) in 5 ml THF werden, wie bei der Darstellung von Bullvalenlacton (**11**) beschrieben, mit 30 mg $NaBH_4$ in 2 ml THF umgesetzt. Nach der üblichen Reaktionsdauer wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 8 ml 2 N HCl hydrolysiert und mit Ether (3×20 ml) extrahiert. Die etherische Phase wird bei ca. $0^\circ C$ mit etherischer Diazomethan-Lösung behandelt, überschüssiges Diazomethan mit Essigsäure zerstört, die etherische Phase mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der nach Abziehen des Ethers verbleibende ölige Rückstand wird chromatographisch getrennt (Ether/Pentan/Dichlormethan 3:4:3). Man erhält neben 28 mg (20%) **11** 68 mg (41%) farbloses flüssiges **18**, Sdp. $80^\circ C$ (Badtemp.)/0.01 Torr. – UV (Methanol): $\lambda_{sh}(\epsilon) = 225$ nm (6000).

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47
Gef. C 71.35 H 6.56 Molmasse 218 (sehr schwach,
M – 18 und M – 31 ausgeprägt, MS)

Darstellung von 11 aus 18: Eine Lösung von 50 mg **18** und 120 mg Imidazol in 15 ml Ether wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 5 ml 4 N HCl versetzt und ca. 30 min gerührt. Man trennt die Etherphase ab, wäscht mit NaHCO₃-Lösung säurefrei und trocknet über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels gewinnt man 38 mg (93%) praktisch reines Bullvalenlacton (**11**).

Furobullvalen (12): Zu einer Lösung von 150 mg **11** in 8 ml Toluol gibt man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei -78 °C mit einer Spritze vorsichtig eine Lösung von 0.05 ml DIBAH in 0.5 ml Toluol. Man läßt 2 h rühren, gibt 1 ml 2 N HCl zu, gießt das Reaktionsgemisch auf 5 ml Wasser, extrahiert mit Ether (3 × 10 ml), wäscht die etherische Phase mit NaHCO₃-Lösung, trocknet und chromatographiert den nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden öligen Rückstand (Ether/Pentan 7 : 3). Isoliert werden 24 mg (17.5%) farbloses kristallisiertes Furan **12**, Schmp. 71 °C (aus CCl₄, sublimierbar bei 40 °C/0.1 Torr) und 80 mg (53%) farblose Flüssigkeit, wahrscheinlich (Hydroxymethyl)bullvalencarboxaldehyd. Daraus bilden sich bei Raumtemp. innerhalb von 24 h weitere 68 mg des Furans **12**. - UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 218 nm (8500).

C₁₂H₁₀O (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92

Gef. C 84.77 H 5.83 Molmasse 170 (MS)

- ¹⁾ G. Schröder und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **79**, 458 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 414 (1967); G. Schröder, H. Röttle, R. Merényi und J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **100**, 3538 (1967).
- ²⁾ W. von E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- ³⁾ Die Stellung von Substituenten am Bullvalensystem wird wie folgt beschrieben. O_B: olefinisch nahe dem Brückenkopf; O_C: olefinisch nahe dem Cyclopropan; C: am Cyclopropan; B: am Brückenkopf. Sitzen beide Substituenten am gleichen Arm des Bullvalensystems, so wird dies durch das Symbol* ausgedrückt.
- ⁴⁾ A. Eisenstadt, *Tetrahedron* **30**, 2353 (1974).
- ⁵⁾ L. A. Paquette und G. H. Birnberg, *J. Org. Chem.* **40**, 1709 (1975).
- ⁶⁾ E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H.-J. Riebel und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **78**, 599 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 590 (1966).
- ⁷⁾ J. Altman, E. Babad, D. Ginsburg und M. B. Rubin, *Isr. J. Chem.* **7**, 435 (1969).
- ⁸⁾ K. Sarma, W. Witt und G. Schröder, *Chem. Ber.* **116**, 3800 (1983).
- ⁹⁾ Details s. Doktorarbeit K. Sarma, Univ. Karlsruhe 1982.
- ¹⁰⁾ D. M. Bailey und R. E. Johnson, *J. Org. Chem.* **35**, 3574 (1970).
- ¹¹⁾ R. M. Pollack und T. C. Dumsha, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 377 (1975); K. N. G. Chiong, S. D. Lewis und J. A. Shafer, ebenda **97**, 418 (1975).
- ¹²⁾ R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).
- ¹³⁾ W. von Philipsborn, J. Altman, E. Babad, J. J. Bloomfield, D. Ginsburg und M. B. Rubin, *Helv. Chim. Acta* **53**, 725 (1970).
- ¹⁴⁾ W. Grimme, H.-J. Riebel und E. Vogel, *Angew. Chem.* **80**, 803 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 823 (1968); J. S. Mc Conaghy jr. und J. J. Bloomfield, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1121; J. Altman, E. Babad, M. B. Rubin und D. Ginsburg, ebenda **1969**, 1125; D. Ginsburg, *Acc. Chem. Res.* **2**, 121 (1969).

[144/83]