

Tri-, Tetramethylbullvalene und Hexamethylbibullvalenyl

Karl Rebsamen und Gerhard Schröder*

Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe (TH),
Richard-Willstätter-Allee, W-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 13. Februar 1992

Key Words: Cope rearrangement / Bullvalenes, tri-, tetramethyl- / Bibullvalenyl, hexamethyl

Tri-, Tetramethylbullvalenes and Hexamethylbibullvalenyl

The known monomethylbullvalenes **6** and dimethylbullvalenes **7** are supplemented by tri- **8** and tetramethylbullvalenes **9** as well as the hexamethylbibullvalenyl **10**. The isomer distributions of the methylbullvalenes **6–9** are determined by NMR-spectroscopy. A vicinal arrangement of two methyl groups is not found. The 4-, 6-, 10-positions are slightly pre-

ferred in respect to the 3-, 7-, 9-positions. In the case of the methylbullvalenes **8** and **9** methyl groups occupy additionally the 1-, 2-, 8- but not the 5-position. Contrary to tetrabromobullvalenes **5**, isomers of **9** show no pronounced kinetic stability.

Bullvalen (**1**) zeigt am eindrucksvollsten das Phänomen der degenerierten Cope-Umlagerung. In diesem $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoff tauschen die zehn CH-Einheiten ständig Plätze und Nachbarn aus^[1]. Wegen der C_{3v} -Symmetrie gibt es $10!/3 = 1209600$ entartete Valenzisomere. von E. Doering^[1] beschreibt diese bisher einmalige Eigenschaft einer neutralen organischen Verbindung mit dem Begriff der fluktuierenden Struktur. Diese Aussagen wurden nach der Synthese bestätigt^[2].

Bei substituierten Bullvalenen sind die Valenzisomeren nicht mehr alle entartet. Man erhält jetzt verschiedene Isomere, deren Gleichgewichtszusammensetzung sich mit Hilfe der Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bestimmen läßt. Da Bullvalen (**1**) vier unterschiedliche, schnell und reversibel ineinander überführbare Positionen besitzt, sollten bei substituierten Bullvalenen in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten bestimmte Isomere bevorzugt sein. Frühere Untersuchungen bestätigten diese Annahme^[3–7].

Sämtliche Substituenten mit Elektronendonator- oder Elektronenakzeptor-Eigenschaften besetzen fast ausschließlich olefinische Positionen am Bullvalengerüst^[3]. Fluor zeigt dagegen als Ausnahme eine ausgeprägte Bevorzugung der Brückenkopfposition C-5^[3f,4].

Substituenten ohne ausgeprägte Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften bevorzugen dagegen keine bestimmte Position. Hauptsächlich handelt es sich dabei um CH_2X -Substituenten, wobei X eine elektronenziehende Gruppe repräsentiert. Diese Substituenten verhalten sich ähnlich wie Wasserstoff^[5].

Beim Übergang von mono- zu di- und trisubstituierten Bullvalenen^[6d,7] fällt auf, daß in der Regel jede Brücke des Bullvalens nur von *einem* Substituenten besetzt wird. Isomere mit *zwei* Substituenten an einer Doppelbindung werden im allgemeinen nicht beobachtet. Mit Sicherheit spielen dabei sterische Wechselwirkungen eine Rolle, jedoch können auch elektronische Faktoren nicht ausgeschlossen werden. Dies wird besonders deutlich bei disubstituierten Bullvalenen mit unterschiedlichen Substituenten. Weisen diese inverse elektronische Eigenschaften auf, so enthält das Gleichgewichtsgemisch^[5c,5f,6d] zum Teil Isomere, bei denen eine Doppelbindung doppelt substituiert ist^[8].

Bei tetrasubstituierten Bullvalenen ist eine Anordnung mit ausschließlich einfach substituierten Doppelbindungen nicht mehr möglich. Ein Substituent muß also entweder auf eine Cyclopropan- oder die 5-Position ausweichen, oder es muß eine disubstituierte

Ethenobrücke auftreten. Beim einzigen bisher beschriebenen tetrasubstituierten Bullvalen, dem Tetrabrombullvalen **5**^[7], treten hauptsächlich Isomere mit einer doppelt substituierten Ethenobrücke auf. Isomere mit einem Substituenten an einer 1-, 2-, 8-Position oder 5-Position spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Da im Zuge der Gleichgewichtseinstellung zwischen den thermodynamisch stabilsten Isomeren von **5** auch solche mit mindestens zwei Substituenten an einem gesättigten C-Atom (1-, 2-, 8- und 5-Position) durchlaufen werden müssen, weisen Isomere von **5** eine bemerkenswert hohe kinetische Stabilität auf. Kristallisation, aber auch chromatographische Trennung gestatten es, das eine oder andere Isomere rein zu erhalten. Die Bestimmung von Konzentrationsänderungen in Lösung ist dadurch möglich^[7].

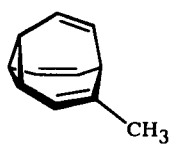
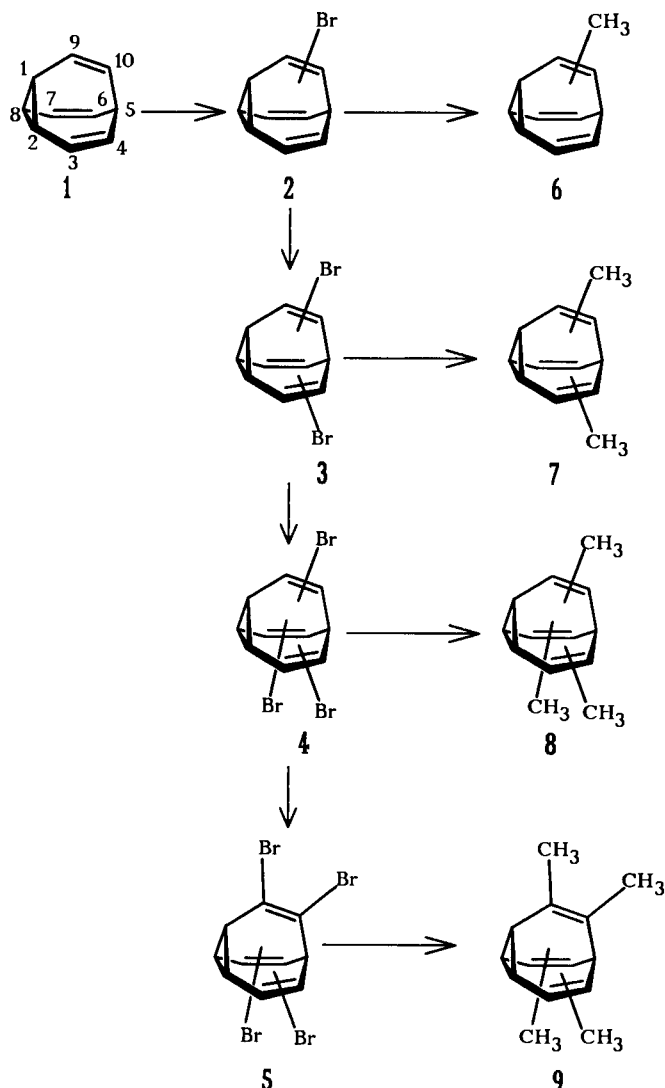
Der Vollständigkeit halber werden in unsere Betrachtungen über die thermodynamisch stabilsten Isomere von Trimethylbullvalen **8** und Tetramethylbullvalen **9** die bereits publizierten Methylbullvalene (**6a**, **b**)^[3g] und Dimethylbullvalene (**7a–c**)^[6d] eingeschlossen.

Synthese und NMR-spektroskopisches Verhalten der Methylbullvalene **6–9**

Den einfachsten Zugang zu den Methylbullvalenen **6–9** bieten die entsprechenden Brombullvalene. Diese enthält man aus **1** durch wiederholte Bromierung und Dehydrobromierung^[3c,6a,7].

Der Austausch des Broms gegen die Methylgruppe gelingt unter milden Bedingungen mit Lithium-dimethylcuprat. Die Ausbeute nimmt dabei mit steigendem Bromierungsgrad ab. Die früher gemachten Angaben über die Gleichgewichtszusammensetzung der Gemische **6** und **7**^[3g,6d] konnten inzwischen verbessert werden. Die Integration der Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren der Methylbullvalen-Gemische **6** und **7** läßt erkennen, daß ausschließlich olefinisch substituierte Isomere im Gleichgewichtsgemisch vorliegen. Für genauere Aussagen werden die Methyl- **6a/6b** und Dimethylbullvalene **7a–c** bei -50°C ¹³C-NMR-spektroskopisch un-

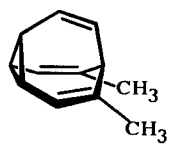
tersucht (s. Exp. Teil). Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe des Off-Resonance- oder des DEPT-Spektrums sowie durch Vergleich mit den ^{13}C -Daten von **1**^[8] und von geeigneten Modellverbindungen^[9].



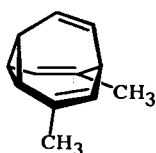
6a, 55%



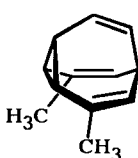
6b, 45%



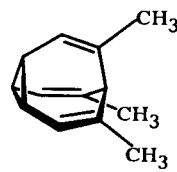
7a, 35%



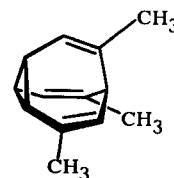
7b, 50%



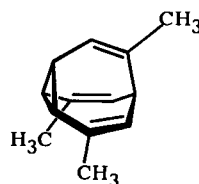
7c, 15%



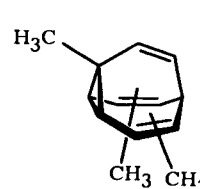
8a, 10%



8b, 40%



8c, 35%



8d, 15%

Die Analyse des Spektrums ergibt, daß sich das Gleichgewichtsgemisch bei **6** aus den beiden Isomeren **6a** und **6b** zusammensetzt. Aus der Integration der Brückenkopf(C-5)-Signale ergibt sich eine Gleichgewichtszusammensetzung von 55% **6a** und 45% **6b**.

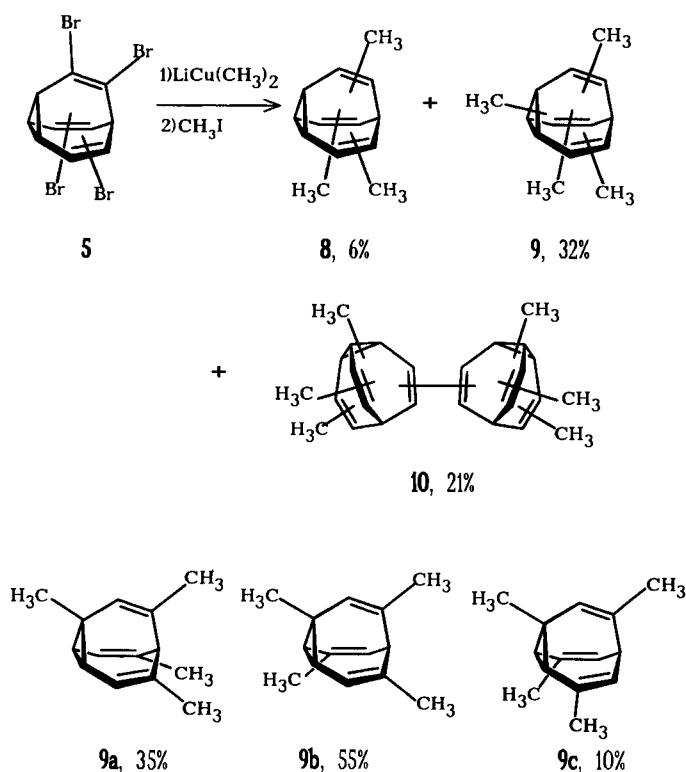
Das Gemisch der Dimethylbullvalene **7a–c** wird ebenfalls über die Signale der Brückenkopf-Kohlenstoff-Atome (C-5) untersucht (s. Exp. Teil). Es zeigt sich, daß jede Methylgruppe, die C-5 direkt benachbart ist, dessen Signal um 6 ppm nach tieferem Feld verschiebt. Isomere mit Methylgruppen in 5- und 1-, 2-, 8-Stellung sowie doppelt besetzte Ethenbrücken können ausgeschlossen werden^[9]. Das Gleichgewichtsgemisch setzt sich bei **7** aus den drei Isomeren **7a**, **7b** und **7c** im Verhältnis 35:50:15 zusammen^[10].

Das Trimethylbullvalen-Gemisch **8** ist aus Tribrombullvalen **4** durch Umsetzung mit Lithium-dimethylcuprat bei 0°C als farblose Flüssigkeit zugänglich. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, aber das Tieftemperaturspektrum ist aufgrund seiner überlagerten Signale wenig aussagekräftig. Die hochfeldverschobenen Signale der Methylprotonen bei $\delta = 1.32$ und das abgesetzte Signal einer unsubstituierten Ethenogruppe bei $\delta = 5.80$ lassen erkennen, daß zu einem geringen Anteil (ca. 15%) Isomere mit einer Methylgruppe in 5- und/oder 1-, 2-, 8-Position vorliegen (s. Exp. Teil). Zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung von **8** kann wiederum das Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum herangezogen werden (s. Exp. Teil). Charakteristisch sind auch hier die durch benachbarte Methylgruppen tieffeldverschobenen Resonanzsignale der Brückenkopf-Kohlenstoff-Atome. Es werden drei Signale für C-5 erhalten, d.h. es liegen im Gleichgewichtsgemisch nur drei olefinisch substituierte Isomere mit jeweils einfach besetzter Ethenbrücke vor. Isomere mit doppelt besetzter Ethenbrücke können ausgeschlossen werden. Weiterhin ergibt die Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums, daß die zu ca. 15% an C-5 und/oder C-1, -2, -8 plazierte Methylgruppe ausschließlich eine Cyclopropylposition einnimmt. Aus der Integration der Brückenkopfsignale^[10] und unter Berücksichtigung des Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spek-

trums ergibt sich für **8** eine Gleichgewichtszusammensetzung von 10% **8a**, 40% **8b** und 35% **8c**. Die restlichen 15% entfallen auf Isomere mit einer Methylgruppe an einer Cyclopropyl-Position^[11].

Tetramethylbullvalene **9a–c** und Hexamethylbibullvalenyl-Gemisch **10**

Während sich die Brombullvalene **2–4** in glatter Reaktion zu den entsprechenden Methylbullvalenen umsetzen lassen, führt die Reaktion von Tetrabrombullvalen **5** mit Lithiumdimethylcuprat zu einem Gemisch aus Tetramethylbullvalen **9**, Hexamethylbibullvalenyl **10** und einem nicht unerheblichen Anteil an Trimethylbullvalenen **8**.



Die Bildung des wahrscheinlich durch Metall-Halogen-Austausch entstandenen Reduktionsprodukts **8** läßt sich zugunsten der Bildung von **9** zurückdrängen, wenn man das Reaktionsgemisch vor der Aufarbeitung mit einem Überschuß an Methyljodid versetzt. Bei dieser optimierten Reaktionsführung erhält man in einer Gesamtausbeute von 59% die Verbindungen **8**, **9** und **10** im Verhältnis 6:32:21. Das Bullvalenderivat **10** kann von **8** und **9** säulenchromatographisch abgetrennt werden. Aus dem verbleibenden Gemisch der Tri- und Tetramethylbullvalene kann **9** gaschromatographisch isoliert werden. Dabei kommt es jedoch zu einer partiellen Zersetzung, die eine nochmalige säulenchromatographische Reinigung erforderlich macht. Man erhält das Gemisch der Tetramethylbullvalene **9** als farblose Flüssigkeit.

Die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Exp. Teil) ähneln denen der Trimethylbullvalene **8a–c**. Man erkennt jedoch im Tieftemperaturspektrum einen erheblichen

Anteil nicht-olefinisch gebundener Methylgruppen. Dieser Anteil beträgt 25% der Gesamtmethylgruppen-Intensität. Es liegen demnach nur Isomere vor, die drei Methylgruppen in olefinischer und eine in nicht-olefinischer Position aufweisen.

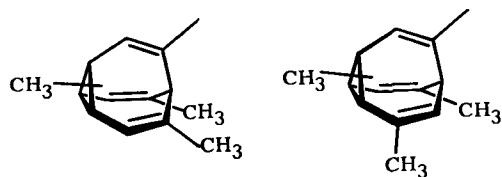
Wesentlich informativer als das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist wiederum das Tieftemperatur- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (s. Exp. Teil). Aufschlußreich sind die chemischen Verschiebungen von C-5, die sich Isomeren mit einer, zwei und drei Methylgruppen an benachbarten Positionen zuordnen lassen. Im Bereich der Cyclopropyl-Kohlenstoff-Atome finden sich nur solche, die entweder selbst Methyl-substituiert sind, oder die einem Methyl-substituierten Cyclopropyl-Kohlenstoff-Atom benachbart sind. Folglich liegen ausschließlich Isomere mit einer Methylgruppe am Cyclopropan und drei Methylgruppen in olefinischer Position vor. Da ferner keine Signale für disubstituierte Ethenobrücken auftreten und keine Signale auf Isomere mit einer Methylgruppe am Dreiring und einer weiteren am benachbarten olefinischen Kohlenstoff-Atom hinweisen, muß das Gleichgewichtsgemisch bei **9** aus den Isomeren **9a**, **9b** (als Antipodenpaar) und **9c** bestehen. Aus dem Verhältnis der C-5-Signale ergibt sich eine Zusammensetzung des Gemisches von **9a**:**9b**:**9c** = 35:55:10^[10].

Hexamethylbibullvalenyl-Gemisch 10: Das Massenspektrum von **10** zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 342$, der Molmasse von Hexamethylbibullvalenyl. Die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stehen mit dieser Struktur im Einklang. Nach chromatographischer Reinigung fällt **10** als farbloses hochviskoses Öl an.

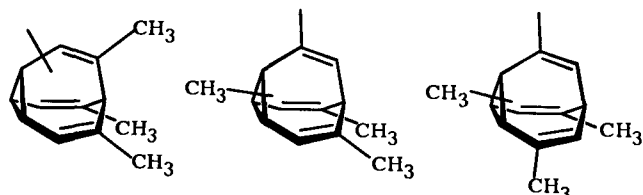
Die Analyse des Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Exp. Teil) zeigt, daß ca. 30% der Methylgruppen eine nicht-olefinische Position am Bullvalengerüst einnehmen, d. h. von den 3 Methylgruppen jeder Bullvalen-Einheit besetzt je eine die 5-, 1-, 2-, 8- bzw. die 5'-, 1'-, 2'-, 8'-Position. Beide Bullvalen-Einheiten sind bevorzugt über olefinische Positionen miteinander verknüpft, wie die Integration zeigt.

Im Tieftemperatur- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **10** (s. Exp. Teil) erhält man für die C-5-Atome insgesamt 5 Resonanzsignale, d. h. es gibt mindestens 5 verschiedene Substitutionsmuster je Bullvalen-Einheit. Da man davon ausgehen kann, daß die Substitutionsmuster zweier miteinander verknüpfter Bullvalen-Einheiten unabhängig voneinander sind, bedeutet dies, daß das Gleichgewichtsgemisch bei den Bibullvalenylen **10** aus mindestens 15 Isomeren besteht. Aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebungen der C-5-Signale können die Resonanzen bei $\delta = 47.2$, 41.6 und 35.5 solchen Isomeren zugeordnet werden, bei denen die Verknüpfung nicht über eine 4-, 6- oder 10-Position erfolgt. Dagegen können die Signale bei $\delta = 44.7$ und 38.8 Bullvalen-Systemen zugeordnet werden, die über diese Positionen mit der zweiten Bullvalen-Einheit verknüpft sind. Die Integration der C-5-Signalgruppen ergibt, daß die Verknüpfung in 4-, 6- oder 10-Position gegenüber andersartigen Verknüpfungen im Verhältnis 7:3 bevorzugt wird^[10].

Man findet deshalb für **10** Isomere mit folgenden Strukturelementen:

Substitutionsmuster des Hexamethylbullvalenyl-Gemisches **10**

Zu ca. 70% steht der Bullvalenrest in 4-, 6- oder 10-Position



Zu ca. 30% steht der Bullvalenrest *nicht* in 4-, 6- oder 10-Position

Bei den Trimethylbullvalenen **8** werden bereits zu 15% Isomere mit einer Methylgruppe am Cyclopropan nachgewiesen. Das zeigt, daß die Energieunterschiede zwischen Isomeren mit olefinischen und cyclopropylischen Methylgruppen nicht so groß sind wie bei den entsprechenden Brombullvalenen. Während die Isomeren von Tetrabrombullvalen **5**^[7] teilweise isolierbar sind, zeigen die von Tetramethylbullvalen **9** keine ausgeprägt höhere kinetische Stabilität. Somit gleicht **9** in dieser Eigenschaft dem unsubstituierten Bullvalen (**1**).

Wir danken der *BASF AG*, Ludwigshafen, für Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil^[11]

NMR: Bruker WM 250. – MS: Varian MAT CH-5 und MAT 711/Spectro System MAT 200 (hochauflösend). – Chromatographie: DC-Analysen: Kieselgel-Fertigfolien (Polygram SIL G/UV₂₅₄, Schichtdicke 0.25 mm) der Firma Macherey Nagel & Co, Düren, SC-Trennungen: Kieselgel 60, Korngröße 0.04–0.063 mm der Firma Merck (Flash-Chromatographie^[12]), GC-Analysen: Perkin-Elmer-Sigma 3, GC-Trennungen: Varian Aerograph 920.

4-Methylbullvalen (6a) und 3-Methylbullvalen (6b)^[3e]: ¹³C-NMR (62.90 MHz, –50°C, CDCl₃, TMS): δ = 138.1 (4-C von **6a**), 135.0 (3-C von **6b**), 129.9–126.5 (6-, 7-, 9-, 10-C), 120.0, 119.7 (3-C von **6a** und 4-C von **6b**), 35.9 (5-C von **6a**), 29.9 (5-C von **6b**), 27.7, 26.4 (Methyl-C), 23.7 (2-C von **6b**), 20.5–20.0 (1-, 2-, 8-C von **6a** und 1-, 8-C von **6b**). – Charakteristische Signale von **6a/6b**: **6a**: δ = 35.9 (5-C), **6b**: δ = 29.9 (5-C).

4,6-Dimethylbullvalen (7a), 3,6-Dimethylbullvalen (7b) und 3,7-Dimethylbullvalen (7c)^[6d]: ¹³C-NMR (62.9 MHz, –50°C, CDCl₃, TMS): δ = 138.3, 137.4 (C-4, -6 von **7a** und C-6 von **7b**), 135.0, 134.6 (C-3 von **7b** und C-3, -7 von **7c**), 127.9–125.9 (C-9, -10 von **7a–c**), 119.9–119.1 (C-3, -7 von **7a**, C-4, -7 von **7b** und C-4, -6 von **7c**), 41.8 (C-5 von **7a**), 35.7 (C-5 von **7b**), 29.7 (C-5 von **7c**), 27.9–26.6 (Methyl-C), 23.6, 23.5 (C-2 von **7b** und C-2, -8 von **7c**), 20.3–19.6 (C-1, -2, -8 von **7a**, C-1, -8 von **7b** und C-1 von **7c**). – Charakteristische Signale von **7a–c**: **7a**: δ = 41.8 (C-5); **7b**: 35.7 (C-5); **7c**: 29.7 (C-5).

4,6,10-Trimethylbullvalen (8a), 3,6,10-Trimethylbullvalen (8b), 3,7,10-Trimethylbullvalen (8c) und 1,3(4),6(7)-Trimethylbullvalen

(**8d**): 20 ml einer 1.6 M etherischen Methylolithium-Lösung (32 mmol) werden bei 0°C zu 3.03 g (16 mmol) CuI in 200 ml Ether getropft. Zu dieser milchig trüben Lösung tropft man langsam eine Lösung von 1011 mg (2.76 mmol) Tribrombullvalen **4**^[7] in 50 ml Ether. Es wird 24 h bei 0°C gerührt, dann wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers erhält man 470 mg Rohprodukt, das an Kieselgel flash-chromatographisch gereinigt wird [Pentan/Ether (95:5)]. Man isoliert 334 mg (70%) **8a–d** als farbloses Öl, destillierbar bei 80°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (130°C, [D₆]DMSO) von **8a–d**: δ = 3.96 (br. s, 7 Bullvalenyl-H), 1.78 (s, 9H, Methyl-H). – ¹H-NMR (–60°C, CD₂Cl₂, TMS): δ = 5.80 (m, 0.30H, 9-, 10-H von **8d**), 5.60 (m, 2.85H, 3-, 7-, 9-H von **8a**, 4-, 7-, 9-H von **8b**, 4-, 6-, 9-H von **8c** und 3(4)-, 6(7)-H von **8d**), 2.38–1.92 (m, 3.85H, 1-, 2-, 5-, 8-H von **8a–c** und 2-, 5-, 8-H von **8d**), 1.83 (mehrere s, 8.55H, olefin. Methyl), 1.32 (m, 0.45H, cyclopropyl. Methyl). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, –50°C, CDCl₃, TMS): δ = 138.4–134.7 (C-4, -6, -10 von **8a**, C-3, -6, -10 von **8b**, C-3, -7, -10 von **8c** und C-3(4), -6(7) von **8d**), 127.2–126.2 (C-9, -10 von **8d**), 119.9–118.3 [C-3, -7, -9 von **8a**, C-4, -7, -9 von **8b**, C-4, -6, -9 von **8c** und C-4(3), -7(6) von **8d**], 47.4 (C-5 von **8a**), 41.3 (C-5 von **8b**), 35.4 (C-5 von **8c**), 32.0 (C-2, -8 von **8d**), 28.2–26.6 (Methyl-C), 24.8 (C-1 von **8d**), 23.4–22.8 [C-2 von **8b**, C-2, -8 von **8c** und C-2(8) von **8d**], 19.7–19.5 [C-1, -2, -8 von **8a**, C-1, -8 von **8b**, C-1 von **8c** und C-8(2) von **8d**]. – Charakteristische Signale von **8a–c**: **8a**: δ = 47.4 (C-5), **8b**: 41.3 (C-5), **8c**: 35.4 (C-5). – C₁₃H₁₆ (172.3): ber. C 90.64, H 9.36; gef. C 90.59, H 9.28; Molmasse 172 (MS).

1,4,6,10-Tetramethylbullvalen (9a), 1,4,7,10-Tetramethylbullvalen (9b), 1,3,7,10-Tetramethylbullvalen (9c) und Hexamethylbullvalenyl-Gemisch 10: Zu einer Suspension von 4.27 g (22.4 mmol) CuI in 100 ml THF tropft man 28.3 ml einer 1.6 M Methylolithium-Lösung (45.2 mmol). Danach wird eine Lösung von 1.0 g (2.24 mmol) Tetrabrombullvalen **5**^[7] in 20 ml THF zugespritzt und das Reaktionsgemisch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 3.3 ml (ca. 7.6 g, 54 mmol) CH₃I läßt man 5 h rühren und hydrolysiert mit gesättigter NH₄Cl-Lösung. Man extrahiert die wäßrige Phase 4 × mit 50 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit H₂O und trocknet mit MgSO₄. Nach Abdestillieren des Lösemittels verbleiben 380 mg Rohprodukt, das nach dünnschichtchromatographischer Analyse zwei Produktfraktionen enthält [Pentan/Ether (98:2)]. R_f = 0.33 und 0.46. Die Fraktionen werden an Kieselgel säulenchromatographisch getrennt (Pentan/Ether (98:2)). Fraktion 1 (154 mg) besteht nach analyt. GC (Apiezon L, 120°C/200°C) aus einem 14:86-Gemisch von **8** (Retentionszeit 22 min, 5.6%, bez. auf **5**) und **9** (Retentionszeit 30 min, 32%, bez. auf **5**). Die Tetramethylbullvalene **9a–c** werden daraus durch präp. GC abgetrennt (6 m Apiezon, 165°C/200°C, Retentionszeit 42 min, teilweise Zersetzung) und flash-chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Pentan). Man erhält 45 mg (11%) **9a–c**. Fraktion 2 (190 mg) wird an Kieselgel chromatographiert [Pentan/Ether (99.5:0.5)]. Man isoliert 83 mg (21.6%) **10**.

9a–c: Farbloses Öl, destillierbar bei 80°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (160°C, [D₆]DMSO): δ = 3.77 (br. s, 6H, Bullvalenyl-H), 1.75 (s, 12H, Methyl-H). – ¹H-NMR (–60°C, CDCl₃, TMS): δ = 5.67 (m, 2H, 3-, 7-H von **9a**, 3-, 6-H von **9b** und 4-, 6-H von **9c**), 5.52 (m, 1H, 9-H von **9a–c**), 2.37–2.03 (m, 1.45H, 1-, 2-, 5-, 8-H von **9a–c**), 1.88 (m, 10.55H, 1-, 2-, 5-, 8-H, olefin. Methyl), 1.37 (m, 3H, cyclopropyl. Methyl). – ¹³C-NMR (62.90 MHz, –60°C, CDCl₃, TMS): δ = 137.6–134.9 (C-4, -6, -10 von **9a**, C-4, -7, -10 von **9b**, C-3, -7, -10 von **9c**), 124.5–124.0 (C-9 von **9a–c**), 119.7–118.0 (C-3, -7 von **9a**, C-3, -6 von **9b** und C-4, -6 von **9c**), 47.6 (C-5 von **9a**,

41.5 (C-5 von **9b**), 35.4 (C-5 von **9c**), 31.8–31.3 (C-2, -8 von **9a–c**), 28.3–26.6 (Methyl-C), 24.6–24.3 (C-1 von **9a–c**). – Charakteristische Signale von **9a–c**: **9a**: $\delta = 47.6$ (C-5), **9b**: 41.5 (C-5), **9c**: 35.4 (C-5). – $C_{14}H_{18}$ (186.3): ber. C 90.26, H 9.74; gef. C 90.08, H 9.67; Molmasse 186 (MS).

Hexamethylbibullvalenyl 10: Farbloses, hochviskoses, nicht unzersetzt destillierbares Öl. – 1H -NMR (120°C, $[D_6]DMSO$): $\delta = 5.63$ und 3.88 (sehr br. Mischungssignale 12H, Bullvalenyl-H), 1.73 (br. s, 18H, Methyl-H). – 1H -NMR (–50°C, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 5.88$ – 5.40 (m, 6H, olefin. H), 2.68 – 2.05 (m, ca. 2.4H, 1-, 2-, 5-, 8-H), 1.88 (m, ca. 15.6H, olefin. Methyl, 1-, 2-, 5-, 8-H), 1.38 (m, 6H, cyclopropyl. Methyl). – ^{13}C -NMR (62.90 MHz, –50°C, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 143.0$ – 141.1 und 136.6 – 134.5 (methylsubst. olefinische C), 125.1 – 124.5 (olefinische C mit 2 vicinalen Subst.), 120.2 – 118.3 (olefinische C mit einem vicinalen Subst.), 47.2 (C-5 mit 3 vicinalen Methylgruppen), 44.7 (C-5 mit 2 vicinalen Methylgruppen und vicinalem Bullvalen-Rest), 41.6 (C-5 mit 2 vicinalen Methylgruppen), 38.9 (C-5 mit vicinaler Methylgruppe und vicinalem Bullvalen-Rest), 35.5 (C-5 mit vicinaler Methylgruppe), 32.3 – 31.9 (Cyclopropan-C mit vicinaler Methylgruppe am Cyclopropan), 28.8 – 26.4 (Methyl-C), 25.2 – 24.2 (methylsubst. Cyclopropan-C). – $C_{26}H_{30}$: ber. 342.2348; gef. 342.2343 (MS).

^[1] W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 715–737.

^[2] G. Schröder, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 481; *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3140–3149.

^[3] ^[3a] G. Schröder, R. Merenyi, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 773–777. – ^[3b] G. Schröder, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 695. – ^[3c] J. F. M. Oth, R. Merenyi, J. Nielsen, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3385–3400. – ^[3d] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 458–467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 414. – ^[3e] E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H.-J. Riebel, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 599–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 590. – ^[3f] J. F. M. Oth, R. Merenyi, H. Röttele, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3941–3946. – ^[3g] J. F.

M. Oth, E. Machens, H. Röttele, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *745*, 112–123.

^[4] ^[4a] H. Röttele, P. Nikoloff, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3367–3377. – ^[4b] P. Nikoloff, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1971**. – ^[4c] H. Schwager, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), **1984**.

^[5] ^[5a] G. Schröder, H. Focke, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2403–2406. – ^[5b] G. Schröder, W. Witt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 331–332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 311. – ^[5c] K. Sarma, W. Witt, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3800–3812. – ^[5d] H. Focke, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1976**. – ^[5e] W. Witt, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1980**. – ^[5f] K. Sarma, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1982**.

^[6] ^[6a] J. F. M. Oth, R. Merenyi, G. Engel, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3377–3382. – ^[6b] G. Schröder, H. Röttele, R. Merenyi, J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3527–3537. – ^[6c] K. Sarma, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 633–641. – ^[6d] K. Sarma, W. Witt, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2339–2349.

^[7] ^[7a] B. Volkmann, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2226–2232. – ^[7b] B. Volkmann, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1982**.

^[8] J. F. M. Oth, K. Müllen, J.-M. Gilles, G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1415–1433; H. Nakamishi, O. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1803–1806; H. Günther, J. Ulmer, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3781–3786.

^[9] Betrachtet wird der Einfluß von Methyl-Substituenten an verschiedenen Positionen auf die chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne von (*Z*)-Hex-2-en. Verglichen werden die ^{13}C -NMR-Spektren von 3-, 4- und 5-Methyl-(*Z*)-hex-2-en sowie von 2,3- und 2,5-Dimethyl-(*Z*)-hex-2-en. Lit.: *Selected ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectral Data*, Thermodynamics Research Center, Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University, College Station, Texas, **1982**. Serien-Nr. 389, 394, 396, 402, 403.

^[10] Eine Aussage über die quantitative Gleichgewichtszusammensetzung aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ist nur unter der Voraussetzung möglich, daß sich der Kern-Overhauser-Effekt und die Spin-Gitter-Relaxation auf vergleichbare Kerne in verschiedenen Positionen gleichartig auswirken.

^[11] Die Abbildungen der NMR-Spektren finden sich bei K. Rebsamen, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1986**.

^[12] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.