

## SYNTHESE VON SUBSTITUIERTEN SEMIBULLVALENEN

R. Askani

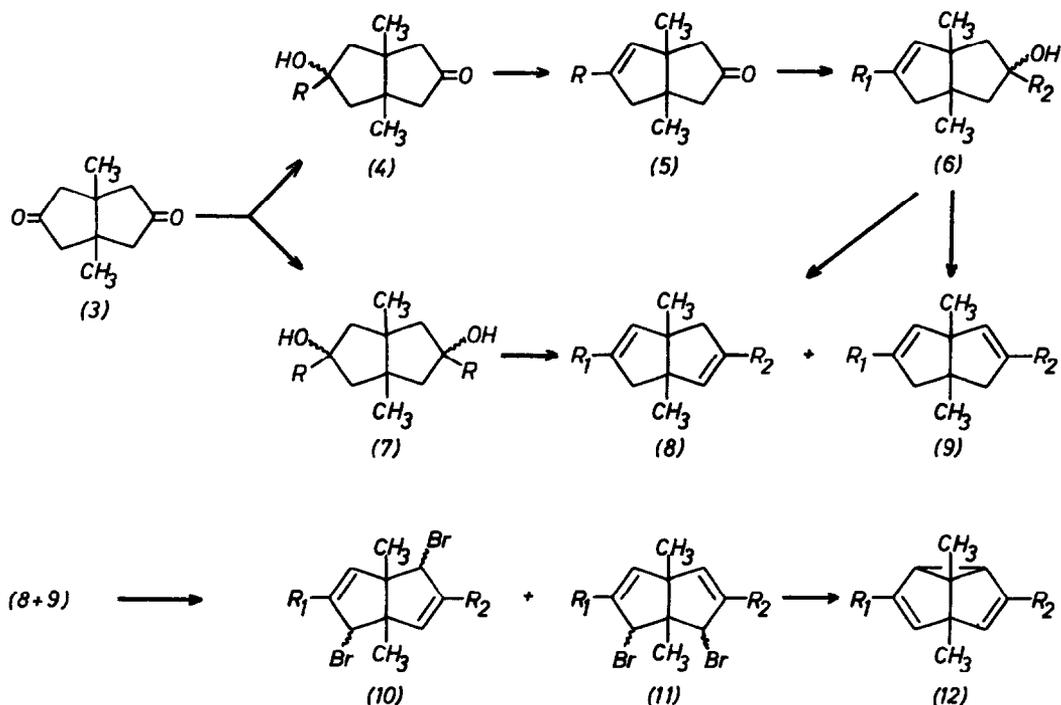
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 23 November 1970; received in UK for publication 4 January 1971)

Zur Synthese des wegen seiner schnellen Valenzisomerisierung interessanten Semibullvalensystems (1 ⇌ 2) stehen nur wenige, je nach der Art des Derivates aber jeweils spezielle Methoden zur Verfügung, nach welchen bisher neben der unsubstituierten Stammsubstanz <sup>1</sup> nur die permethylierte Verbindung <sup>2</sup> in präparativen Mengen zugänglich waren.



Ausgehend von dem leicht in großen Mengen erhältlichen Diketon (3) lassen sich durch Reduktion zu Alkoholen, Wasserabspaltung, Bromsubstitution und Bromeliminierung  $\gamma,\gamma'$ -Dimethylsemibullvalenderivate in Grammengen synthetisieren. Mit der Darstellung von (12 c) gelang es, ein bisher nur über eine in ihrem Mechanismus noch unbekannte thermische Umlagerung zugängliches Semibullvalenderivat <sup>4</sup> unabhängig in einer gezielten Synthese zu erhalten. Zur Reduktion von (3) dienen je nach Art des gewünschten Alkohols  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  oder  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ , wobei im Falle von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  und  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  auch bei einem Überschuß des Reduktionsmittels neben den Diolen (7) auch die Hydroxyketone (4) entstehen, welche die Darstellung der "unsymmetrischen" Semibullvalene (12 b, d, e) ermöglichen. Die Dehydratisierung von (6) bzw. (7) (sekundäre Alkohole mit  $\text{KHSO}_4$  bei  $200^\circ$  <sup>5</sup>, tertiäre alkylsubstituierte mit  $\text{J}_2$  bei  $150^\circ$ , arylsubstituierte mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol) führt zu einem nahezu unabhängig von der Art des Substituenten aus 75 % (8) und 25 % (9) bestehendem Kohlenwasserstoffgemisch,



welches ungetrennt mit N-Bromsuccinimid (2 Mol/Mol in  $\text{CCl}_4$ ) weiter umgesetzt wird. Die bei der Enthalo-  
genierung (Lithiumamalgam in Äther) des Rohproduktes der NBS-Reaktion gebildeten Semibullvalene werden durch  
Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ /Pentan) abgetrennt. Während die alkylsubstituierten Derivate sich zur weiteren  
Reinigung unzersetzt destillieren lassen, tritt bei den arylsubstituierten Verbindungen beim Versuch der Destillation  
Polymerisation ein.

Die NMR-Spektren aller neu hergestellten Semibullvalenderivate sind bis  $-60^\circ$  temperaturunabhängig und geben  
das dynamische Gleichgewicht  $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$  wieder <sup>6</sup>.

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Tabelle I: Physikalische Daten und Ausbeuten

<u>4a</u>	R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp: 174-175°	50%	<u>8+9c</u>	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>	Kp <sub>21</sub> : 75-76°	79 %
<u>5a</u>	R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp <sub>0,4</sub> : 139-140°	71%	<u>8+9d</u>	R <sub>1</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sub>2</sub> =H	Kp <sub>0,4</sub> : 97-99°	59 %
<u>5b</u>	R=CH <sub>3</sub>	Kp <sub>14</sub> : 92°	40 %	<u>8+9e</u>	R <sub>1</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>	Kp <sub>0,6</sub> : 120-122°	53 %
<u>6a</u>	R <sub>1</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sub>2</sub> =H	Fp: 73-74°	91 %	<u>8+9f</u>	R <sub>1</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sub>2</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp: 69-70°	25 %
<u>6b</u>	R <sub>1</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>	Fp: 95-97°	58 %	<u>12a</u>	R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =H	Kp <sub>120</sub> : 85°	35 %
<u>7a</u>	R=H	Fp: 155-156°	86 %	<u>12b</u>	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> =H	Kp <sub>30</sub> : 80°	28 %
<u>7b</u>	R=CH <sub>3</sub>	Fp: 205°	30 %	<u>12c</u>	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>	Kp <sub>25</sub> : 80°	15 %
<u>8+9a</u>	R <sub>1</sub> =H R <sub>2</sub> =H	Kp <sub>120</sub> : 85-87°	42 %	<u>12</u>	Aryl-	Öle	20- 50 %
<u>8+9b</u>	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> =H	Kp <sub>120</sub> : 120-122°	84 %				

Die in der Tabelle I nicht aufgeführten Verbindungen wurden als Rohprodukte weiterverarbeitet.

Tabelle II: NMR-Daten der Semibullvalene ( $\tau$ -Werte,  $\text{CCl}_4$ )

	$\alpha$	$\alpha'$	$\beta$	$\beta'$	$\gamma$
<u>12a</u> $R_1=\text{H}; R_2=\text{H}$	5,95(4,m)		5,05(2,m)		8,96(6,s)
<u>12b</u> $R_1=\text{CH}_3; R_2=\text{H}$	6,28(2,m); 6,04(2,m)		8,44(3,s); 5,00(1,m)		9,00(6,s)
<u>12c</u> $R_1=\text{CH}_3; R_2=\text{CH}_3$	6,33(4,s)		8,40(6,s)		9,04(6,s)
<u>12d</u> $R_1=\text{C}_6\text{H}_5; R_2=\text{H}$	5,73(2,m); 5,94(2,m)		2,85(5,m); 4,90(1,m)		8,90(6,s)
<u>12e</u> $R_1=\text{C}_6\text{H}_5; R_2=\text{CH}_3$	5,77(2,m); 6,19(2,m)		2,85(5,m); 8,40(3,m)		8,91(6,s)
<u>12f</u> $R_1=\text{C}_6\text{H}_5; R_2=\text{C}_6\text{H}_5$	5,70(4,s)		2,85(10,m)		8,82(6,s)

## Literatur

- 1 H.E. Zimmerman und G.L. Grunewald, J.Amer.chem.Soc. **88** 183 (1966);  
J.Meinwald und D. Schmidt, J.Amer.chem.Soc. **91** 5877 (1969);  
H.E. Zimmerman, J.D. Robbins und J. Schantl, J.Amer.chem.Soc. **91** 5878 (1969);  
L.A. Paquette, J.Amer.chem.Soc. **92** 5765 (1970);  
R. Askani, Tetrahedron Letters **1970** 3349
- 2 R. Criegee und R. Askani, Angew. Chem. **80** 531 (1968); Angew.Chem. internat.Edit. **7** 537 (1968)
- 3 U. Weiss und J.M. Edwards, Tetrahedron Letters **1968** 4885
- 4 H.E. Zimmerman und H.Iwamura, J.Amer.chem.Soc. **92** 2015 (1970)
- 5 Als Nebenprodukte werden hierbei auch cyclische Äther gebildet.
- 6 Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren soll demnächst noch bis zu tieferen Temperaturen als  $-60^\circ$  untersucht werden.