

## ÜBER DIMERES UND TRIMERES DIDEHYDROBULLVALEN<sup>1)</sup>

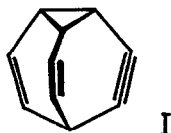
R. J. Böttcher, H. Rüttele und G. Schröder  
Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe

J. F. M. Oth

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Received in Germany 7 June 1968; received in UK for publication 14 June 1968)

In jüngeren Arbeiten<sup>2)</sup> zeigten wir, dass bei der Behandlung von Brombullvalen mit starken Basen (z. B. Kaliumalkoholate) anscheinend 3,4-Didehydrobullvalen (I) als reaktive Zwischenstufe durchlaufen wird. Heute berichten wir über die Isolierung und das NMR-spektroskopische Verhalten von dimerem (II) und trimerem (III) Didehydrobullvalen.



2.0 g Brombullvalen<sup>3)</sup> werden in einer Aufschlammung von festem Kalium-tert-butylat<sup>4)</sup> (aus 1.0 g Kalium) in 50 ccm Benzol unter Rühren 2 Stdn. auf 80°C erhitzt. Man zersetzt mit Wasser, extrahiert die abgetrennte wässrige Phase zweimal mit Äther, trocknet die vereinigten organischen Phasen und verjagt anschliessend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der durch Destillation ( $p \approx 0.05$  Torr, Badtemp. bis 60°C) in einer Kurzwegapparatur vom tert-Butoxybullvalen (40 %) befreite, viel polymere Anteile enthaltende Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol) gereinigt. Man isoliert einen Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$ <sup>5)</sup> (16 %), Zersetzungspunkt: 203-206°C (aus Benzol umkristallisiert), der sich als dimeres Didehydrobullvalen (II) ausweist.

Im IR-Spektrum (in KBr) erscheinen neben den olefinischen relativ starke aliphatische CH-Valenzschwingungen. Das wenig charakteristische UV-Spektrum (in Äther) zeigt je eine Schulter bei 290 m $\mu$  ( $\epsilon \approx 1300$ ) und 247 m $\mu$  ( $\epsilon \approx 7800$ ). Die temperaturabhängigen NMR-Spektren sind in ABBILD. 1 wiedergegeben und werden weiter unten kurz diskutiert.

5.0 g Brombullvalen<sup>3)</sup> werden mit Kalium-tert-butylat<sup>4)</sup> (aus 2.0 g Kalium) in einem siedenden Gemisch aus 40 ccm Furan und 25 ccm Äther unter Rühren 4 Stdn. behandelt. Man zersetzt wie weiter oben angegeben und verjagt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in 5 ccm Äther aufgenommen. Bei 0°C kristallisieren gemeinsam aus: Das Addukt aus Furan und I (17 %) <sup>2)</sup> sowie trimeres Didehydrobullvalen (III) (~5 %). Die Ätherlösung enthält tert-Butoxybullvalen (43 %) <sup>2)</sup>. Durch Säulenchromatographie ( $Al_2O_3$  neutral, Cyclohexan/Methylenchlorid) lässt sich  $C_{30}H_{24}$  (III) <sup>5)</sup>, Fp >300°C, rein erhalten.

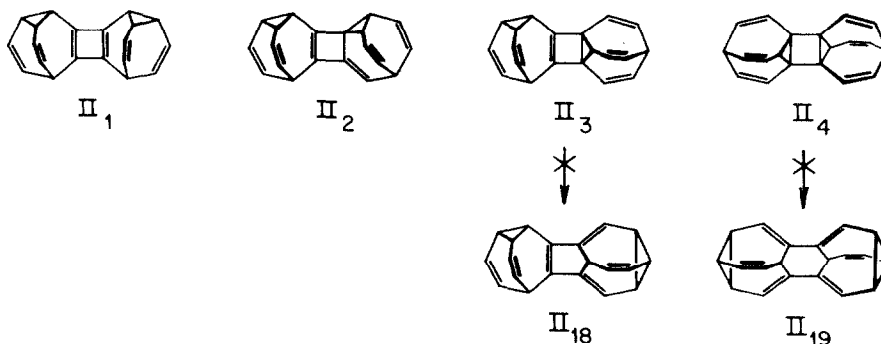
Das UV-Spektrum von III (in Methylenchlorid) zeigt Schultern bei 310 m $\mu$  ( $\epsilon \approx 900$ ), 275 m $\mu$  ( $\epsilon \approx 7400$ ) und 246 m $\mu$  ( $\epsilon \approx 25000$ ). Die temperaturabhängigen NMR-Spektren (ABBILD. 2) sind strukturbeweisend für III (vide infra).

### NMR-spektroskopisches Verhalten von II und III

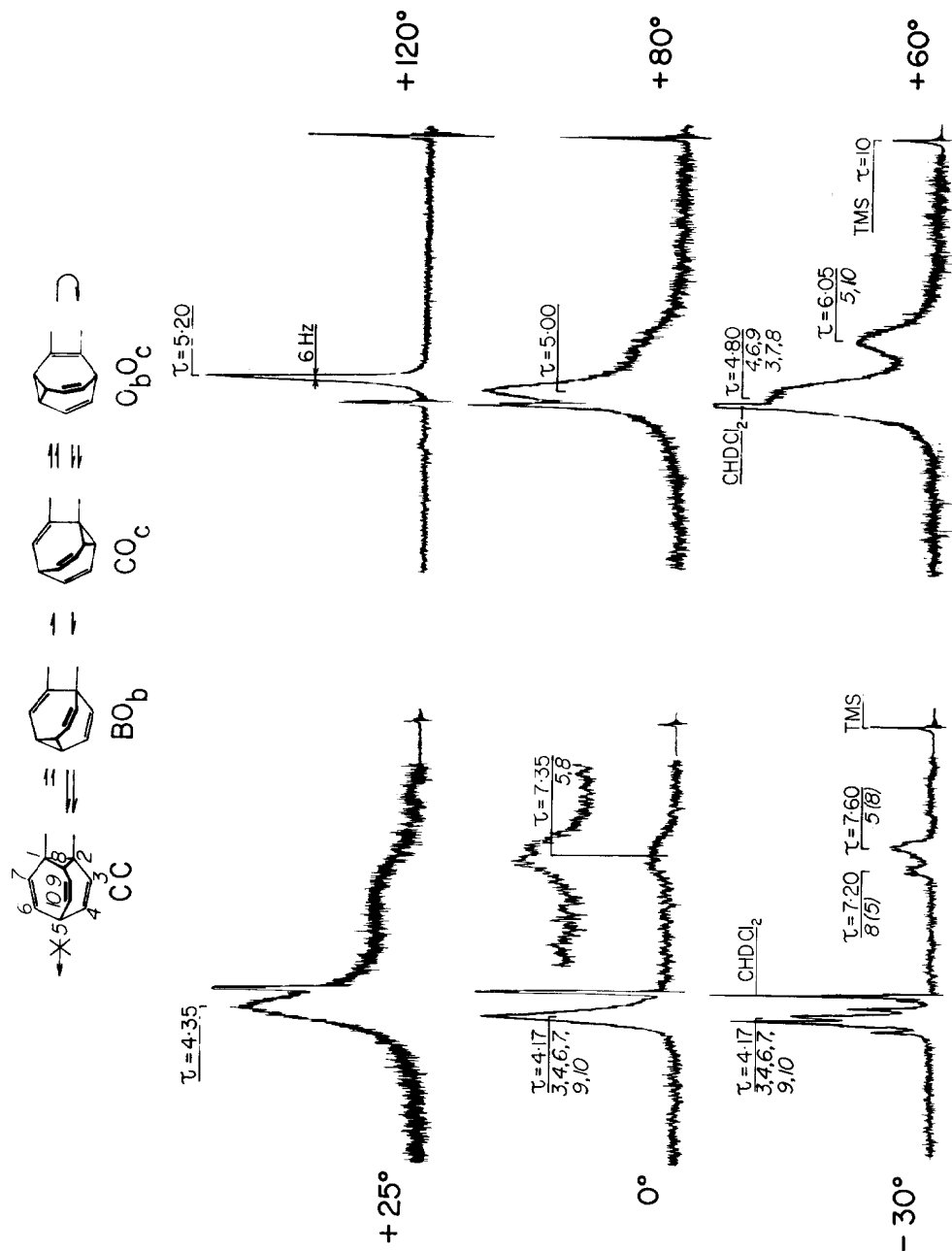
#### a) Dimeres Didehydrobullvalen (II) (ABBILD. 1)

Für II kommen 17 verschiedene Strukturen in Betracht - II<sub>1</sub> bis II<sub>4</sub> stellen einige interessante Kombinationsmöglichkeiten dar - in denen die Anellierung jedes der beiden Didehydrobullvalene über ortho-ständige C-Atome erfolgt oder anders gesagt, in den 17 Strukturen erscheint stets ein Vierringsystem. Die Valenzisomerisierung II<sub>3</sub>  $\rightarrow$  II<sub>18</sub> oder II<sub>4</sub>  $\rightarrow$  II<sub>19</sub> ist mit grösster Wahrscheinlichkeit auszuschliessen, da II<sub>18</sub> zwei und II<sub>19</sub> vier sp<sup>2</sup>-hybridisierte Brückenkopf-C-Atome besitzen, die - wie Modellbetrachtungen lehren - zu ausserordentlichen Spannungen in den Molekülen führen müssen.

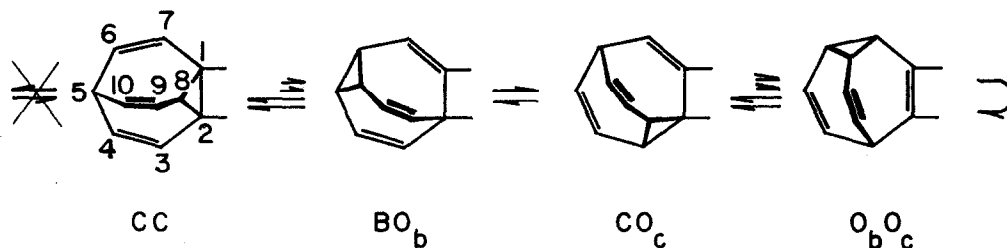
II<sub>1</sub> und II<sub>4</sub> zeigen jeweils extreme Verteilung für die 16 Bullvalenylprotonen, nämlich 8:8 bzw. 12:4 olefinische und aliphatische Protonen.



Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum (-30°C) von II zeigt ein Verhältnis von 11.5 olefinischen zu 4.5 aliphatischen Protonen an. Damit ist gezeigt, dass die Cyclobutadienstruktur II<sub>1</sub> am Gleichgewichtsgemisch nicht wesentlich beteiligt ist und zum anderen, dass das Bishomocyclobutadiensystem II<sub>4</sub><sup>7)</sup> von allen 17 Valenzisomeren thermodynamisch am stabilsten ist. Dieses Valenzisomer beherrscht eindeutig das Gleichgewichtsgemisch. Bei höheren Temperaturen werden für die NMR-Spektroskopie die 16 Protonen von II äquivalent. Sie geben bei +120°C ein Singulett (Linienbreite 6 Hz). Somit laufen in den beiden Bullvalenylensystemen von II Valenzisomerisierungen ab, die zum Austausch aller möglichen Positionen für die Protonen im dimeren Didehydrobullvalen führen. Für jedes der beiden miteinander ortho-anellierten Bullvalenylenen in II existieren vier Möglichkeiten der Verknüpfung (CC, BO<sub>b</sub>, CO<sub>c</sub> und O<sub>b</sub>O<sub>c</sub> nach unserer Terminologie<sup>2)</sup>), die im Austauschprozess alle - jedoch mit verschiedenen Gewichten - durchlaufen werden, andernfalls die NMR-spektroskopische Gleichwertigkeit der 16 Protonen in II unerklärlich ist (II<sub>4</sub> ist das beherrschende Isomer).



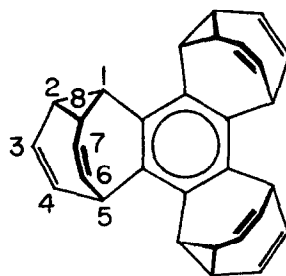
ABBILD. 1 : NMR-Spektren des dimeren Didehydrobullvalens II bei verschiedenen Temperaturen. Lösungsmittel: C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; innerer Standard: Tetramethylsilan TMS, τ = 10.



Die Isomerisierung  $CC \rightleftharpoons BO_b$  macht deutlich, warum bei tiefen Temperaturen eine erste, aber unvollständige Mischung der NMR-Signale beobachtet wird. Bei diesem Prozess werden sechs CC-Strukturen durchlaufen, in denen die Protonen 5 und 10 zu genau gleichen Teilen Brückenkopf-(C)- und Olefin (O<sub>b</sub>)-Charakter haben. Die Protonen 4, 6 und 9 bleiben dabei stets olefinisch, die restlichen Protonen 3, 7 und 8 zeigen in je 4 CC-Strukturen olefinischen, in den restlichen zwei aliphatischen Charakter. Damit wird das Erscheinen der Bande bei  $\tau = 6.05$  im Spektrum von  $+60^\circ\text{C}$  verständlich (Protonen 5 und 10).

Es ist vernünftig anzunehmen, dass die Valenzisomerisierungen in den beiden Bullvalenylenen in II nicht unabhängig voneinander erfolgen.

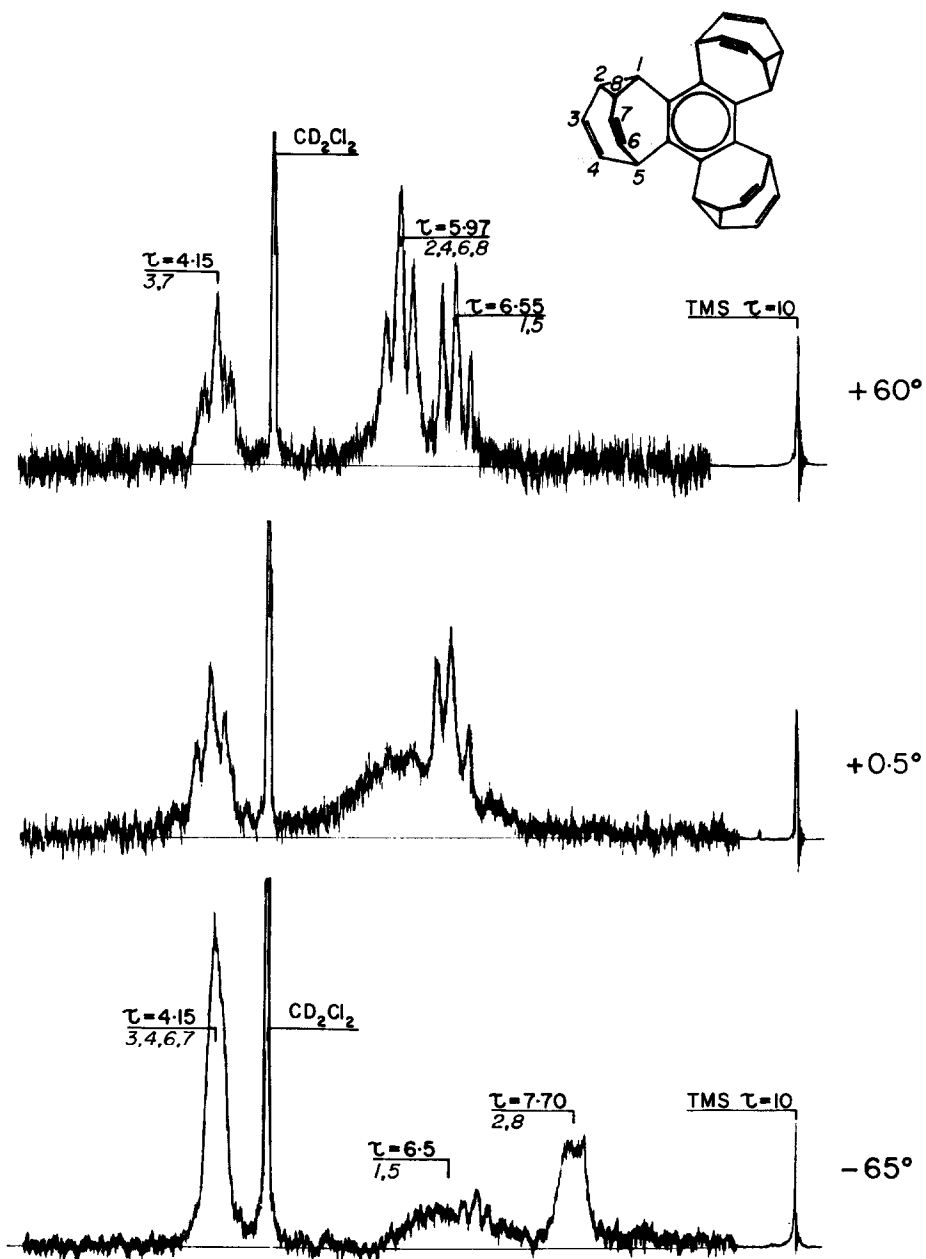
b) Trimeres Didehydrobullvalen (III) (ABBILD. 2)



III

Das NMR-Spektrum von III bei  $-65^\circ\text{C}$  (ABBILD. 2) zeigt drei Signale für die Bullvalenylprotonen. Die 12 olefinischen Protonen 3, 4, 6, 7 erscheinen als ein Pseudosingulett bei  $\tau = 4.15$ ; die sechs dem aromatischen Ring benachbarten aliphatischen Protonen 1 und 5 treten als eine breite Bande zentriert um  $\tau = 6.5$  auf, während die übrigen sechs Cyclopropylprotonen 2 und 8 bei  $\tau = 7.70$  absorbieren.

Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von III kann wie folgt gedeutet werden: III ist ein Derivat des Benzobullvalens, in dem je eine Doppelbindung jedes Bullvalenylens durch Einbau in den Benzolkern blockiert ist. Jetzt kann nur noch eine Valenzisomerisierung im benzoüberbrückten Homotropiliden ablaufen. Eine vollständige Mischung der Bullvalenylprotonen ist daher nicht mehr möglich. Die Signale der Protonen 4 und 6 sowie 2 und 8 koaleszieren bei ca.  $-10^\circ\text{C}$ . Bei  $+0.5^\circ\text{C}$  beträgt die Halbwertsbreite dieser Bande ca. 73 Hz. Im



**ABBILD. 2** : NMR-Spektren des trimeren Didehydrobullvalens III bei verschiedenen Temperaturen.

Lösungsmittel:  $CD_2Cl_2$  ; innerer Standard: Tetramethylsilan ( $\tau = 10$ ).

Spektrum bei +60°C ist dieses gleiche Signal schliesslich zu einem Triplet ( $\bar{J} = 8.5$  Hz) bei  $\tau = 5.97$  ausgewachsen. Dieser  $\tau$ -Wert stimmt gut mit dem berechneten überein:

$$\tau_{\text{berech.}} = \frac{1}{2}(4.15 + 7.7) = 5.92$$

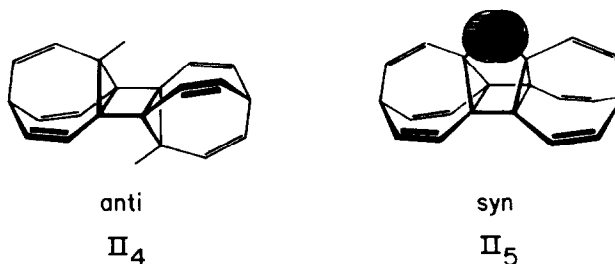
Die Tripletstruktur lässt sich dadurch erklären, dass die Mittelwerte  $1/2(J_{12} + J_{45})$  und  $1/2(J_{34} + J_{23})$  sehr nahe beieinander liegen ( $\bar{J} = 8.5$ ) und dass der Mittelwert  $1/2(J_{28} + J_{46})$  wesentlich kleiner als  $\bar{J}$  ist.

Die Protonen 1 und 5 verändern ebenfalls ihre chemische Umgebung. Sie geben schon bei -65°C eine sehr breite Bande um  $\tau = 6.55$ , die uns bei +0.5°C sowie +60°C als Triplet begegnet ( $\bar{J} = 1/2(J_{23} + J_{34}) \approx 9.5$  Hz). Die restlichen Protonen 3 und 7 erscheinen in den Spektren bei +0.5°C und +60°C als Triplet zentriert um  $\tau = 4.15$  ( $\bar{J} = 1/2(J_{23} + J_{34}) = 1/2(J_{67} + J_{78}) = 9.5$  Hz).

Die kinetischen Parameter der Valenzisomerisierung in III betragen:

$$\begin{array}{ll} k(-10^\circ) \approx 470 \text{ sec}^{-1} & E_a \approx 13.6 \pm 2 \text{ kcal/Mol} \\ k(0.5^\circ) \approx 1270 \text{ sec}^{-1} & \text{d. h.} \quad \log_{10} A \approx 13.9 \end{array}$$

- 1) 15. Mittlg. über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen.
- 2) G. Schröder und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 79, 458 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 414 (1967); G. Schröder, H. Röttele, R. Merényi und J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* 100, 3527 (1967); J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele und G. Schröder, *ibid.* 100, 3538 (1967).
- 3) J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, *Chem. Ber.* 98, 3385 (1965).
- 4) Darstellung des Kalium-tert-butylats siehe 3).
- 5) Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und die C, H-Analyse brachten zufriedenstellende Werte.
- 6) R. Merényi, J. F. M. Oth und G. Schröder, *Chem. Ber.* 97, 3150 (1964).
- 7) Zwei Stereoisomere  $\Pi_4$  und  $\Pi_5$  (anti- und syn-Anordnung der beiden Cyclopropanringe in Bezug auf den Vierring) kommen in Betracht. Modellstudien geben eindeutig der anti-Anordnung den Vorzug:



Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A. G., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir (R. J. B., H. R. und G. S.) für die gross-zügige Unterstützung unserer Untersuchungen.