

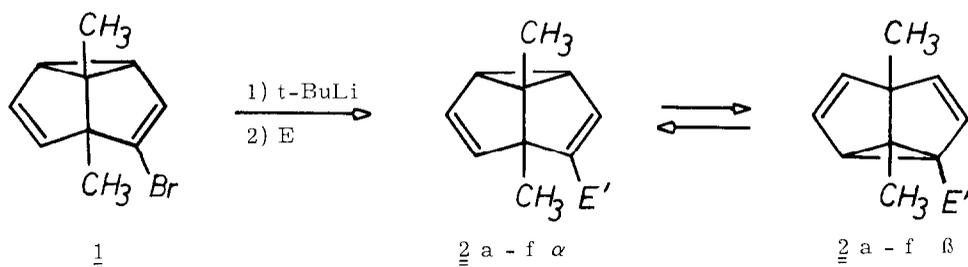
HALOGEN-METALL-AUSTAUSCH
 EIN NEUER WEG ZU SUBSTITUIERTEN SEMIBULLVALENEN

R. Askani und R. Kirsten

Fachbereich Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen,
 Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1

Zum Studium von Substituenteneffekten auf die Gleichgewichtslage valenzisomerer Cope-Systeme ist das Semibullvalensystem besonders geeignet. Alle bisher bekannten substituierten Semibullvalene wurden in mehrstufigen Synthesen aus Vorläufern, welche bereits die gewünschten Substituenten enthielten, dargestellt.^{1a-k)}

Uns gelang nun erstmals die direkte Einführung von Substituenten in das Semibullvalensystem über einen Halogen-Metall-Austausch und anschließende Umsetzung mit Elektrophilen.²⁾ So wird durch Behandlung von 1,5-Dimethyl-4-bromsemibullvalen 1^{1c)} mit zwei Äquivalenten tert. Butyllithium bei -78°C in Tetrahydrofuran eine Lithiumverbindung erzeugt, welche mit den Elektrophilen E zu den in 4-Stellung substituierten Semibullvalenen 2a-f abreagiert.³⁾ Neben den so erstmals zugänglichen schwefel- und siliciumsubstituierten Semibullvalenen ist die Darstellung eines cyansubstituierten Semibullvalens auf diesem Wege besonders bemerkenswert. So bietet sich diese Methode für Syntheseveruche zu dem bisher noch unbekanntem 2,6-Dicyan-semibullvalensystem an, welches als potentiell neutrales homoaromatisches System diskutiert wird.^{4a, b)}



a: E = H₂O, E' = H;

d: E = CH₃SSCH₃, E' = SCH₃

b: E = CH₃J, E' = CH₃;

e: E = (CN)₂, E' = CN

c: E = (CH₃)₃SiCl, E' = Si(CH₃)₃;

f: E = HCON(CH₃)₂, E' = CHO

Wie die Lage der Signale von H^{2,8} bzw. H⁶ in den NMR-Spektren zeigt, überwiegen bei 2b-f die Isomeren 2 α im Gleichgewicht, d.h. alle hier eingeführten Substituenten E' bevorzugen die olefinische Position gegenüber der Stellung am Dreiring.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

¹H-NMR-Daten (τ -Werte, TMS als innerer Standard)

	<u>2b</u> (CCl ₄)	<u>2c</u> (CCl ₄)	<u>2d</u> (CS ₂)	<u>2e</u> (CCl ₄)	<u>2f</u> (CDCl ₃)
CH ₃	8.98 (s) 8.96 (s)	8.96 (s) 8.91 (s)	8.92 (s) 8.87 (s)	8.90 (s) 8.75 (s)	8.91 (s) 8.67 (s)
H ²	7.29 (m)	7.05 (m)	7.41 (m)	7.12 (d, d) J = 6; 3 Hz	6.84 (d, d) J = 6; 3 Hz
H ⁸				6.95 (d, d) J = 6; 2.5 Hz	6.55 (d, d) J = 6; 3 Hz
H ³	5.28 (m)	4.79 (m)	5.83 (d) J = 2 Hz	4.26 (d) J = 3 Hz	3.94 (d) J = 3 Hz
H ⁶	5.08 (d) J = 5 Hz		4.79 (d) J = 5 Hz	4.47 (d) J = 5 Hz	4.33 (d, br) J = 4,5 Hz
H ⁷	4.94 (d, d) J = 5; 1.5 Hz	5.04 (m)	4.85 (d, d) J = 5; 2 Hz	4.78 (d, d) J = 5; 2.5 Hz	4.74 (d, d) J = 4.5; 3 Hz
E'	8.26 (d) J = 1.5 Hz	9.88 (s)	7.84 (s)		0.33 (s)

- 1 a) R. Askani, Tetrahedron Lett. 1971, 447;
 b) L. A. Paquette, R. E. Wingard jr. und R. K. Russel, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4739 (1972);
 c) R. Askani und H. Sönmez, Tetrahedron Lett. 1973, 1715;
 d) D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7465 (1974);
 e) L. A. Paquette, R. K. Russel und R. L. Burson, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6124 (1975);
 f) L. A. Paquette, W. E. Volz, M. A. Beno und G. C. Christoph, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2562 (1975);
 g) K. Saito und T. Mukai, Bull. Soc. Jap. 48, 2334 (1975);
 h) R. Askani, R. Kirsten und B. Dugall, Tetrahedron Lett. 1976, 3891;
 i) R. W. Hoffmann, N. Huel und F. Frickel, Angew. Chem. 89, 491 (1977);
 j) P. M. Kwantes, R. F. Schmitz, C. Boutkan und G. W. Klumpp, Tetrahedron Lett. 1978, 3237;
 k) L. A. Paquette und R. L. Burson, Tetrahedron 34, 1307 (1978).
- 2) D. Seebach und H. Neumann, Chem. Ber. 107, 847 (1974).
- 3) 2b-e wurden gaschromatographisch gereinigt; die C, H-Analysen bzw. die relativen Molmassen aus hochaufgelösten Massenspektren sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. 2f konnte nicht rein erhalten werden, da bei der gaschromatographischen Abtrennung Zersetzung eintrat.
 Ausb. (gaschromatographisch bzw. NMR-spektroskopisch): 2a: 90%, 2b: 85%, 2c: 70%, 2d: 55%, 2e: 50%, 2f: 65%.
- 4 a) M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská und B. D. Náhlovský, Chem. Commun. 1971, 1377;
 b) R. Hoffmann und W. -D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).

(Received in Germany 9 February 1979)