

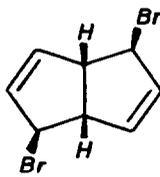
1.5-DIMETHYL-4-BROM-TRICYCLO [3.3.0.0^{2.8}]OCTA-(3,6)-DIEN
EIN BROMSUBSTITUIERTES SEMIBULLVALENDERIVAT

R. Askani und H. Sönmez⁺

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

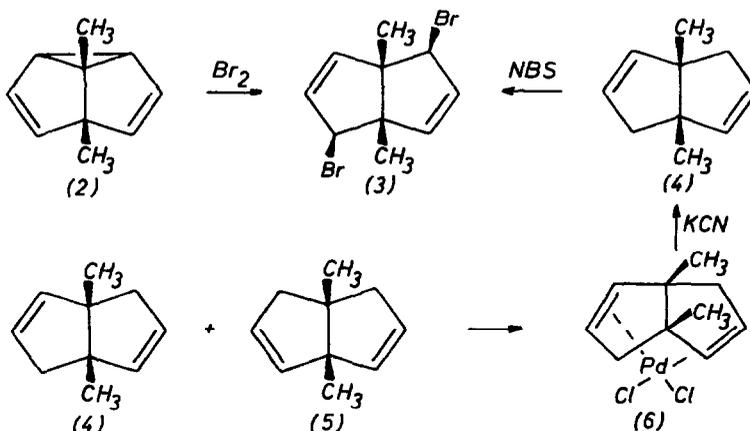
(Received in Germany 19 March 1973; received in UK for publication 13 April 1973)

Vor kurzem wurde von Paquette die stereoselektive Bromierung des unsubstituierten Semibullvalens zu der Dibromverbindung (1) beschrieben¹, deren Behandlung mit Kalium-*t*-butylat nur teerige Produkte lieferte.



(1)

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von Semibullvalen und dessen Derivaten² erhielten wir bei der Bromierung (Methylenchlorid, -78°C) des 1.5-Dimethylsemibullvalens (2)^{2c} in 60%iger Ausbeute ein kristallines Dibromid (Schmp. 124 - 125°C) neben 15% eines in seiner Struktur noch nicht aufgeklärten flüssigen Dibromides. Das kristalline Dibromid entsteht auch unter anderen Isomeren bei der Bromierung (N-Bromsuccinimid) des Kohlenwasserstoffes (4), welcher aus dem schon früher beschriebenen^{2c} Gemisch mit (5) durch Überführung in den Palladium-Komplex (6) (Benzonitril-palladiumchlorid) und anschließende Behandlung mit Kaliumcyanid isomerenfrei erhalten wurde. Auf Grund des NMR-Spektrums (CDCl₃, τ = 4.20 (2 DD, J₁ = 5 Hz, J₂ = 2 Hz), 4.38 (2, D, J = 5 Hz), 5.10 (2, D, J = 2 Hz), 8.60 (6, S) ppm) kommt dem kristallinen Dibromid die Struktur (3) zu; die *exo*-Stellung der Bromsubstituenten folgt aus der Lage der Signale für die Methylgruppen, welche im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des bei der N-Bromsuccinimid-Umsetzung von (4) entstehenden Dibromidgemisches die größte Entschirmung zeigen.



Die Umsetzung von (3) mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid (48 Stdn., Raumtemperatur) liefert in 45%iger Ausbeute das Semibullvalenderivat (7) (präp. Gaschromatographie, PG 130°).



Das NMR-Spektrum (CDCl_3 , $\tau = 4.62$ (3, M), 4.82 (1, D, $J = 5$ Hz), 6.89 (1, D, $J = 6$ Hz), 6.98 (1, D, $J = 6$ Hz), 8.82 (3, S), 8.90 (3, S) ppm) von (7) ist bis +150°C temperaturunabhängig und zeigt, daß im Semibullvalensystem der Bromsubstituent ähnlich dem Bullvalensystem³ die olefinische Position gegenüber der Cyclopropyl-Position bevorzugt und somit Struktur (7) das Gleichgewicht (7 \rightleftharpoons 8) beherrscht.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁺) Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1972.

1. L.A. Paquette, G.H. Birnberg, J. Clardy und B. Parkinson, Chem. Comm., 1973, 129.
2. a) R. Criegee und R. Askani, Angew.Chem. 80, 531 (1968).
 b) R. Askani, Tetrahedron Letters 1970, 3349.
 c) R. Askani, Tetrahedron Letters 1971, 447.
3. J.F.M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem.Ber. 98, 3385 (1965);
 vgl. auch G. Schröder, H. Röttle, R. Merényi und J.F.M. Oth, Chem.Ber. 100, 3527 (1967).