

Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaphenylbullvalene

Karl Rebsamen, Herbert Röttele 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, mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, and hexaphenyl-

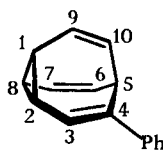
Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- and Hexaphenylbullvalenes

Lithium diphenylcuprate reacts with the corresponding bromobullvalenes to yield the phenylbullvalenes **1–6**, whose substitution patterns are deduced from their $^1\text{H-NMR}$ spectra. Starting with triphenylbullvalenes **3** some isomers show a rel-

atively high kinetic stability which culminates in the case of the hexaphenylbullvalenes **6a** and **6b** in the loss of the phenomenon of fluctuating structure for the bullvalene skeleton.

Isomere mit relativ langsamer Äquilibrierung durch Cope-Umlagerungen finden sich nicht bei Tetramethylbullvalen^[1], wohl aber bei Tetra-^[2], Penta- und Hexabrombullvalen^[3]. Beim zuletzt genannten Bullvalenderivat ist das typische Phänomen der fluktuierenden Struktur praktisch verlorengegangen. Ganz offensichtlich werden die isolierbaren Brombullvalen-Isomere^[2,3] vor einer schnellen Äquilibrierung durch Cope-Umlagerungen dadurch geschützt, daß Bromsubstituenten die Brückenkopf- (5) und die Cyclopropyl- (1-, 2-, 8-)Position zu vermeiden suchen^[3]. Die Phenylbullvalene sind aus den entsprechenden Brombullvalenen durch Reaktion mit Lithium-diphenylcuprat erhältlich.

Phenylbullvalen (**1**) ist durch Brom/Phenyltausch gut zugänglich. Es ist mit einer bereits auf anderem Wege hergestellten Probe identisch^[4]. Das 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -40°C ist wesentlich aussagekräftiger als das ältere 60-MHz-Spektrum. Das Spektrum (siehe Exp. Teil)^[5] bestätigt die damaligen Untersuchungen, nach denen die Phenylgruppe ausschließlich olefinische Positionen am Bullvalengerüst einnimmt. Darüber hinaus kann aus dem Integrationsverhältnis der tieffeldverschobenen Signale der Brückenkopf- (5-H von **1a**) und Cyclopropylprotonen (2-H von **1b**) ein **1a/1b** Verhältnis von 3:1 bestimmt werden.



1a, 75%

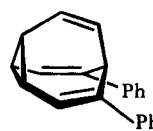


1b, 25%

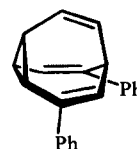
Äquilibrierung von **1** durch Cope-Umlagerungen: schnell

Diphenylbullvalen **2** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die bullvalentypische Temperaturabhängigkeit. Bei 150°C verursachen die Bullvalenylprotonen ein breites Mischungssignal bei $\delta = 4.51$. Das Raumtemperatur-Spektrum zeigt breite ge-

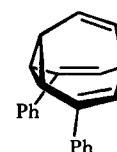
trennte Signale für die olefinischen und die nicht-olefinischen Bullvalenylprotonen. Bei -40°C (s. Exp. Teil) sind die Cope-Umlagerungen auf der NMR-Zeitskala ausgefroren. Es lassen sich 3 Isomere nachweisen, wobei Isomer **2c** nur indirekt über die Integration des Signals bei $\delta = 2.88$ zu identifizieren ist. Einerseits ist die Integration dieses Signals größer als die des Cyclopropylsignals 2-H von Isomer **2b** und kann deshalb nicht ausschließlich durch das Cyclopropyl-H mit einer vicinalen Phenylgruppe verursacht werden. Andererseits läßt sich aus der chemischen Verschiebung der 5-H-Signale von **2a** und **2b** berechnen, daß das 5-H-Signal von **2c** im gleichen Bereich wie die Signale der vicinal phenyl-substituierten Cyclopropylprotonen erscheinen sollte. Außer 2-H von **2b** mit der Intensität 0.4H verbergen sich im Signal bei $\delta = 2.88$ mit der Intensität 0.61H 2-, 5- und 8-H von **2c**. Das Integrationsverhältnis der olefinischen zu den nicht-olefinischen Bullvalenylprotonen (1-, 2-, 5-, 8-H) beträgt 4:4, d.h. es liegen ausschließlich olefinisch substituierte Isomere vor. Aus dem Integrationsverhältnis der tieffeldverschobenen Signale der Brückenkopf- (5-H)Protonen und Cyclopropylprotonen mit einer bzw. zwei vicinalen Phenylgruppen erhält man eine Gleichgewichtszusammensetzung von 53% **2a**, 40% **2b** und 7% **2c**.



2a, 53%



2b, 40%



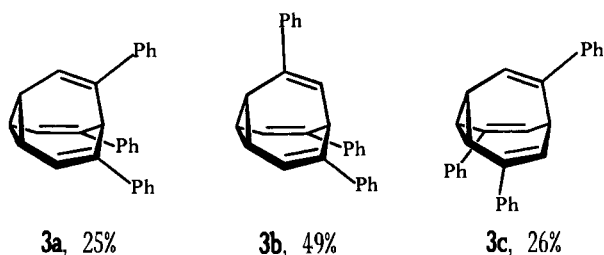
2c, 7%

Äquilibrierung von **2** durch Cope-Umlagerungen: schnell

Triphenylbullvalen **3** zeigt – und dieser Effekt ist bei den tetra-, penta- und hexasubstituierten Bullvalenen noch stärker ausgeprägt – relativ stabile Isomere. Diese Aussage wird durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen bewiesen (s. Exp. Teil). Die Auswertung des Tief-

temperaturspektrums ergibt eine Gleichgewichtszusammensetzung von 25% **3a**, 49% **3b** und 26% **3c**. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Integration der tieffeldverschobenen Absorptionen der Brückenkopfprotonen 5-H, deren Zuordnung aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und ihres Aufspaltungsmusters (s, d, t) erfolgt. Das Raumtemperatur-Spektrum von **3** zeigt ebenso wie das Spektrum von Tetrabrombullvalen^[2] neben den breiten Mischungssignalen einige gegenüber dem Tieftemperaturspektrum unverändert scharfe Signale. Besonders charakteristisch ist das Singulett bei $\delta = 4.26$ (5-H von **3a**). Dieses Signal und weitere Signale im Bereich der olefinischen und nicht-olefinischen Protonen zeigen selbst bei 140 °C keine Veränderung. Es liegt also ein Bullvalenisomer vor, welches eine auffallend hohe kinetische Stabilität aufweist. Verständlich wird diese Stabilität bei Betrachtung der drei möglichen Cope-Umlagerungen, die **3a** eingehen kann. Bedingt durch die C_{3v} -Molekülsymmetrie sind diese äquivalent und führen zu einem Isomer mit zwei Phenylgruppen in einer energetisch ungünstigen Cyclopropylposition. Dieses muß daher gegenüber **3a** eine relativ hohe Energie aufweisen. Somit erfordert auch die Cope-Umlagerung, die von **3a** zu diesem Isomer führt, eine hohe Aktivierungsenergie.

Löst man kristallines **3a** in $CDCl_3$ und nimmt unmittelbar darauf ein 1H -NMR-Spektrum auf, so erhält man das Spektrum des reinen Isomeren **3a**. Davon ausgehend kann man die Gleichgewichtseinstellung 1H -NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung $t_{1/2}$ wird über $c_{1/2}$ erfaßt [$c_{1/2} = (c_0 + c_{eq})/2$ für $c_0 = 100\%$ **3a**, $c_{eq} = 25\%$ **3a**]. Für **3a** beträgt $c_{1/2} = 62.5\%$ und die Halbwertszeit $t_{1/2} = 60$ min (Raumtemp.). Diese Zeit liegt in der gleichen Größenordnung wie die Zeiten bei den isomeren Isomeren von Tetrabrombullvalen^[2].

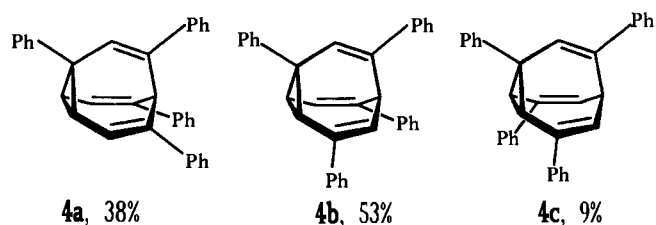


Äquilibration von **3** durch Cope-Umlagerungen: $t_{1/2}$ (Raumtemp.) 1 h für **3a**

Tetraphenylbullvalen 4: Das Tieftemperaturspektrum bei -80 °C (s. Exp. Teil) läßt drei Isomere **4a**, **4b** und **4c** erkennen. Die 1H -NMR-Signale von **4a** sind ebenso wie die von **3a** temperaturunabhängig. Das Brückenkopfproton 5-H von **4b** zeigt eine charakteristische chemische Verschiebung und Signalform: $\delta = 4.04$ als Dublett. Für das Isomere **4c** sprechen sowohl das Singulett für die beiden äquivalenten Cyclopropylprotonen 2- und 8-H bei 3.30 als auch die charakteristische chemische Verschiebung für das Brückenkopfproton 5-H bei 3.67.

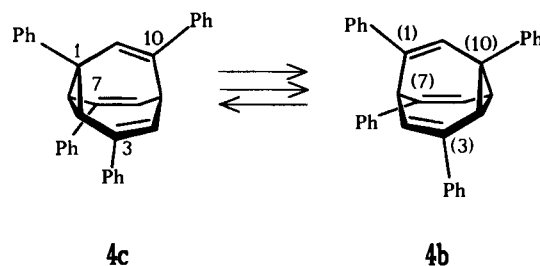
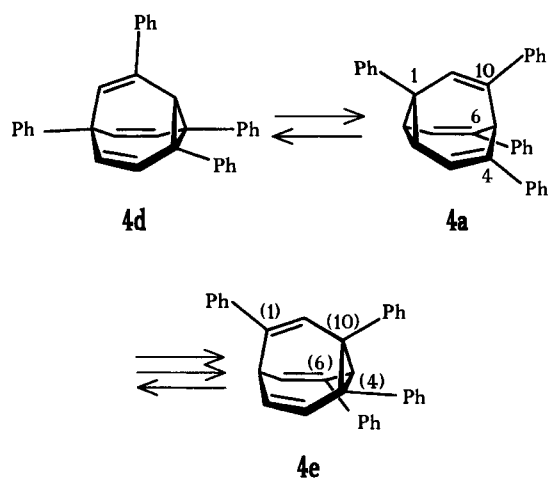
Die Gleichgewichtszusammensetzung läßt sich aus dem Integrationsverhältnis der Brückenkopfabsorptionen 5-H

von **4a** und **4b** sowie aus dem Signal der Cyclopropylprotonen 2- und 8-H von **4c** bestimmen. Wir finden 38% **4a**, 53% **4b** und 9% **4c**.



Äquilibration von **4** durch Cope-Umlagerungen: $t_{1/2}$ (Raumtemp.) 12.5 h für **4a**

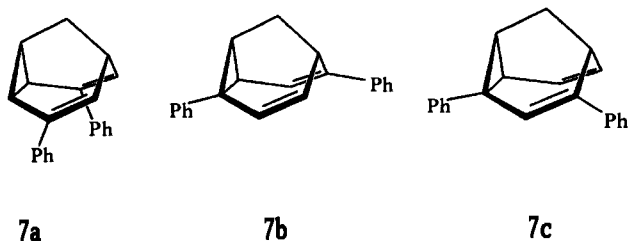
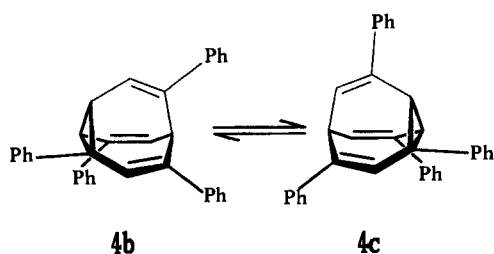
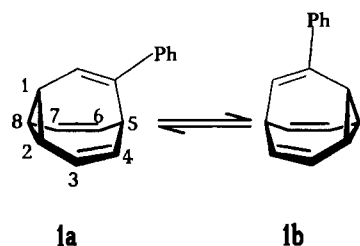
Die Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums von **4** wird bei Betrachtung der möglichen Cope-Umlagerungen in den drei Isomeren plausibel. Isomer **4a** geht bei den drei möglichen Umlagerungen in zwei verschiedene Isomere über. Dabei führt eine Umlagerung zu dem nicht nachweisbaren Isomer **4d**, bei dem drei Phenylgruppen an nicht-olefinische C-Atome gebunden sind, die beiden energetisch ununterscheidbaren Umlagerungen ergeben das ebenfalls nicht nachweisbare Enantiomeren-Paar **4e** mit zwei Phenylgruppen am Cyclopropan-System. Beide Isomere weisen daher eine relativ hohe Energie auf und bedingen deshalb die im Vergleich zu **4b** und **4c** große kinetische Stabilität von **4a**.



Die in **4a** und **4c** nach den IUPAC-Regeln nummerierten Kohlenstoff-Atome erscheinen in den beiden Enantiomeren-Paaren **4e** und **4b** an den gekennzeichneten Stellen in Klammern.

mern. Die Isomeren **4b** und **4c** stehen dagegen über eine Cope-Umlagerung miteinander im Gleichgewicht.

Während eine der drei möglichen Cope-Umlagerungen von **4b** zu **4c** führt, erhält man aus dem C_s -symmetrischen **4c** durch zwei energetisch ununterscheidbare Umlagerungen das Enantiomeren-Paar **4b**. Findet diese Umlagerungssequenz auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala schnell statt, so muß das Spektrum vier Mischungssignale enthalten, deren Absorptionsfrequenzen bei einem Verhältnis von **4b**:**4c** = 53:9 im wesentlichen durch die Signallagen von **4b** bestimmt werden. Zwei der Mischungssignale ergeben sich durch Mischung von olefinischen und nicht-olefinischen Resonanzen. Da aus **4c** das Enantiomerenpaar **4b** entsteht, kann sowohl 4-H als auch 6-H in **4c** zu 2-H in **4b** werden. Ebenso kann jedes der beiden Cyclopropylprotonen 2-H und 8-H von **4c** den Platz von 4-H in **4b** einnehmen. Die beiden anderen Mischungssignale entstehen durch Mischung von olefinischen mit olefinischen, 9-H von **4c** mit 9-H von **4b**, und von nicht-olefinischen mit nicht-olefinischen Signalen, 5-H von **4c** mit 8-H von **4b**. Dies bedeutet aber, daß die Koaleszenztemperaturen der beiden ersten Mischungssignale deutlich höher liegen als die der beiden anderen Signale. Das ist besonders gut im Raumtemperatur-Spektrum von **4** zu erkennen. Zwei Mischungssignale sind so breit, daß sie sich nicht von der Grundlinie abheben, während die beiden anderen bereits relativ scharf sind. Sie erscheinen bei $\delta = 6.15$ als s und bei 3.10 als t.



Gegenüberstellung von Cope-Umlagerungen in den Phenylbullvalenen **1a/1b** sowie in den Diphenylbarbaralanen **7a-c**

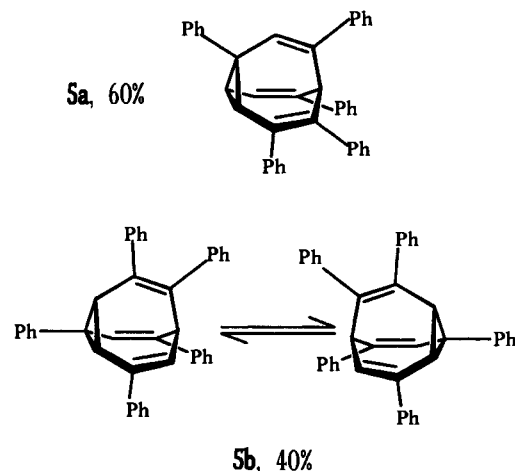
Interessant ist der qualitative Vergleich der Fluktuationsgeschwindigkeiten der Phenylbullvalene **1a** und **1b** auf der einen Seite und von **4b** und **4c** auf der anderen Seite. In beiden Fällen stehen die beiden Isomeren über eine Cope-Umlagerung direkt miteinander im Gleichgewicht.

Bei **1a/b** findet die Umlagerung in einem unsubstituierten Homotropiliden-Segment statt, bei **4b/c** in einer 2,4,7-triphenylsubstituierten Homotropiliden-Einheit. Die Cope-Umlagerung **1a** \rightleftharpoons **1b** ist bereits bei -40°C auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala eingefroren, bei **4b** \rightleftharpoons **4c** werden dagegen tiefere Temperaturen benötigt. Dies bedeutet, daß die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung **4b** nach **4c** kleiner ist als die von **1a** nach **1b**.

Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen zum Substituenteneinfluß im Barbaralan-System. Kessler konnte zeigen, daß die Phenylgruppen des 3,7-Diphenylbarbaralans (**7a**) die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung geringfügig erhöhen^[6]. Nach Quast führen dagegen zwei Phenylgruppen in 2,6-Position bei Derivat **7b** zu einer überraschend großen Absenkung der Aktivierungsenergie^[7]. Untersuchungen von Weier in unserem Arbeitskreis an 2,4-Diphenylbarbaralan (**7c**) unterstreichen ebenfalls, daß zwei Phenylgruppen in 2,4-Position an den Enden des formalen Allylsystems einen stark beschleunigenden Effekt auf die Cope-Umlagerung haben^[8].

Wie das Triphenylbullvalen **3a** kristallisiert auch das Tetraphenylbullvalen **4a** isomerenrein aus. Löst man eine umkristallisierte Probe von **4a** in CDCl_3 und nimmt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf, so erhält man das Spektrum von reinem **4a**. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung, ausgehend von **4a**, ergibt, daß bei Raumtemp. nach ca. 12.5 h der Mittelwert von Ausgangs- und Gleichgewichtseinstellung erreicht wird [$c_{1/2} = (c_0 + c_{\text{eq}})/2$ für $c_0 = 100\%$, $c_{\text{eq}} = 38\%$, $c_{1/2} = 69\%$]. Diese Halbwertszeit liegt beträchtlich über der von **3a** d. h. **4a** hat im Vergleich zu **3a** eine deutlich höhere kinetische Stabilität.

Pentaphenylbullvalen 5: Die Reaktion von Pentabrombullvalen^[3] mit Lithium-diphenylcuprat ergibt ein Gemisch aus **4** und **5** im Verhältnis 2:3. Durch mehrmalige Chro-



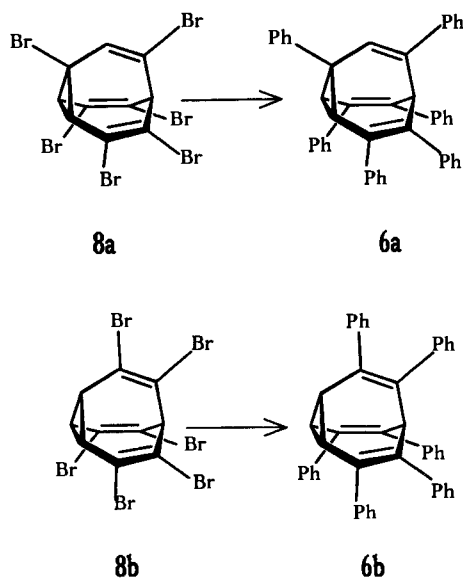
Äquilibrierung von **5** durch Cope-Umlagerungen:
 $t_{1/2}(\mathbf{5a}) \approx t_{1/2}(\mathbf{4a})$

matographie an Kieselgel gelingt es, einen geringen Anteil an **5** aus dem Produktgemisch abzutrennen. Das nicht analysenreine Pentaphenylbullvalen **5** fällt als gelber amorpher Feststoff an. Wie die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, besteht das Gleichgewichtsgemisch im wesentlichen aus zwei Isomeren **5a** und **5b** (s. Exp. Teil). Ihr Anteil läßt sich anhand der Brückenkopf-5-H-Signale bei $\delta = 4.28$ (s, 0.6H) für **5a** und 3.92 (s, 0.4H) für **5b** zu 60 und 40% bestimmen.

Neben den Signalen von **5a/b** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zusätzliche Signale geringer Intensität. Ob es sich dabei um weitere Isomere von **5** oder um Verunreinigungen handelt, kann nicht entschieden werden. Der relative Anteil dieser Signale an der Gesamtintegration liegt unter 10%.

Das temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verhalten von **5a** und **5b** gleicht dem der entsprechenden Isomeren von Pentabrombullvalen^[3]. Während die Signale von **5a** keine Temperaturabhängigkeit zeigen, erhält man bei **5b** im Raumtemperatur- und Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Mischungssignale für die Protonenpaare 2-,5-H und 6-,8-H. Ursache ist die schnell ablaufende degenerierte Cope-Umlagerung in **5b**, die einer Racemisierung entspricht. Diese Umlagerung ist erst bei Temperaturen unterhalb von -70°C auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala eingefroren, d.h. die Umlagerungsgeschwindigkeit liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Tetraphenylbullvalenisomeren **4b** \rightleftharpoons **4c**.

Hexaphenylbullvalen 6: Aus dem Isomeren **8a** des Hexabrombullvalens^[3] erhält man durch Umsetzung mit Lithium-diphenylcuprat nach Aufarbeitung ca. 5% des angereicherten Hexaphenylbullvalens **6**, das durch Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakterisiert und als Isomer **6a** identifiziert wird.



Äquilibrierung von **6** durch Cope-Umlagerungen: nicht erkennbar

Bei der Umsetzung des Hexabrombullvalens **8b** fällt nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von ca. 12% wiederum nur ein stark angereichertes Hexaphenylbullvalen-Isomer an,

das durch Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakterisiert und als **6b** identifiziert wird.

6a und **6b** bleiben nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur und auch bei 50°C unverändert, wie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gezeigt werden kann. Die Isomeren **6a** und **6b** sind offensichtlich nicht ineinander überführbar, d.h. die Eigenschaft der fluktuierenden Struktur ist verlorengegangen.

Wir danken der BASF AG, Ludwigshafen, für Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

Angaben über verwendete Geräte und Hilfsmittel finden sich unter Lit.^[1]

4-Phenylbullvalen (1a) und 3-Phenylbullvalen (1b): Zu einer Suspension von 2.74 g (19 mmol) CuBr in 40 ml Ether spritzt man bei 0°C 19.1 ml einer 2 M etherischen Phenyllithiumlösung (38.2 mmol). Die so hergestellte Lösung von Lithium-diphenylcuprat wird mit einer Lösung von 1.00 g (4.78 mmol) Brombullvalen^[9a] in 25 ml Ether versetzt. Das Reaktionsgemisch läßt man 20 h bei Raumtemp. rühren und zersetzt anschließend das überschüssige Cuprat mit gesättigter NH_4Cl -Lösung. Es wird ausgeethert, die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das als Nebenprodukt entstandene Biphenyl aus dem Rohprodukt durch Flash-Chromatographie abgetrennt (Kieselgel, Pentan)^[10]. Man isoliert 724 mg (73%) **1a/b**. Die physikalischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[4] überein. — $^1\text{H-NMR}$ (-40°C , CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.34$ bis 7.25 (m, 5H, arom. H), 6.17 (d, $J = 9$ Hz, 0.75H, 3-H, von **1a**), 6.05–5.88 (m, 4.25H, restliche olef. H), 2.98 (t, $J = 9$ Hz, 0.75H, 5-H, von **1a**), 2.61 (t, $J = 9$ Hz, 0.25H, 2-H von **1b**), 2.21 (q, teilweise überlagert, $J = 9$ Hz, 0.25H, 5-H von **1b**), 2.54–2.35 (m, 2.75H, restliche cyclopropyl. H)^[5]. — Charakteristische Signale des Gemisches **1a/1b**: **1a**: $\delta = 6.17$ (d, $J = 9$ Hz, 0.75H, 3-H), 2.98 (t, $J = 9$ Hz, 0.75H, 5-H). **1b**: $\delta = 2.61$ (t, $J = 9$ Hz, 0.25H, 2-H), 2.21 (q, $J = 9$ Hz, 0.25H, 5-H).

4,6-Diphenylbullvalen (2a), 3,6-Diphenylbullvalen (2b) und 3,7-Diphenylbullvalen (2c): 600 mg (2.1 mmol) Dibrombullvalen^[9b] in 15 ml Ether werden zu einer frisch hergestellten Lösung von Lithium-diphenylcuprat [2.78 g (20 mmol) CuBr in 40 ml Ether und 20 ml 2 M etherische Phenyllithium-Lösung (40 mmol)] getropft. Es wird 70 h bei Raumtemp. gerührt und wie oben aufgearbeitet. Der Rückstand wird chromatographiert [Kieselgel, Pentan/Ether (98:2)]. Man erhält 469 mg (80%) **2** als farblose Kristalle, Schmp. 83 – 84°C [Pentan/Ether (1:1)]. — $^1\text{H-NMR}$ (-40°C , CDCl_3 , TMS) von **2a–c**: $\delta = 7.48$ – 7.27 (m, 10H, arom. H), 6.30–5.97 (m, 4H, olefin. H), 3.65 (schmales m, 0.53H, 5-H von **2a**), 3.28 (t, $J = 9$ Hz, 0.40H, 5-H von **2b**), 2.88 (m, 0.61H, 2-H von **2b**, 2-, 5-, 8-H von **2c**), 2.67–2.40 (m, 2.46H, restliche cyclopropyl. H)^[5]. — Charakteristische Signale des Gemisches **2a/b**: **2a**: $\delta = 3.65$ (schmales m, 0.53H, 5-H). **2b**: $\delta = 3.28$ (t, $J = 9$ Hz, 0.40H, 5-H). — UV (Ether): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 253 nm (4.25), 218 (sh, 4.28). — $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (282.4): ber. C 93.57, H 6.43; gef. C 93.09, H 6.51; Molmasse 282 (MS).

4,6,10-Triphenylbullvalen (3a), 4,6,9-Triphenylbullvalen (3b) und 3,7,10-Triphenylbullvalen (3c): 500 mg (1.36 mmol) Tribrombullvalen^[2] in 40 ml Ether werden zu einer frisch hergestellten Lösung von Lithium-diphenylcuprat [2.94 g (20.5 mmol) CuBr in 40 ml Ether und 20 ml 2 M etherische Phenyllithium-Lösung (40 mmol)] getropft. Man rührt 20 h bei Raumtemp., arbeitet wie oben beschrieben auf und chromatographiert an Kieselgel [Pentan/Ether (98:2)]. Man isoliert 283 g (58%) farbloses kristallines **3a**. Schmp.

181 °C [CHCl₃/Pentan (1:1)]. – ¹H-NMR (140 °C, [D₆]DMSO) von **3a–c**: δ = 7.41–7.23 (m, 15H, arom. H), 6.33 (schmales m, 0.75H, 3-, 7-, 9-H von **3a**), 5.18 (br. s, 4H, Mischungssignal der bullval. H von **3b/3c**), 4.18 (br. s, 1.5H, 5-H von **3a** und Mischungssignal der bullval. H von **3b/c**), 2.70 (schmales m, 0.75H, 1-, 2-, 8-H von **3a**)^[5]. – ¹H-NMR (–50 °C, CDCl₃, TMS): δ = 7.45–7.18 (m, 15H, arom. H), 6.29–6.17 (m, 3H, olefin. H), 4.26 (s, 0.25H, 5-H von **3a**), 3.89 (d, *J* = 9 Hz, 0.49H, 5-H von **3b**), 3.52 (t, *J* = 9 Hz, 0.26H, 5-H von **3c**), 2.96 (m, 1.0H, 1-H von **3b** und 2-, 8-H von **3c**), 2.63 (m, 2.0H, restliche cyclopropyl. H)^[5]. – Charakteristische Signale des Gemisches **3a–c**: **3a**: δ = 4.26 (s, 0.25H, 5-H); **3b**: δ = 3.89 (d, *J* = 9 Hz, 0.49H, 5-H); **3c**: δ = 3.52 (t, *J* = 9 Hz, 0.26H, 5-H). – UV (Ether): λ_{max} (lg ε) = 245 nm (3.74). – C₂₈H₂₂ (358.5): ber. C 93.81, H 6.19; gef. C 93.59, H 6.29; Molmasse 358 (MS).

1,4,6,10-Tetraphenylbullvalen (4a), **1,3,6,10-Tetraphenylbullvalen (4b)** und **1,3,7,10-Tetraphenylbullvalen (4c)**: 1.0 g (2.24 mmol) Tetrabrombullvalen^[2] in 40 ml Ether werden zu einer frisch hergestellten Lösung von Lithium-diphenylcuprat [3.86 g (26.9 mmol) CuBr in 100 ml Ether und 20 ml etherische 2 M Phenyllithium-Lösung (400 mmol)] getropft. Man rührt 20 h bei Raumtemp. und arbeitet auf Säulenchromatographische Trennung [Kieselgel, Pentan/Ether (95:5)] des gelben Rohprodukts ergibt Biphenyl, 104 mg (11%) **4** und 573 mg eines Gemisches aus Tri- und Tetraphenylbullvalenen **3** und **4**. Aus dieser Fraktion lassen sich weitere 61 mg (6%) **4** abtrennen. Die restlichen 517 mg bestehen aus 3 Teilen Triphenylbullvalen **3** (310 mg, 39%) und zwei Teilen Tetraphenylbullvalen **4** (207 mg, 21%). Die Verhältnisse werden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Das Isomer **4a** bildet farblose Kristalle (Schmp. 152 °C [Pentan/Ether (1:1)]. – ¹H-NMR: (105 °C, [D₅]Pyridin) von **4a–c**^[5]. Gemeinsame Signale: δ = 7.50–7.12 (m, 20H, arom. H). **4a**: δ = 6.45 (m, 0.76H, 3-, 7-H), 6.38 (s, 0.38H, 9-H), 4.63 (s, 0.38H, 5-H), 2.97 (m, 0.76H, 2-, 8-H). **4b/c**: δ = 5.05 (br. s, 3.72H, Mischungssignal). – ¹H-NMR (–80 °C, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.63–7.12 (m, 20H, arom. H), 6.40 (m, 1.82H, 3-, 7-H von **4a** und 4-, 7-H von **4b**), 6.29 (d, *J* = 9 Hz, 0.18H, 4-, 6-H von **4c**), 6.22, 6.18, 6.16 (3s, 1H, 9-H von **4a–c**), 4.43 (s, 0.38H, 5-H von **4a**), 4.04 (d, *J* = 9 Hz, 0.53H, 5-H von **4b**), 3.67 (br. d, 0.09H, 5-H von **4c**), 3.30 (s, 0.18H, 2-, 8-H von **4c**), 3.20 (d, *J* = 9 Hz, 0.53H, 8-H von **4b**), 3.05 (t, *J* = 9 Hz, 0.53H, 2-H von **4b**), 2.96 (m, 0.76H, 2-, 8-H von **4a**)^[5]. – Charakteristische Signale des Gemisches **4a–c**: **4a**: δ = 4.43 (s, 0.38H, 5-H), 2.96 (m, 0.76H, 2-, 8-H); **4b**: δ = 4.04 (d, *J* = 9 Hz, 0.53H, 5-H), 3.20 (d, *J* = 9 Hz, 0.53H, 8-H), 3.05 (t, *J* = 9 Hz, 0.53H, 2-H); **4c**: δ = 6.29 (d, *J* = 9 Hz, 0.18H, 4-, 6-H), 3.67 (br. d, 0.09H, 5-H), 3.30 (s, 0.18H, 2-, 8-H). – UV (Ether): λ_{max} (lg ε): 248 nm (4.50). – C₃₄H₂₆: ber. 434.2035; gef. 434.2017 (MS).

1,3,4,6,10-Pentaphenylbullvalen (5a) und **1,3,4,7,10-Pentaphenylbullvalen (5b)**: 175 mg (0.33 mmol) Pentabrombullvalen^[3] in 20 ml Ether werden bei Raumtemp. mit Lithium-diphenylcuprat [1.2 g (8.34 mmol) CuBr in 40 ml Ether und 8.5 ml 2 M etherische Phenyllithium-Lösung (17 mmol)] umgesetzt. Man rührt 20 h bei Raumtemp. und arbeitet auf. Nach Säulenchromatographie [Kieselgel, Pentan/Ether (98:2)] erhält man 115 mg eines Gemisches, das nach ¹H-NMR-Spektrum aus Tetra- und Pentaphenylbullvalen (**4** bzw. **5**) im Verhältnis 2:3 besteht. Durch zweimalige Flash-Chromatographie [Kieselgel, Pentan/Ether/CH₂Cl₂ (98.5:0.5:1)] lassen sich 30 mg (18%) der Pentaphenylbullvalene **5a/b** als

gelber amorpher Feststoff abtrennen. – ¹H-NMR (120 °C, [D₆]DMSO, gemeinsames Signal): δ = 7.62–6.95 (m, 25H, arom. H). **5a**: δ = 6.59 (d, *J* = 9 Hz, 7-H), 6.34 (s, 9-H), 4.25 (s, 5-H), 3.22 (t, *J* = 9 Hz, 8-H), 3.05 (d, 2-H); **5b**: 5.0 (br. Mischungssignal), 3.5 (br. Mischungssignal). – ¹H-NMR (–90 °C, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.72–6.92 (m, 25H, arom. H), 6.55–6.27 (m, 2H, 7-, 9-H von **5a** und 6-, 9-H von **5b**), 4.28 (s, 0.6H, 5-H von **5a**), 3.92 (d, *J* = 9 Hz, 0.4H, 5-H von **5b**), 3.33–3.07 (m, 2H, 2-, 8-H von **5a/b**)^[5]. – Charakteristische Signale: δ = 4.28 (s, 0.6H, 5-H); **5b**: δ = 3.92 (d, *J* = 9 Hz, 0.4H, 5-H). – UV (Ether): λ_{max} (lg ε) 248 nm (4.46). – C₄₀H₃₀: ber. 510.2348; gef. 510.2356 (MS).

1,3,4,6,7,10-Hexaphenylbullvalen (6a): 200 mg (0.33 mmol) Hexabrombullvalen **8a** werden in 40 ml Ether bei Raumtemp. mit Lithium-diphenylcuprat [1.43 g (10.0 mmol) CuBr in 50 ml Ether und 8.5 ml 2 M Phenyllithiumlösung in *n*-Hexan (17 mmol)] umgesetzt. Man rührt 20 h und arbeitet dann auf. Das in großen Mengen anfallende Biphenyl wird bei 50–60 °C Badtemp./0.1 Torr weitgehend herausubliert. Eine Anreicherung von **6a** auf etwa 50% wird durch Dickschichtchromatographie [Kieselgel, 2 mm, Pentan/Ether (9:1)], gefolgt von HPLC (SiO₂-Säule, Heptan/CHCl₃ (99:1)), erreicht, Ausb. ca. 5% **6a**. – ¹H-NMR (400 MHz, Raumtemp., CDCl₃/TMS): δ = 7.6–6.6 (m, 30H, arom. H), 6.36 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, 9-H), 4.18 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, 5-H), 3.15 (s, 2H, 2-, 8-H). – Bei längerem Stehenlassen der Probe und bei Erwärmen auf 50 °C tauchen keine Signale von anderen Isomeren auf. – C₄₆H₃₄: ber. 586.2660; gef. 586.2661 (MS).

3,4,6,7,9,10-Hexaphenylbullvalen (6b): Die Darstellung entspricht der von **6a**. Es werden 50 mg (0.08 mmol) des Hexabrombullvalens **8b** in 10 ml Ether mit Lithium-diphenylcuprat [358 mg (2.49 mmol) CuBr in 12 ml Ether und 2.5 ml 2 M Phenyllithium-Lösung in *n*-Hexan (5.0 mmol)] umgesetzt. Der Dickschichtchromatographie [SiO₂, 2 mm, Pentan/Ether (95:5)] folgt eine HPLC-Trennung an einer Reversed-Phase-Säule [CH₃OH/H₂O (95:5)]. 6 mg stark angereichertes **6b** werden zugänglich, Ausb. ca. 12%. – ¹H-NMR (400 MHz, Raumtemp., CDCl₃/TMS): δ = 7.2–6.75 (m, 30H, arom. H), 4.00 (s, 1H, 5-H), 2.89 (s, 3H, 1-, 2-, 8-H). – Bei längerem Stehenlassen der Probe und bei Erwärmen auf 50 °C tauchen keine Signale von anderen Isomeren auf. – C₄₆H₃₄: ber. 586.2660; gef. 586.2673 (MS).

^[1] K. Rebsamen, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1419–1423.

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

^[3] K. Rebsamen, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1425–1427, voranstehend.

^[4] G. Schröder, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 695.

^[5] Die Abbildungen der NMR-Spektren: K. Rebsamen, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1986**.

^[6] H. Kessler, W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5014–5016; H. Kessler, W. Ott, H. J. Lindner, H. G. von Schnering, E.-M. Peters, K. Peters, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 90–103.

^[7] H. Quast, E. Geissler, A. Mayer, L. M. Jackman, K. L. Colson, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1805–1813.

^[8] U. Weier, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1987**.

^[9] ^[9a] J. F. M. Oth, R. Merenyi, J. Nielsen, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3385–3400. – ^[9b] J. F. M. Oth, R. Merenyi, G. Engel, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3377–3382.

^[10] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.