

## Synthese, Struktur und Cope-Umlagerung einiger 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene<sup>1)</sup>

Helmut Quast<sup>\*a</sup>, Yvonne Görlach<sup>a</sup>, Eva-Maria Peters<sup>b</sup>, Karl Peters<sup>b</sup>, Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>, Lloyd M. Jackman<sup>c</sup>, Gazanfer Ibar<sup>c</sup> und Alan J. Freyer<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg,

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80, und

Department of Chemistry, The Pennsylvania State University<sup>c</sup>,  
University Park, Pennsylvania 16802, U.S.A.

Eingegangen am 29. November 1985

Addition von Trimethylsilylcyanid an das Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **8** und nachfolgende Umsetzung der diastereomeren *O*-silylierten Biscyanhydrine **12** mit Trichlorphosphanoxid in siedendem Pyridin ergibt ein 2:1-Gemisch der regioisomeren ungesättigten Dinitrile  $C_2$ -**13** und  $C_3$ -**13**. Diese werden mit überschüssigem *N*-Bromsuccinimid in die Tribrom- (**14a**) und isomeren Tetrabromdinitrile **14b** und **15a** übergeführt, die durch Kristallisation und selektive Reaktion von **15a** mit Diethylphosphit/Triethylamin getrennt werden. Die Struktur des überwiegenden, unsymmetrischen Tetrabromdinitrils **15a** wird durch eine Röntgenstrukturbestimmung aufgeklärt. Zink/Kupfer in siedendem Ether debromiert die Tetrabromdinitrile **14b** und **15a** glatt zu dem 2,6- (**2b**) bzw. 2,4-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalen **2a**. Längeres Erhitzen von **15a** mit Zink/Kupfer in Tetrahydrofuran führt dagegen zum Brom-3,7-dicyansemibullvalen  $1c \rightleftharpoons 1c'$ . Brom/Lithium-Austausch an  $1c \rightleftharpoons 1c'$  mit *tert*-Butyllithium bei  $-100^\circ\text{C}$  und Umsetzung des Lithio-3,7-dicyansemibullvalens **1d** mit Methanol, Methan-[D]iol und Dicyan ergeben die Semibullvalene **1a**,  $1b \rightleftharpoons 1b'$  bzw.  $1e \rightleftharpoons 1e'$ . Die Geschwindigkeit der entarteten Cope-Umlagerung der Dibrom-3,7-dicyansemibullvalene **2a** und **b** wird aus der Austauschverbreiterung von <sup>13</sup>C-NMR-Signalen im Bereich von 200–290 K bestimmt. Bei 200 K gilt für **2a**  $k = 260 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 39.1 \pm 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , für **2b**  $k = 1160 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 36.6 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die starke Verzögerung der entarteten Cope-Umlagerung im Vergleich zu der des 3,7-Dicyansemibullvalens **1a** ( $k = 1.53 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 24.6 \pm 0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 200 K) hängt somit nur wenig von der Stellung der Bromatome ab. Die Konstanten *K* der Valenztautomerie-Gleichgewichte der 3,7-Dicyansemibullvalene  $1b \rightleftharpoons 1b'$  ( $K = 1.112 \pm 0.001$  bei 298 K),  $1c \rightleftharpoons 1c'$  ( $0.065 \pm 0.02$  bei 300 K),  $1e \rightleftharpoons 1e'$  ( $0.29 \pm 0.02$  bei 300 K) und der bekannten Bromsemibullvalene  $18b \rightleftharpoons 18b'$  ( $0.2 \pm 0.02$  bei 300 K) werden aus relativen Temperaturgradienten <sup>13</sup>C-chemischer Verschiebungen bzw. mit Hilfe von Saunders' Isotopenstörungs-Methode erhalten. Die durch Röntgenstrukturbestimmung ermittelten Atomabstände der Brom-3,7-dicyansemibullvalene **1c** und **2a** zeigen, daß bei beiden im Kristall keine Cope-Umlagerung stattfindet. Dagegen beobachtet man eine statistische Orientierungsfehlordnung im Kristall des 2,6-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalens **2b**, die auf eine entartete Cope-Umlagerung im festen Zustand hinweist.

### Synthesis, Structure, and Cope Rearrangement of Some 3,7-Dicyano-1,5-dimethylsemibullvalenes<sup>1)</sup>

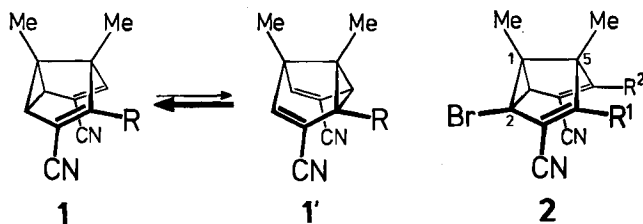
Addition of trimethylsilyl cyanide to the bicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione **8** followed by the reaction of the diastereomeric *O*-silylated biscyanohydrins **12** with phosphoryl chloride in boiling pyridine yields a 2:1 mixture of the regioisomeric unsaturated dinitriles *C*<sub>2</sub>-**13** and *C*<sub>3</sub>-**13**. These are converted by an excess of *N*-bromosuccinimide to the tribromo- (**14a**) and the isomeric tetrabromodinitriles **14b** and **15a** which are separated by crystallization and by selective reaction of **15a** with diethyl phosphite/triethylamine. The structure of the predominant, unsymmetrical tetrabromodinitrile **15a** is determined by an *X*-ray diffraction analysis. Zinc/copper reagent in boiling ether smoothly debrominates the tetrabromodinitriles **14b** and **15a** affording the 2,6- (**2b**) and 2,4-dibromo-3,7-dicyanosemibullvalene **2a**, respectively. However, extended heating of **15a** in tetrahydrofuran in the presence of zinc/copper reagent produces the bromo-3,7-dicyanosemibullvalene **1c** ⇌ **1c'**. Bromine/lithium exchange of the latter by *tert*-butyllithium at -100°C and quenching of the lithio-3,7-dicyanosemibullvalene **1d** with methanol, methan-[D]ol, and cyanogen yield the semibullvalenes **1a**, **1b** ⇌ **1b'**, and **1e** ⇌ **1e'**, respectively. The rates of the degenerate Cope rearrangement of the dibromo-3,7-dicyanosemibullvalenes **2a** and **b** are calculated from the exchange broadening of carbon-13 NMR signals in the temperature range 200–290 K. For 200 K one obtains  $k = 260 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 39.1 \pm 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (**2a**) and  $k = 1160 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 36.6 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (**2b**). Thus, the strong deceleration of the degenerate Cope rearrangement relative to that of the 3,7-dicyanosemibullvalene **1a** ( $k = 1.53 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 24.6 \pm 0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  at 200 K) depends only little on the position of the bromine atoms. For the valence tautomeric equilibria of the 3,7-dicyanosemibullvalenes **1b** ⇌ **1b'** ( $K = 1.112 \pm 0.001$  at 298 K), **1c** ⇌ **1c'** ( $0.065 \pm 0.02$  at 300 K), **1e** ⇌ **1e'** ( $0.29 \pm 0.02$  at 300 K), and the known bromosemibullvalenes **18b** ⇌ **18b'** ( $0.2 \pm 0.02$  at 300 K) the constants *K* are determined using relative temperature gradients of carbon-13 shifts or *Saunders'* isotopic perturbation method. The atomic distances as revealed by *X*-ray diffraction analyses of the bromo-3,7-dicyanosemibullvalenes **1c** and **2a** demonstrate that both do not undergo a Cope rearrangement in the crystal. On the contrary, a statistical orientational disorder in the crystal is observed for **2b** which is indicative of a degenerate Cope rearrangement in the solid state.

Im Zusammenhang einer umfassenderen Studie substituierter Barbaralane<sup>2)</sup> und Semibullvalene<sup>3)</sup> teilen wir hier eine systematische Synthese und Röntgenstrukturbestimmungen der Titelverbindungen mit<sup>4)</sup>, die für die Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf die Cope-Umlagerung von Semibullvalenen interessant sind. Wir beschreiben hier das erste Paar isomerer Semibullvalene (**2a**, **2b**) mit entarteter Cope-Umlagerung, das sich nur durch die Substitution an C-4 und C-6 und damit durch die Symmetrie der Cope-Übergangszustände (*C*<sub>s</sub>, *C*<sub>2</sub>) unterscheidet.

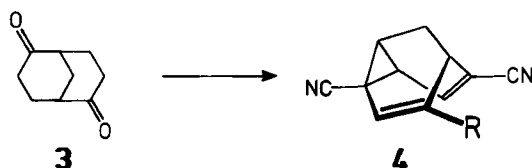
### Synthese der 3,7-Dicyano-1,5-dimethylsemibullvalene **1** und **2**

Das 3,7-Dicyanosemibullvalen **1a** wurde bereits von *Sauer* und Mitarbeitern aus dem entsprechenden Dicarbonsäure-dimethylester hergestellt<sup>5)</sup>, der durch eine elegante Eintopfreaktion aus 1,2,4,5-Tetrazindicarbonsäure-dimethylester und 1,1'-Dimethyldi-2-cyclopropen-1-yl gewonnen wurde<sup>6)</sup>. Dieser Weg scheint jedoch für

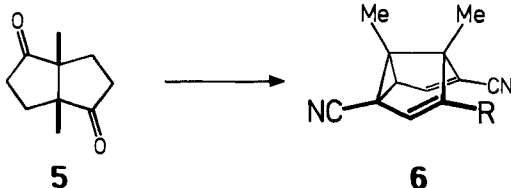
Derivate von **1a** wenig geeignet zu sein. Für eine rationelle Synthese der 3,7-Dicyansemibullvalene **1** und **2** bot sich das leicht zugängliche Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **8**<sup>7)</sup> an, das sich als Vorstufe für 3,7-alkyl- und -arylsubstituierte 1,5-Dimethylsemibullvalene bereits bewährt hatte<sup>8)</sup>. Es lag nahe, für die Herstellung der Semibullvalene **1** und **2** aus dem Diketon **8** die gleiche Sequenz zu wählen, mit der die cyansubstituierten Barbaralane **4**<sup>2)</sup> und Semibullvalene **6**<sup>3)</sup> aus den Diketonen **3** bzw. **5** erhalten wurden.



	R
<b>1a</b> = <b>1a'</b> , <b>4a</b> , <b>6a</b>	H
<b>1b</b> , <b>1b'</b>	D
<b>1c</b> , <b>1c'</b> , <b>4c</b> , <b>6c</b>	Br
<b>1d</b> , <b>1d'</b>	Li
<b>1e</b> , <b>1e'</b>	CN



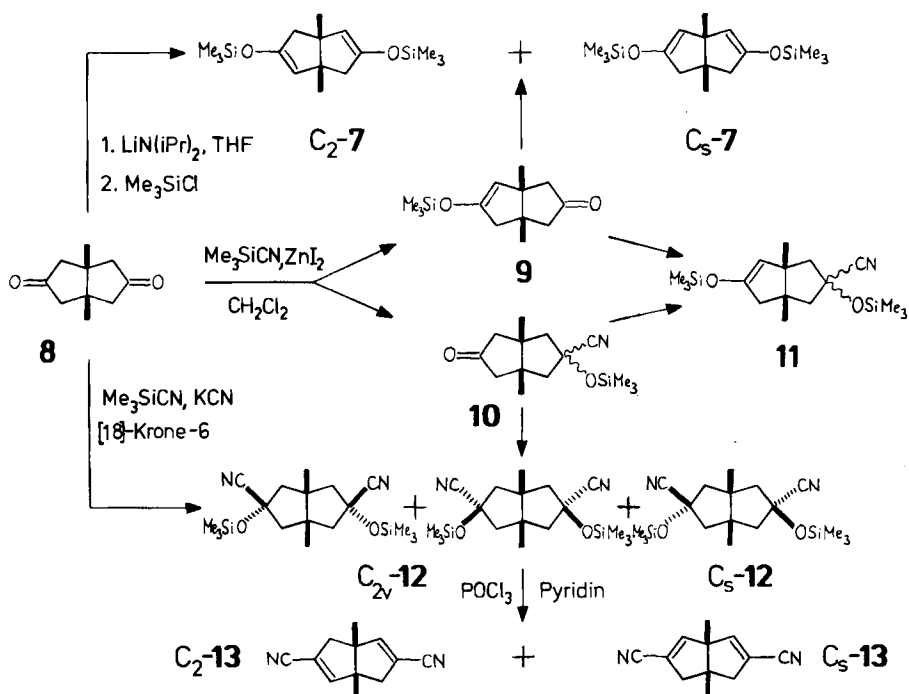
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>2a</b>	Br	H
<b>2b</b>	H	Br



Setzte man jedoch das Diketon **8** mit einem Überschuß Trimethylsilylcyanid unter Zinkiodid-Katalyse<sup>9)</sup> um, entstanden praktisch nicht trennbare Mischungen aus zahlreichen Produkten, die (Trimethylsilyl)enoethergruppen enthielten. Das zeigte der Vergleich mit dem authentischen Gemisch der Bis(trimethylsilyl)enoether **C**<sub>2</sub>-**7** und **C**<sub>7</sub>-**7**, das durch Silylierung des Lithiumenolats des Diketons **8** erhalten wurde<sup>10)</sup>. Es ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung von **8** mit Trimethylsilylcyanid/Zinkiodid neben den Bis(trimethylsilyl)enoethern **7** und den geschützten Biscyanhydrinen **12** auch die diastereomeren Bicyclo[3.3.0]octene **11** mit verschiedenen funktionalisierten Cyclopentanringen aus den Zwischenstufen **9** und **10** gebildet wurden. Im Gegensatz zur Zinkiodid-katalysierten Reaktion lieferte die Umsetzung des Diketons **8** mit überschüssigem Trimethylsilylcyanid, das zugleich als Solvens diente, in Gegenwart von Kaliumcyanid und [18]-Krone-6<sup>11)</sup>

glatt die *O*-silylierten Biscyanhydrine **12**. Der hier beobachtete Unterschied zwischen den verschiedenen Katalysatoren für die Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit Ketonen ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich die von dem Diketon **8** abgeleiteten (Trimethylsilyl)enoether **7**, **9** und **11** in Gegenwart von Zinkiodid leicht bilden und unter den Reaktionsbedingungen nicht hydrocyanisiert werden. Hydrocyanierung von (Trimethylsilyl)enoethern zu *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrinen erfordert wasserfreie Cyanwasserstoffsäure und Katalyse durch starke Säure<sup>10b,12</sup>.

Das Verhältnis der diastereomeren *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine **12** variierte. So beobachtete man in einem Fall nur zwei Diastereomere, das  $C_s$ -symmetrische ( $C_s$ -**12**) und eines der beiden möglichen  $C_{2v}$ -symmetrischen ( $C_{2v}$ -**12a**), in einem anderen Ansatz dagegen  $C_s$ -**12** und die beiden möglichen  $C_{2v}$ -Diastereomeren (Tab. 1). Auf eine Trennung der diastereomeren *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine **12** und die Bestimmung der Konfiguration der beiden  $C_{2v}$ -symmetrischen Diastereomeren  $C_{2v}$ -**12a** und  $C_{2v}$ -**12b** haben wir verzichtet, da die weitere Umsetzung des Diastereomergemischs zu den Dinitrilen **13** keine Schwierigkeiten bereitete. Es ist bemerkenswert, daß *endo*- und *exo*-Addition von Cyanid an die Ketone **8** und **10** ähnlich schnell verlaufen, während sonst bei *cis*-Bicyclo[3.3.0]octanen im allgemeinen die *exo*-Addition bevorzugt ist<sup>13</sup>. Die Ursachen für die mangelnde Diastereoselektivität der Cyanid-Addition an **8** und **10** dürften im Platzbedarf der beiden Methylgruppen und der geringen Größe des angreifenden Reagenz zu suchen sein.



Das Gemisch der diastereomeren *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine **12** reagierte mit Trichlorphosphanoxid in siedendem Pyridin<sup>14)</sup> glatt zu den regioisomeren ungesättigten Dinitrilen **13**, die im Verhältnis  $C_2\text{-13}:C_5\text{-13} = 66:34$  isoliert wurden (Tab. 1).

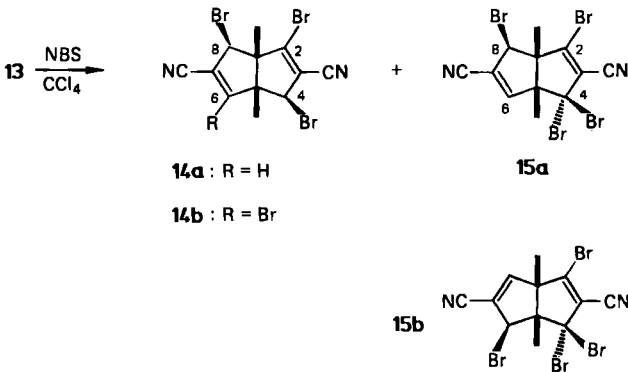
Tab. 1. Ausbeuten, Isomerenverhältnisse, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) sowie IR- und UV-Daten einiger 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate und 1,5-Dimethylsemibullvalene. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Solvens)	IR [cm <sup>-1</sup> ] (KBr)		UV [nm] (Acetonitril)	
			C≡N	C=C	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )	
<b>1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate</b>						
<i>C</i> <sub>2</sub> - <b>7</b> , <i>C</i> <sub>5</sub> - <b>7</b> (64:36)	59	93–95/ 10 <sup>-2</sup> Torr <sup>a)</sup>	—	1652, 1639 <sup>b)</sup>		
<i>C</i> <sub>2</sub> - <b>12a</b> , <i>C</i> <sub>5</sub> - <b>12</b> (40:60)	68	84–85 (Ligroin)	2235 2234.4 <sup>c)</sup>	—		
<i>C</i> <sub>2</sub> - <b>12a</b> , <i>C</i> <sub>2</sub> - <b>12b</b> , <i>C</i> <sub>5</sub> - <b>12</b> (18:17:65)	68	65–86 (Hexan)				
<i>C</i> <sub>2</sub> - <b>13</b> , <i>C</i> <sub>5</sub> - <b>13</b> (66:34)	91	108–110 <sup>d)</sup>	2225 2226.1 <sup>e)</sup>	1620 1621.3 <sup>e)</sup>	207 (4.207)	
<b>14a</b>	<sup>e)</sup>	142–143 (EtOAc)	2240	1615		
<b>14b</b>	<sup>e,f)</sup>	252–253 (EtOAc)	2240	1614		
<b>15a</b>	<sup>e,f)</sup>	182–187 (Zers., Et <sub>2</sub> O)	2245 2239.5 <sup>e)</sup>	1609 1607.5 <sup>e)</sup>		
<b>3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene</b>						
<b>1a</b>	67	196–197 (EtOAc) [197 (EtOAc)]	2230 2200	1564	216 (4.015)	253 (3.788)
<b>1b</b> , <b>1b'</b>	63	198–199 <sup>g)</sup>	2225	1568	213 (4.06)	253 (3.81) (Dioxan) <sup>5a)</sup>
<b>1c</b> , <b>1c'</b>	57	183–184 <sup>h)</sup> (CHCl <sub>3</sub> )	2225	1562	222 (3.984)	255 (3.737) (Sch.)
<b>1e</b> , <b>1e'</b>	31 <sup>i)</sup>	161–163 <sup>g)</sup>	2245	1581	224 (4.041)	272 (3.692) (Sch.) 307 (3.383) (Sch.)
<b>2a</b>	47	151–153 (Zers., CHCl <sub>3</sub> )	2235 2231.9 <sup>e)</sup>	1561 1568.8 <sup>e)</sup>	220 (4.009)	264 (3.717)
<b>2b</b>	90	205–206 (Zers., EtOAc)	2235	1569, 1557	223 (4.014)	257 (3.713)

<sup>a)</sup> Siedepunkt [°C]. — <sup>b)</sup> Film. — <sup>c)</sup> In Tetrachlorethen. — <sup>d)</sup> Nach Sublimation bei 85–88°C/10<sup>-2</sup> Torr. — <sup>e)</sup> **14a**:**14b**:**15a** = 23:8:69, Ausb. quantitativ. — <sup>f)</sup> **14b**:**15a** = 15:85, Ausb. 74%. — <sup>g)</sup> Nach Sublimation bei 130°C/10<sup>-2</sup> Torr. — <sup>h)</sup> Nach anschließender Sublimation bei 130–140°C/10<sup>-2</sup> Torr. — <sup>i)</sup> Rohausbeute.

Wegen der großen Zahl möglicher regio- und stereoisomerer bromierter Dinitrile, die sich von den Dinitrilen **13** ableiten, gelang es nicht, einheitliche Dibrom- oder Tribromdinitrile zu fassen, die als Ausgangsmaterial für eine Dehydrobromierung oder Debromierung zu den 3,7-Dicyansemibullvalenen **1a**, **1c** und **2** hätten dienen können. Die Bromierung des Gemischs der Dinitrile **13** mit 1–4 mol *N*-Bromsuccinimid ergab vielmehr komplexe Mischungen, wie die <sup>1</sup>H-NMR-spek-

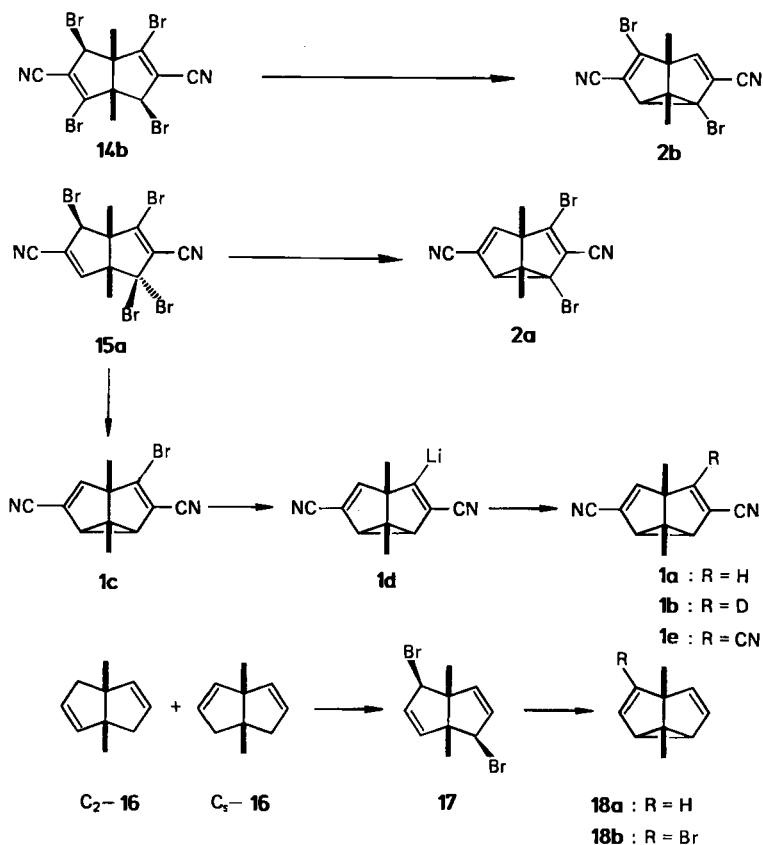
troskopische (400 MHz) Verfolgung der Umsetzung lehrte. Erst durch „erschöpfende Bromierung“ mit 5 mol *N*-Bromsuccinimid unter drastischen Bedingungen erhielt man Produkte, aus denen sich einheitliche Verbindungen isolieren ließen (Tab. 1). Überraschenderweise entstand dabei hauptsächlich ein unsymmetrisches Tetrabromid, das besonders gut kristallisierte. Die Struktur **15a** dieses Tetrabromdinitrils wurde durch Röntgenstrukturbestimmung aufgeklärt (siehe unten). Daneben bildeten sich etwa 20% von dem  $C_2$ -symmetrischen Tetrabromdinitril **14b** und, unter etwas weniger scharfen Bedingungen, auch noch das Tribromdinitril **14a**. Während sich das unsymmetrische Tetrabromdinitril **15a** bequem durch Kristallisation aus dem Gemisch isolieren ließ, mißlang das für präparativ interessante Mengen des symmetrischen Isomeren **14b**. Versuche, die Tetrabromdinitrile **14b** und **15a** zu isomerisieren, blieben erfolglos. Das Verhältnis der Tetrabromdinitrile veränderte sich praktisch nicht, wenn Lösungen von **14b** und **15a** (2:3) in  $[D_6]$ Aceton,  $[D]$ Chloroform oder  $[D_3]$ Acetonitril vierzehn Tage auf  $60^\circ C$  erhitzt wurden. Nach dreißig Tagen hatte sich lediglich in  $[D_6]$ Aceton **15a** völlig zersetzt, während **14b** und in den anderen Lösungsmitteln beide Tetrabromdinitrile unverändert vorlagen.



Nach Abtrennung der Hauptmenge an **15a** versuchten wir daher, die Reste von **15a** durch selektive Reaktionen in Produkte umzuwandeln, die von dem symmetrischen Tetrabromid **14b** leicht getrennt werden konnten. Überschüssiges Triphenylphosphan debromierte **15a** zum 2,4-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalen **2a**, ohne **14b** anzugreifen. So ergab ein 34:66-Gemisch von **14b** und **15a** in  $[D_3]$ Acetonitril mit 6 mol Triphenylphosphan nach zwei Tagen bei  $60^\circ C$  ein 54:46-Gemisch aus **14b** und dem Semibullvalen **2a**, dessen Thermolabilität (siehe unten) höhere Ausbeuten verhinderte. Im präparativen Ansatz konnte man so 72% des eingesetzten symmetrischen Tetrabromids **14b** abtrennen. Das reaktivere Reagenz Diethylphosphit/Triethylamin, das für die selektive Debromierung von geminalen Dibromiden zu Monobromiden empfohlen wurde<sup>19</sup>, reagierte bereits bei tiefer Temperatur rasch. Es debromierte das unsymmetrische Tetrabromid **15a** zum 2,4-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalen **2a**, ohne das symmetrische Tetrabromid **14b** nennenswert anzugreifen, wenn die  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgte Re-

aktion nach Verschwinden von **15a** abgebrochen wurde. Ein größerer Reagenz-  
 überschuß debromierte nämlich auch das symmetrische Tetrabromid **14b**, wobei  
 das 2,6-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalen **2b** gebildet wurde. Das Tetrabromid **14b**  
 war von dem Semibullvalen **2a** leicht durch Kristallisation zu trennen. Das gleiche  
 galt für das Tribromdinitril **14a**, das nach chromatographischer Anreicherung aus  
 Lösungen, die noch **14b** enthielten, rein kristallisierte.

Die Debromierung von Dibrombicyclo[3.3.0]octadienen zu Semibullvalenen  
 wurde ursprünglich mit Lithiumamalgam durchgeführt<sup>8,16</sup>. Wir fanden aber, daß  
 sich für solche<sup>3a,b</sup>) und ähnliche<sup>2a</sup>) Debromierungen Zink/Kupfer besser eignet, das  
 schon lange für die Dehalogenierung von 1,3-Dihalogenpropanen zu Cyclopropanen  
 empfohlen wird<sup>17</sup>). So entstand aus dem symmetrischen Tetrabromdinitril  
**14b** mit Zink/Kupfer in siedendem Ether glatt das erwartete Dibromdicyansemibullvalen  
**2b**, ebenso aus dem unsymmetrischen Tetrabromdinitril **15a** das Di-  
 bromdicyansemibullvalen **2a**. Unter schärferen Bedingungen wurden sogar drei  
 Bromatome entfernt. So erhielt man durch längeres Erhitzen von **15a** mit Zink/  
 Kupfer in Tetrahydrofuran neben geringen Mengen **1a** fast reines Bromdicyan-  
 semibullvalen **1c** (Tab. 1). Dieses erwies sich als günstige Vorstufe für weitere 3,7-



Dicyansemibullvalene (**1a, b, e**). Es gelang nämlich, auch mit **1c** die Reaktionssequenz durchzuführen, mit der die Substitution des Bromatoms im Bromsemibullvalen **18b**<sup>18)</sup> und die Substitution des Chloratoms in 4-Chlorsemibullvalen<sup>19)</sup> gelungen war: Halogen-Lithium-Austausch<sup>20)</sup> mit 2 mol *tert*-Butyllithium<sup>18)</sup> bzw. Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl<sup>19)</sup> und anschließende Umsetzung des Lithiose-mibullvalens mit Elektrophilen<sup>18,19)</sup>. Wegen der Möglichkeit von Nebenreaktionen beim Brom-Lithium-Austausch an **1c** und der geringen Stabilität des intermediären Lithio-3,7-dicyansemibullvalens arbeiteten wir bei tieferer Temperatur (ca. -90 bis -100°C) und mit inverser Reaktionsführung (Zugabe der Lösung des Lithiose-mibullvalens zu einem Reagenzüberschuß). Da wir die tiefrote Lösung des Lithio-3,7-dicyansemibullvalens nicht näher untersucht haben und daher über das Gleichgewicht der Valenztautomeren nichts aussagen können (siehe unten), ist die wiedergegebene Struktur **1d** nur als Registrierformel anzusehen. Umsetzung von **1d** mit Methanol lieferte mit guter Ausbeute 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalen (**1a**), das Sauer und Mitarbeiter bereits aus dem entsprechenden Dicarbonsäure-dimethylester<sup>6)</sup> über das Amid erhalten hatten<sup>5)</sup>. Während jedoch diese Methode auf das 3,7-Dicyansemibullvalen **1a** beschränkt zu sein scheint, eröffnet die Lithiumverbindung **1d** den Zugang zu weiteren 3,7-Dicyansemibullvalenen: Mit Methan-[D]ol entsteht **1b** und mit Dicyan<sup>21)</sup> das 3,4,7-Tricyansemibullvalen **1e** (Tab. 1), womit die Möglichkeiten aber sicherlich noch nicht erschöpft sind. Alle 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene bilden farblose Kristalle, die bei tiefer Temperatur haltbar sind. Lediglich das 2,4-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalen **2a** zersetzt sich allmählich auch in der Kälte.

Für eine vergleichende Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (s. unten) wurden die 1,5-Dimethylsemibullvalene **18**<sup>8,22)</sup> aus den 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octadienen **16** via **17**<sup>8)</sup> hergestellt.

Tab. 2. Relative Intensitäten der Molekül-Ionen und ausgewählter Fragmente in den 70-eV-Massenspektren der 3,7-Dicyan-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octadiene **14** und **15a** und der 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **1a, c, e** und **2**

M <sup>+</sup>	m/z																Sonstige		
Verb. [Z]	181	180	179	167	166	165	155	154	153	152	151	140	139	138	128	127	126		
Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate																			
<b>14a</b>	1	100	24	19	4	31	31	13	78	25'	20	8	18	23	13	13	45	13	71 (M-Br), 45 (M-2Br)
<b>14b</b>	1	12	100	22		3	22		3	13	15	6	6	3	6	2	5	7	59 (M-Br), 26 (M-2Br), 45 (M-3Br)
<b>15a</b>		14	100	35	1	7	49	1	6	30	35	15	13	7	18	8	13	17	30 (M-Br), 15 (M-2Br), 49 (M-3Br)
3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene																			
<b>1a</b>	88	47 <sup>a)</sup>	2	2	50	6	8	36	48	7	5	1	100	6	4	15	16	3	12 (M+1)
<b>1c</b>	40	100	4	5	5	23	11	13	82	11	8	3	12	11	5	8	31	5	
<b>1e</b>	93	15	72	58	12	19	100	11	13	38	1	8	35	11	14	9	9	9	16 (M+1), 43 (M-1), 40 (M-Me)
<b>2a</b>	12	14	100	14		2	17		3	14	11	4	7	2	6	2	3	5	40 (M-Br)
<b>2b</b>	10	14	100	13		3	20		3	12	11	4	6	2	6	2	4	6	26 (M-Br)

a) (M-1).





Tab. 4. Chemische Verschiebungen in den 100-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einiger 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate und 1,5-Dimethylsemibullvalene. Bei raschem Austausch durch Cope-Umlagerung oder bei Äquivalenz von Kohlenstoffatomen aus Symmetriegründen steht die chemische Verschiebung nur in der Spalte des Kohlenstoffatoms mit der niedrigsten Nummer. Kursiv gedruckte Zahlen können vertauscht werden. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb. <sup>a)</sup>	C-1	C-5	C-3	C-7	C-2	C-4	C-6	C-8	Me	CN	OSiMe <sub>3</sub>	b)	Temp. [K.]
1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate													
C <sub>2</sub> -7	51.0		152.41		113.9	47.3			23.55		0.14	B	303
C <sub>2</sub> -7	56.6	45.6	152.54		111.4	49.2			22.96 22.67		0.14	B	303
8	44.9		215.7		50.4				21.4		0.87	C	303
C <sub>2</sub> -12	51.5		73.05	72.93	56.22		56.71		25.74	121.2	0.78	C	303
C <sub>2a</sub> -12a	50.7		72.44		56.42				25.61	121.9	0.95	C	303
C <sub>2a</sub> -12b	50.0		72.84		56.42 <sup>e)</sup>				24.84	122.4	0.95	C	303
C <sub>2</sub> -13	57.3		111.7		155.4	44.6			19.7	115.6		C	303
C <sub>2</sub> -13	65.1	51.0	113.8		149.9	47.8			17.9 21.5	115.6		C	303
14a	63.7	59.9	112.7	113.1	149.1	56.4	153.0	57.3	19.3	117.5		C	303
14b	63.2		112.5		148.0	56.1			19.9	117.6		C	303
C <sub>2</sub> -16	55.3		125.8		141.0	44.6			20.0	118.1		C	303
C <sub>2</sub> -16	56.0	49.7	127.2		136.8	47.4			20.0 22.4			T	303
17	59.1		130.1		142.1	64.3			20.7			C	303

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verb. <sup>a)</sup>	C-1	C-5	C-3	C-7	C-2	C-4	C-6	C-8	Me	CN	b)	Temp. [K]
<b>1a</b>	1,5-Dimethylsemibullvalene											
	62.0		106.0		98.2				14.54	115.9	D	293
	[61.6		105.8		97.8				14.45	115.5	C] <sup>3a)</sup>	
	59.8	64.7	107.4		48.5	148.3			14.0	117.9	E <sup>5b,23)</sup>	128
<b>1c, 1c'</b>	58.1	67.4	108.3	109.2	51.4	136.4	148.8	52.2	14.38	115.0	D	293
									14.63	115.4		
<b>1c</b>	57.6	67.4	107.4	108.4	45.5	141.0	151.9	46.3	14.36	115.7	D	163
									14.66	116.2		
<b>1e, 1e'</b>	62.7	65.3	115.8	108.3	65.0	112.6	131.8	70.8	13.60	3-CN	D	303
									14.36	4-CN	112.7	
<b>2a</b>	64.6		110.5	112.0	96.9		103.8		13.88	7-CN	C	303
										114.1		
<b>2b</b>	61.4	69.8	110.7	111.8	52.4	143.7	155.1	54.4	13.18	115.3	E	173
	64.1		111.2		98.3	102.1			14.57	116.0		
<b>18a</b>	60.1	68.2	108.6	111.8	52.6	151.2	144.7	53.0	13.88	113.6	C	303
	60.7		120.2		94.0				13.20	114.5	D	173
<b>18b, 18b'<sup>d)</sup></b>	59.8		119.0		93.0				14.55	114.7		
									16.44		A	243
									15.64		C	302
<b>18b, 18b'<sup>d)</sup></b>	57.6	63.6	121.2	122.5	58.3	117.0	128.6	59.6	14.70		C	293
	57.7	64.1	121.4	122.8	54.1	120.7	133.1	55.3	15.31			
	57.0	64.1	121.2	123.0	45.5 <sup>e)</sup>	η	140.1 <sup>e)</sup>	46.5 <sup>e)</sup>	14.82		A	233
									15.18			
									14.88		A	150
									15.12			

<sup>a)</sup> Die Werte von **7**, **12**, **13** und **16** stammen von Isomergemischen (vgl. Tab. 1). — <sup>b)</sup> Solvens A: Dichlordifluormethan/[D<sub>2</sub>]Dichlormethan (4:1); B: [D<sub>2</sub>]Benzol; C: [D]<sub>2</sub>Chloroform; D: [D<sub>2</sub>]Dichlormethan; E: Chlordifluormethan/[D<sub>2</sub>]Dichlormethan (4:1); T: Tetrachlormethan. — <sup>c)</sup> Verdeckt durch das C-2-Signal von C<sub>8</sub>12. — <sup>d)</sup> Die Numerierung der Kohlenstoffatome stammt von dem stabileren Valenztautomeren **18b**. — <sup>e)</sup> Signal des stabileren Valenztautomeren **18b**. — <sup>f)</sup> Wegen Signalverbreiterung infolge des Austauschs von C-4(**18b**) und C-2(**18b'**) nicht zu erkennen.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen [ppm] in den 400-MHz-<sup>1</sup>H- und 100-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten [Hz] der 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **1c** ⇌ **1c'** und **1e** ⇌ **1e'** sowie des Tetrabromdinitrils **15a** in [D]-Chloroform. Die Numerierung bezieht sich auf die stabileren Valenzatomeren **1c** und **1e**. Bei selektiven Entkopplungen konnten die Methyl- bzw. Cyclopropanprotonen nur gemeinsam entkoppelt werden. Kursiv gedruckte Werte können vertauscht werden

<b>1c</b> ⇌ <b>1c'</b>	[ppm]	1-Me 1.21	5-Me 1.31	2-H 3.192 (H <sub>B</sub> )	8-H 3.147 (H <sub>A</sub> )	6-H 6.12 <sup>a)</sup> (H <sub>X</sub> )	exp. Fehler [Hz]
1-Me	14.5	128.2		b)	b)		±0.68
5-Me	14.2		128.2				±0.68
C-1	57.5						
C-5	67.0						
C-2	50.4	4.4		176.3			±0.49
C-8	51.0	4.3			174.9	8.8	±0.49
C-4	136.6		6.0	3.3		6.4	±0.49
C-6	146.9	5.2			4.1	174.0	±0.49
C-3	107.9			c)	c)		±0.33
C-7	108.9				1.2	2.7	±0.49
3-CN	114.4			1.6			±0.33
7-CN	114.9				1.5	4.1	±0.33
<b>1e</b> ⇌ <b>1e'</b>	[ppm]	1.21	1.37	3.78 (H <sub>B</sub> )	3.91 (H <sub>A</sub> )	5.97 <sup>d)</sup> (H <sub>X</sub> )	
1-Me	14.2	128.7		e)	e)		±0.34
5-Me	13.4		129.0			1.6	±0.34
C-1	62.0					4.9	±0.48
C-5	65.0			ca. 5	ca. 5		±0.48
C-2	66.4	4.5		180.5			±0.48
C-8	68.3	4.2			180.5	7.7	±0.34
C-4	113.5		5.1	5.7			±0.48
C-6	132.4		4.5		4.3	175.9	±0.48
C-3	115.5			f)	f)		±0.34
C-7	108.3					2.4	±0.34
3-CN	112.4			2.2			±0.34
4-CN	112.0						
7-CN	114.0				2.0	3.6	±0.34
<b>15a</b>	[ppm]	1.53	1.70		5.24	6.89	
1-Me	18.9	131.2			4.9		±0.55
5-Me	18.9		131.2			4.9	±0.55
C-1	64.1		6.2			1.5	±0.61
C-5 <sup>g)</sup>	63.2				5.0		±0.55
C-4	67.0		4.1			4.1	±0.55
C-8	58.0	5.1			164.3	10.1	±0.55
C-3 <sup>h)</sup>	111.9						
C-7	112.9				1.4	4.7	±0.61
C-2	147.0	5.2			5.0		±0.55
C-6	154.6		4.3		5.2	178.1	±0.61
7-CN	116.7				2.1	3.9	±0.61
3-CN <sup>h)</sup>	124.5						

a) ABX-Spektrum, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 6.0, <sup>4</sup>J<sub>AX</sub> = 0.8, <sup>5</sup>J<sub>BX</sub> = 0.4 Hz. — b) X-Teil eines ABX-Spektrums, <sup>3</sup>J<sub>1-Me,2-H</sub> + <sup>3</sup>J<sub>1-Me,8-H</sub> = 6.9 Hz. — c) X-Teil eines ABX-Spektrums, <sup>2</sup>J<sub>C-3,2-H</sub> + <sup>3</sup>J<sub>C-3,8-H</sub> = 2.5 Hz. — d) ABX-Spektrum, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 5.7, <sup>4</sup>J<sub>AX</sub> = 0.6, <sup>5</sup>J<sub>BX</sub> = ca. 0 Hz. — e) X-Teil eines ABX-Spektrums, <sup>3</sup>J<sub>1-Me,2-H</sub> = 5.8 Hz. — f) X-Teil eines ABX-Spektrums, <sup>2</sup>J<sub>C-3,2-H</sub> + <sup>3</sup>J<sub>C-3,8-H</sub> = 2.7 Hz. — g) Komplexes Multipl. — h) Zeigt keinerlei Kopplung.

[3.3.0]octadienen **14** und **15a** die gleichen oder doch sehr ähnliche Fragment-Ionen bildeten wie aus den Semibullvalenen **1a, c** und **e**.

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octane (Tab. 3 und 5) standen in Einklang mit den angegebenen Strukturen. Bei den Isomerengemischen **7** und **12** war eine Zuordnung der AB- ( $C_s$ -**12**) bzw. ABX-Spektren (**7**) der Ringprotonen nicht möglich. Die Strukturen ließen sich in den meisten Fällen aufgrund der Zahl der Kohlenstoffsignale in den 100-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ermitteln. Aus Symmetriegründen geben nämlich die symmetrisch substituierten Bicyclo[3.3.0]octa-2,6-diene  $C_2$ -**7**,  $C_2$ -**13** und **14b** fünf, die Bicyclo[3.3.0]octa-2,7-diene  $C_s$ -**7** und  $C_s$ -**13** sieben Kohlenstoffsignale für das 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Gerüst. Dieses zeigt bei den  $C_{2v}$ -symmetrischen Verbindungen **8**,  $C_{2v}$ -**12a** und **b** nur vier, bei  $C_s$ -**12** jedoch sechs Kohlenstoffsignale (Tab. 4). Wir haben nicht versucht, die Strukturen der beiden nur im Gemisch mit  $C_s$ -**12** vorliegenden,  $C_{2v}$ -symmetrischen Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrine]  $C_{2v}$ -**12a** und **b** zuzuordnen. Die NMR-spektroskopische Strukturauflösung des unsymmetrischen Tetrabromdinitrils gelang nur unvollkommen. Im Protonen-gekoppelten 100-MHz- $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (Tab. 5) zeigten eine Cyangruppe und ein cyansubstituiertes Olefinkohlenstoffatom keinerlei Protonenkopplung. Ferner waren beide Methylkohlenstoffatome mit einem Ringproton gekoppelt. Diese Befunde bewiesen, daß beide Ringprotonen am gleichen Cyclopentenring stehen, der andere also drei Bromatome trägt. Damit kamen für das unsymmetrische Tetrabromdinitril nur die Strukturen **15a** oder **15b** in Frage, mit denen auch die übrigen  $^{13}\text{C}, ^1\text{H-Kopplungskonstanten}$  vereinbar waren, die durch selektive Entkopplung der Methylprotonen bestimmt wurden. Eine Röntgenstrukturbestimmung entschied zugunsten von Struktur **15a** und bewies die *exo*-Konfiguration des Bromatoms an C-8 (s. unten).

Wegen der raschen, entarteten Cope-Umlagerung der 3,7-Dicyansemibullvalene **1a** = **1a'**, **2a** und **b** entsprachen die bei Raumtemperatur aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Mittelwertspektren der äquivalenten Valenztautomeren. Dagegen zeigten die NMR-Spektren der 3,7-Dicyansemibullvalene mit nicht-entarteter Cope-Umlagerung  $\mathbf{1c} \rightleftharpoons \mathbf{1c'}$  und  $\mathbf{1e} \rightleftharpoons \mathbf{1e'}$ , daß eines der beiden Valenztautomeren, nämlich erwartungsgemäß **1c** bzw. **1e**, weit überwog (Tab. 3–5). Dafür sprachen insbesondere das Auftreten eines ABX-Spektrums (2-, 8-, 6-H) und dessen Parameter. Durch selektive Entkopplung der Protonen dieser ABX-Spektren und der Methylgruppen wurden die  $^{13}\text{C}, ^1\text{H-Kopplungskonstanten}$  (Tab. 5) bestimmt. Damit gelang die sichere Zuordnung aller  $^{13}\text{C-NMR-Signale}$ . Durch Abkühlen auf 163 bzw. 173 K ließ sich die Cope-Umlagerung „einfrieren“, und man beobachtete die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der nicht mehr umlagernden Valenztautomeren **1c** bzw. **2a** und **b** (Tab. 4).

## Cope-Umlagerung

### Geschwindigkeit der entarteten Cope-Umlagerung der Dibrom-3,7-dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **2a** und **b**

Die Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung des 3,7-Dicyansemibullvalens **1a** waren bereits von Müllen, Sauer und Mitarbb.<sup>5b)</sup> bestimmt worden. In den

beiden bromierten 3,7-Dicyansemibullvalenen **2a** und **b** lag erstmals ein Paar isomerer Semibullvalene mit entarteter Cope-Umlagerung vor, das sich nur durch das Substitutionsmuster an den Enden der Allylteile (C-2, C-4, C-6 und C-8) unterschied, an denen das System besonders empfindlich auf Substituenteneffekte anspricht<sup>24</sup>. Ferner kannte man zwar von den Beispielen **4**<sup>2</sup>, **6**<sup>3b</sup>) und **18b**  $\rightleftharpoons$  **18b'**<sup>22</sup>) qualitativ den Einfluß eines Bromatoms an einem Ende des Allylsystems auf die *Lage des Gleichgewichts* zwischen den Valenztautomeren (s. unten), der Effekt von Bromatomen an den Enden der Allylsysteme auf die *Geschwindigkeit* der Cope-Umlagerung war noch nicht untersucht worden.

Bereits aus den bei Raumtemperatur gemessenen 100-MHz-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Dibrom-3,7-dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **2a** und **b** ließ sich ablesen, daß die Bromatome die entartete Cope-Umlagerung wesentlich verzögern. Ganz im Gegensatz zu 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalen (**1a**)<sup>4b,5</sup>) sind nämlich in den Spektren beider Verbindungen die Signale von C-2/C-4 und C-6/C-8 schon unter diesen Bedingungen deutlich verbreitert. Die Geschwindigkeit der entarteten Cope-Umlagerung von **2a** und **b** wurde mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der 50.32-MHz-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren ermittelt. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome eignen sich dafür besonders, da ihre effektive Linienbreite in Abwesenheit von raschem Austausch wegen des Fehlens direkt gebundener Protonen kaum von der Qualität der Breitband-Entkopplung abhängt. Geschwindigkeitskonstanten im oberen Temperaturbereich wurden aus der Austauschverbreiterung der Signale von C-2/C-4 und C-6/C-8 (**2a**) bzw. von C-4/C-8 (**2b**) erhalten. Bei tieferen Temperaturen wurde für **2a** das Signal von C-1/C-5 und für **2b** das von C-3/C-7 verwendet. Die Halbwertsbreiten  $W_{\text{exp}}$  wurden durch Anpassung der experimentellen Signale an eine Lorentz-Kurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechnet und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  nach Gleichung (1), die für den Bereich sehr raschen Austauschs gilt<sup>26</sup>).

$$k = \frac{\pi(\Delta\nu)^2}{2(W_{\text{exp}} - W_0)} \quad (1)$$

Da  $W_{\text{exp}}$  sehr viel größer war als  $W_0 = 1/T_2^*$ , die effektive Linienbreite bei Abwesenheit von raschem Austausch, wurde diese vernachlässigt. Die Differenzen  $\Delta\nu$  [Hz] der chemischen Verschiebungen der nicht-umlagernden Valenztautomeren bestimmte man aus 100.614-MHz-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren bei 173 K. Günther und Mitarbb. haben am 3,7-Dicyanbarbaralan gezeigt, daß Temperatureffekte auf  $\Delta\nu$  vernachlässigt werden können, da die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Fehlergrenzen mit den ohne diese Näherung errechneten Werten übereinstimmen<sup>25</sup>. In den vorliegenden Fällen dürfte der systematische Fehler infolge der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\nu$  ebenfalls gering sein, da die Temperaturgradienten ähnlicher Signale nur um 0–1 ppm/100 K differieren (s. Tab. 8).

Eine weitere Serie von Geschwindigkeitskonstanten wurde wenig oberhalb des Koaleszenzbereichs aus der Linienform der Signale von C-1/C-5 mit dem Programm DNMR 3 erhalten, das aus gegebenen Geschwindigkeitskonstanten,  $\Delta\nu$

und  $T\frac{1}{2}$  theoretische Spektren errechnet<sup>27)</sup>. Da  $\Delta\nu$  sehr viel größer als die effektive Linienbreite  $1/T\frac{1}{2}$  der Lösungsmittelsignale war, wurde wiederum  $1/T\frac{1}{2}$  vernachlässigt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden so lange variiert, bis die simulierten Spektren im Rauschpegel der experimentellen Spektren lagen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Linienbreiten  $W_{\text{exp}}$  [Hz, bei 50.32 MHz], Differenzen  $\Delta\nu$  [Hz] der chemischen Verschiebungen der nicht-umlagernden Valenztautomeren sowie Geschwindigkeitskonstanten  $k$  [ $\text{s}^{-1}$ ] der Cope-Umlagerung der Dibrom-3,7-dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **2** in  $[\text{D}_2]$ Dichlormethan

Temp. [K]	Semibullvalen <b>2a</b>			$k$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	Temp. [K]	Semibullvalen <b>2b</b>			$k$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	
	Linienbreiten $W_{\text{exp}}$ [Hz]					Linienbreiten $W_{\text{exp}}$ [Hz]				
	C-1/ C-5	C-2/ C-4	C-6/ C-8			C-1/ C-5	C-3/ C-7	C-4/ C-8		
	$\Delta\nu^a)$	424.3	4590.6	5068.3		$\Delta\nu^a)$	405.6	159.9	4942.4	
208	b)			610	203		26.0			1550
215	b)			2000	208		12.4			3250
218	b)			3350		b)				3360
223	43.5			6500	213		10.1			4000
230	14.4			19600		b)				5400
247	4.5			62600	218	25.1	5.2 <sup>c)</sup>			10330
278		37.1		894000	223	14.8	3.6 <sup>c)</sup>			17400
			46.1	875000	228	9.2	2.4 <sup>c)</sup>			28300
			47.1	858000	276			35.1		1094000
281		26.6		1245000	281			22.1		1740000
			31.2	1290000	284			20.2		1900000
283.7		14.4		2300000	289			13.5		2840000
			17.8	2270000	293			11.3		3400000
284		13.1		2520000						

<sup>a)</sup>  $\Delta\nu$  wurde dem bei 173 K in Chlordifluormethan/ $[\text{D}_2]$ Dichlormethan (4:1) (**2a**) bzw.  $[\text{D}_2]$ Dichlormethan (**2b**) gemessenen 100.614-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entnommen und auf die Meßfrequenz von 50.32 MHz umgerechnet. — <sup>b)</sup> Die Geschwindigkeitskonstante wurde durch Linienform-Analyse mit dem Programm DNMR3<sup>27)</sup> bestimmt. — <sup>c)</sup> Diese kleinen Linienbreiten wurden für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nicht verwendet.

Da die Berechnung von Aktivierungsenthalpien und -entropien aus Geschwindigkeitskonstanten, die wie die meisten in dieser Arbeit auf Linienbreiten basieren, zu gravierenden Fehlern führen kann<sup>28)</sup>, beschränken wir uns auf einen Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten und Freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  von **1a**, **2a** und **b**. Als Bezugstemperatur wählten wir 200 K, da so Extrapolationen über größere Temperaturbereiche vermieden werden. Ferner stammen einige Geschwindigkeitskonstanten wenig oberhalb 200 K von einer Linienform-Analyse. Außerdem ist der systematische Fehler, der durch die Vernachlässigung von  $W_0$  herrührt, in diesem Gebiet am kleinsten. Eine kurze Extrapolation mit Hilfe der Gleichung  $\ln k = a - b/T$  ergab die Geschwindigkeitskonstanten für 200 K, aus denen die Freien Aktivierungsenthalpien berechnet wurden (Tab. 7). Die Parameter  $a$  und  $b$  wurden durch lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Geschwindigkeitskonstanten erhalten (**2a**:  $a = 35.4 \pm 0.6$ ,  $b = 6000 \pm 150$ ; **2b**:  $a = 32.3 \pm 0.3$ ,  $b = 5040 \pm 60$ ). Wegen der besseren Vergleichbarkeit wurden die Geschwindigkeitskonstanten<sup>23)</sup> der Cope-Umlagerung von

**1a**<sup>5b)</sup> ( $a = 29.84 \pm 0.15$ ,  $b = 3120 \pm 30$ ) ebenfalls unmittelbar für die Extrapolation auf 200 K verwendet (Tab. 7).

Die Ergebnisse in Tab. 7 zeigen das Ausmaß der Verzögerung der entarteten Cope-Umlagerung, das die beiden Bromatome bewirken: Die Geschwindigkeit wird gegenüber der des bromfreien 3,7-Dicyansemibullvalens **1a** bei **2a** um den Faktor  $6 \times 10^3$ , bei **2b** um den Faktor  $1.3 \times 10^3$  verringert, was einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere  $\Delta G^\ddagger$  um 14.5 bzw. 12  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  entspricht. Unerwartet kommt der Befund, daß es keine wesentliche Rolle spielt, ob die Bromatome an den Enden eines Allylsystems (**2a**) oder an den entgegengesetzten Enden der beiden Allylsysteme (**2b**) des Semibullvalengerüsts stehen. Nach theoretischen Berechnungen cyansubstituierter Semibullvalene soll zumindest für diese genau das Gegenteil zutreffen: zwei Cyangruppen an den entgegengesetzten Ecken (C-2 und C-6) des Semibullvalens erniedrigen die Barriere, wie wir bereits gezeigt haben<sup>3b,4c)</sup>, während doppelte Cyan-Substitution an den Enden des gleichen Allylsystems (C-2 und C-4) zu einer höheren Cope-Aktivierungsbarriere führen soll<sup>29)</sup>. Der Effekt der Bromatome von **2** kann natürlich durch die Anwesenheit der Cyangruppen modifiziert sein und bei den analogen cyan-freien Dibromsemibullvalenen in anderem Ausmaß auftreten. Gegen einen wesentlichen Unterschied bei 2,4- und 2,6-Dibromsemibullvalenen ohne Cyangruppen spricht jedoch, daß der Effekt bei **2** kaum von der Stellung der Bromatome abhängt. Man erwartet daher auch für solche Dibromsemibullvalene eine deutlich höhere Cope-Aktivierungsbarriere als im zugrundeliegenden nicht-bromierten Semibullvalen.

Diese Ergebnisse belegen einmal mehr, daß größere Änderungen der Aktivierungsbarriere der entarteten Cope-Umlagerung von Semibullvalenen und Barbaralanen nur von Substituenten an den Enden, nicht jedoch von Substituenten in der Mitte der Allylsysteme bewirkt werden<sup>2-5,25,30,31)</sup>. Die Effekte von Substituenten an den mittleren Kohlenstoffatomen sind vielmehr generell klein, wie 3,7-substituierte Semibullvalene<sup>5b)</sup> und Barbaralane<sup>25)</sup> zeigen. So erhöhen zwei Bromatome in 3,7-Stellung die Aktivierungsenthalpie der Cope-Umlagerung des Barbaralans um 3  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>25)</sup>, während der Effekt der beiden Bromatome der Semibullvalene **2a** und **b** etwa viermal so groß sein dürfte, wenn man ähnliche Aktivierungsentropien annimmt. Den gleichen Unterschied in der Größe der Effekte findet man bei Cyan-<sup>2b,3b,5b,25)</sup> und Phenylgruppen<sup>5b,25,31)</sup>. Betrachtet man die Stabilisierung von CC-Doppelbindungen<sup>32a)</sup> und Radikalen<sup>32b)</sup> durch Substituen-

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstante  $k$  [ $\text{s}^{-1}$ ] und freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] der entarteten Cope-Umlagerung einiger 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene bei 200 K

Verb.	$k$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\Delta G^\ddagger$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	Temp.- bereich [K]	Lit.
<b>1a</b>	1530000	$24.6 \pm 0.3$	128 – 197	<sup>5b)</sup>
<b>2a</b>	260	$39.1 \pm 1.5$	208 – 284	diese Arbeit
<b>2b</b>	1160	$36.6 \pm 0.6$	203 – 293	diese Arbeit



ten, dann ist dieser Unterschied der zentralen und terminalen Allylpositionen in der Empfindlichkeit gegenüber Substituenteneffekten weder mit einem „1,4-Diyl“-ähnlichen Übergangszustand mit nahezu vollständig ausgebildeten  $\sigma$ -Bindungen zwischen C-2 und C-8 sowie C-4 und C-6 noch mit einem Übergangszustand bestehend aus zwei isolierten Allylradikalen, sondern am besten mit einem Übergangszustand zu vereinbaren, in dem zwei Allylradikale homokonjugiert sind.

**Valenztautomerie-Gleichgewicht der 1,5-Dimethylsemibullvalene  $1b \rightleftharpoons 1b'$ ,  $1c \rightleftharpoons 1c'$ ,  $1e \rightleftharpoons 1e'$  und  $18b \rightleftharpoons 18b'$**

Die Lage von Isomerisierungsgleichgewichten, zum Beispiel von Allylsystemen wie  $20 \rightleftharpoons 21^{31)}$ , ist eine vorzügliche Sonde für die Präferenz von Substituenten für bestimmte Positionen. Die Valenztautomerie-Gleichgewichte substituierter Bullvalene<sup>33)</sup>, Barbaralane<sup>2,34,35)</sup> und Semibullvalene<sup>18,22,36–41)</sup> wurden bereits für solche Untersuchungen herangezogen. So fanden von R. Schleyer und Mitarbb. mit Hilfe von Barbaralonen, daß die Stabilität der Bindung von Deuterium zum aliphatischen, Cyclopropyl- und Olefin-Kohlenstoffatom in dieser Reihenfolge abnimmt, während für Methylgruppen genau das Umgekehrte gilt<sup>34)</sup>. Paquette und Mitarbb. untersuchten den Substituenteneinfluß auf die Lage des Cope-Gleichgewichts bei 1(5)- und 2(4)-substituierten<sup>37)</sup> sowie bei 2,8(4,6)-überbrückten<sup>38)</sup> Semibullvalenen und beobachteten eine Abstufung der Präferenz in der Reihe Cyclopropyl- > aliphatisches Kohlenstoffatom für die Substituenten Methyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Phenyl und Cyan sowie Olefin- > Cyclopropyl-Kohlenstoffatom für die Substituenten Methyl, Methoxymethyl und Fluor. Daß Brom ein Olefin- gegenüber einem Cyclopropankohlenstoffatom bevorzugt, war von den Bromsemibullvalenen  $6c^{3b)}$  und  $18b^{22)}$  sowie von dem 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralan  $4c^{2)}$  her bekannt. Während die instabileren Valenztautomeren der 4-Brom-2,6-dicyanverbindungen  $4c$  und  $6c$  überhaupt nicht nachweisbar waren, lagen nur qualitative Angaben über das Gleichgewicht  $18b \rightleftharpoons 18b'$  vor<sup>22)</sup>, das wir hier zum Vergleich in die Untersuchung einbezogen haben.

Die Lage von Struktur- oder Konformationsgleichgewichten und damit thermodynamische Parameter rasch äquilibrierender Systeme lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in NMR-Spektren ermitteln, wenn die Gleichgewichts-unabhängigen, inhärenten Anteile der Temperaturgradienten vernachlässigt oder separiert werden können und die Verschiebungsdifferenzen der austauschenden Kerne in den verschiedenen Umgebungen bekannt sind oder abgeschätzt werden können<sup>42)</sup>.

Die zuletzt genannte Bedingung muß nicht erfüllt sein, wenn sehr präzise experimentelle Daten, insbesondere sehr genaue Werte für die Temperaturen, zur Verfügung stehen<sup>43)</sup>. Da das jedoch wie in den meisten Fällen so auch hier nicht gegeben ist, wurde auf eine Auswertung durch simultane Optimierung der thermodynamischen und der Verschiebungsparameter verzichtet.

Die gewichtete, zeitlich gemittelte chemische Verschiebung  $\delta$  eines Kohlenstoffatoms, dessen Umgebung durch rasche Äquilibrierung zweier Verbindungen A (Molenbruch  $1 - p$ ) und B (Molenbruch  $p$ ) ausgetauscht wird, ist gegeben durch Gleichung (2), in der  $\delta_A$  und  $\delta_B$  die chemischen Verschiebungen in einer bestimmten

Umgebung sind. Daraus erhält man nach Gleichung (3) die Gleichgewichtskonstante  $K^{(3)}$ .

$$\delta = p\delta_B + (1 - p)\delta_A \quad (2) \quad K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\delta_A - \delta}{\delta - \delta_B} \quad (3)$$

Um dem Problem der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von Tetramethylsilan und sekundärer Standards<sup>45)</sup> aus dem Weg zu gehen, benutzen wir einen „Molekül-internen“ Standard, dessen <sup>13</sup>C-Verschiebung nur noch einen minimalen Gleichgewichts-abhängigen Temperaturgradienten besitzt. Der Durchschnitt der Methylverschiebungen der 1,5-Dimethylsemibullvalene  $1c \rightleftharpoons 1c'$ ,  $1e \rightleftharpoons 1e'$ ,  $6c$  und  $18b \rightleftharpoons 18b'$  und die <sup>13</sup>C-Verschiebung von C-9 des Barbaralans  $4c$  dürften am wenigsten – wenn überhaupt – von der Gleichgewichtslage beeinflusst sein. Daher wählten wir diese Werte als Bezugspunkte, die natürlich noch inhärente Temperaturgradienten aufweisen. Im folgenden diskutieren wir also relative Temperaturgradienten  $\Delta\delta' = d\delta/dT - (d\delta/dT)_{\text{Standard}}$ . Um die Größe und Richtung der Gleichgewichts-unabhängigen, inhärenten Anteile von  $\Delta\delta'$  abzuschätzen, untersuchten wir Systeme ohne Gleichgewichts-abhängige Anteile, nämlich die „entarteten“ Semibullvalene  $1a$ ,  $2a, b$ ,  $6a$  und  $18a$  und das Barbaralan  $4a^2)$  sowie die 4-Brom-2,6-dicyanverbindungen  $4c^2)$  und  $6c^{3b)}$ , deren Cope-Gleichgewicht ganz auf einer Seite liegt. Bei allen Semibullvalenen und Barbaralanen fanden wir eine lineare Abhängigkeit der <sup>13</sup>C-Verschiebungen [Gleichung (4)] mit den Parametern  $T_1$ ,  $\delta_{T_1}$  (Tab. 4, für  $4a, c$ : Lit.<sup>2b)</sup>, für  $6a, c$ : Lit.<sup>3)</sup>) und  $\Delta\delta'$  (Tab. 8). Dieser Befund überrascht, da bei einigen Semibullvalenen ein Gleichgewicht zwischen zwei Valenztautomeren vorliegen dürfte, nämlich  $1c \rightleftharpoons 1c'$ ,  $1e \rightleftharpoons 1e'$  und  $18b \rightleftharpoons 18b'$ , und die chemischen Verschiebungen in diesen Fällen keineswegs linear von der Temperatur abhängen sollten, sondern – unter Vernachlässigung der inhärenten Temperaturgradienten – gemäß Gleichung (5)<sup>43,44)</sup>, die man aus Gleichung (3) und  $K = \exp[(-\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R)]$  erhält. Im untersuchten Temperaturbereich ist jedoch offenbar die durch Gleichung (5) beschriebene Kurve so wenig gekrümmt, daß Abweichungen von einer Geraden innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

$$\delta = \Delta\delta'(T - T_1) + \delta_{T_1} \quad (4)$$

$$\delta = \delta_B + \frac{\delta_A - \delta_B}{1 + \exp[(-\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R)]} \quad (5)$$

Die absolute Größe der Temperaturgradienten  $\Delta\delta'$  (Tab. 8) von  $\delta(C-2,4,6,8)$  der 1,5-Dimethylsemibullvalene  $1c \rightleftharpoons 1c'$  (4–5 ppm/100 K),  $1e \rightleftharpoons 1e'$  (2–3 ppm/100 K) und  $18b \rightleftharpoons 18b'$  (4–11 ppm/100 K) fällt aus dem Rahmen der Werte der „entarteten“ Systeme, die naturgemäß nur inhärente Temperatureffekte zeigen (maximal –0.5 bis +1 ppm pro 100 K für C-2,4,6,8). Zusammen mit den Vorzeichen der Temperaturgradienten ist somit die Größe von  $\Delta\delta'$  ein Beweis dafür, daß tatsächlich signifikante Mengen der weniger stabilen Valenztautomeren im Gleichgewicht vorliegen. Man erwartet nämlich, daß diese Kohlenstoffsignale wegen der großen Verschiebungsdifferenz zwischen Olefin- und Cyclopropan-

Tab. 8. Relative Temperaturgradienten  $\Delta\delta'$  [Gleichung (4)] (Standardabweichungen) der auf die Methylen-Signale bezogenen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der 1,5-Dimethylsemibullvalene **1a**, **1c**  $\rightleftharpoons$  **1c'**, **1e**  $\rightleftharpoons$  **1e'**, **2**, **6**, **18a** und **18b** sowie der auf das C-9-Signal bezogenen  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der 2,6-Dicyanbaralane **4**. Positive Werte entsprechen einer Hochfeldverschiebung bei Abkühlung. Wenn zwei Valenztautomere vorliegen, beziehen sich die Nummern der Kohlenstoffatome auf das stabilere Valenztautomere (**1c**, **e**, **18b**)

Verb.	a)	Temp. [K]	C-1,5	C-2,6	C-4,8	$\Delta\delta'$ [ $10^{-4}$ ppm $\cdot$ K $^{-1}$ ]	CN
Systeme mit entarteter Cope-Umlagerung							
<b>18a</b>	A	150–243	3(3)		78(1)	15(7)	–
<b>1a</b>	E	143–233	–3(0)		–53	86(3)	–93(3)
<b>2a</b>	E	173–233	0	–40 <sup>b)</sup>		47(5), 85(27)	–120(7), –111(6)
<b>2b</b>	D	173–273	19(10)	–52(26)		83(8)	–49(2)
<b>4a</b>	B	173–273	12(0,2)	8		–55(14)	–96(14)
<b>6a</b>	E	115–223	13(1)	96(5)		51(3)	–78(2)
	D	178–288	15(0,2)	69(3)	44(2)	–11(1)	–28(2)
Systeme mit nur einem Valenztautomeren							
<b>4c</b>	E	133–223	–28(2)	–22(1)	–21(1)	79(1)	–155(18) –93(9)
	D	173–273	–21(4)	–8(8)	16(2)	67(9)	–124(14) –69(8)
	E	138–283	14(2)	30(1)	116(5)	58(7)	–113(3) –70(3)
1,5-Dimethylsemibullvalene mit nicht-entarteter Cope-Umlagerung							
<b>18b</b> $\rightleftharpoons$ <b>18b'</b>	C	213–313	54(4)	6(1)	681(48)	698(45)	–416(30) –525(35) 31(2)
	A	150–233	55(5)	–1(2)	1037(57)	1071(58)	–560(3) –812(39) 28(2)
<b>1c</b> $\rightleftharpoons$ <b>1c'</b>	D	163–303	37(1)	–1(1)	448(12)	472(10)	–357(8) –398(12) 69(1)
	D	163–303	9(2)	7(1)	280(9)	306(10)	–158(5) –266(10) –24(2)

<sup>a)</sup> Solvens A: Dichlordifluormethan/[D<sub>2</sub>]Dichlormethan (4:1); B: Trichlorfluormethan/[D<sub>2</sub>]Dichlormethan (4:1); C: [D]Chloroform; D: [D<sub>2</sub>]Dichlormethan; E: Chlordifluormethan/[D<sub>2</sub>]Dichlormethan (4:1). – <sup>b)</sup> C-2,4. – <sup>c)</sup> C-6,8.

kohlenstoffatomen ganz besonders empfindlich und außerdem in der beobachteten Richtung auf temperaturbedingte Änderungen des Anteils des instabileren Valenztautomeren ansprechen.

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach den Gleichungen (3) und (4) benötigt man die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen  $\delta_A$  und  $\delta_B$  der nicht-umlagernden Valenztautomeren. Da jedoch nur **1c** und **18b** beobachtet werden konnten (Tab. 4), wurden  $\delta_A$  und  $\delta_B$  für die anderen aufgrund von Modellverbindungen (**1a** für **1c'**, **1e** und **1e'**; **18b** für **18b'**) abgeschätzt. Diese Abschätzung erschien am zuverlässigsten für das am weitesten von dem Substituenten entfernte Kohlenstoffatom (C-8 von **1c**, **1e**, **18b**; C-6 von **1c'**, **1e'** und **18b'**), das außerdem den größten Temperatureffekt zeigte (Tab. 8) und deshalb zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten verwendet wurde. Nimmt man für  $\delta_A$  und  $\delta_B$  eine Unsicherheit von  $\pm 2$  ppm an, errechnen sich daraus die in Tab. 9 angegebenen Fehler von  $K$  und  $\Delta G_7^\circ$ .

Da sich die Valenztautomeren Semibullvalene in der Zahl ihrer Olefin- und Cyclopropanprotonen unterscheiden, ließe sich die Gleichgewichtskonstante prinzipiell auch durch Integration der entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Signale ermitteln<sup>46)</sup>. Die Anforderungen an die Integrationsgenauigkeit sind dafür jedoch unrealistisch hoch, weshalb zum Beispiel *Paquette* und Mitarbb. in ähnlichen Fällen damit nur die Richtung, aber nicht die Konstante des Valenztautomerie-Gleichgewichts bestimmten<sup>37)</sup>.

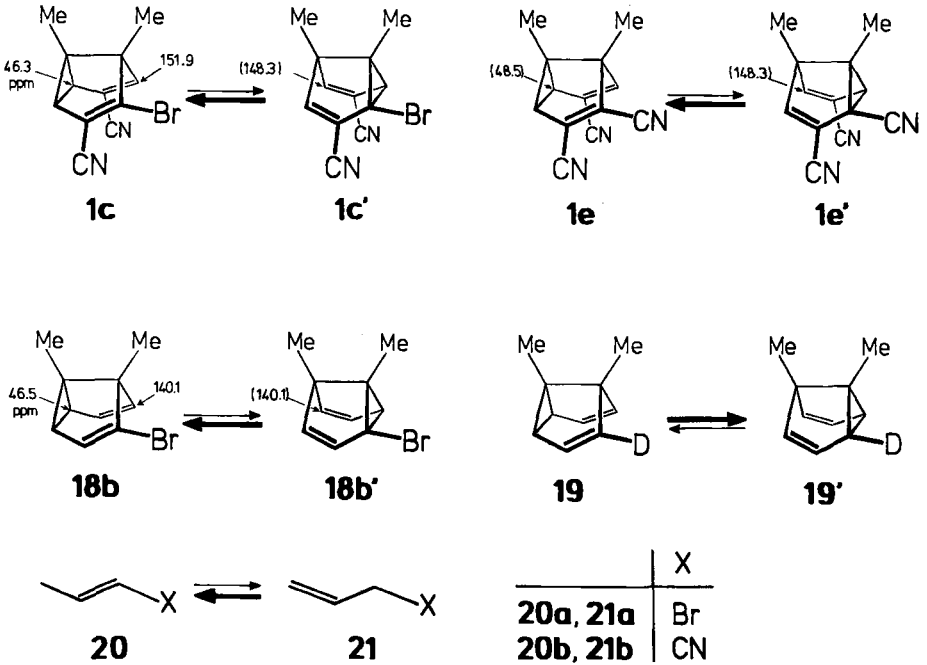
Tab. 9. Gleichgewichtskonstanten  $K$  und Differenzen Freier Standardenthalpien  $\Delta G_7^\circ$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) in  $[\text{D}_2]$ Dichlormethan

Verb.	Temp. [K]	$\Delta\delta^{\text{P}}$ [ppm] [Gl. (6), (7)]	$K$	$100 \cdot p^{\text{a)}$ [%]	$\Delta G_7^\circ$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
<b>20a</b> $\rightleftharpoons$ <b>21a</b> <sup>32a)</sup>	298				3.1
<b>20b</b> $\rightleftharpoons$ <b>21b</b> <sup>32a)</sup>	298				$14.5 \pm 1.0$
<b>1c</b> $\rightleftharpoons$ <b>1c'</b>	300		$0.065 \pm 0.02$	$6.1 \pm 1.7$	$6.8 \pm 0.8$
<b>1e</b> $\rightleftharpoons$ <b>1e'</b>	300		$0.29 \pm 0.02$	$22.2 \pm 1.1$	$3.12 \pm 0.16$
<b>18b</b> $\rightleftharpoons$ <b>18b'</b> <sup>b)</sup>	300		$0.17 \pm 0.02$	$14.5 \pm 1.5$	$4.4 \pm 0.3$
	300 <sup>c)</sup>		$0.21 \pm 0.02$	$17.1 \pm 1.4$	$3.9 \pm 0.3$
<b>1b</b> $\rightleftharpoons$ <b>1b'</b>	298	5.28	$1.112 \pm 0.0012$	$47.35 \pm 0.03$	$-0.263 \pm 0.003$
	278	5.84	$1.124 \pm 0.0013$	$47.07 \pm 0.03$	$-0.270 \pm 0.003$
	268	6.12	$1.131 \pm 0.0014$	$46.93 \pm 0.03$	$-0.274 \pm 0.003$
	248	6.70	$1.144 \pm 0.0015$	$46.64 \pm 0.03$	$-0.277 \pm 0.003$
<b>19</b> $\rightleftharpoons$ <b>19'</b> <sup>18b)</sup>	302	4.62	1.109	47.4	-0.260

<sup>a)</sup> Anteil des instabileren Isomeren. — <sup>b)</sup> in  $[\text{D}]$ Chloroform. — <sup>c)</sup> In Dichlordifluormethan/ $[\text{D}_2]$ Dichlormethan (4:1).

*Hine* und Mitarb. haben anhand von Isomerisierungs-Gleichgewichten vom Typ **20**  $\rightleftharpoons$  **21** für Substituenten Doppelbindungsstabilisierungs-Konstanten errechnet, die den  $\Delta G_{298}^\circ$ -Werten des Gleichgewichts **20**  $\rightleftharpoons$  **21** entsprechen<sup>32a)</sup>. Der für das Valenztautomerie-Gleichgewicht der Bromsemibullvalene **18b**  $\rightleftharpoons$  **18b'** erhaltene Wert von  $\Delta G_{300}^\circ = 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Tab. 9) stimmt recht gut mit der Doppelbin-

dungsstabilisierungs-Konstanten für ein Bromatom ( $3.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) überein. Das zeigt, daß es keinen gravierenden Unterschied ausmacht, ob das Bromatom an einem Cyclopropan- oder einem ganz normalen  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom steht. Die beiden Cyangruppen an C-3 und C-7 beeinflussen deutlich die Lage der Gleichgewichte  $1\text{c} \rightleftharpoons 1\text{c}'$  und  $1\text{e} \rightleftharpoons 1\text{e}'$ . Zieht man die Gleichgewichte  $20 \rightleftharpoons 21$  und  $18\text{b} \rightleftharpoons 18\text{b}'$  zum Vergleich heran, dann wird im ersten Fall das Semibullvalen  $1\text{c}$  mit den vicinalen Substituenten an der Doppelbindung begünstigt, während im zweiten Fall genau das Gegenteil zutrifft. Das Bromatom an der cyansubstituierten Doppelbindung wirkt stärker stabilisierend als an einer Doppelbindung ohne Cyangruppe wie in  $20\text{a}$  und  $18\text{b}$ . Dagegen führt die zusätzliche Cyangruppe an der Doppelbindung von  $1\text{e}$  zu einer beträchtlichen Destabilisierung, wie der Vergleich mit dem Gleichgewicht  $20\text{b} \rightleftharpoons 21\text{b}$  lehrt. Für beide Gleichgewichte dürfte die Wechselwirkung der Substituenten an der Doppelbindung von  $1\text{c}$  bzw.  $1\text{e}$  entscheidend sein.



Der Einfluß von Deuterium als Substituent auf Valenztautomerie-Gleichgewichte<sup>34)</sup> läßt sich heute sehr einfach mit der eleganten Isotopenstörungsmethode von *Saunders*<sup>47)</sup> quantitativ bestimmen, die zugleich auch zwischen rasch äquilibrierenden und symmetrisch delokalisierten Molekülen unterscheidet<sup>48)</sup>. Während die Isotopenstörungsmethode bei Semibullvalenen für dieses Problem keine neuen Erkenntnisse bringt, da es durch andere Methoden bereits im Sinne rasch äquilibrierender Valenztautomere gelöst ist<sup>3-5,30,49-51)</sup>, schien ein Vergleich der Deuteriumstörung bei **1a** und dem von *Askani*, *Kalinowski* und *Weuste* untersuchten

1,5-Dimethylsemibullvalen (**18a**)<sup>18b)</sup> interessant. Im Temperaturbereich von 220–302 K ist erwartungsgemäß<sup>34)</sup> **19'** das stabilere Valenztautomere mit  $\Delta H^0 = -485 \pm 2.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S^0 = -0.75 \pm 0.01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>18b,48)</sup>. Für das Gleichgewicht  $1b \rightleftharpoons 1b'$  beträgt die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[1b']}{[1b]} = \frac{\Delta\delta + \Delta\delta^P}{\Delta\delta - \Delta\delta^P} \quad (6)$$

$$\Delta\delta^P = 2[\delta(\text{C-2,8 von } 1b/\text{C-4,6 von } 1b') - \delta(\text{C-2,8/4,6 von } 1a)] \quad (7)$$

$$\Delta\delta = \delta(\text{C-4,6}) - \delta(\text{C-2,8 von } 1a \text{ bei } 128 \text{ K}) = 99.8 \text{ ppm} \quad (8)$$

Dabei ist  $\Delta\delta^P$  die durch die Deuteriumstörung des Gleichgewichts bewirkte Signalaufspaltung und  $\Delta\delta$  die Verschiebungsdifferenz zwischen C-4,6 und C-2,8 des nicht-umlagernden Valenztautomeren **1a**. Diese kann prinzipiell nur bei sehr tiefer Temperatur gemessen werden, dürfte aber temperaturabhängig sein (vgl. Tab. 8). Da man ihre Temperaturabhängigkeit vernachlässigen muß, resultiert ein entsprechender systematischer Fehler in den Gleichgewichtskonstanten.

Aus den im Temperaturbereich von 248–298 K aufgenommenen 75.47-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren eines Gemischs von **1a** und  $1b \rightleftharpoons 1b'$ <sup>23)</sup> erhält man die in Tab. 9 zusammengestellten Werte. Dabei wurde ein Fehler in  $\Delta\delta$  von  $\pm 1$  ppm angenommen. Die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Parameter wirkt sich hier weniger aus als in den vorangegangenen Fällen, da ein Fehler in  $\Delta\delta$  Zähler und Nenner von Gleichung (6) in gleicher Richtung ändert, während bei Gleichung (3) diese von Unsicherheiten in  $\delta_A$  und  $\delta_B$  in verschiedener Richtung beeinflusst werden können. Die Ergebnisse in Tab. 9 zeigen, daß sich die Deuteriumstörung bei **1a** qualitativ und quantitativ in gleicher Weise auswirkt wie im Falle des 1,5-Dimethylsemibullvalens (**18a**)<sup>18b)</sup>.

## Röntgenstrukturbestimmungen

Durch Bromierung der Dinitrile **13** mit *N*-Bromsuccinimid entstand ein Gemisch isomerer Tetrabromdinitrile, von denen das stabilere, besonders gut kristallisierende laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum keine Symmetrie besaß. Da die NMR-spektroskopisch für das unsymmetrische Tetrabromdinitril hergeleiteten Strukturen **15a** und **b** auch nicht mit Hilfe von Protonen-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unterscheidbar waren, wurde eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 10–12 zusammengestellt. Die Benennung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden. Das unsymmetrische Tetrabromdinitril besitzt danach die Struktur **15a**. Das Überraschende daran ist die ungewöhnliche Häufung, insbesondere die geminale Stellung der Bromatome auf einer Seite des Bicyclo[3.3.0]dien-Gerüsts. Man erwartet auch nicht, daß diese Verbindung die drastischen Bedingungen der Bromierung überlebt und obendrein noch stabiler zu sein scheint als das isomere Tetrabromdinitril **14b**.

Tab. 10. Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen des Tetrabrombicyclo[3.3.0]-octadiendicarbonitrils **15a** und der bromierten 3,7-Dicyansemibullvalene **1c**, **2a** und **b**. Atomparameter siehe Tab. 11

	<b>15a</b>	<b>1c</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>
Kristallklasse	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	P2 <sub>1</sub> /a (14)	P2 <sub>1</sub> /n (14)	C2/c (15)	C2/c (15)
Gitterkonstanten	1311.6(11)	1231.4(6)	2488.0(20)	841.9(2)
a, b, c [pm]	1274.5(19)	1296.0(6)	812.9(7)	1197.4(3)
$\beta$ [°]	899.2(5)	710.2(3)	1450.0(10)	1248.7(4)
(Standardabweichungen)	101.93(6)	94.66(4)	123.35(6)	100.75(2)
Moleküle/Elementarzelle	4	4	8	4
$d_{(\text{ber.})}$ [Mg·m <sup>-3</sup> ]	2.257	1.535	1.844	1.826

Röntgenstrukturbestimmungen von Semibullvalenen, deren Cope-Umlagerung in Lösung entartet ist, haben ungewöhnlich lange Cyclopropanringbindungen C(2)–C(8) und besonders kurze nicht-bindende Abstände C(4)···C(6) nachgewiesen<sup>3b,4a,c,5a,30</sup>. Die Größe dieser geometrischen Parameter läßt sich durch verschiedene Modelle erklären<sup>3b</sup>. Da wir mit **2a** und **b** zwei „entartete“ Semibullvalene mit relativ hoher Cope-Aktivierungsbarriere und mit **1c** ein verwandtes, „nicht-entartetes“ Semibullvalen in den Händen hatten, haben wir auch von diesen drei Verbindungen Röntgenstrukturbestimmungen durchgeführt, um mögliche Zusammenhänge zwischen geometrischen Parametern im Kristall und der Cope-Umlagerung in Lösung aufzuspüren (Tab. 10–12, Abb. 1, 2).

Nach Aussage der durch Röntgenstrukturbestimmung ermittelten Atomabstände zeigen alle bisher untersuchten Semibullvalene<sup>3b,4a,c,5a</sup> und Barbaralane<sup>2a</sup>, deren Cope-Umlagerung in Lösung entartet ist, im Kristall *keine* entartete Cope-Umlagerung. Die geometrischen Veränderungen, die eine Cope-Umlagerung bewirken würde, werden vom Kristallgitter unterbunden. Auf das einzelne Molekül bezogen bedeutet das, daß im Kristall die beiden Valenztautomeren verschiedene Energie besitzen, die hypothetische Cope-Umlagerung also nicht mehr entartet ist. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen *Yannoni* und Mitarbb.<sup>51</sup>) aufgrund von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von festem Semibullvalen. Ganz im Gegensatz dazu scheint das 2,6-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalen **2b** im Kristall C<sub>2</sub>-Symmetrie zu besitzen. Die Moleküle liegen nämlich in der Raumgruppe C2/c auf einer zweizähligen Achse (Tab. 11). Die Koeffizienten  $U_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren sind relativ groß. Diese Ergebnisse lassen sich nur deuten mit einer statistischen Orientierungsfehlordnung, nicht aber mit dem Vorliegen eines C<sub>2</sub>-symmetrischen, delokalisierten Moleküls. In diesem Falle würde man nämlich sehr viel kleinere Koeffizienten  $U_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren erwarten. Die in Tab. 12 angegebenen Atomabstände sind also Mittelwerte aufgrund der statistischen Orientierung der Moleküle. Die Frage, ob die statistische Orientierung dadurch zustande kommt, daß die Moleküle durch entartete Cope-Umlagerung andauernd formal ihre Plätze tauschen oder die Moleküle bloß statistisch orientiert aber ohne

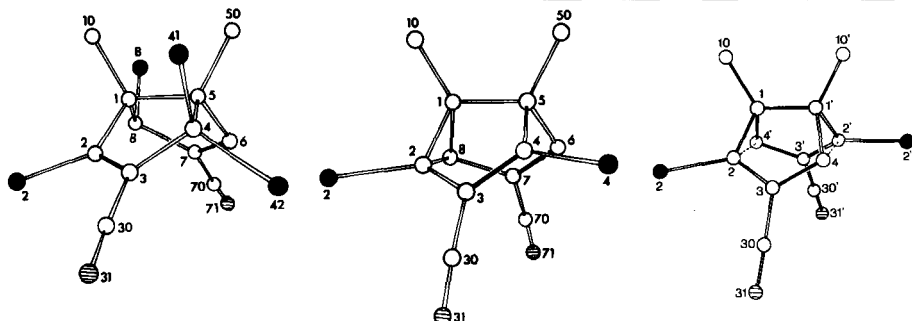


Abb. 1. Stereographische Projektion des Tetrabrombicyclo[3.3.0]octadienecarbonitrils **15a** (links) und der Dibrom-3,7-dicyansemibullvalene **2a** (Mitte) und **2b** (rechts) mit der Benennung der Atome. Die Atome des Brom-3,7-dicyansemibullvalens **1c** sind wie die von **2a** benannt

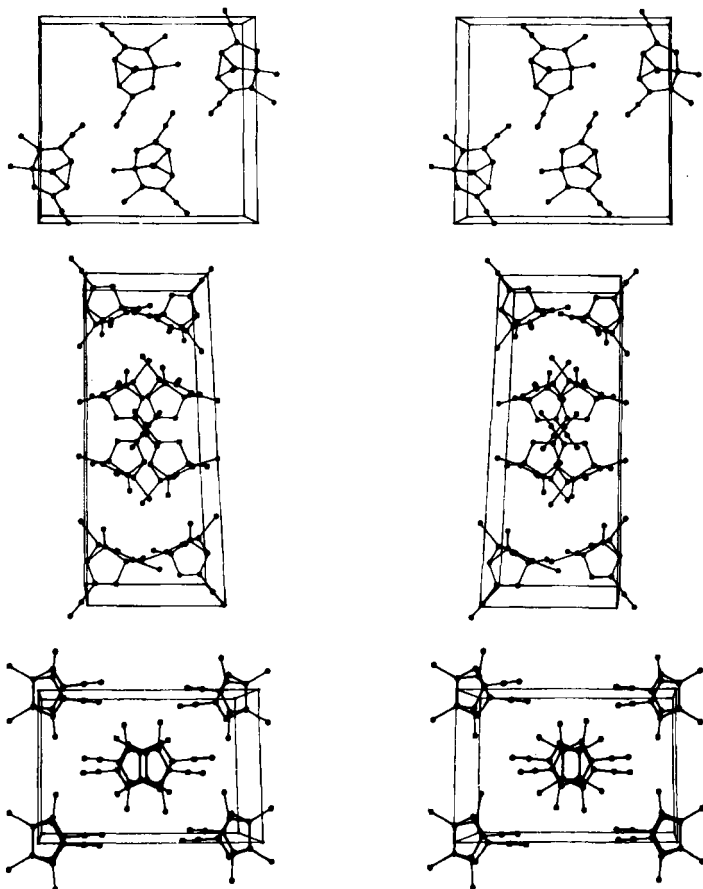


Abb. 2. Stereopaare der Elementarzellen des 4-Brom-3,7-dicyansemibullvalens **1c** (oben), des 2,4-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalens **2a** (Mitte) und des 2,6-Dibrom-3,7-dicyansemibullvalens **2b** (unten)



Tab. 11. Ortsparameter  $\times 10^4$  und isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{equiv}} \times 10^3$  in  $\text{\AA}^2$  (Standardabweichungen) des Tetrabrombicyclo[3.3.0]octadiendicarbonitrils **15a** und der 3,7-Dicyansemibullvalene **1c**, **2a** und **b**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{equiv}}$  wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet

15a					1c				
Atom	x	y	z	$U_{\text{equiv}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{equiv}}$
Br(2)	9408(1)	-1433(1)	8272(1)	66(1)	Br(4)	4145(1)	937(1)	2082(1)	62(1)
Br(41)	8990(1)	1713(1)	4710(1)	55(1)	C(1)	2392(3)	9359(3)	6043(5)	43(1)
Br(42)	9293(1)	2957(1)	7780(1)	56(1)	C(2)	2900(3)	8501(3)	5004(5)	44(1)
Br(8)	5723(1)	-621(1)	7884(1)	66(1)	C(3)	3572(3)	8986(3)	3624(5)	40(1)
C(1)	7726(5)	68(5)	7134(8)	38(1)	C(4)	3441(3)	19(3)	3628(5)	42(1)
C(2)	8882(5)	-114(5)	7661(8)	41(3)	C(5)	2535(3)	348(3)	4825(5)	40(1)
C(3)	9469(5)	723(5)	7518(7)	37(3)	C(6)	1589(3)	281(3)	3315(5)	44(1)
C(4)	8815(5)	1618(5)	6818(8)	41(3)	C(7)	1140(3)	9343(3)	3310(5)	43(1)
C(5)	7702(5)	1320(5)	7000(8)	34(3)	C(8)	1630(3)	8685(3)	4858(5)	46(1)
C(6)	7507(5)	1632(5)	8516(8)	43(3)	C(10)	2433(4)	9400(4)	8177(6)	66(2)
C(7)	7218(5)	828(6)	9306(8)	38(3)	C(30)	4212(3)	8423(3)	2382(6)	50(1)
C(8)	7182(5)	-179(5)	8466(8)	43(3)	N(31)	4705(3)	7964(3)	1377(6)	73(2)
C(10)	7320(6)	-512(6)	5665(9)	61(4)	C(50)	2677(4)	1377(3)	5844(6)	61(1)
C(30)	584(6)	772(6)	7834(8)	45(3)	C(70)	315(3)	8956(3)	1922(6)	54(1)
N(31)	1471(5)	844(5)	8084(8)	71(3)	N(71)	-337(3)	8630(3)	867(6)	75(2)
C(50)	6819(5)	1762(6)	5763(8)	49(3)					
C(70)	6907(6)	940(6)	734(9)	45(3)					
N(71)	6627(5)	1036(5)	1854(7)	63(3)					

2a					2b				
Atom	x	y	z	$U_{\text{equiv}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{equiv}}$
Br(2)	7284(1)	5480(1)	9302(1)	54(1)	Br(2)	13017(1)	792(1)	1109(1)	68(1)
Br(4)	5904(1)	-496(1)	8276(1)	51(1)	C(1)	10936(7)	-252(5)	2519(4)	49(2)
C(1)	6477(2)	3562(6)	7209(4)	37(2)	C(2)	11167(7)	631(5)	1761(6)	65(3)
C(2)	6583(3)	4122(5)	8284(4)	38(3)	C(3)	9704(6)	1154(5)	1293(4)	43(2)
C(3)	6409(2)	2773(5)	8736(4)	34(2)	C(4 <sup>b</sup> )	11571(7)	668(5)	3281(5)	62(2)
C(4)	6154(3)	1528(6)	8011(4)	40(3)	C(10)	11875(10)	-1367(6)	2590(6)	81(3)
C(5)	6045(3)	1988(6)	6906(4)	38(3)	C(30)	9570(6)	2088(5)	580(5)	51(2)
C(6)	5376(3)	2703(7)	6381(4)	45(3)	N(31)	9471(6)	2849(5)	17(5)	75(2)
C(7)	5405(2)	4339(6)	6541(4)	38(2)					
C(8)	6059(3)	4948(6)	7116(5)	43(3)					
C(10)	6981(3)	3672(7)	6943(5)	53(3)					
C(30)	6470(3)	2802(6)	9780(4)	40(3)					
N(31)	6514(3)	2792(6)	605(4)	62(3)					
C(50)	6120(3)	629(7)	6273(5)	57(3)					
C(70)	4851(3)	5367(6)	6231(4)	41(3)					
N(71)	4439(2)	6228(6)	5999(4)	59(3)					

Valenzisomerisierung, gewissermaßen eingefroren, vorliegen, läßt sich vermutlich durch Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen beantworten<sup>51</sup>). Wahrscheinlich trifft das dynamische Modell zu, da ein Kristallgitter, das eine statistische Orientierungsfehlordnung erlaubt, also eine bezüglich

eines Moleküls räumliche und energiemäßige Äquivalenz der Valenztautomeren, auch die Energie des Übergangszustands der entarteten Cope-Umlagerung wenig beeinflussen dürfte. In diesem Fall könnte „Einfrieren“ der Cope-Umlagerung bei tiefer Temperatur zu einem Kristall mit statistischer Orientierung nicht-umlagernder Moleküle oder zu einem neuen Kristallgitter mit geordneten Molekülen führen.

Tab. 12. Ausgewählte Atomabstände [pm], Bindungswinkel (Standardabweichungen) und Interplanarwinkel  $\Theta$  ( $= 180^\circ - \text{Winkel zwischen den Flächennormalen}$ ) der ausgleichenden Ebenen C1–C2–C3–C4–C5 und C1–C5–C6–C7–C8 des Tetrabrombicyclo[3.3.0]octadiendicarbonitrils **15a** und der 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **1c** und **2a** bzw. der ausgleichenden Ebenen C1–C2–C3–C4–C1' und C1–C1'–C2'–C3'–C4' von **2b**

Verb.	Atomabstände								Winkel[°]	
	C1-C2 C1-C8	C1-C5	C2-C3 C7-C8	C2-C8	C3-C4 C6-C7	C3...C7	C4-C5 C5-C6	C4...C6	C2-C1-C8 C4-C5-C6	$\Theta$ [°]
<b>15a</b>	151.0(10)	160.0(9)	133.8(10)	248.4	148.6(9)	364.4	155.0(10)	252.2	108.7(5)	71.9
	154.8(11)		148.5(10)		134.5(10)		149.2(11)		112.0(5)	
<b>1c</b>	149.9(5)	156.4(5)	147.4(5)	157.8(5)	134.8(5)	302.1	151.8(5)	229.9(6)	63.7(2)	85.8
	149.1(5)		148.1(5)		133.5(5)		152.1(5)		98.3(3)	
<b>2a</b>	150.2(9)	157.0(7)	146.0(8)	161.0(7)	134.1(7)	304.1	151.7(9)	227.8	65.2(4)	86.1
	148.7(8)		144.9(8)		134.5(7)		151.5(8)		97.7(5)	
	C1-C2 C1-C4'	C1-C1'	C2-C3 C3-C4	C2-C4'					C2-C1-C4'	
<b>2b</b>	145.6(9)	156.8(11)	140.8(8)	186.5(10)					78.6(5)	
	148.8(8)		141.0(9)							

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. K. Müllen, Mainz, für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1b** sowie für die Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR- und Geschwindigkeitsdaten von **1a**. Herrn Dr. W. Riemenschneider, Hoechst AG, danken wir für Dicyan, der Kali-Chemie AG, Hannover, für Chlordifluormethan und Dichlordifluormethan. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dr. W. von der Saal für die Hochfeld-NMR-Spektren, Herrn Dr. D. Scheutzwow für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit selektiver Protonenkopplung, Herrn Prof. W. Schenk, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, für die Präzisionsmessung einiger IR-Frequenzen und Frau R. Schedl, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, für Differentialthermoanalysen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. L. M. J. und H. Q. danken der N.A.T.O. für die großzügige Förderung der Zusammenarbeit (N.A.T.O. Research Grants Nr. 1763 und 1046/84).

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.<sup>2a)</sup>. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Spektrometer WM 400 der Fa. Bruker-Physik AG, EM 390 und T 60 der Fa. Varian. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Spektrometer WM 400 der Fa. Bruker-Physik AG; Standard Tetramethylsilan. Die bei tiefer Temperatur gemessenen Spektren wurden auf den Mittelwert der Methylgruppensignale bei 293 oder 303 K bezogen. Dabei wurden Solvenseffekte vernachlässigt. Die bei 293–303 K ge-

messen.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Signal von  $[\text{D}_2]$ Dichlormethan bei 53.80 ppm standardisiert. Isomerenverhältnisse wurden bei **7**, **12**, **13** und **16** aus den gemittelten Integralen der primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffsignale berechnet. Die digitale Auflösung [Hz/Punkt] der  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist in Tab. 5 als experimenteller Fehler der  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten angegeben. Diese Spektren wurden mit 16 K Datenpunkten in der Zeitdomäne aufgenommen. Vor der Fourier-Transformation wurde „Zero-Filling“ auf 64 K durchgeführt. – 50.32-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Spektrometer WP 200 der Fa. Bruker-Physik AG. Die Temperatur wurde nach Umschalten auf  $^1\text{H}$ -Beobachtung aus dem Abstand der beiden Linien einer Standard-Methanolösung bestimmt<sup>52)</sup>.

70-eV-Massenspektren: Spektrometer CH 7 der Fa. Varian-MAT. – UV-Spektren: Spektrometer 330 der Fa. Perkin-Elmer. – Differentialthermoanalyse: Thermal Analyser 990 der Fa. DuPont Instruments. – Gaschromatographie (GC): Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian; Bedingungen A: (1.5 m  $\times$  1/8")-Stahlsäule mit 10% Silikonöl SE 30 auf Volaspher A<sub>2</sub> (Fa. Merck, 60–80 mesh), 35 ml N<sub>2</sub>/min, Säulentemp.  $S = 60\text{--}200$  (6°C/min); Injektortemp.  $I = 210$ , Detektortemp.  $D = 220^\circ\text{C}$ ; B: (3.0 m  $\times$  1/8")-Glassäule mit 3% SE 30 auf Volaspher A<sub>2</sub>, 40 ml N<sub>2</sub>/min,  $S = 70\text{--}160$  (6°C/min),  $I = 160$ ,  $D = 210^\circ\text{C}$ ; C: (1.6 m  $\times$  1/8")-Stahlsäule mit 5% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS (80–100 mesh), 35 ml N<sub>2</sub>/min,  $S = 150\text{--}220$  (6°C/min),  $I = 200$ ,  $D = 240^\circ\text{C}$ ; D: (1.5 m  $\times$  1/8")-Glassäule mit 10% SE 30 auf Volaspher A<sub>2</sub>, 35 ml N<sub>2</sub>/min,  $S = 150\text{--}200$  (4°C/min),  $I = 200$ ,  $D = 220^\circ\text{C}$ . – Kapillargaschromatographie (KGC): Gaschromatograph 1800 der Fa. Varian; 25-m-Stahlsäule mit OV 101, 1.5 ml N<sub>2</sub>/min,  $S = 130$ ,  $I = 200$ ,  $D = 200^\circ\text{C}$ . Die gaschromatographisch bestimmten Produktverhältnisse wurden durch Wägen der Peakflächen oder mit dem Integrator Chromatopac C-R1B der Fa. Shimadzu ohne Berücksichtigung der Brennwerte errechnet. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Gaschromatograph 920 der Fa. Varian; (1.5 m  $\times$  1 cm)-Glassäule mit 20% SE 30 auf Chromosorb P (60–80 mesh); Bedingungen A: 120 ml H<sub>2</sub>/min,  $S = 170$ ,  $I = 200$ ,  $D = 200^\circ\text{C}$ ; B: 130 ml H<sub>2</sub>/min,  $S = 95$ ,  $I = 150$ ,  $D = 165^\circ\text{C}$ ; C: 130 ml H<sub>2</sub>/min,  $S = 130$ ,  $I = 160$ ,  $D = 170^\circ\text{C}$ .

Argon wurde an einer Gasreinigungsanlage der Fa. Otto Fritz (Hofheim a. T.) mit BTS-Katalysator (Fa. BASF) bei 120°C von Sauerstoffspuren befreit und nacheinander mit Kieselgel, Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat und Diphosphorpentoxid getrocknet. Nachgereinigter Stickstoff wurde mit Diphosphorpentoxid getrocknet. Tetrahydrofuran, Diethylether und Diisopropylamin wurden aus Umlaufapparaturen unter Argon über Natriumhydrid destilliert. Pyridin wurde über Calciumhydrid destilliert. Tetrachlormethan wurde über Diphosphorpentoxid destilliert. Dimethylsulfoxid wurde über Calciumhydrid unter Stickstoff bei 0.1 Torr destilliert und über Molekularsieb 3 Å unter Stickstoff aufbewahrt. Der Gehalt von Butyllithium- und tert-Butyllithium-Lösungen wurde durch Titration mit Diphenylessigsäure<sup>53)</sup> bestimmt. Chlortrimethylsilan und Trichlorphosphanoxid wurden unter Stickstoff destilliert. Kaliumcyanid wurde 24 h über Kaliumhydroxid bei 120°C/10<sup>-2</sup> Torr, Triethylamin über gepulvertem Kaliumhydroxid getrocknet. Dicyan wurde über Diphosphorpentoxid getrocknet und mit einer 50-ml-Gasbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit abgemessen. Kalium-tert-butylat wurde bei 10<sup>-2</sup> Torr frisch sublimiert und unter Stickstoff gehandhabt. Zink/Kupfer<sup>17b)</sup> wurde 3 d bei 16 Torr über Diphosphorpentoxid getrocknet.

### Vergleichsverbindungen

Weitere Angaben: Tab. 1;  $^1\text{H}$ -NMR: Tab. 3;  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tab. 4.

1,5-Dimethyl-3,7-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien ( $C_7$ -7) und 1,5-Dimethyl-3,7-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien ( $C_5$ -7): In Anlehnung an Lit.<sup>10a)</sup>

tropfte man zu einer  $-15^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von 6.07 g (60 mmol) Diisopropylamin in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren langsam 39 ml (60 mmol) einer 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach 30 min bei  $-15^{\circ}\text{C}$  gab man in 10 min eine Lösung von 3.4 g (20 mmol) **8**<sup>7)</sup> in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran zu, wobei sich ein dicker, blaßgelber Brei bildete. Nach 30 min Rühren ohne Kühlung gab man auf einmal 7.1 g (66 mmol) Chlortrimethylsilan zu. Danach erwärmte sich die Mischung, wurde für wenige Sekunden klar und schied erneut einen farblosen Niederschlag aus (LiCl). Man rührte noch 2 h bei  $20-25^{\circ}\text{C}$ , dekantierte vom Lithiumchlorid, wusch dieses zweimal mit Tetrahydrofuran und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und das zurückbleibende gelbe Öl im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 4.73 g farbloses Öl mit Sdp.  $93-95^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr, das aus 78% **7**, 15% **8** und 6% eines nicht identifizierten Produkts, vermutlich **9**, bestand (GC, Bedingungen A). Eine zweite Fraktion (1.32 g) mit Sdp.  $105-106^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr enthielt **7** und ein weiteres nicht identifiziertes Produkt im Verhältnis 79:21 (GC). Durch PGC (Bedingungen A) erhielt man eine 64:36-Mischung aus  $\text{C}_2$ -**7** und  $\text{C}_7$ -**7** ( $^{13}\text{C}$ -NMR).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2$  (310.6) Ber. C 61.88 H 9.74 Gef. C 62.31 H 9.38

**4,8-Dibrom-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (17)**: In Anlehnung an Lit.<sup>8)</sup> gab man zu einer siedenden Lösung von 16.7 g eines 70:30-Gemischs aus  $\text{C}_2$ -**16** und  $\text{C}_7$ -**16**<sup>9)</sup> [Reinheit 84% (KGC), 100 mmol] in 300 ml Tetrachlormethan 48.7 g (274 mmol) *N*-Bromsuccinimid und erhitze sie mit einer 250-Watt-Tageslichtlampe (Osram HWL) 1.5 h unter Rückfluß. Man filtrierte die orangegelbe Mischung nach dem Abkühlen, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, löste das rote Öl in 100 ml Petrolether ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ), kühlte 7 d auf  $0^{\circ}\text{C}$  und erhielt 7.7 g hellbraune Nadeln, die nach Sublimation bei  $75^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr 6.6 g (23%) fast farblose Kristalle mit Schmp.  $117-119^{\circ}\text{C}$  (Lit.  $124^{\circ}\text{C}^{8,22)$ ) ergaben.

**1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien (18a)**: Man erhitze 1.00 g (3.42 mmol) **17** in 100 ml trockenem Ether mit 1.5 g Zink/Kupfer<sup>17b)</sup> 20 h unter Stickstoff, Rühren und Rückfluß, filtrierte die abgekühlte Lösung durch eine ( $2 \times 4.5$  cm)-Schicht Kieselgur und wusch mit Petrolether ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ) nach. Man extrahierte mit 60 ml kalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel über eine 45-cm-Vigreuxkolonne ab. Destillation des gelben Öls ergab 226 mg (49%) farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $40-43^{\circ}\text{C}/16$  Torr (Lit.<sup>8)</sup>  $85-87^{\circ}\text{C}/120$  Torr, Ausb. 35%), die noch ca. 4% **18b** enthielt (GC, Bedingungen B). Reinigung durch PGC (Bedingungen B).

**4(2)-Brom-1,5-dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien [18b (18b')]**: In Anlehnung an Literaturangaben<sup>22)</sup> wurden 1.2 g (4.1 mmol) **17** in 25 ml trockenem Dimethylsulfoxid unter Stickstoff 15 h mit 1.2 g (10.7 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat gerührt. Zur

Tab. 13. Mit dem Programm LAOCOON III<sup>54)</sup> optimierte chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonale) und Kopplungskonstanten (Hz, übrige Elemente) der Ringprotonen im 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 4(2)-Brom-1,5-dimethylsemitubulvalens **18b(18b')** in [D]Chloroform<sup>a)</sup> bei 296 K (RMS-Error = 0.012)

	2-H	8-H	6-H	3-H	7-H
2-H	3.027	5.30	0.21	3.27	0.21
8-H		3.067	0.44	0.21	3.02
6-H			5.215		4.82
3-H				5.337	
7-H					5.346

a) Übrige Daten:  $\delta = 1.098$  (1-Me), 1.173 (5-Me).

fast schwarzen Mischung gab man 30 ml Wasser, extrahierte sechsmal mit je 50 ml Ether, wusch die orangegelbe organische Phase sechsmal mit je 30 ml Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel destillierte man über eine 45-cm-Vigreuxkolonne ab, das zurückbleibende Öl zweimal bei 20°C/10<sup>-2</sup> Torr an einen auf -78°C gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur und erhielt 496 mg (57%; Lit.<sup>22</sup> 45%) blaßgelbe Flüssigkeit. Reinigung durch PGC (Bedingungen C). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 13.

### Versuche

Ausbeuten an umkristallisierten Verbindungen, physikalische Daten, IR, UV: Tab. 1; MS: Tab. 2; <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3 und 5; <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 4 und 5.

#### 1,5-Dimethyl-3,7-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dicarbonitril (12)

a) Zu 9.97 g (60 mmol) **8**<sup>7</sup>, 7.93 g (30 mmol) [18]-Krone-6 und 1.95 g (30 mmol) trockenem Kaliumcyanid gab man 32 ml (24.8 g, 240 mmol) Trimethylsilylcyanid. Nach ca. 5 min erhitze sich die kräftig gerührte gelbe Lösung und wurde durch äußere Kühlung bei 50–60°C gehalten. Die Temperatur durfte 65°C nicht übersteigen, da sonst Polymere entstanden. Nach Abklingen der Reaktion rührte man die orangerote Mischung 1.5 h bei 20–25°C, gab unter Rühren 150 ml Pentan zu und dekantierte von dem ausgefallenen zähen, roten Polymeren. Man extrahierte zweimal mit je 100 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung/Wasser (1:1), trocknete mit Kaliumcarbonat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt ein orangegelbes Öl, das bei 0°C rasch 15.7 g fast farblose Kristalle mit Schmp. 80–85°C ergab. Kristallisation aus 10 ml Ligroin lieferte farblose Kristalle, die aus C<sub>26</sub>-**12a** und C<sub>5</sub>-**12** bestanden.

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (364.6) Ber. C 59.29 H 8.85 N 7.68 Gef. C 59.71 H 9.36 N 7.98

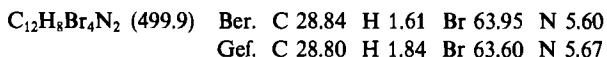
b) Zu 2.50 g (15.0 mmol) **8**<sup>7</sup>, 2.0 g (7.5 mmol) [18]-Krone-6 und 0.49 g (7.5 mmol) trockenem Kaliumcyanid gab man 8 ml (6 g, 60 mmol) Trimethylsilylcyanid, rührte unter Kühlen bei 50–60°C und arbeitete wie unter a) auf. Man erhielt 3.91 g (72%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 60–75°C. Wiederholte Kristallisation aus wenig Ligroin und aus Hexan ergab farblose Kristalle, die aus C<sub>7</sub>-**12**, C<sub>26</sub>-**12a** und **b** bestanden (<sup>1</sup>H-NMR).

1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3,7-dicarbonitril (C<sub>2</sub>-**13**) und 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien-3,7-dicarbonitril (C<sub>5</sub>-**13**): Zu einer Lösung von 12.0 g (32.9 mmol) **12** in 65 ml trockenem Pyridin gab man unter Rühren bei 60–65°C 20 ml (33.5 g, 0.22 mol) Trichlorphosphanoxid und erhitze 3 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen goß man die dunkle Lösung vorsichtig auf Eis und erhielt nach Waschen mit 2 N HCl und Wasser 5.70 g (94%) hellbraunes Pulver mit Schmp. 99–106°C, das nach Sublimation bei 85–88°C/10<sup>-2</sup> Torr 5.53 g (91%) farblose Kristalle ergab, die aus C<sub>2</sub>-**13** und C<sub>5</sub>-**13** bestanden (<sup>13</sup>C-NMR). — MS: m/z = 185 (14%, M + 1), 184 (81, M<sup>+</sup>), 183 (30, M - 1), 169 (100, M - Me), 158 (6, M - CN), 157 (17, M - HCN), 143 (22, M - CN - Me), 142 (70, M - HCN - Me), 116 (33, M - CN - HCN - Me), 115 (35, M - 2 HCN - Me).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (184.2) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.20 Gef. C 78.57 H 6.74 N 15.20

2,4,4,8-Tetrabrom-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3,7-dicarbonitril (**15a**): Zu einer siedenden Lösung von 3.68 g (20.0 mmol) **13** in 260 ml Tetrachlormethan gab man 17.8 g (100 mmol) N-Bromsuccinimid und erhitze sie mit einer 250-Watt-Tageslichtlampe (Osram HWL) 4.5 h unter Rückfluß. Man filtrierte die heiße, orangegelbe Lösung, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, löste die gelben Kristalle in 50 ml Dichlormethan und chromatographierte an einer (40 × 4 cm)-Kieselgel-Säule mit Trichlormethan. Man erhielt 7.43 g (74%) **14b** und **15a** (15:85, <sup>1</sup>H-NMR) als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 168–180°C (Zers.) und vier weitere Fraktionen mit insgesamt 2.27 g (23%) **14b** und **15a**. 3.79 g der Haupt-

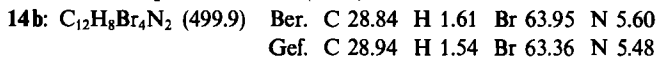
fraktion wurden aus 440 ml Ether kristallisiert und ergaben 2.31 g (60%) **15a** als große, farblose, quaderförmige Kristalle.



Durch fraktionierende Kristallisation von 15:85-Gemischen aus **14b** und **15a** aus Ether oder Essigester reicherte sich **14b** bis auf 30–40% an.

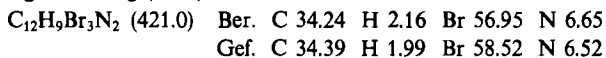
*2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3,7-dicarbonitril (14b)*

a) Zu einer Lösung von 4.10 g (8.20 mmol) eines 36:64-Gemischs aus **14b** und **15a** in 120 ml Trichlormethan gab man unter Rühren 1.32 g (9.52 mmol) Diethylphosphit und 1.61 g (15.9 mmol) trockenes Triethylamin. Nach 0.5 h wurde die blaßgelbe Lösung zweimal mit je 80 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und zweimal mit je 100 ml gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man fast farblose Kristalle, die zweimal aus 70 ml Essigester kristallisiert wurden: 835 mg (57%) kleine Nadeln mit Schmp. 250–252°C. Aus den Mutterlaugen erhielt man 540 mg (32%) verunreinigtes **2a** (<sup>1</sup>H-NMR) als große, gelbe, quaderförmige Kristalle mit Schmp. 135–147°C (Zers.).



b) Eine Lösung von 787 mg (3.0 mmol) Triphenylphosphan und 500 mg (1.0 mmol) eines 30:70-Gemischs von **14b** und **15a** in 35 ml trockenem Acetonitril wurde 2 h unter Rückfluß gekocht und 14 h auf 70°C erhitzt. Man extrahierte mit 20 ml gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, kristallisierte den schwarzen Rückstand aus **14b**, **2a**, Triphenylphosphan und dessen Folgeprodukten (<sup>1</sup>H-NMR) aus 5 ml Essigester und erhielt 108 mg (72%) **14b** mit Schmp. 250–252°C.

*2,4,8-Tribrom-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3,7-dicarbonitril (14a):* Zu einer siedenden Lösung von 10.0 g (54.3 mmol) **13** in 1 l Tetrachlormethan gab man 48.4 g (272 mmol) *N*-Bromsuccinimid und erhitzte sie über einer 250-Watt-Tageslichtlampe (Osram HWL) 4.5 h unter Rückfluß. Die orangefarbene Mischung wurde heiß filtriert. Nach Abdestillieren des Tetrachlormethans i. Vak. löste man die gelben Kristalle in 100 ml Dichlormethan, chromatographierte an einer (40 × 4 cm)-Kieselgel-Säule mit Trichlormethan und erhielt 24.0 g **14a, b** und **15a** (13:9:78), 1.5 g **14a, b** und **15a** (66:11:23) und 1.2 g **14a** und **b** (85:15, <sup>1</sup>H-NMR), zusammen 100% **14a, b** und **15a** (23:8:69). Kristallisation der letzten Fraktion aus Essigester ergab 510 mg (51%) farblose Kristalle.



*3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene durch Debromierung von 14b oder 15a mit Zink/Kupfer. Allgemeine Vorschrift:* Das Tetrabromid **14b** oder **15a** wurde unter Stickstoff in trockenem Lösungsmittel gelöst. Dann gab man Zink/Kupfer<sup>17b)</sup> zu und erhitzte unter gutem Rühren. Die gelbe Lösung wurde durch eine (5 × 4.5 cm)-Schicht Kieselgur filtriert, mit dem gleichen Volumen Pentan versetzt und zweimal mit dem gleichen Volumen gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Weitere Angaben siehe Tab. 1–5 und 14.

*4(2)-Brom-1,5-dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-3,7-dicarbonitril [1c (1c<sup>1</sup>)]*

a) Man erhielt 900 mg hellgelbe Kristalle (86%) mit Schmp. 171–177°C, die nach Kristallisation aus Essigester und Sublimation bei 130–140°C/10<sup>-2</sup> Torr 590 mg (56%) farblose Kristalle ergaben.

b) Man erhielt 1.83 g orangegelbe Kristalle aus **1c** und **1a** (93:7,  $^1\text{H-NMR}$  und GC, Bedingungen C). Sublimation bei  $130-140^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr und anschließende Kristallisation aus Trichlormethan ergaben 1.19 g (57%) farblose Kristalle.

**2,4-Dibrom-1,5-dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-3,7-dicarbonitril (2a)**: Man erhielt 1.67 g (98%) orangegelbe Kristalle mit Schmp.  $147-150^\circ\text{C}$  (Zers.), die nach Kristallisation aus wenig Trichlormethan 790 mg (47%) farblose Kristalle ergaben. — Differentialthermoanalyse: Exotherme Umwandlung bei  $86-87^\circ\text{C}$ , endothermer Prozeß bei  $156^\circ\text{C}$  (Schmelzen), nach 18 h bei  $-25^\circ\text{C}$  bei erneutem Aufheizen sehr stark exotherme Umwandlung bei  $59^\circ\text{C}$  und Schmelzen bei  $154^\circ\text{C}$ .

**2,6-Dibrom-1,5-dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-3,7-dicarbonitril (2b)**: Man erhielt 132 mg (97%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp.  $186-195^\circ\text{C}$  (Zers.), die nach Kristallisation aus Essigester 123 mg (90%) farblose Kristalle ergaben. — Differentialthermoanalyse: Endothermer Prozeß (Schmelzen) bei  $207^\circ\text{C}$ , darüber exotherme Umwandlung.

Tab. 14. Ansatzgrößen und Bedingungen der Herstellung der 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **1c**, **2a** und **b** aus den Tetrabromiden **14b** und **15a** durch Debromierung mit Zink/Kupfer in Tetrahydrofuran sowie analytische Daten

	Tetra- bromid mmol [ml THF]	Zink/ Kupfer [g]	Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Dauer [h]	Summen- formel (Mol- masse)	C	H	Br	N
<b>1c</b>	<b>15a</b> , 4.0 [80]	6.2	50–55	17	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_2$ (261.1)	Ber. 55.20	3.47	30.60	10.73
	<b>15a</b> , 8.0 [160]	12.0	55–60	42 <sup>a)</sup>		Gef. 55.34	3.54	31.44	10.73
<b>2a</b>	<b>15a</b> , 5.0 [250] <sup>b)</sup>	7.7	35	22	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2$ (340.0)	Ber. 42.39	2.37	47.00	8.24
	<b>14b</b> , 0.40 [20]	0.70	66	2.5	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2$ (340.0)	Ber. 42.39	2.37	47.00	8.24
						Gef. 42.35	2.26	47.52	8.30

<sup>a)</sup> Das Produkt enthielt 7% **1a** ( $^1\text{H-NMR}$  und GC, Bedingungen C). — <sup>b)</sup> Ether anstelle von Tetrahydrofuran.

**4(2)-Lithio-1,5-dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-3,7-dicarbonitril [1d (1d')]**: In einem 12 h bei  $150^\circ\text{C}$  getrockneten, unter Argon abgekühlten, mehrmals evakuierten und mit Argon gespülten Kolben mit Serumkappe wurde **1c** unter Rühren in trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen gab man langsam *tert*-Butyllithium in Hexan zu und rührte die farbige Lösung bei tiefer Temperatur vor Zugabe des Elektrophils. Ansatzgröße und Bedingungen siehe Tab. 15.

**1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-3,7-dicarbonitril (1a)**: Die dunkelrote Lösung von **1d** in Tetrahydrofuran/Hexan entfärbte sich fast augenblicklich bei der Zugabe von Methanol. Man rührte noch 5 min bei  $-90^\circ\text{C}$  und goß in 100 ml kalte, gesättigte Natriumchloridlösung, die man zweimal mit je 50 ml Ether extrahierte. Man trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Sublimation bei  $130-170^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr lieferte 273 mg (80%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp.  $191-197^\circ\text{C}$ , nach Kristallisation aus Essigester 230 mg (67%) farblose Kristalle. — Differentialthermoanalyse: Endothermer Prozeß (Schmelzen) bei  $199^\circ\text{C}$ , anschließend exotherme Umwandlung. — Ansatzgröße und Bedingungen siehe Tab. 15.

Tab. 15. Ansatzgröße und Bedingungen beim Brom/Lithium-Austausch des 4-Brom-3,7-dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**1c**) zum 4-Lithiosembullvalen **1d** und bei dessen Umsetzung mit Elektrophilen zu den Semibullvalenen **1a, b** und **e**

Verb.	Brom/Lithium-Austausch		Temp. [°C]	Dauer [min]	Elektrophil [mmol]
	<b>1c, 1c'</b> [mmol] (ml THF)	<i>t</i> BuLi [mmol] (ml Hexan)			
<b>1a</b>	1.88 (40)	4.39 (2.90)	-90	30	MeOH, 211
<b>1b</b>	0.96 (20)	2.21 (1.43)	-90	40	MeOD, 5
<b>1e</b>	0.38 (10)	1.52 (0.98)	-100	5	Dicyan, 4.5 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Lösung in 10 ml Tetrahydrofuran.

[4(2)-D]-1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-3,7-dicarbonitril [**1b** (**1b'**): Die dunkelrote Lösung von **1d** in Tetrahydrofuran/Hexan färbte sich bei Zugabe von Methan-[D]ol blaß orange gelb. Man rührte noch 1 h bei -90°C, leitete 1 min Kohlendioxid ein, arbeitete wie im voranstehenden Versuch auf und erhielt nach Sublimation 110 mg (63%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 194–197°C. Kristallisation aus Essigester ergab farblose Kristalle. – Ansatzgröße und Bedingungen siehe Tab. 15.

1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-3,4(2),7-tricarbonitril [**1e** (**1e'**): Die gelbbraune Lösung von **1d** in Tetrahydrofuran/Hexan tropfte man unter Stickstoffüberdruck über ein Kapillarrohr, das sich in dem gleichen Kältebad befand wie der Kolben mit **1d** und der zweite Kolben mit dem Reagenz, rasch in eine Lösung von Dicyan in Tetrahydrofuran, rührte die dunkelrote Mischung 2.5 h bei -80°C, gab 1 ml Methanol zu und goß die dunkle Mischung in 50 ml kalte, gesättigte Kaliumhydrogenphosphatlösung. Man extrahierte zweimal mit je 70 ml Ether, trocknete mit Magnesiumsulfat und erhielt eine dunkelrote Lösung von **1a** und **e** (34:59, GC, Bedingungen D; <sup>1</sup>H-NMR). Die Rohprodukte von drei Ansätzen mit insgesamt 1.53 mmol **1c** trennte man durch Blitzchromatographie<sup>55)</sup> an Kieselgel [Fa. Woelm, 0.032–0.063 mm, (3.5 × 35 cm)-Säule] mit Petrolether (50–70°C)/Essigester (70:30). Man erhielt 97 mg (31%) **1e** mit Schmp. 158–161°C. Sublimation bei 130°C/10<sup>-2</sup> Torr an einen 0°C kalten Finger ergab 87 mg (28%) fast farblose Kristalle. – Ansatzgröße und Bedingungen siehe Tab. 15.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (207.2) Ber. C 75.35 H 4.38 N 20.28 Gef. C 75.22 H 4.45 N 20.15

#### Röntgenstrukturanalyse<sup>56)</sup>

Von farblosen, transparenten Kristallen wurden Gitterkonstanten und Orientierungsmatrix auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Messung der Intensitäten: Omega-Abtastung, Breite = 1°; Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator;  $\Theta_{\max}$  = 27.5°.

Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL<sup>57)</sup> auf einer Rechenanlage Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen der in Tab. 16 angegebenen Anzahl der Strukturparameter und damit die Atompositionen der Moleküle festlegen. Die Verfeinerungen der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führten zu den aufgeführten R-Werten (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt.



Tab. 16. Experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturbestimmungen des Tetrabrombicyclo[3.3.0]octadiendicarbonitrils **15a** und der bromierten 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **1c**, **2a** und **b**

	<b>15a</b>	<b>1c</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>
Verbindung	$C_{12}H_8Br_4N_2$	$C_{12}H_9BrN_2$	$C_{12}H_8Br_2N_2$	$C_{12}H_8Br_2N_2$
Kristallgröße [mm]	0.75x0.25x0.13	0.8x0.3x0.25	0.75x0.25x0.23	0.6x0.4x0.25
Anzahl gemessener Intensitäten	3508	2819	2877	2148
Anzahl beobachteter Reflexe ( $F > 3\sigma(F)$ )	2180	2135	2228	2048
Anzahl Reflexe, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten	200	144	133	143
$R_r$ (anisotrop)	0.061	0.043	0.051	0.065

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 88273-44-3 / **1b**: 100703-31-9 / **1c**: 89448-13-5 / **1d**: 100703-30-8 / **1e**: 100703-32-0 / **2a**: 85433-66-5 / **2b**: 89448-12-4 / **4a**: 75993-75-8 / **4c**: 75993-76-9 / **6a**: 100703-33-1 / **6c**: 100703-34-2 / **8**: 21170-10-5 / **14a**: 89448-11-3 / **14b**: 85433-65-4 / **15a**: 100703-29-5 / **17**: 42082-90-6 / **18a**: 32140-04-8 / **18b**: 42082-91-7 /  $C_7$ -**7**: 100703-23-9 /  $C_7$ -**13**: 85433-62-1 /  $C_7$ -**16**: 100703-25-1 /  $C_{20}$ -**12a**: 100703-27-3 /  $C_{20}$ -**12b**: 100764-99-6 /  $C_5$ -**7**: 100703-24-0 /  $C_5$ -**12**: 100703-28-4 /  $C_5$ -**13**: 85433-63-2 /  $C_5$ -**16**: 100703-26-2

- <sup>1)</sup> Die Ergebnisse sind zum größten Teil der Dissertation von *Y. Görlach*, Univ. Würzburg 1985, entnommen. Die Bestimmung der Cope-Aktivierungsbarrieren durch dynamische <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ist Teil der Dissertation von *G. Ibar*, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA, 1984.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *H. Quast, Y. Görlach und J. Stawitz*, *Angew. Chem.* **93**, 96 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 93 (1981); *H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering*, *Chem. Ber.* **117**, 2745 (1984). — <sup>2b)</sup> *L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, Y. Görlach und H. Quast*, *Chem. Ber.* **117**, 1671 (1984).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> *H. Quast, J. Christ, Y. Görlach und W. von der Saal*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3653 (1982). — <sup>3b)</sup> *H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering*, *Chem. Ber.* **118**, 1154 (1985). — <sup>3c)</sup> *H. Quast und J. Christ*, *Angew. Chem.* **96**, 606 (1984); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **23**, 631 (1984).
- <sup>4)</sup> Vorläufige Mitteilungen: <sup>4a)</sup> *H. Quast, Y. Görlach, G. Meichsner, K. Peters, E.-M. Peters und H. G. von Schnering*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4677 (1982). — <sup>4b)</sup> *H. Quast und Y. Görlach*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5591 (1983). — <sup>4c)</sup> *H. Quast, Y. Görlach, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar und A. J. Freyer*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5595 (1983).
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> *I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer und H. Nöth*, *Chem. Ber.* **116**, 3751 (1983). — <sup>5b)</sup> *C. Schmieders, K. Müllen, C. Braig, H. Schuster und J. Sauer*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 749 (1984).
- <sup>6)</sup> *D. Pasko, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert und J. Sauer*, *Angew. Chem.* **92**, 464 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 456 (1980); *H. Schuster, H. Sichert und J. Sauer*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1485 (1983).
- <sup>7)</sup> *S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish und U. Weiss*, *Org. Synth.* **64**, 27 (1985).
- <sup>8)</sup> *R. Askani*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 447; *R. Askani, R. Kirsten und B. Dugall*, *Tetrahedron* **37**, 4437 (1981).
- <sup>9)</sup> Zusammenfassungen: *W. C. Groutas und D. Felker*, *Synthesis* **1980**, 861; *W. P. Weber*, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, 1. Aufl., S. 6, Springer, Berlin 1983.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> *M. T. Reetz und W. F. Maier*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1471. — <sup>10b)</sup> Zusammenfassungen: *E. W. Colvin*, *Silicon in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Kap. 17, S. 198,

- Butterworths, London 1981; *W. P. Weber*, Silicon Reagents for Organic Synthesis, 1. Aufl., S. 225, Springer, Berlin 1983; *P. Brownbridge*, Synthesis **1983**, 1, 85.
- <sup>11</sup> *T. Livinghouse*, Org. Synth. **60**, 126 (1981); *W. J. Greenlee* und *D. G. Hangauer*, Tetrahedron Lett. **24**, 4559 (1983).
- <sup>12</sup> *W. E. Parham* und *C. S. Roosevelt*, Tetrahedron Lett. **1971**, 923; J. Org. Chem. **37**, 1975 (1972).
- <sup>13</sup> *L. A. Paquette*, Top. Curr. Chem. **79**, 41 (1979); **119**, 1 (1984).
- <sup>14</sup> *M. Oda*, *A. Yamamuro* und *I. Watabe*, Chem. Lett. **1979**, 1427.
- <sup>15</sup> *T. Hirao*, *T. Masunaga*, *Y. Ohshiro* und *T. Agawa*, J. Org. Chem. **46**, 3745 (1981); *T. Hirao*, *S. Kohno*, *Y. Ohshiro* und *T. Agawa*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 1881 (1983).
- <sup>16</sup> *L. A. Paquette*, *S. V. Ley*, *R. H. Meisinger*, *R. K. Russell* und *M. Oku*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5806 (1974); *R. Askani*, *R. Kirsten* und *B. Dugall*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3891.
- <sup>17</sup> <sup>17a)</sup> *D. Wendisch* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 4/3, S. 32, Thieme, Stuttgart 1971. — <sup>17b)</sup> *T. F. Corbin*, *R. C. Hahn* und *H. Shechter*, Org. Synth., Coll. Vol. **5**, 328 (1973).
- <sup>18</sup> <sup>18a)</sup> *R. Askani* und *R. Kirsten*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1491. — <sup>18b)</sup> *R. Askani*, *H.-O. Kalinowski* und *B. Weuste*, Org. Magn. Reson. **18**, 176 (1982).
- <sup>19</sup> *J. Stappersma*, *P. Kuipers* und *G. W. Klumpp*, Rec. J. Roy. Netherl. Chem. Soc. **101**, 213 (1982).
- <sup>20</sup> Zusammenfassungen des Halogen-Metall-Austauschs an Vinylhalogeniden: *U. Schöllkopf* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd.13/1, S. 159, Thieme, Stuttgart 1970; *D. Seebach* und *K.-H. Geiss* in *D. Seyferth*, New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis, 1. Aufl., S. 4, Elsevier, Amsterdam 1976; *B. J. Wakefield*, The Chemistry of Organolithium Compounds, 2. Aufl., S. 62, Pergamon Press, Oxford 1976. Neuere Untersuchungen: *D. J. Nelson*, J. Org. Chem. **49**, 2059 (1984), und dort zitierte Literatur.
- <sup>21</sup> Elektrophile Cyanierung von Vinylolithium-Verbindungen: *G. Köbrich*, *H. Trapp* und *A. Akhtar*, Chem. Ber. **101**, 2644 (1968); *R. E. Murray* und *G. Zweifel*, Synthesis **1980**, 150.
- <sup>22</sup> *R. Askani* und *H. Sönmez*, Tetrahedron Lett. **1973**, 1751.
- <sup>23</sup> Wir danken Prof. *K. Müllen*, Mainz, für diese Werte.
- <sup>24</sup> Vgl. dazu die Effekte von Substituenten am mittleren Kohlenstoffatom des Allylsystems von 3,7-disubstituierten Barbaralänen<sup>25</sup>.
- <sup>25</sup> *H. Günther*, *J. Runsink*, *H. Schmickler* und *P. Schmitt*, J. Org. Chem. **50**, 289 (1985).
- <sup>26</sup> *A. Allerhand*, *H. S. Gutowsky*, *J. Jonas* und *R. A. Meinzer*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3185 (1966); *F. A. L. Anet* und *A. J. R. Bourn*, ebenda **89**, 760 (1967).
- <sup>27</sup> *D. A. Kleier* und *G. Binsch*, DNMR 3: A Computer Program for the Calculation of Complex Exchange-Broadened NMR Spectra. Modified Version for Spin Systems Exhibiting Magnetic Equivalence or Symmetry, Program 165, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind., USA, 1969.
- <sup>28</sup> *D. Höfner*, *S. A. Lesko* und *G. Binsch*, Org. Magn. Reson. **11**, 179 (1978); *G. Binsch* und *H. Kessler*, Angew. Chem. **92**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).
- <sup>29</sup> *L. S. Miller*, *K. Grohmann* und *J. J. Dannenberg*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6862 (1983).
- <sup>30</sup> *L. S. Miller*, *K. Grohmann*, *J. J. Dannenberg* und *L. Todaro*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6249 (1981).
- <sup>31</sup> *H. Quast*, *E. Geißler*, *A. Mayer*, *L. M. Jackman* und *K. L. Colson*, Tetrahedron **42**, 1805 (1986).
- <sup>32</sup> <sup>32a)</sup> *J. Hine* und *M. J. Skoglund*, J. Org. Chem. **47**, 4766 (1982). — <sup>32b)</sup> *W. von E. Doering*, *G. Horowitz* und *K. Sachdev*, Tetrahedron **33**, 273 (1977); *M. Dollinger*, *W. Henning* und *W. Kirmse*, Chem. Ber. **115**, 2309 (1982); *J. J. Gajewski* und *K. E. Gilbert*, J. Org. Chem. **49**, 11 (1984), und dort zitierte Literatur; *H. E. O'Neal* und *S. W. Benson* in Free Radicals (Hrsg. *J. K. Kochi*), 1. Aufl., Bd. 2, Kap. 17, S. 275, Wiley, New York 1973.
- <sup>33</sup> Zusammenfassungen: *G. Schröder*, *J. F. M. Oth* und *R. Merényi*, Angew. Chem. **77**, 774 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 752 (1965); *G. Schröder* und *J. F. M. Oth*, Angew. Chem. **79**, 458 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 414 (1967); *K. Sarma*, *W. Witt* und *G. Schröder*, Chem. Ber. **116**, 3800 (1983); *K. Sarma* und *G. Schröder*, ebenda **117**, 633 (1984); *B. Volkmann* und *G. Schröder*, ebenda **117**, 2226 (1984), und in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- <sup>34</sup> *J. C. Barborak*, *S. Chari* und *P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971).
- <sup>35</sup> *J. F. M. Oth*, *H. Kwee*, *U. Prange* und *G. Schröder*, Tetrahedron Lett. **1976**, 1565; *J. M. Mellor*, *B. S. Pons* und *J. H. A. Stibbard*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 759; *C. W. Jefford*, *J.-C. Rossier* und *J. A. Zuber*, Angew. Chem. **94**, 542 (1982); Angew. Chem.,

- Int. Ed. Engl. **21**, 549 (1982); *T. Toda, N. Shimazaki, H. Hotta, T. Hatakeyama* und *T. Mukai*, *Chem. Lett.* **1983**, 523.
- <sup>36)</sup> *R. S. H. Liu* und *C. G. Krespan*, *J. Org. Chem.* **34**, 1271 (1969); *R. S. H. Liu*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 215 (1968); *Y. Kobayashi, A. Ando, K. Kawada* und *I. Kumadaki*, ebenda **103**, 3958 (1981).
- <sup>37)</sup> *D. R. James, G. H. Birnberg* und *L. A. Paquette*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 722; *D. R. James, G. H. Birnberg* und *L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7465 (1974); *L. A. Paquette, W. E. Volz, M. A. Beno* und *G. G. Christoph*, ebenda **97**, 2562 (1975); *L. A. Paquette* und *W. E. Volz*, ebenda **98**, 2910 (1976).
- <sup>38)</sup> *L. A. Paquette, R. E. Wingard jr.* und *R. K. Russell*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4739 (1972); *R. K. Russell, L. A. Paquette, L. G. Greifenstein* und *J. B. Lambert*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2855; *L. A. Paquette, R. K. Russell* und *R. L. Burson*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6124 (1975); *R. E. Wingard jr., R. K. Russell* und *L. A. Paquette*, ebenda **96**, 7474 (1974); *L. A. Paquette* und *R. L. Burson*, *Tetrahedron* **34**, 1307 (1978).
- <sup>39)</sup> *R. Askani, H.-O. Kalinowski, B. Pelech* und *B. Weuste*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2321 (1984).
- <sup>40)</sup> *K. Saito* und *T. Mukai*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 2334 (1975).
- <sup>41)</sup> *P. M. Kwantes, R. F. Schmitz, C. Boutkan* und *G. W. Klumpp*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3237; *R. W. Hoffmann, N. Haul* und *F. Frickel*, *Angew. Chem.* **89**, 491 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 475 (1977); *R. W. Hoffmann, N. Haul, F. Frickel, M. Kempf* und *H. Kessler*, *Chem. Ber.* **112**, 2894 (1979); *M. Vuper* und *T. J. Barton*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1211; *G. G. Christoph* und *M. A. Beno*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3156 (1978).
- <sup>42)</sup> <sup>42a)</sup> *J. B. Lambert, A. R. Vagenas* und *S. Somani*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6398 (1981), und dort zitierte Literatur. — <sup>42b)</sup> Eine neuere Anwendung auf ein Valenztautomerer-Gleichgewicht beschreiben z. B. *R. Okazaki, T. Hasegawa* und *Y. Shishido*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5271 (1984).
- <sup>43)</sup> *H. Joshua, R. Gans* und *K. Mislow*, *J. Chem. Soc.* **90**, 4884 (1968).
- <sup>44)</sup> *H. S. Gutowsky, G. G. Belford* und *P. E. McMahon*, *J. Chem. Phys.* **36**, 3353 (1962).
- <sup>45)</sup> *H.-J. Schneider* und *W. Freitag*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 478 (1976); *H.-J. Schneider, W. Freitag* und *V. Hoppen*, *Org. Magn. Reson.* **13**, 266 (1980); *F. G. Morin, M. S. Solum, J. D. Withers, D. M. Grant* und *D. K. Dalling*, *J. Magn. Reson.* **48**, 138 (1982).
- <sup>46)</sup> *M. L. Martin, J.-J. Delpuech* und *G. J. Martin*, *Practical NMR Spectroscopy*, 1. Aufl., S. 374, Heyden, London 1980.
- <sup>47)</sup> *M. Saunders, M. H. Jaffe* und *P. Vogel*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2558 (1971).
- <sup>48)</sup> Zusammenfassung: *H.-O. Kalinowski*, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **32**, 874 (1984).
- <sup>49)</sup> *A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski* und *J. Meinwald*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2887 (1974); *F. A. L. Anet* und *G. E. Schenck*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4237.
- <sup>50)</sup> *L. S. Miller*, Ph. D. Thesis, City University of New York, New York, N. Y., 1983 [*Chem. Abstr.* **99**, 194342a (1983)].
- <sup>51)</sup> *R. D. Miller* und *C. S. Yannoni*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7396 (1980); *V. Macho, R. D. Miller* und *C. S. Yannoni*, ebenda **105**, 3735 (1983); *J. R. Lyerla, C. S. Yannoni* und *C. A. Fyfe*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 208 (1982).
- <sup>52)</sup> *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 64, Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>53)</sup> *W. G. Kofron* und *L. M. Baclawski*, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).
- <sup>54)</sup> *A. A. Bothner-By* und *S. M. Castellano* in *Computer Programs for Chemistry (D. F. De Tar)*, 1. Aufl., W. A. Benjamin, New York 1968.
- <sup>55)</sup> *C. W. Still, M. Kahn* und *A. Mitra*, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- <sup>56)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51085, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>57)</sup> *G. M. Sheldrick*, *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Göttingen 1983.

[271/85]