

SYNTHESE UND NMR-SPEKTROSKOPISCHES VERHALTEN ZWEIER
DISUBSTITUIERTER BULLVALENE (1).

J. F. M. OTH und R. MERÉNYI

Union Carbide European Research Associates
Bruxelles 18

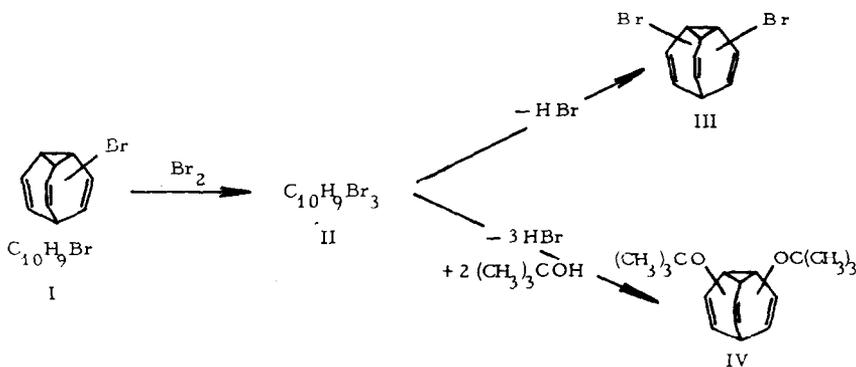
G. ENGEL und G. SCHRÖDER

Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

(Received 4 May 1966)

Substituierte Bullvalene sind prinzipiell durch ein System von 1.2 Millionen Valenzisomere zu beschreiben (2). Im Unterschied zum Bullvalen sind die Valenzisomeren bei den substituierten Bullvalenen nicht alle strukturgleich. Bei einem monosubstituierten (3) muss man mit vier, bei einem disubstituierten Bullvalen (mit zwei gleichen Substituenten) mit zwölf verschiedenen Stellungsisomeren rechnen, die alle - und das ist das Besondere und Einmalige bei Molekülen mit dem Bullvalenskelett - prinzipiell durch Valenzisomerie ineinander zu verwandeln sind.

Wir beschreiben heute die Synthese der beiden ersten disubstituierten Bullvalene III und IV sowie deren NMR-spektroskopisches Verhalten. Das Formelschema illustriert den Syntheseweg von III und IV.



In einem 500 ml Dreihalskolben werden ca. 30 ml CHCl_3 vorgelegt und gerührt. Bei einer Temperatur von -60° bis -75° im äusseren Kühlbad lässt man nacheinander aus zwei Tropftrichtern langsam und gleichzeitig zwei Lösungen von a) 10 g Brombullvalen (I) (3) in 100 ml CHCl_3 und b) 7,6 g Br_2 in 100 ml CHCl_3 einfließen. Anschliessend wird CHCl_3 am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Kristalle des zurückbleibenden Kristallbreies werden abgesaugt und mehrmals mit kaltem Äther gewaschen. Mutterlauge und Waschlösung werden nochmals eingeengt, die sich abscheidenden Kristalle wie oben isoliert. Man erhält 7,8 g $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3$ (II) (44,2%), (Ber. C 32,65, H 2,46, Gef. C 32,55, H 2,53), Fp = $155-180^\circ$ (aus gl. Teilen Äthylacetat/ CHCl_3). Das NMR-Spektrum dieses Tribromides II deutet auf die Konstitution eines 2.6.9-Tribrom-bicyclo[3.3.2]deca-trien-(3.7.9). Das Brommolekül hat sich also in 1.4 Stellung an das Vinylcyclopropylsystem von I addiert; d. h. die Bromaddition bei I verläuft analog wie beim Bullvalen (3).

Zur Darstellung von Dibrombullvalen (III) wurden 0,65 g Kalium in 20 ml tert-Butanol gelöst und zu dieser 70° heissen Lösung innerhalb von 5 Min. eine vorgewärmte Lösung von 1,5 g II in 15 ml Benzol zugegeben. Das dunkle Reaktionsgemisch wird sofort abgeschreckt, mit Wasser zersetzt und mehrmals ausgeäthert. Die Extrakte werden gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers bleibt ein viskoses Öl zurück, das zweimal mikrodestilliert wird (0,05 Torr, Ölbad 80°). Ausbeute an $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2$ (III) 300 mg (Ber. C 41,70 H 2,80, Gef. C 42,20 H 3,04). Das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption; das die Struktur beweisende NMR-Spektrum von III wird weiter unten diskutiert.

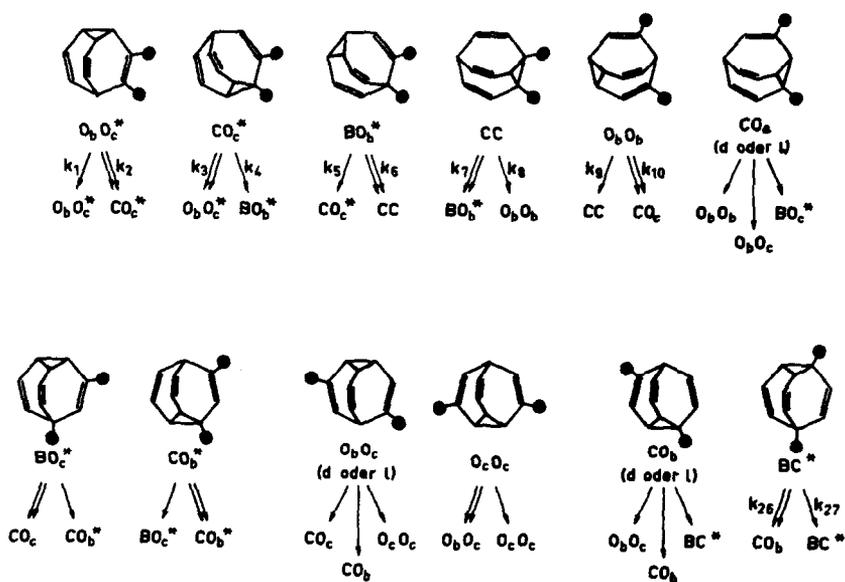
Zur Synthese von Di-tert-butoxybullvalen (IV) wird aus 0,9 g Kalium und tert-Butanol trockenes K-butylat dargestellt (3). Man suspendiert es in 30 ml absolutem Benzol, erwärmt auf 70° und lässt eine warme Lösung von 1,37 g II in 40 ml Benzol im Laufe einiger Minuten zutropfen. Man rührt noch 1,5 Std. bei 75° . Nach dem Erkalten wird mit Wasser zersetzt und mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten Extraktionen werden gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der viskose Rückstand

wird mikrodestilliert (0.05 Torr, Badtemp. 70°). Ausbeute an $C_{18}H_{26}O_2$ (IV) 318 mg (Ber. C 78.79 H 9.55, Gef. C 78.32 H 9.63). Das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption. NMR-Spektren, vide infra.

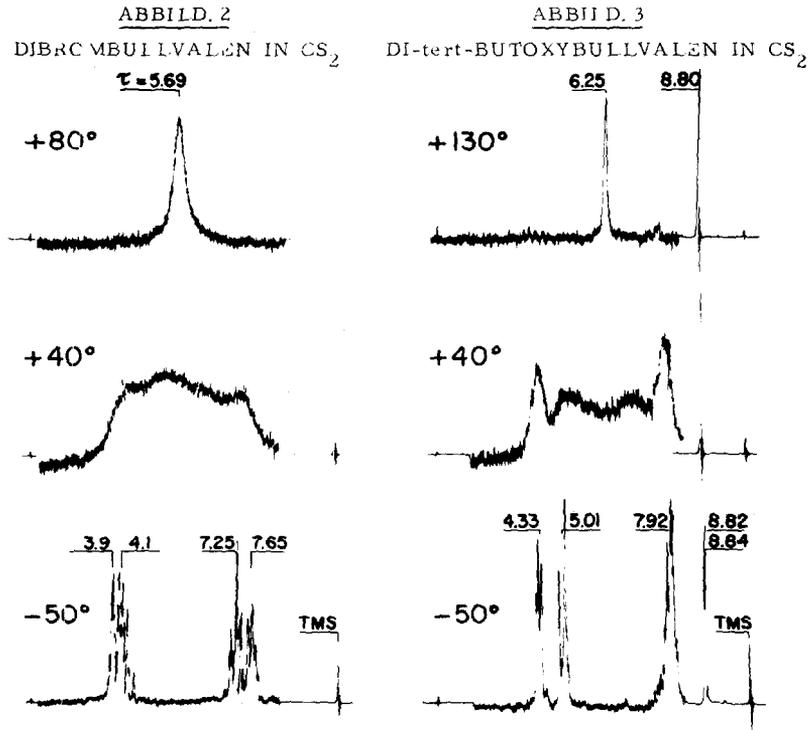
Diskussion der NMR-Spektren von III und IV.

Bei einem disubstituierten Bullvalen mit zwei gleichen Substituenten sind 12 Stellungsisomere (3 davon entsprechen Antipodenpaaren) und 27 Isomerisierungsprozesse zu unterscheiden (Abbild. 1) (4).

ABBILD. 1 (4)



Die NMR-Spektren des Dibrombullvalens (III) verändern sich ebenso wie die des Di-tert-butoxybullvalens (IV) in charakteristischer Weise mit der Temperatur (Abbildung. 2 und 3).



Aus den Tieftemperaturspektren folgt für III und IV ein Flächenverhältnis von 4 olefinischen zu 4 aliphatischen Bullvalylprotonen. Damit ist festgelegt, dass das Gleichgewichtsgemisch bei III und bei IV nur von solchen Stellungsisomeren beherrscht wird, bei denen die beiden Substituenten eine olefinische Position besetzen ($O_b O_b$, $O_b O_c$, $O_c O_c$ und $O_b O_c^*$).

Im Falle von III ordnen wir das Resonanzsignal zentriert um $\tau = 7.25$ im Tieftemperaturspektrum den - bezüglich der Bromsubstituenten- α -ständigen ali-

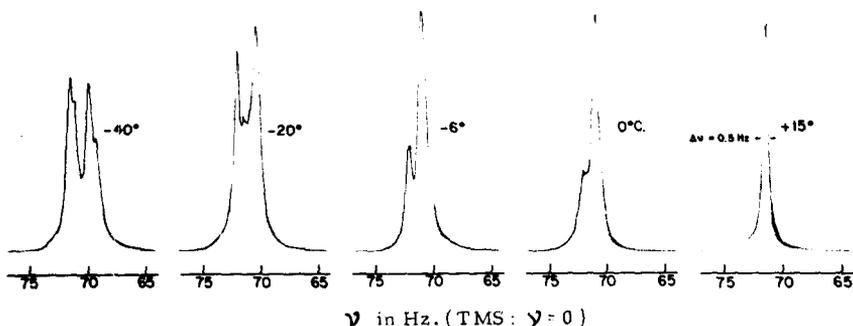
phatischen Bullvalylprotonen zu. Die relative Fläche dieses Signals entspricht 2 Protonen. Nur die drei Isomeren O_bO_c , O_cO_c und $O_bO_c^*$ haben 2 solche Protonen; also hat O_bO_b am Gleichgewichtsgemisch von III keinen wesentlichen Anteil. Eine detaillierte Analyse (5) der progressiv sich verändernden NMR-Spektren im Koaleszenztemperaturbereich zeigt eindeutig, dass O_bO_c und O_cO_c die beherrschenden Positionsisomeren von III sind und dass daneben $O_bO_c^*$ am Gleichgewichtsgemisch einen relativ geringen Anteil hat. Letztere Folgerung wird auch durch folgende Überlegung gestützt: da ein olefinischer Bromsubstituent ein an der gleichen Doppelbindung cis-konfiguriertes H-Atom nach niederen Feldern verschiebt (z.B. Brombullvalen oder Bromcyclooctatetraen (5)), kann man das Signal bei $\tau = 3.9$ im Tieftemperaturspektrum von III solchen Protonen zuordnen. Die relative Fläche dieses Signales entspricht in etwa 1,6 Protonen: das zeigt, dass $O_bO_c^*$ am Gleichgewichtsgemisch höchstens zu ca. 20 % beteiligt ist.

Das NMR-spektroskopische Verhalten von IV vermittelt einen besseren Einblick in die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches als im Falle von III. Das Resonanzsignal der olefinischen Protonen in Nachbarstellung zur tert-Butoxygruppe ist stark zu höheren Feldern verschoben ($\tau = 5.01$ im Spektrum bei -50° ; vgl. auch tert-Butoxybullvalen (3) und tert-Butoxycyclooctatetraen (1)). Da die relative Fläche dieser Bande 2 Protonen entspricht, können bei IV nur die Stellungsisomeren O_bO_b , O_bO_c und O_cO_c in Betracht gezogen werden. $O_bO_c^*$ scheidet somit als ein das Gleichgewichtsgemisch beherrschendes Isomer aus.

Wie Abbild. 4 zeigt, verändern sich die Resonanzsignale der tert-Butylgruppen in auffälliger Weise mit der Temperatur. Eine Analyse (5) dieser Temperaturabhängigkeit unterstützt unsere bisherige Aussage über die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches von IV. Sie informiert zusätzlich noch darüber, dass von den drei Positionsisomeren O_bO_b , O_bO_c und O_cO_c das O_bO_b -Isomere das geringste Gewicht hat.

In den NMR-Spektren von III und IV bei 80° erscheinen die 8 Bullvalylprotonen als eine breite Bande. Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ für III beträgt 35 Hz, für IV 97 Hz. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Linienbreiten kleiner

ABBILD. 4



und kleiner: bei 130° für III $\Delta\nu = 4.0\text{Hz}$ und für IV $\Delta\nu = 5.7\text{Hz}$.

Die NMR-Spektren wurden von Herrn M. Liénart an einem Varian A - 60 Spektrometer aufgenommen.

Der Badischen Anilin - & Soda - Fabrik, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie danken G. E. und G. S. für die grosszügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- (1) X. Mitteilung über "Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung".
IX. Mitteilung: J. F. M. Oth, R. Merényi, Th. Martini und G. Schröder, Tetrahedron Letters (London), im Druck.
- (2) W. von E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem., 75, 27 (1963).
Angew. Chem. internat. Edit., 2, 115 (1963).
G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, Angew. Chem., 77, 774 (1965).
Angew. Chem. internat. Edit., 4, 752 (1965).
- (3) J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber., 98, 3385 (1965).
- (4) Bedeutung der Symbole:
C, O_c, O_b und B nach der Cyclopropyl - (C), der Olefin - (O_c u. O_b) und der Brückenkopposition (B) des Substituenten.
Der Stern * kennzeichnet solche Strukturen, bei denen die beiden Substituenten an ein und demselben Arm des Bullvalenskeletts stehen (unter einem solchen Arm verstehen wir die Kette aus Brückenkopf-, Olefin-, Olefin-, Cyclopropankohlenstoffatome).
- (5) Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.