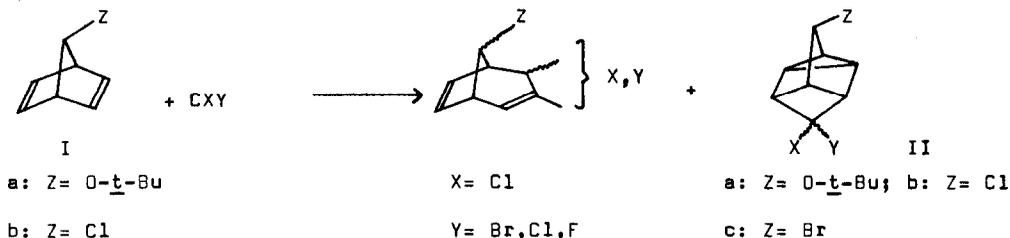


EINE NEUE SYNTHESE VON SEMIBULLVALENEN

P.M. Kwantes, R.F. Schmitz, C. Boutkan und G.W. Klump^x

Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit, Amsterdam, Niederlande

Semibullvalene - interessant vor allem durch die niedrige Aktivierungsbarriere ihrer Cope-Umlagerung (weshalb für bestimmte Derivate selbst Entartung des Übergangszustands zur stabilen Bishomobenzol-Spezies erwartet wird)¹ - sind relativ stabile Zustände auf den entsprechenden Energieoberflächen. Belegt wird dies durch die Vielzahl der Reaktionen deren stabiles Endprodukt die Struktur des Semibullvalens oder eines seiner Derivate besitzt². Wir berichten hier über eine neue, einfache Synthese von Semibullvalenen.



Ausgangsverbindungen sind die kürzlich von uns dargestellten Homo-1,4-Addukte Iia und Iib von Dihalogenocarbenen (CXY) an 7-t-Butoxynorbornadien (Ia) und 7-Chlornorbornadien Ib³. Oxidation der bei diesen Reaktionen gebildeten Produktgemische mit KMnO_4 in Aceton (20h, Rückfluß) liefert als Rückstand die reinen tetracyclischen Verbindungen Iia,b. Iia wird durch Umsetzung mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ in Acetonitril⁴ (N_2 ; 42h; Rückfluß; 70%) in Iic überführt. Umsetzung von Iib (60h) bzw. Iic (12h) mit Magnesium in THF führt zu Fragmentation, wobei Semibullvalene (IV) entstehen⁵. Wie zu erwarten reagieren dabei die Bromide Iic schneller als die Chloride Iib. Ausbeuten liegen zwischen 40 und 60%. Die untersuchten Systeme sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

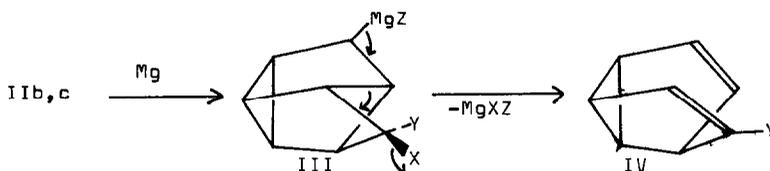
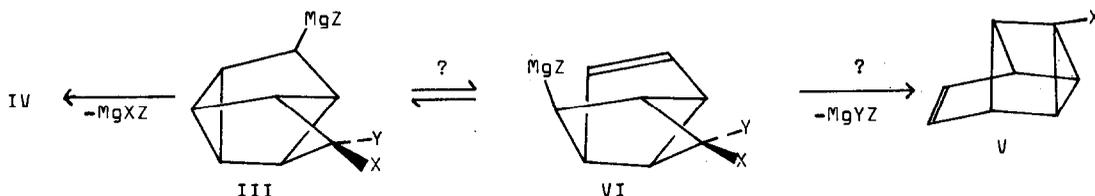


Tabelle 1. Semibullvalene (IV) aus Tetracyclo[3.3.0.0^{2,6}.0^{3,6}]octanen (Iib,c)

Ausgangsmaterial	X	Y	Produkt IV, Y =
Iib	Cl	Cl	Cl
Iib	Cl/F	F/Cl ca. 3:1	Cl/F ca. 1:5
Iic	Cl	Cl	Cl
Iic	Cl/F	F/Cl ca. 3:2	Cl/F [*] ca. 1:4
Iic	Br/Cl	Cl/Br ca. 3:2	Cl/H [*] ca. 8:1
Iic	Cl	H	H

* Mögliche Bildungsweise: Weiterreaktion von IV (Y=Br) mit Magnesium

Da in keiner der untersuchten Reaktionen V gebildet wurde, muß die Bildung von IV aus III entweder schneller erfolgen als die übliche Umlagerung einer Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung in ihr Homoallyl-Tautomer (VI)⁶ oder aber III wird unter Bildung des günstigeren Produkts IV dem Gleichgewicht III \rightleftharpoons VI wesentlich schneller entzogen, als sein zum stärker gespannten Endprodukt V führendes Tautomer VI.



- 1) R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971); M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *ibid.* **93**, 7201 (1971).
- 2) a) H. E. Zimmerman und G. L. Grunewald, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 183 (1966); H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald und M. A. Sherwin, *ibid.* **91**, 3316 (1969). b) R. Criegee und R. Askani, *Angew. Chem.* **80**, 531 (1968); H. E. Zimmerman und H. Iwamura, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2015 (1970). c) J. Meinwald und D. Schmidt, *ibid.* **91**, 5877 (1969); H. E. Zimmerman, J. D. Robbins und J. Schantl, *ibid.* **91**, 5878 (1969); J. Meinwald und H. Tsuruta, *ibid.* **92**, 2579 (1970). d) R. Askani, *Tet. Lett.* **1970**, 3349; L. A. Paquette, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5765 (1970); D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, *ibid.* **96**, 7465 (1974); R. E. Wingard, Jr., R. K. Russell und L. A. Paquette, *ibid.* **96**, 7474 (1974). e) R. Askani, *Tet. Lett.* **1971**, 447. f) R. Malherbe, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2845 (1973). g) R. Askani, I. Gurang und W. Schwertfeger, *Tet. Lett.* **1975**, 1315. h) L. A. Paquette und W. E. Volz, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 2910 (1976). i) R. W. Hoffmann, N. Huel und F. Frickel, *Angew. Chem.* **89**, 491 (1977). j) M. Rull, F. Serratosa und J. Vilarrasa, *Tet. Lett.* **1977**, 4549.
- 3) P. M. Kwantes und G. W. Klumpp, *Tet. Lett.* **1976**, 707, sowie unveröffentlichte Resultate.
- 4) A. P. Marchand und W. R. Weimar, Jr., *Chem. and Ind.* **1969**, 200.
- 5) Das auf diese Weise erstmals dargestellte 2(4)-Chlorsemibullvalen läßt sich durch Gaschromatographie (Glas-Säule, Carbowax 1540, 110⁰) aus dem rohen Reaktionsprodukt isolieren. NMR-Analyse zeigt, daß wie im Fall des 2(4)-Fluorsemibullvalens (siehe D. R. James, et al. in Lit. 2d) bei Raumtemperatur ausschließlich das 2-Chlor-Tautomer vorliegt. ¹H-NMR (90 MHz, δ , CDCl₃): 2,96 (H-1,2,8); 3,34 (H-5); 5,24 d, J=3,3 Hz (H-3); 5,50 + 5,62 (H-6,7).
- 6) Übersicht: E. A. Hill, *J. Organomet. Chem.* **91**, 123 (1975).

(Received in Germany 26 May 1978; received in UK for publication 23 June 1978)