

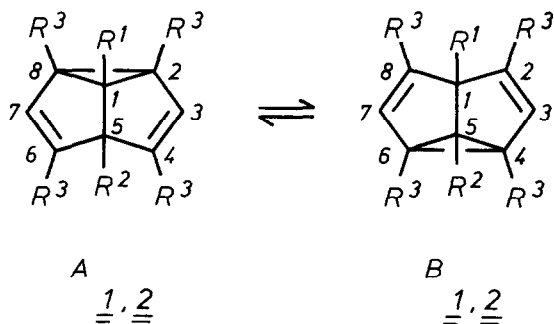
ISOTOPENSTÖRUNG ZUM NACHWEIS EINER COPE-UMLAGERUNG BEI SEMIBULLVALENEN

R. Askani*, H.-O. Kalinowski, B. Pelech und B. Weuste

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

Abstract: The trideuteriomethyl-semibullvalenes 2 b and 2 c synthesized by new methods via photo-addition of [1,1,1-D₃]2-butyne were studied by ¹³C NMR spectroscopy. It emerges, that both are Cope systems and the trideuteriomethyl group prefers the allyl position.

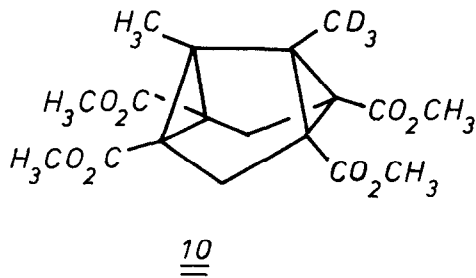
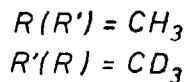
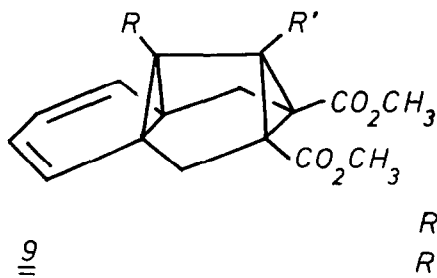
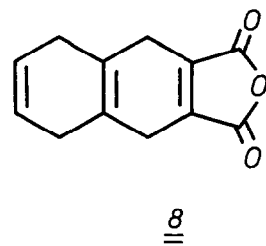
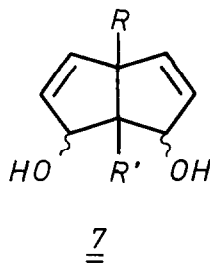
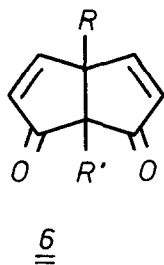
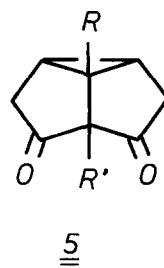
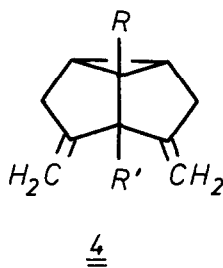
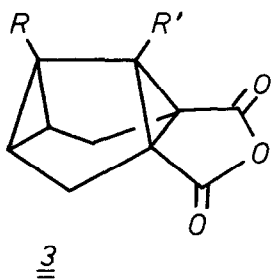
Semibullvalen 1 a ist bis heute der Kohlenwasserstoff mit der für degenerierte Cope-Umlagerungen (A 1 ⇌ B 1) niedrigsten Aktivierungsenergie (E_A = 5.1 kcal/mol) ¹. Nach Berechnungen von Hoffmann und Dewar ² wird bei Substitution von Wasserstoff in 1 a gegen Donatoren an C-1 und C-5 oder gegen Acceptoren an C-2, C-4, C-6 und C-8 die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung so erniedrigt, daß im Extremfall ein homoaromatischer Grundzustand (A ↔ B) resultiert. Bisher sind nur 1,5-Dimethylsemibullvalene mit Acceptoren in den geeigneten Positionen bekannt ³⁻⁶. Im kristallinen Zustand findet man bei diesen nicht die für einen Homoaromaten erwarteten Atomlagen vor. Bei keinem dieser Semibullvalene gelang es jedoch, eine eventuelle Cope-Umlagerung auf der NMR-Zeitskala vollkommen einzufrieren, so daß gesicherte Aussagen über die strukturellen Verhältnisse in Lösung bisher noch fehlen. Wir untersuchten deshalb, inwieweit sich die Isotopenstörungsmethode ⁷ auf dieses Problem anwenden läßt. Insbesondere war es in Hinsicht auf die präparativ relativ einfach zugänglichen 1,5-Dimethylsemibullvalene ⁸ von Interesse, ob der Effekt einer CD₃-Gruppe in 1(5)-Position auf ein Gleichgewicht A ⇌ B genügend groß für die Unterscheidung zwischen Doppelminimum- und Einfachminimum-Potential beim Semibullvalensystem ist. Hierzu synthetisierten wir 2 b, das undeutert (1 b) als degeneriertes Cope-System ausgewiesen ist ⁹. Zur Ermittlung, ob 1 c in Lösung ein homoaromatischer Grundzustand zukommt oder nicht, galt es, dieses deutert (2 c) her-



	R ¹	R ²	R ³
<u>1</u> a	H	H	H
<u>1</u> b	CH ₃	CH ₃	H
<u>1</u> c	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
<u>2</u> b	CH ₃	CD ₃	H
<u>2</u> c	CH ₃	CD ₃	CO ₂ CH ₃

zustellen. Für die Synthese von 2 b und 2 c mußten neue Wege entwickelt werden, da sich die bekannten Verfahren wegen unkontrollierbarem H/D-Austausch nicht anwenden lassen. Schlüsselfunktion zu 2 b und 2 c kommt der Photoaddition von [1,1,1-D₃] But-2-in ¹⁰ an doppelt ungesättigte Dicarbonsäureanhydride zu ¹¹.

Ausgangssubstanz für 2 b ist aus deuteriertem Butin und 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid photochemisch gebildetes 3 ¹¹, das sich entsprechend Lit. ¹² zu 4 umwandeln läßt. Ozonolyse von 4 führt zu 5 ^{13,14}, dessen Dehydrierung zu 6 über die Reaktionsfolge Bromierung - Dehydrobromierung gelingt ¹⁵. Die bei Reduktion von 6 anfallenden Alkohole 7 ¹⁶ liefern nach Behandlung mit PBr₃ und sich anschließender Enthlogenierung mit Lithiumamalgam 2 b (57%) ⁸.



Zur Synthese von 2 c wird analog Lit. ¹² aus deuteriertem Butin und 8 der Ester 9 hergestellt ¹¹. Aus 9 erhält man nach sukzessiver Umsetzung mit Ozon, Peressigsäure und Diazomethan 10 ¹⁷. Metallierung von 10 mit "KDA" ¹⁸, Reaktion mit Phenylselenenylchlorid und Oxidation führen zu 2 c (37%).

Charakteristisch sind die ¹³C-NMR-Spektren der Semibullvalene 2 b und 2 c. Es wurden jeweils Gemische deuterierter und nicht deuterierter Verbindungen vermessen. In Abb. 1 ist ein typischer Spektrenausschnitt für 1 b + 2 b wiedergegeben (25,2 MHz, CD₂Cl₂, 29°C). Das mittlere intensivste Signal (93,0 ppm) stammt von C-2/4/6/8 des undeuterierten 1 b. Für deuteriertes 2 b erscheinen

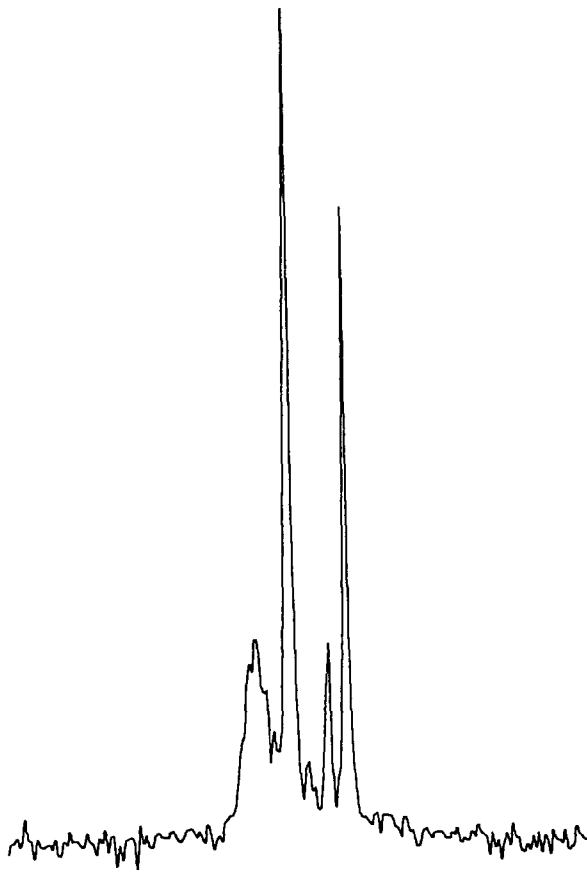


Abb. 1: Ausschnitt bei 93 ppm des 25.2 MHz ^{13}C -NMR-Spektrums eines Gemisches von $\underline{1} \text{ b}$ und $\underline{2} \text{ b}$ (29°C ; CD_2Cl_2).

bedingt durch den Isotopeneffekt getrennte Signale für C-2/8 einerseits und C-4/6 andererseits von dem Signal für $\underline{1} \text{ b}$ ¹⁹. Die bezogen auf das Signal von $\underline{1} \text{ b}$ unsymmetrische Aufspaltung sowie die Verbreiterung des bei tiefstem Feld erscheinenden Signals ermöglichen die Zuordnung und damit auch eine Aussage über die relative Lage des Gleichgewichts $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. So stammt das breite Signal von C-4/6. Die Verbreiterung ist auf die nicht aufgelöste $^3\text{J}_{\text{C-D}}$ -Kopplung zurückzuführen. Gleichzeitig tritt bei $\underline{2} \text{ b}$ für C-4/6 ein Hochfeld "intrinsic" Isotopeneffekt auf, der die unsymmetrische Aufspaltung von C-4/6 und C-2/8 relativ zu dem Signal von $\underline{1} \text{ b}$ bedingt. Die CD_3 -Gruppe bevorzugt demnach die Allylposition gegenüber der Stellung am Dreiring und das Gleichgewicht $\text{A} \underline{2} \text{ b} \rightleftharpoons \text{B} \underline{2} \text{ b}$ liegt auf der Seite von A. Mittels der Verschiebungsdifferenz $\Delta \delta = \delta_{\text{C-4/6}} - \delta_{\text{C-2/8}} = 89.6 \text{ ppm}$ von $\underline{1} \text{ a}$ ^{1,20} und mit $\Delta \delta^{\text{P}} = 2 (\delta_{\underline{1} \text{ b}}^{\text{C-2/4/6/8}} - \delta_{\underline{2} \text{ b}}^{\text{C-2/8}}) = 0.5 \text{ ppm}$ erhält man die Gleichgewichtskonstante ⁹ $K (+29^\circ\text{C}) = 0.989$ mit $\text{A} \underline{2} \text{ b} : \text{B} \underline{2} \text{ b} = 50.3 : 49.7$. Über die Temperaturabhängigkeit von K (Δ^{P} bei $-85.7^\circ\text{C} = 0.94 \text{ ppm}$) ergeben sich $\Delta H^0 = +40 \text{ J/mol}$ und $\Delta S^0 = +0.044 \text{ J/mol}\cdot\text{Grad}$.

Die beiden kleineren Signale rechts neben dem intensivsten Signal in Abb. 1 ordnen wir den Verbindungen mit einer CD_2H - bzw. CDH_2 -Gruppe zu, die als "Verunreinigungen" enthalten sind ¹⁰. Erwartungsgemäß ist die Störung des Gleichgewichts durch CD_2H anstelle von CH_2 geringer als die durch CD_3 . Für das Semibullvalen mit CD_2H beträgt $K (+29^\circ\text{C}) = 0.993$ mit $\Delta H^0 = +27 \text{ J/mol}$ und $\Delta S^0 = +0.035 \text{ J/mol}\cdot\text{Grad}$ ²².

Prinzipiell gleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $\underline{2} \text{ b}$ ist das Spektrum von $\underline{2} \text{ c}$ im Bereich der Signale für C-2/4/6/8 (Aufspaltung von C-2/8 und C-4/6 relativ zum Signal von $\underline{1} \text{ c}$ bei 103.8 ppm (CD_2Cl_2)). Dies bedeutet, daß bei $\underline{2} \text{ c}$ eine schnelle Cope-Umlagerung stattfindet und dieses auch in Lösung kein Homoaromat ist. Die Werte für $\underline{2} \text{ c}$ sind: $\Delta \delta^{\text{P}} (+29^\circ\text{C}) = 0.67 \text{ ppm}$; $\Delta \delta^{\text{P}} (-92^\circ\text{C}) = 1.54 \text{ ppm}$. Die gegenüber den Werten von $\underline{2} \text{ b}$ geringfügig größere Aufspaltung $\Delta \delta^{\text{P}}$ können wir derzeit nicht erklären, da ein experimenteller Wert für $\Delta \delta$ von $\underline{1} \text{ c}$ fehlt. Bei der als Abschätzung betrachteten Verwendung des Wertes von $\underline{1} \text{ a}$ errechnet man für $\underline{2} \text{ c}$: $K (+29^\circ\text{C}) = 0.985$, entsprechend $50.4\% \text{ A} \underline{2} \text{ b}$, $\Delta H^0 = +74 \text{ J/mol}$ und $\Delta S^0 = +0.123 \text{ J/mol}\cdot\text{Grad}$.

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

- ¹ A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2887 (1974).
- ² R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6941 (1971); M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7201 (1971); M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská und B. D. Náhlovský, *Chem. Com.* 1971, 1377.
- ³ L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg und L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6249 (1981).
- ⁴ R. Askani und M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* 23, 3651 (1982).
- ⁵ H. Quast, J. Christ, Y. Görlach und W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* 23, 3653 (1982). H. Quast, Y. Görlach, J. Christ, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar und A. J. Freyer, *Tetrahedron Lett.* 24, 5595 (1983).
- ⁶ R. Gompper und M. L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94, 447 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 21, 438 (1982).
- ⁷ F. A. L. Anet, V. J. Basus, A. P. W. Hewett und M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3946 (1980).
- ⁸ R. Askani, R. Kirsten und B. Dugall, *Tetrahedron* 37, 4437 (1981).
- ⁹ R. Askani, H.-O. Kalinowski und B. Weuste, *Org. Magn. Reson.* 18, 176 (1982).
- ¹⁰ Basenkatalysierter H/D-Austausch an Butan-2-on; PCl_5 ; KOH.
- ¹¹ R. Askani, *Chem. Ber.* 98, 3618 (1965). 40 mmol Anhydrid, 400 mmol Butin, Hanovia 450 W. 3 : 2 l Aceton, 44 h, 38%. Für 8: 2 l CH_2Cl_2 , 32 h, 39% Pentacyclus. 1:1-Isomerengemische bezüglich der Stellung von CD_3 .
- ¹² R. Askani und B. Pelech, *Tetrahedron Lett.* 21, 1841 (1980).
- ¹³ Alle Substanzen lieferten gute Elementaranalysen und ihre spektralen Daten sind in Übereinstimmung mit den angenommenen Strukturen. NMR-Daten, soweit nicht angegeben, für die undeutierten Verbindungen in CDCl_3 , TMS als innerer Standard (δ).
- ¹⁴ O_3 , $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1), -78°C . $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Ausb. 81%, Schmp. 138-139°C. $^1\text{H-NMR}$: 1.11, 1.32, 1.64-1.80, 2.19 und 2.61 (AB, $J = 19.5$ Hz).
- ¹⁵ Pyridiniumperbromid, THF, -70°C . 1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undec-7-en, R. T. Ausb. 61% 6. Schmp. 198-199°C. $^1\text{H-NMR}$: 1.32, 1.38, 5.80 und 7.48 (AB, $J = 6$ Hz).
- ¹⁶ DIBAH, C_6H_6 , 0°C . Ausb. 80% 1:1-Gemisch, das zur Weiterverarbeitung nicht getrennt wurde.
- ¹⁷ O_3 , Essigsäuremethylester, -78°C . Peressigsäure $0^\circ \rightarrow$ R. T., 20 h. Ausb. 86% 10. Schmp. 98°C. $^1\text{H-NMR}$: 1.53, 2.45 und 2.71 (AB, $J = 14$ Hz), 3.73.
- ¹⁸ 2.5 Moläquiv. "KDA" nach L. Lochmann und J. Trekoval, *J. Organometal. Chem.* 179, 123 (1979), -78°C , 2.5 h, 2.5 Moläquiv. Phenylselenylchlorid. H_2O_2 (30%ig). Schmp. 106°C ³.
- ¹⁹ Die Isotopenaufspaltung durch Störung des Gleichgewichtes wird nur an C-2/4/6/8 beobachtet, da für diese C-Atome die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ im eingefrorenen Zustand sehr groß ist.
- ²⁰ Der Vergleich von [2(4)-D] -Semibullvalen ²¹ mit dem entsprechenden 1,5-Dimethylderivat ⁹ zeigt, daß dieser Wert auch für 1 b zutrifft.
- ²¹ J. Stapersma, P. Kuipers und G. W. Klump, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 101, 213 (1982).
- ²² Für CDH_2 ergab sich keine genügende Meßgenauigkeit.

(Received in Germany 27 February 1984)