

Penta- und Hexabrombullvalene

Karl Rebsamen und Gerhard Schröder*

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

Eingegangen am 13. Februar 1992

Key Words: Cope rearrangement / Bullvalenes, pentabromo- and hexabromo-

Penta- and Hexabromobullvalenes

The Pentabromobullvalenes **2a–d** and the hexabromobullvalenes **3a/b** are synthesized and the corresponding isomers are identified. **2** constitutes an equilibrium of four isomers. The isomer **2a** is separated from the mixture by column chromatography. For the kinetically most stable isomer **2a** the half-

life time for equilibration at 55°C amounts to ca. 30 h. Two non-equilibrating isomers **3a** and **3b** are isolated, however, in the case of hexabromobullvalene **3**. The bullvalene-typical property of a fluxional structure is now practically no longer existent.

Im Bullvalenmolekül (CH)₁₀ tauschen die CH-Einheiten unablässig Plätze und Nachbarn aus^[1]. Beim Tetrabrombullvalen **1** ist diese einmalige Eigenschaft einer neutralen organischen Molekel so weit eingeschränkt, daß bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Gemisches der Isomeren ein Isomer mit hoher kinetischer Stabilität (Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung bei 40°C ca. 80 min) isoliert werden kann^[2].

Dieser Trend müßte sich – so vermuteten wir – beim Pentabrombullvalen **2** und Hexabrombullvalen **3** fortsetzen und sich ab dem Octabrombullvalen wieder abschwächen. Das hypothetische Decabrombullvalen sollte wieder ein ideales Molekül mit fluktuierender Struktur sein.

Pentabrombullvalene **2a–d**^[3]

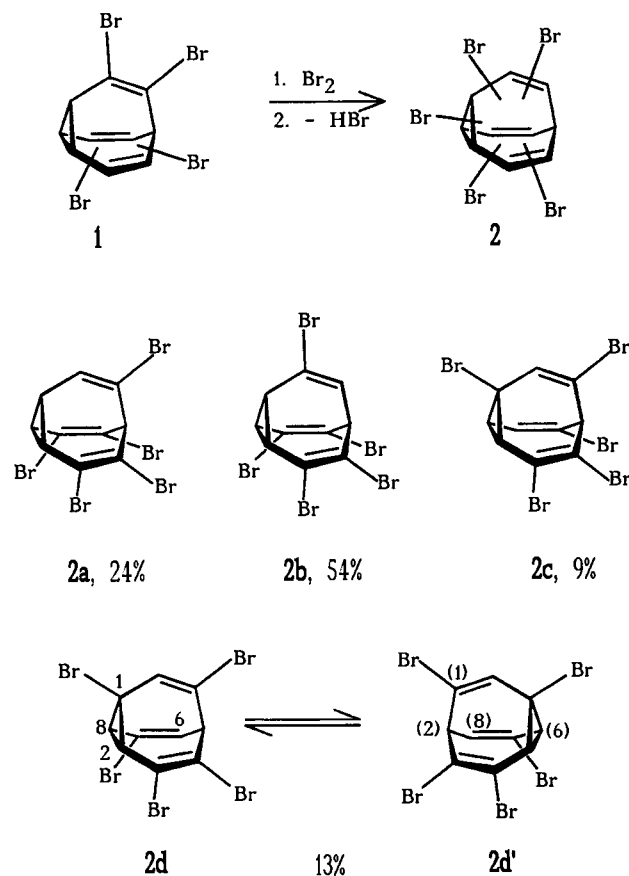
Die Darstellung der Pentabrombullvalene **2a–d** gelingt ebenso wie die der niedersubstituierten Brombullvalene durch Bromierung von **1** und anschließende Dehydrobromierung in einer Ausbeute von 36%. Das Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt im wesentlichen nur scharfe, gut aufgespaltene Signale, die man aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Verschiebungen (s. Exp. Teil) und Feinstrukturen den vier Isomeren **2a–d** zuordnen kann.

Die beiden überwiegend vorliegenden Isomeren **2a/b** zeigen C_s-Symmetrie und eine ausschließlich olefinische Anordnung der Bromsubstituenten, während in den beiden anderen Isomeren **2c/d** jeweils ein Bromatom am Cyclopropan steht.

Die Anteile der einzelnen Isomeren im Gleichgewichtsgemisch lassen sich durch Integration der Signale der Brückenköpfe 5-H bzw. der vicinal disubstituierten Olefin-Protonen 9-H von **2c** und **2d** bestimmen. Der Vergleich eines bei –40°C aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrums mit dem Raumtemperatur-Spektrum zeigt, daß bei Raumtemperatur die Cope-Umlagerung in **2d** nachweisbar ist. Gegenüber dem Raumtemperatur-Spektrum ergeben sich folgende Veränderungen: Das Singulett von **2d** bei δ = 6.71 wird zu ei-

nem Dublett mit *J* = 2 Hz aufgespalten, und das Multiplett von **2c/d** bei 3.53 spaltet in 2 Multipletts bei 3.57 und 3.38 auf. Die Cope-Umlagerung in **2d** erfolgt deshalb schneller als in **2a–c**, weil eine der drei Umlagerungen in **2d** entartet ist und zum Spiegelbildisomeren **2d'** führt. Diese Racemisierung ist eine schnelle Reaktion.

Die unterschiedliche kinetische Stabilität der Isomeren **2a–d** zeigt sich sehr deutlich im Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektrum, das bei 120°C aufgenommen wurde (s. Exp. Teil).



Die im Vergleich zum Raum- und Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum zum Teil veränderten chemischen Verschiebungen sind auf Lösemittelleffekte zurückzuführen. Man erkennt, daß sich die Signale von **2a** nicht verändert haben. Die Signale von **2b/c** sind nach wie vor separiert, erfahren jedoch bei dieser Temperatur eine Verbreiterung.

Dagegen erhält man für Isomer **2d** sehr breite, nicht separierte Mischsignale. Es handelt sich demnach bei **2a** um das am langsamsten, bei **2d** um das am schnellsten umlagernde Isomer von Pentabrombullvalen **2**.

Die Integration des Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrums ergibt, daß sich die Gleichgewichts-Zusammensetzung gegenüber dem Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum innerhalb der Fehlergrenzen nicht verändert hat.

Durch Säulenchromatographie gelingt es, Isomer **2a** aus dem Gemisch der Pentabrombullvalene abzutrennen. Im Gegensatz zu den anderen Isomeren kristallisiert **2a** sehr leicht als farbloser Feststoff (^1H -NMR-Spektrum s. Exp. Teil).

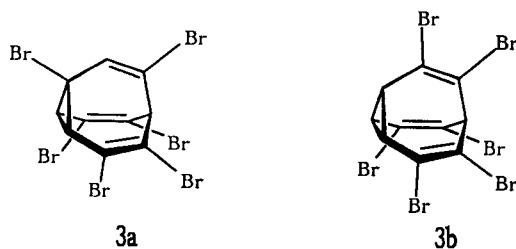
Lösungen von **2a** und von **2b–d** verändern sich bei Raumtemperatur nicht innerhalb von Tagen, wie durch ^1H -NMR-Spektroskopie gezeigt werden kann. Die Gleichgewichtseinstellung unter Beteiligung von **2a** erfolgt demnach extrem langsam.

Aus der Integration des ^1H -NMR-Spektrums des Isomerengemisches **2b–d** ergibt sich eine Zusammensetzung von 71% **2b**, 12% **2c** und 17% **2d** (Zuordnung der Signale s. Exp. Teil).

Bei einer Temperatur von 55°C kann die Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von **2a**, ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Gleichgewichtseinstellung wird über die Konzentration $c_{1/2} = (c_0 + c_{\text{eq}})/2$ ($c_0 = 100\%$, $c_{\text{eq}} = 24\%$) ermittelt. Für **2a** ist $c_{1/2} = 62\%$, die zugehörige Halbwertszeit $t_{1/2}$ (55°C) beträgt ca. 30 h. Dieser Befund bestätigt die eingangs geäußerte Vermutung, daß bei Penta- und Hexabrombullvalenen stabile Isomere isolierbar sein sollten.

Hexabrombullvalen **3a/b**

Die Darstellung von **3** gelingt durch Bromierung der Pentabrombullvalene **2** und nachfolgende Dehydrobromierung. Die Ausbeute beträgt ca. 18%. Nach Chromatographie und Umkristallisieren erhält man farbloses kristallines **3a** und **3b**. Nach mehrstündigem Stehenlassen einer CDCl_3 -Lösung von **3a** bei Raumtemp. werden im ^1H -NMR-Spektrum schwache Signale von Zersetzungsprodukten sichtbar. Auch nach Tagen zeigt das Spektrum keine Absorptionen von **3b**. Nach 10 Tagen bei 60°C erkennt man im ^1H -NMR-Spektrum einer CDCl_3 -Lösung von **3b** lediglich einen Anteil von



etwa 10% des Isomeren **3a**. Bei **3a** und **3b** ist offensichtlich die bullvalentypische Eigenschaft der fluktuierenden Struktur weitgehend verlorengegangen.

Wir danken der BASF AG, Ludwigshafen, für Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

Angaben über benutzte Geräte und Hilfsmittel finden sich in Lit.^[4]

3,4,6,7,10-Pentabrombullvalen (2a), 3,4,6,7,9-Pentabrombullvalen (2b), 1,3,4,6,10-Pentabrombullvalen (2c) und 1,3,4,7,10-Pentabrombullvalen (2d): Zu einer Lösung von 1.237 g (2.77 mmol) der Tetrabrombullvalene **1**^[2] in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -15°C langsam eine Lösung von 450 mg (2.82 mmol) Br_2 in 30 ml CH_2Cl_2 . Anschließend rührt man die rotbraune Lösung noch 1 h bei 0 bis -10°C und destilliert dann das Lösemittel im Rotationsverdampfer ab. Der dunkelbraune, schaumige Rückstand wird in 50 ml CH_3CN aufgenommen. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemp. 845 mg (5.55 mmol) DBU in 20 ml CH_3CN . Das Reaktionsgemisch wird 6 h bei 80°C gerührt und dann bei Raumtemp. mit 10 ml 2 N H_2SO_4 in 100 ml H_2O versetzt. Man extrahiert $5 \times$ mit je 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und $3 \times$ mit je 50 ml gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand über Kieselgel (5 cm) filtriert (Pentan). Der nach Abdestillieren des Pentans verbleibende Rückstand wird an Kieselgel [Pentan/Ether (95:5)] chromatographiert. Neben Spuren von **1** und einem nicht weiter charakterisierten Nebenprodukt (vermutlich Tetrabrombullvalendibromid)^[2] isoliert man 454 mg (31%) öliges Isomerengemisch **2** und 79 mg (5%) farbloses, kristallines **2a**, Schmp. 145°C (Zers.) [Ether/Pentan (2:1)]. — ^1H -NMR: (Raumtemp., CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.75$ (d, $J = 2$ Hz, 0.09H, 9-H von **2c**), 6.71 (s, 0.13H, 9-H von **2d**), 6.50–6.35 (m, insges. 1H, 9-H von **2a**, 10-H von **2b**, 7-H von **2c**, 6-H von **2d**), 4.15 (d, $J = 2$ Hz, 0.24H, 5-H von **2a**), 3.85 (d und s, $J = 9$ Hz, 0.63H, 5-H von **2b/c**), 3.53 (m, 0.48H, 2-H von **2c**, 2-, 5-, 8-H von **2d**), 3.20, 3.14 (jeweils d, $J = 9$ Hz, 1.56H, 2-, 8-H von **2a/b**), 3.02–2.88 (m, 0.63H, 1-H von **2b**, 8-H von **2c**), 2.47 (q, $J = 9$ Hz, 0.24H, 1-H von **2a**).

^1H -NMR von isoliertem **2a** (Raumtemp., CDCl_3/TMS): $\delta = 6.50$ (dd, $J = 9$ und 2 Hz, 1H, 9-H), 4.15 (d, $J = 2$ Hz, 1H, 5-H), 3.14 (d, $J = 9$ Hz, 2H, 2-, 8-H), 2.47 (q, $J = 9$ Hz, 1H, 1-H).

Charakteristische Signale von **2a–d** (im Raumtemp.- ^1H -NMR): **2a**: $\delta = 4.15$ (d, $J = 2$ Hz, 0.24H, 5-H); **2b**: $\delta = 3.85$ (d, $J = 9$ Hz, 0.63H, 5-H, davon 0.09H von **2c**); **2c**: $\delta = 6.75$ (d, $J = 2$ Hz, 0.09H, 9-H); **2d**: $\delta = 6.71$ (s, 0.13H, 9-H). — ^1H -NMR (120°C , $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 6.90$ (s, 0.09H, 9-H von **2c**), 6.72 (dd, $J = 9$ und 2 Hz, 0.24H, 9-H von **2a**), 6.6 (br. m, 0.63H, 10-H von **2b**, 7-H von **2c**), 5.0 (br. Mischungssignal von **2d**), 4.15 (d, $J = 2$ Hz, 0.24H, 5-H von **2a**), 4.07 (br. d, 0.54H, 5-H von **2b**), 3.89 (s, 0.09H, 5-H von **2c**), 3.76 (d, $J = 9$ Hz, 0.09H, 2-H von **2c**), 3.47, 3.40 (jeweils d, $J = 9$ Hz, 1.56H, 2-, 8-H von **2a/b**), 3.27 (br. m, 0.63H, 1-H von **2b**, 8-H von **2c**), 2.83 (q, $J = 9$ Hz, 0.24H, 1-H von **2a**). — Charakteristische Signale von **2a–d** (im Hochtemp.- ^1H -NMR): **2a**: $\delta = 6.72$ (dd, $J = 9$ und 2 Hz, 0.24H, 9-H), 4.15 (d, $J = 2$ Hz, 0.24H, 5-H), 2.83 (q, $J = 9$ Hz, 0.24H, 1-H); **2b**: $\delta = 4.07$ (br. d, 0.54H, 5-H); **2c**: $\delta = 6.90$ (s, 0.09H, 9-H), 3.89 (s, 0.09H, 5-H), 3.76 (d, $J = 9$ Hz, 0.09H, 2-H); **2d**: $\delta = 5.0$ (sehr breites Mischungssignal). — $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_5$ (524.7): ber. C 22.89, H 0.98; gef. (**2a**) C 23.20, H 0.81; Molmasse 525 (**2a**, MS, Sextett), 525 (**2a–d**, MS, Sextett).

1,3,4,6,7,10-Hexabrombullvalen (3a) und 3,4,6,7,9,10-Hexabrombullvalen (3b): Für die Bromierung wird das Gemisch der Penta-

brombullvalene **2a–d** eingesetzt, lediglich das Nebenprodukt wird chromatographisch abgetrennt. Zu einer Lösung von 5.55 g (10.6 mmol) **2a–d** in 70 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -10°C langsam eine Lösung von 1.77 g (11.1 mmol) Br_2 in 30 ml CH_2Cl_2 . Man rührt 2 h bei 10°C und destilliert das Lösemittel und unverbrauchtes Br_2 im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird in 80 ml CH_3CN aufgenommen. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemp. 3.23 g (21.2 mmol) DBU in 20 ml CH_3CN , erwärmt 8 h auf 80°C und gibt bei Raumtemp. 20 ml 2 N H_2SO_4 in 150 ml H_2O zu. Man extrahiert 5 \times mit je 50 ml Ether, wäscht die organische Phase mit 50 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und 4 \times mit je 50 ml H_2O und trocknet dann mit MgSO_4 . Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert. Dann filtriert man über Kieselgel (ca. 5 cm, Pentan). Das Pentan wird abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert [Pentan/Ether (95:5)]. Man erhält 2 Fraktionen: Fraktion 1 (895 mg) besteht zu ca. 80% aus **3a**, Fraktion 2 (657

mg) enthält neben ca. 70% **3b** noch **2** sowie nicht charakterisierte Nebenprodukte. **3a** und **3b** bilden farblose Kristalle. **3a**: Schmp. 131°C (Zers.) (Pentan/ CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.78$ (d, $J = 2$ Hz, 1H, 9-H), 4.20 (d, $J = 2$ Hz, 1H, 5-H), 3.54 (s, 2H, 2-, 8-H); **3b**: Schmp. ca. 180°C (Zers.) (Pentan/ CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.45$ (s, 1H, 5-H), 3.13 (s, 3H, 1-, 2-, 8-H). – $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_6$: ber. C 19.90, H 0.67; gef. (**3a**) C 19.82, H 0.51; (**3b**) C 19.99, H 0.55; Molmasse **3a** und **3b**: jeweils 604 (MS, Septett).

[1] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 27–35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 115; *Tetrahedron* **1963**, 19, 715–737.

[2] B. Volkmann, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2226–2232.

[3] K. Rebsamen, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1986**.

[4] K. Rebsamen, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1419–1423, voranstehend.

[76/92]