

FLUOR-, CHLOR- und JODBULLVALEN¹⁾

J. F. M. Oth und R. Merényi

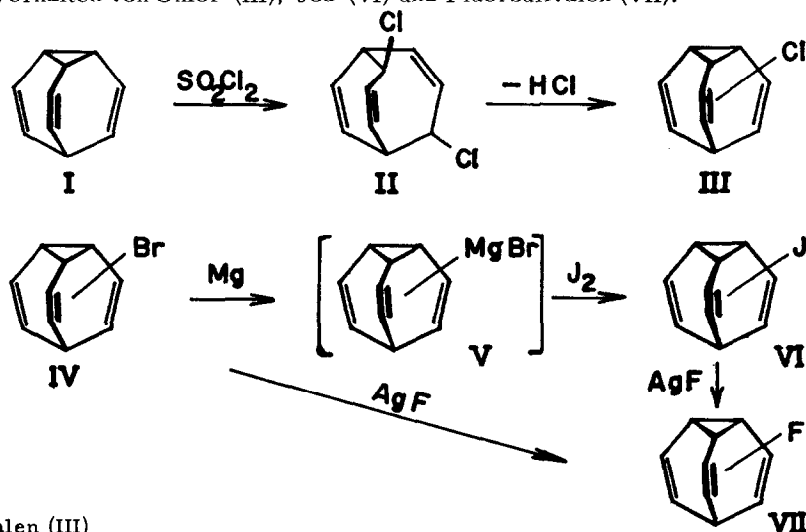
Union Carbide European Research Associates, Brüssel

H. Röttele und G. Schröder

Institut für Organische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe

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

Das am leichtesten zugängliche Halogenbullvalen ist Brombullvalen (IV), über dessen Darstellung bereits berichtet wurde²⁾. In dieser Arbeit beschreiben wir Synthese und NMR-spektroskopisches Verhalten von Chlor-(III), Jod-(VI) und Fluorbullvalen (VII).



Chlorbullvalen (III)

Zu einer Lösung von 2,5 g Bullvalen (I) in 6 ccm CHCl_3 gibt man bei 30°C eine Lösung von 3,0 g SO_2Cl_2 in 2 ccm CHCl_3 und erhitzt schliesslich noch kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert (II) aus dem öligen Rückstand aus; 0,9 g, Schmp. $117,5-119,5^\circ\text{C}$ (aus Cyclohexan).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (201,0) Ber. C 59,72 H 5,01, Gef. C 59,81 H 5,12.

Das UV-Spektrum (II) (in n-Hexan) zeigt nur Endabsorption ($\epsilon_{230\text{m}\mu} = 570$).

Das NMR-Spektrum von II ist temperaturunabhängig. Hier erscheinen ein komplexes Signal zentriert um $\tau = 4,15$ (olefinische Protonen), je ein Multipllett zentriert um $\tau = 5,28$ und $\tau = 5,50$ (Protonen in α -Stellung zum Chloratom) sowie ein weiteres Multipllett bei $\tau = 6,72$ (Brückenkopfprotonen), deren Intensitäten sich verhalten wie 6:1:1:2. Bullvalen zeigt bei der Chlorierung analoges Verhalten wie bei der Bromierung²⁾: Die beiden Halogenatome addieren sich in 1,4-Stellung an das Vinylcyclopropylsystem und besitzen eine trans-Konfiguration in bezug auf das Achtringsystem.

Bei der Umsetzung von 2 g Dichlorid (II) mit Kalium-tert-butylat (aus 2 g Kalium) in 50 ccm siedendem tert-Butanol entstehen 1,3 g (80 %) Chlorbullvalen (III), $n_D^{20} = 1,5810$.
 $C_{10}H_9Cl$ (164,6) Ber. C 72,96 H 5,51, Gef. C 72,77 H 5,60.

Das UV-Spektrum von III zeigt nur Endabsorption ($\epsilon_{240\text{m}\mu} = 1700$).

Das NMR-Spektrum ist temperaturabhängig (TABELLE).

Jodbullvalen (VI)

Zu einem vorgelegten Gemisch aus 4,0 g Brombullvalen (IV)²⁾ in 30 ccm THF und 1,2 g Magnesiumpulver lässt man langsam eine Lösung von 4,6 g 1,2-Dibromäthan in 25 ccm THF eintropfen und erwärmt schliesslich noch 30 Min. auf 50-60°C. Zu einer Lösung aus 4,8 g Jod in 100 ccm Äther lässt man nunmehr bei ca. 20°C unter kräftigem Rühren die Grignardlösung (V) langsam einfließen. Man filtriert, schüttelt die ätherische Phase mit wässriger Natriumthiosulfatlösung durch, wäscht mit Wasser und arbeitet wie üblich auf. Neben 0,25 g I werden 1,9 g (38 %) Jodbullvalen (VI) isoliert, Schmp. 96-98°C (aus Äthanol).
 $C_{10}H_9J$ (256,08) Ber. C 46,89 H 3,54, Gef. C 46,60 H 3,48.

Das UV-Spektrum von VI zeigt nur Endabsorption ($\epsilon_{240\text{m}\mu} = 4700$). Das NMR-Spektrum ist temperaturabhängig (TABELLE).

Fluorbullvalen (VII)

5 g AgF werden bei 100°C 2 Stdn. bei 0,1 Torr getrocknet. Man entspannt mit N_2 und gibt 3 g Brombullvalen (IV)³⁾ in 40 ccm Pyridin zu. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren und unter N_2 während 22 Stdn. auf 115°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Äther zugegeben, das Gemisch filtriert und das Filtrat mehrmals mit Wasser gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Man isoliert 1,1 g (50 %) Fluorbullvalen (VII) Schmp. 96,5-98°C (aus Äthanol).

$C_{10}H_9F$ (148,17) Ber. C 81,06 H 6,12, F 12,82, Gef. C 81,02 (80,40), H 6,54 (6,09), F 12,8.

Das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption ($\epsilon_{230\text{m}\mu} = 2200$).

Die 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren sind in ABBILD. 1 und 2 wiedergegeben.

NMR-spektroskopisches Verhalten der Halogenbullvalene

Die temperaturabhängigen NMR-Spektren des Brombullvalens (IV) wurden bereits publiziert und diskutiert²⁾. Da Chlor-(III) und Jodbullvalen (VI) völlig analoges NMR-spektroskopisches Verhalten zu IV zeigen, genügt eine tabellarische Wiedergabe ihrer Spektren (TABELLE). Fluorbullvalen (VII) repräsentiert eine Ausnahme unter allen bisher dargestellten monosubstituierten Bullvalenen⁴⁾. Der Substituent hält in der Regel bevorzugt eine olefinische Position (O) besetzt⁵⁾. Das Tieftemperatur 1H -NMR-Spektrum (bei -60°C) (ABBILD. 1) von VII ist der Beweis dafür, dass das Gleichgewichtsgemisch zu etwa 80-85 % durch das B-Isomer beherrscht wird. Wir finden ein Verhältnis von 5,8 olefinischen zu 3,2 aliphatischen Bullvalenylprotonen.

TABELLE: ^1H -NMR-Spektren der Halogenbullvalene $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{X}$

-X	-60 °C			+80 °C		Bevorzugte Isomere ⁵⁾
	$\tau_{\text{H}_{\text{olef.}}}$	$\tau_{\text{H}_{\text{aliph.}}}$	Relative Intensitäten $\text{H}_{\text{olef}} / \text{H}_{\text{aliph}}$	$\Delta\nu^{\text{c)}$ Hz	τ ppm.	
F (VII)	4.11	7.62	5.8 / 3.2	83	5.52(140°) ^{b)}	B, O _b und O _c
Cl (III)	4.25	7.50 ^{a)} 7.25	5.0 / 4.0	7.4	5.76 ^{b)}	O _b und/oder O _c
Br (IV)	4.03 ^{a)} 4.25	7.35 ^{a)} 7.29	5.0 / 4.0	7.4	5.73 ^{b)}	O _b und/oder O _c
J (VI)	3.66 ^{a)} 4.25	7.30 ^{a)} 7.82	5.0 / 4.0	7.2	5.73 ^{b)}	O _b und/oder O _c

a) Protonen in Nachbarstellung zum Halogenatom.

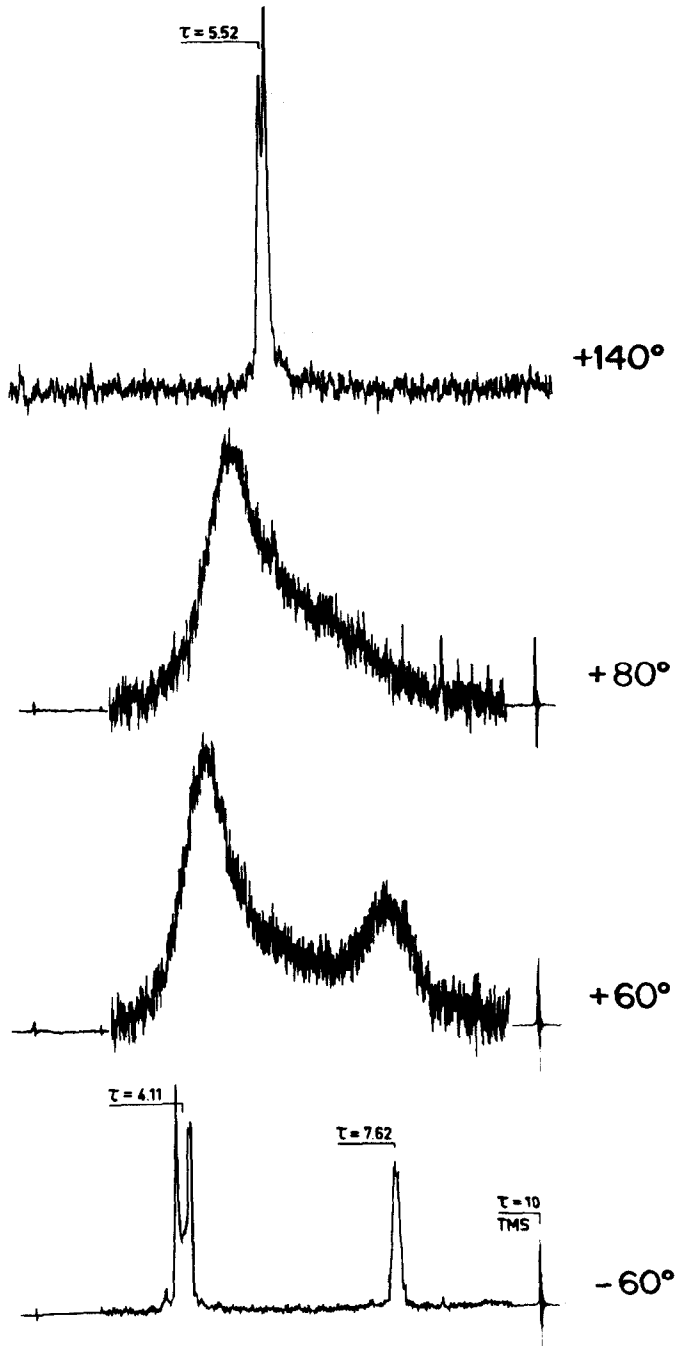
b) Gefundene und berechnete Durchschnittswerte für die Resonanzsignale der Bullvalenylprotonen bei III ($\tau_{\text{ber.}} = 5.77$), IV ($\tau_{\text{ber.}} = 5.73$) und IV ($\tau_{\text{ber.}} = 5.72$) stimmen gut überein, d. h. selbst bei höheren Temperaturen beherrschen O-Isomere das Gleichgewichtsgemisch. Im Falle von VII liegt der berechnete Wert bei $\tau = 5.36$, d. h. hier ist das Gleichgewichtsgemisch deutlich temperaturabhängig.

c) Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ wurde unter streng vergleichbaren Bedingungen bestimmt.

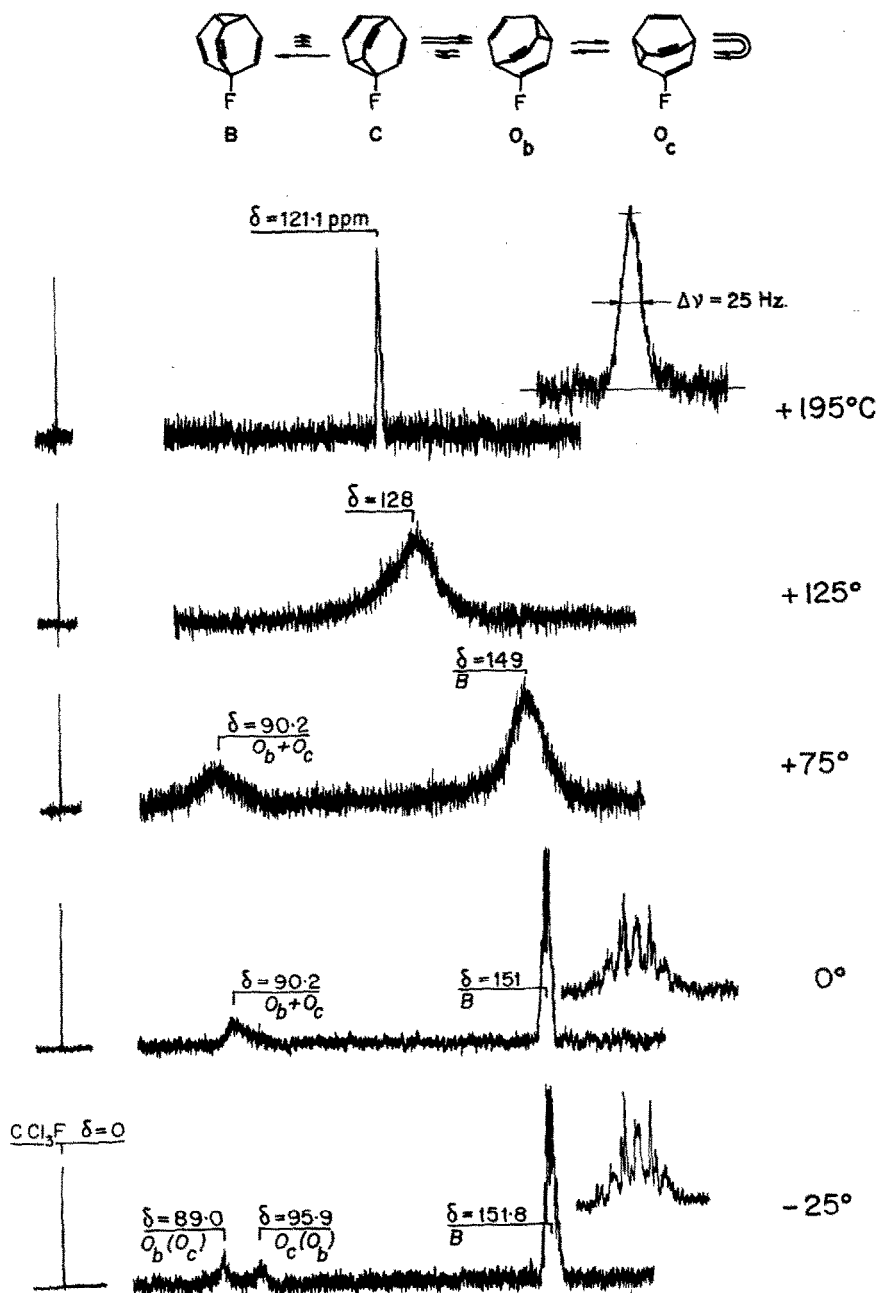
Ferner erscheint das Signal der olefinischen Protonen als ein Dublett bei $\tau = 4.11$, das bei 20 MHz und -60 °C gleichen Habitus mit unveränderter Aufspaltung zeigt. Es geht also auf eine Spin-Spin-Kopplung ($J_{\text{HF}} \approx 14$ Hz) zwischen den olefinischen Protonen und dem Fluorkern in B-Position zurück. Die chemischen Verschiebungen der sechs O-Protonen sowie die Kopplungskonstanten zwischen diesen Protonen und dem Fluorkern sind nahezu identisch. Das einfache und symmetrische Signal der aliphatischen Protonen (Linienbreite 9 Hz) lässt sich ebenfalls nur mit dem Fluorsubstituenten in B-Position verstehen. Das Hochtemperaturspektrum (+140 °C) besteht aus einem Dublett, zentriert um $\tau = 5.52$. Jetzt sind alle Protonen NMR-spektroskopisch gleichwertig und mit dem Fluorkern gekoppelt (Mittelwert der Kopplungskonstanten $J_{\text{HF}} \approx 6$ Hz).

In ABBILD. 2 sind die ^{19}F -NMR-Spektren von VII bei 20 MHz und bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen:

In dem Tieftemperaturspektrum (-25 °C) erscheint das dem B-Isomer entsprechende Fluorsignal bei $\delta = 151.8$ ($\delta = 0$ für CCl_3F). Seine Pseudoheptett-Struktur ($J_{\text{HF}} \approx 14$ Hz) geht auf eine Kopplung zwischen dem Fluorkern in B-Position und den sechs olefinischen Protonen zurück. Zusätzlich erkennt man zwei weitere Signale bei $\delta = 89.0$ und $\delta = 95.9$, die den chemischen ^{19}F -Verschiebungen von O_b- und O_c-Isomeren entsprechen. Das Flächenverhältnis dieser drei Signale entspricht einer Gleichgewichtsverteilung von 78 % B-, 7 % O_c-(O_b-) und 15 % O_b-(O_c-)



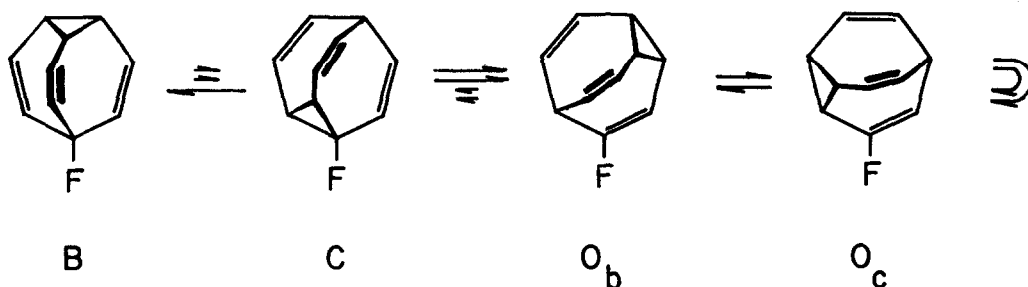
ABBILD. 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Fluorbullvalen (VII) bei 60 MHz und bei verschiedenen Temperaturen.



ABBILD. 2: ¹⁹F-NMR-Spektren von Fluorbullvalen (VII) bei 20 MHz und bei verschiedenen Temperaturen.

Isomeren. Beim Erwärmen (bei ungefähr 0°C) koaleszieren zuerst die beiden olefinischen Signale, und bei +92°C fließen die Bande zentriert um $\delta = 90.2$ und $\delta = 149$ (s. Spektrum bei +75°C) zu einem Resonanzsignal zusammen. Die daraus resultierende Bande zeigt bei weiterer Temperaturerhöhung abnehmende Linienbreite ($\Delta\nu = 25$ Hz bei +195°C) und Verschiebung nach niederen Feldern, was einen Anstieg der relativen Konzentration der O-Isomeren widerspiegelt. Eine analoge Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum der Bullvalenylsignale unterstreicht diesen Befund (s. berechnete und gefundene τ -Werte in der Tabelle). Der Anteil der O-Isomeren, der bei -60°C etwa 15-20 % ausmacht, hat bei +140°C einen Wert von ca. 40 % erreicht.

Die B- und O-Isomeren von VII sind NMR-spektroskopisch direkt nachweisbar. Das C-Isomer wird indirekt dadurch erfasst, dass sowohl die ^1H - als auch ^{19}F -NMR-Spektren bei höheren Temperaturen nur je ein Signal aufweisen: Das C-Isomer muss also durchlaufen werden.



1) 16. Mitteilung über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen.

2) J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber. 98, 3385 (1965).

3) Anstelle von IV kann ebenfalls Jodbullvalen (VI) eingesetzt werden. Diese Variante bringt aber keine Vorteile.

4) Neuere Zusammenfassung: G. Schröder u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 79, 458 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 414 (1967).

5) Die Abkürzungen bedeuten: B: Substituent am Brückenkopf, O: Substituent an der olefinischen Doppelbindung (O_b : benachbart dem Brückenkopf, O_c : benachbart dem Cyclopropanring); C: Substituent am Cyclopropanring.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken G.S. und H.R. für die wertvolle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn M. Lienart gilt unser Dank für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.