

BULLVALENYLCARBINOL UND EINIGE SEINER DERIVATE ^[1]

Gerhard Schröder und Holger Focke

Institut für Organische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe

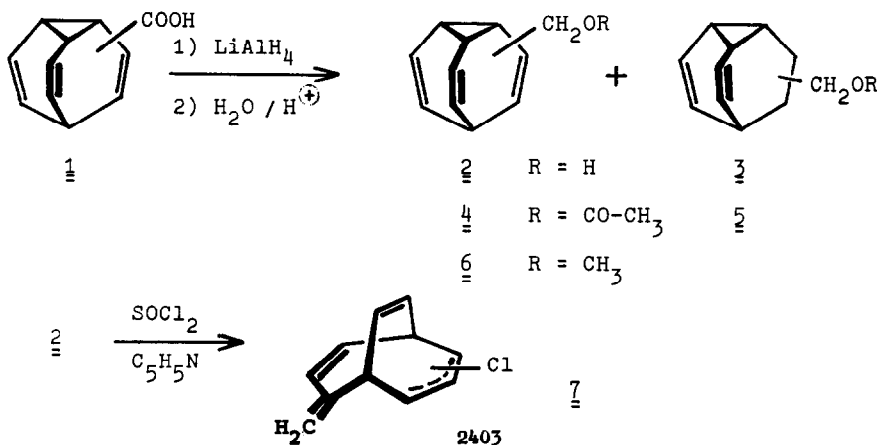
Jean F. M. Oth

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

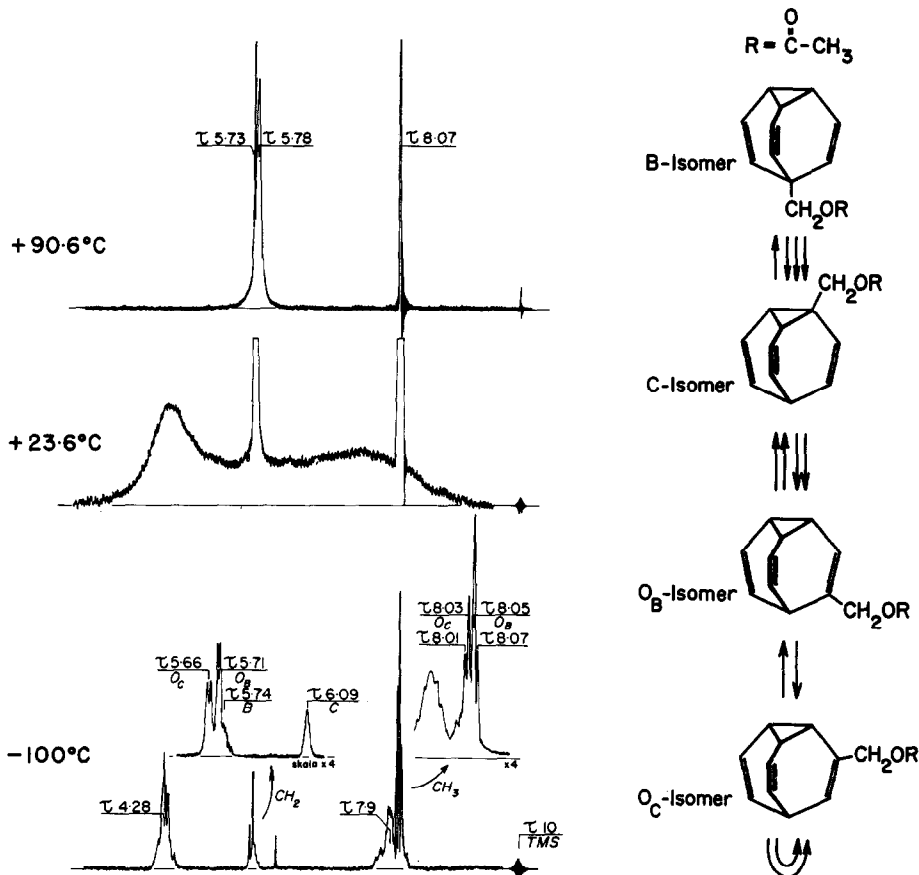
(Received in Germany 21 April 1975; received in UK for publication 5 June 1975)

Bei monosubstituierten Bullvalenen unterscheiden wir vier Positionsisomere, d. h. der Substituent vermag die B-, C-, O_B- und O_C-Position zu besetzen ^[2]. In der Regel wird das Gleichgewichtsgemisch durch Stellungsisomere beherrscht, bei denen der Substituent einer olefinischen Gruppierung angehört ^[3]. Ausnahmen sind bislang nur die Fluorbullvalene; hier tritt neben den O-Isomeren das B-Isomere auf ^[3b, c, 4]. C-Isomere sind bei substituierten Bullvalenen (darunter fallen keine anellierte Bullvalene) NMR-spektroskopisch im "eingefrorenen" Gleichgewicht noch nicht nachgewiesen worden. Ihre Existenz folgt allerdings zwingend aus der Analyse der temperaturabhängigen NMR-Spektren, die das dynamische Verhalten substituiertes Bullvalene widerspiegeln ^[5].

Wir berichten über Bullvalenylcarbinol (2) und die Derivate 4 und 6, deren Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren deutliche Hinweise auf das Vorliegen von O-, B- und C-Isomeren geben (s. Abbild und Tabelle). Wir sind nicht in der Lage zu erklären, warum die Energieunterschiede zwischen den vier Positionsisomeren durch den -CH₂-OR-Substituenten sehr klein werden.



Synthesen: Bullvalencarbonsäure 1 [3d] in Aether wird bei -10°C durch Eintropfen einer Aufschlammung von LiAlH_4 in Aether reduziert. Man zersetzt mit $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ und erhält nach zweimaliger Säulenchromatographie (SiO_2 , Aether/Pentan = 1/3) des Destillationsrückstandes in 70 % Ausbeute ein farbloses Oel, das laut ^1H -NMR-Spektrum durch ca. 5 % 3 verunreinigtes 2 darstellt. Mit Essigsäureanhydrid/Pyridin entstehen die flüssigen farblosen Acetate 4 [6] und 5 [6], die sich säulenchromatographisch (SiO_2 , Aether/Pentan = 1/7) trennen lassen. Durch anschließende alkalische Hydrolyse wird aus 4 reines 2 [6] erhalten. 2 gibt in THF mit $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{J}$ flüssigen, farblosen Bullvalenylmethyläther (6) [6] (70 %). Der Versuch, aus 2 mit SOCl_2 in Pyridin oder CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2 Bullvalenylmethylchlorid darzustellen, schlägt fehl. Nach der säulenchromatographischen Abtrennung erhält man in 40 % Ausbeute eine flüssige, farblose Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$ [6], deren spektroskopische Daten (s. Tabelle) nur mit 7 [6, 7] im Einklang stehen.



Abbild. ^1H -NMR-Spektren von 4 bei 90.6° , 23.6° und -100°C bei 100 MHz; in CS_2/COS (1/4); TMS als innerer Standard.

Tabelle: Daten der Verbindungen 2 - 7

Verbdg.	¹ H-NMR-Spektren, τ ppm, TMS als innerer Standard	UV, λ nm (ε) (a)
<u>2</u>	90°C 5.80 (9 Bullvalenyl-H/s); 6.23 (2 Methylen-H/s); 8.93 (1 Hydroxy-H/s) -100°C 4.08 (1 Hydroxy-H, m); 4.37 (5.2 H/m); 6.26 (~0.25 H/s); 6.32 (~0.8 H/s); 6.37 (~0.7 H/s); 6.72 (~0.25 H/s); 7.95 (3.8 H/m). (b)	λ _{sh} 230 (1600)
<u>4</u>	90°C 5.73 (2 H/s); 5.78 (9 H/s); 8.07 (3 H/s). -100°C 4.28 (5.3 H/m); 5.66 (0.4 H/d, J=0.5 Hz); 5.71 (0.8 H/d, J=0.5 Hz); 5.74 (0.4 H/s); 6.09 (0.4 H/s); 7.9 (3.7 H/m); zwischen 8.0 und 8.1 (3 H/4s). (c)	λ _{sh} 235 (2800)
<u>6</u>	90°C 5.85 (9 H/s); 6.39 (2 H/s); 6.90 (3 H/s); -100°C 4.3 (5.1 H/m); 6.36 (0.4 H/s); 6.40 (0.7 H/s); 6.42 (0.6 H/s); 6.70 (0.3 H/s); zwischen 6.9 und 6.95 (3 H/3s); 7.9 (3.9 H/m). (b)	λ _{sh} 233 (2300)
<u>3</u>	40°C 4.35 (2 H/pseudo-t, J=9 Hz); 5.86 (2 H/pseudo-t, J=9 Hz); 6.74 (2 H/m); 6.78 (2 H/d, J=6 Hz); 8.06 (6 H/m); -60°C 4.37 (5 H davon 1 OH/breites m); 6.98 (2 H/breites m); 8.15 (7 H/breites m). (c)	λ _{sh} 225 (3400) in CS ₂
<u>5</u>	40°C 4.28 (2 H/pseudo-t, J=9 Hz); 5.69 (2 H/pseudo-t, J=10 Hz); 6.28 (2 H/d, J=6 Hz); 6.85 (2 H/pseudo-t, J=10 Hz); 8.05 (5 H/m), 8.08 (3 H/s). -95°C 4.12 (4 H/m); 6.50 (2 H/m (d von d)); 7.67 (m)/7.99 (breites s), 8.30 (m) zusammen 10 H. (d)	λ _{sh} 225 (3900)
<u>7</u>	40°C zwischen 4.0 und 4.3 (6 H/breites m); 5.02 (1 H/m); 5.22 (1 H/m); 5.52 (1 H/t, J=4 Hz); 6.68 (2 H/m). (d)	λ _{max} 226 (13000)

(a) in Aether; (b) in CS₂, 100 MHz; (c) in CS₂/COS(1/4), 100 MHz; (d) in CS₂, 60 MHz.

Das temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Verhalten von 2, 4 und 6 ist in den wesentlichen Punkten gleich (s. Abbild und Tabelle). Stellvertretend sei es an der Verbindung 4 kurz erläutert (Abbild). Analog allen anderen monosubstituierten Bullvalenen^[3, 5] fallen bei höheren Temperaturen (s. Spektrum 90°C) alle neun Bullvalenylprotonen von 4 in einem Singulett bei τ 5.78 zusammen. Die Methylen-(τ 5,73) und Methylprotonen (τ 8,07) der vier Positionsisomeren sind jetzt ebenfalls im Zeitmittel ununterscheidbar. Bei tiefen Temperaturen (-100°C) gibt das Spektrum die relativen Anteile der vier Positionsisomeren wieder. Für die Methylenprotonen (2H) finden wir Absorptionen bei 5.66 (d), 5.71 (d), 5.74 (s) und 6.09 (s), deren relative Intensitäten abgeschätzt werden zu 0.4 : 0.8 : 0.4 : 0.4 H. Die einzelnen Signale der Methylenprotonen vermischen sich bei Temperaturerhöhung unterschiedlich schnell. Daraus lässt sich bei Betrachtung der effektiven Möglichkeiten für den Austausch von Protonen-

resonanzsignalen durch Cope-Umlagerung im Bullvalensystem^[5] die in der Abbildung angegebene Zuordnung treffen, d. h. B-, O_C- und C-Isomere liegen bei -100°C zu je ca. 20%, das O_B-Isomer zu 40% im Gemisch vor. Das Verhältnis der olefinischen (τ 4.28) und aliphatischen Bullvalenylprotonen (τ 7.9) beträgt bei -100°C ca. 5.3 zu 3.7 H. Daraus folgen 70% O- sowie 30% B- und C-Isomere. Erwartungsgemäss sind die Methylprotonen in 4 eine schlechtere Sonde für den Nachweis und die Konzentrationsbestimmung der Positionsisomeren. Wir erkennen im Signal um 8.05 jedoch vier Singulets.

Bei den in der Aethanobrücke substituierten Dihydrobullvalenen 3 und 5 begegnet uns ein Gemisch aus jeweils zwei Isomeren im Verhältnis 65% : 35%; der Substituent hält die 9- und 10 Position besetzt. Wir haben nicht festgelegt, welches Isomer das Gleichgewichtsgemisch beherrscht^[8, 9].

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG danken wir (G. S. und H. F.) für die grosszügige Unterstützung.

Literaturzitate

- [1] 19. Mitteilung über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen; 18. Mitteilung: J. F. M. Oth, E. Machens, H. Röttele und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem., 745, 112 (1971).
- [2] B: Brückenkopf, C: Cyclopropanring, O_B: olefinisch nahe dem Brückenkopf, O_C: olefinisch nahe dem Cyclopropanring.
- [3] a) G. Schröder und J. F. M. Oth, Angew. Chem., 79, 458 (1967); Angew. Chem. internat. Edit., 6, 414 (1967) und dort zitierte frühere Lit.;
 b) J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele und G. Schröder, Tetrahedron Letters (London), 1968, 3941;
 c) H. Röttele, P. Nikoloff, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber., 102, 3367 (1969);
 d) 1. c. [1] 18. Mitt.;
 e) W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron (London), 23, 3943 (1967).
- [4] Difluorbullvalene: Dissertation, P. Nikoloff, Universität Karlsruhe 1971.
- [5] s. z. B. J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber., 98, 3385 (1965).
- [6] Es liegen zufriedenstellende Werte für die C, H-Analyse und das Molekulargewicht (Massenspektrum) vor.
- [7] L. A. Paquette und G. H. Birnberg, J. Org. Chem., 40, 0000 (1975) untersuchten Solvolysereaktionen einiger Derivate des Carbinols 2. Dabei entstehen Verbindungen, die 7 analog sind. Wir danken Prof. Paquette für die Ueberlassung der Kopie des Manuskriptes.
- [8] Die Verhältnisse entsprechen a) denen anderer durch eine substituierte Aethanogruppe in 1, 5-Stellung überbrückter Homotropyridene: A. G. Invernizzi, R. Gandolfi und M. Strigazzi, Tetrahedron (London), 30, 3717 (1974), dort weitere Literaturhinweise und b) denen in der Methylengruppe monosubstituierten Methylenbarbaralane: U. Prange und H. S. Kwee, unveröffentlichte Versuche Universität Karlsruhe, Publikation in Vorbereitung.
- [9] D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc., 96, 7465 (1974) berichten über den Substituenteneinfluss auf die Gleichgewichtsverteilung monosubstituierter Semibullvalene.