

Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung [1]

(Moleküle mit fluktuierenden Bindungen)

von PRIV.-DOZ. DR. G. SCHRÖDER

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE
UND

DR. J. F. M. OTH UND DIPL.-ING. R. MERÉNYI

UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, BRÜSSEL (BELGIEN)

Zu den Verbindungen mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung (mit fluktuierenden Cyclopropyl- und/oder Doppelbindungen) zählen wir nur solche, bei denen die mittlere Lebensdauer der Valenzisomeren bei 0 °C höchstens in der Größenordnung von 100 Sekunden liegt. Die Aktivierungsenergie für die Bindungsverschiebung beträgt dabei maximal 20 kcal/Mol. – Auf chemischem Wege ist die schnelle und reversible Bindungsverschiebung wohl kaum zu erkennen. Der Nachweis gelingt durch NMR-Spektroskopie, da die Dauer der Besetzung einer Position mit gegebener magnetischer Umgebung durch ein Proton das NMR-Spektrum stark beeinflusst. – Moleküle mit fluktuierenden Bindungen sind z. B. Cyclooctatetraen und einige seiner Derivate, ungesättigte Siebenringssysteme, Homotropiliden, überbrückte Homotropilidensysteme sowie Bullvalen und substituierte Bullvalene. Die letzte Klasse ist besonders interessant, da hier die Kohlenstoffatome unablässig ihre Plätze und Nachbarn tauschen.

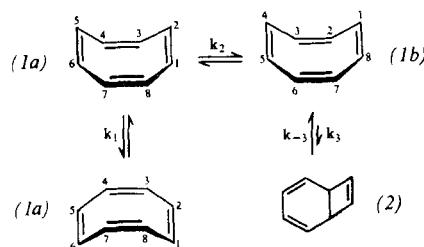
I. Einleitung

Um die Gleichheit aller sechs Kohlenstoffatome des Benzols mit seiner Cyclohexatrienformel in Einklang bringen zu können, nahm Kekulé [2] an, daß „dasselbe Kohlenstoffatom in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung steht...“ [2]. Nach der Kekuléschen Vorstellung springen die Bindungen im Benzol hin und her, sie oszillieren oder fluktuieren. Dieser Erklärungsversuch Kekulés ist – wie man heute weiß – nicht haltbar. Die wahre Struktur des Benzols liegt zwischen zwei fiktiven Cyclohexatrienstrukturen, die man als Grenzstrukturen anspricht; die π -Elektronen des Benzols sind delokalisiert. Zutreffend ist jedoch das wesentliche Postulat Kekulés von der Gleichheit aller sechs Kohlenstoffatome des Benzols.

Die Oszillationstheorie Kekulés wird heute wieder aktuell, weil das Verhalten der Moleküle mit fluktuierenden Bindungen damit beschrieben werden kann. Diese Moleküle haben, im Gegensatz zum Benzol, stets lokalisierte Bindungselektronen. Die sprunghafte Verschiebung der Bindungselektronen wird erst durch Valenzisomerisierung ausgelöst. Darunter versteht man eine Reorganisation von π - oder von π - und σ -Elektronen, verbunden mit Änderungen von Atomabständen und Bindungswinkel. Ein Platzwechsel von Atomen oder Atomgruppen findet nicht statt [3]. Die Valenzisomerisierung ist eine praktisch unkatalysierbare, vom Lö-

sungsmittel unabhängige, nur thermisch zu beeinflussende intramolekulare Umlagerung, die in ihrer Kinetik den Gesetzen erster Ordnung gehorcht. Sie zählt zum Typ der Reaktionen „ohne Mechanismus“ [4].

Aus der Fülle der Moleküle, die eine Valenzisomerisierung zeigen, werden nur solche ausgewählt, bei denen diese Erscheinung schnell und reversibel ist. Wir berichten hier nur über Moleküle, bei denen die mittlere Lebensdauer der Valenzisomeren bei 0 °C die Größenordnung von 100 Sekunden und die Aktivierungsenergie ΔE^* des Isomerisierungsprozesses 20 kcal/Mol nicht überschreiten. Diese willkürliche Festlegung geht auf die NMR-Spektroskopie als Nachweismethode zurück. Von solchen Molekülen könnte man auch sagen, daß ihre Bindungen fluktuieren. Das sei am Beispiel des Cyclooctatetraens (1) erläutert.



Bei dieser Verbindung sind drei Isomerisierungen, deren kinetische Daten in Tabelle 1 wiedergegeben sind, zu unterscheiden.

1. Die Ringinversion ($1a \rightleftharpoons 1a$) (siehe Abschnitt III,1) geht auf eine Drehung um die C–C-Einfachbindungen zurück. Eine Reorganisation von Bindungselektronen tritt nicht auf. Dieser Prozeß ist daher keine Valenzisomerisierung.
2. Die Reaktion ($1a \rightleftharpoons 1b$) dagegen (siehe Abschnitt III,1) kennzeichnet eine reversible Bindungsverschiebung unter Be-

[4] S. J. Rhoads in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Wiley, New York/London 1963, S. 655.

[1] VII. Mitteilung. – VI. Mitteilung: J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem. Ber., im Druck.

[2] A. Kekulé, Bull. Soc. chim. France 3, 98 (1865); Liebigs Ann. Chem. 137, 129 (1866); H. A. Staab, Angew. Chem. 70, 37 (1958).

[3] E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962).

teiligung aller vier Doppelbindungen [5]. Die Molekülstruktur bleibt dabei unverändert. Individualisiert man jedoch die Kohlenstoffatome, so sind die Strukturen (1a) und (1b) wohl verschieden. Beide Valenzisomeren haben den gleichen Energieinhalt und die gleiche Lebensdauer Δt (1a), die bei $0^\circ\text{C} \approx 1,4 \cdot 10^{-2}$ sec beträgt. Gemäß unserer willkürlich festgelegten Bedingung haben wir hier ein Beispiel für eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung.

3. Vom Reaktionstyp her besteht zwischen (1a) \rightleftharpoons (1b) und dem dynamischen Gleichgewicht von Cyclooctatetraen und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (2) [6, 7] kein prinzipieller Unterschied. Hier haben wir es mit einer reversiblen (Gleichgewichtskonstante $K = [(1)]/[(2)] \approx 10^4$), nicht aber mit einer reversiblen und schnellen Valenzisomerisierung zu tun, da die Lebensdauer von (2) und (1) (Kohlenstoffatome nicht individualisiert) bei 0°C mehr als 100 sec beträgt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Kinetische Daten der Isomerisierungen des Cyclooctatetraens [5–7]. k = Geschwindigkeitskonstante, ΔE^* = Aktivierungsenergie, Δt = Lebensdauer.

Struktur	Δt bei 0°C [sec]	Isomerisierung	k bei 0°C [sec $^{-1}$]	ΔE^* [kcal/Mol]
(1) [a]	$1,7 \cdot 10^9$	Ringinversion (1a) \rightleftharpoons (1a)	$k_1 \approx 10$ [b]	—
(1a) oder (1b)	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Valenzisomerisierung (1a) \rightleftharpoons (1b)	$k_2 = 70$	13,7
(2)	$1,1 \cdot 10^3$	Valenzisomerisierung (1) \rightleftharpoons (2)	$k_3 = 6 \cdot 10^{-10}$ $k_{-3} = 9,1 \cdot 10^{-4}$	27,2 18,7

[a] C-Atome nicht individualisiert.

[b] Um die ungefähre Größenordnung von k_1 festzulegen, wurde diese Größe aus Meßwerten an substituiertem Cyclooctatetraen (15) (s. Abschnitt III, I) hergeleitet.

II. Nachweis der Valenzisomerisierung

Moleküle mit fluktuierenden Bindungen lassen sich auf chemischem Wege wohl kaum erkennen. Der Nachweis gelingt am einfachsten und am besten durch NMR-Spektroskopie. Die Lebensdauer Δt einer Struktur oder allgemein die Dauer der Besetzung einer Position mit gegebener magnetischer Umgebung durch ein Proton beeinflußt das NMR-Spektrum stark.

In der IR- und UV-Spektroskopie sind die Energieabstände $\Delta E = h \cdot \Delta v$ zwischen den einzelnen Absorptionsbanden so groß, daß man – selbst bei sehr kurzer Lebensdauer einer Struktur – das Spektrum aller vorhandenen Zustände erhält. Die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren entsprechen dagegen sehr kleinen Energiedifferenzen. Nach dem Unschärfeprinzip bedarf die Messung kleiner Energiedifferenzen gewisser Zeitintervalle. Daraus folgt, daß die Lebensdauer Δt einer Verbindung in der NMR-Spektroskopie eine wesentliche Rolle spielt. Das Produkt $\Delta t \cdot \Delta v$ ist für das

[5] F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 84, 671 (1962).

[6] R. Huisgen, Vortrag beim internationalen Symposium über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Cork, Irland, 20.–25. Juli 1964. Angew. Chem. 76, 928 (1964); R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).

[7] E. Vogel, H. Kiefer u. W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 442 (1964).

NMR-Spektrum dynamischer Systeme die maßgebende Größe, wobei Δv (in Hz) = $\nu_A - \nu_B$ ist; ν_A und ν_B sind die chemischen Verschiebungen desselben Protons in zwei Valenzisomeren [8].

Moleküle mit fluktuierenden Bindungen zeigen temperaturabhängige NMR-Spektren, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Geschwindigkeitskonstante für die Valenzisomerisierung muß in der richtigen Größenordnung liegen, d. h. $10^{-3} < \Delta t \cdot \Delta v < 10$ oder $10^{-3} < k^{-1} \cdot \Delta v < 10$;
2. Die miteinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehenden Valenzisomeren müssen gleiche Strukturen haben (Gleichgewichtskonstante $K = 1$) oder bei verschiedenen Strukturen in noch vergleichbaren Konzentrationen nebeneinander vorliegen (Gleichgewichtskonstante $K < 20$).

Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren soll am Beispiel des Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7-diens (Dihydrobullvalen) [9] gezeigt werden (siehe Abb. 1). Bei diesem Molekül sind die Valenzisomeren strukturgeleich. Individualisiert man jedoch die Kohlenstoff- (oder Wasserstoff-)atome, so unterscheiden sich die beiden in einem dynamischen Gleichgewicht stehenden Strukturen.

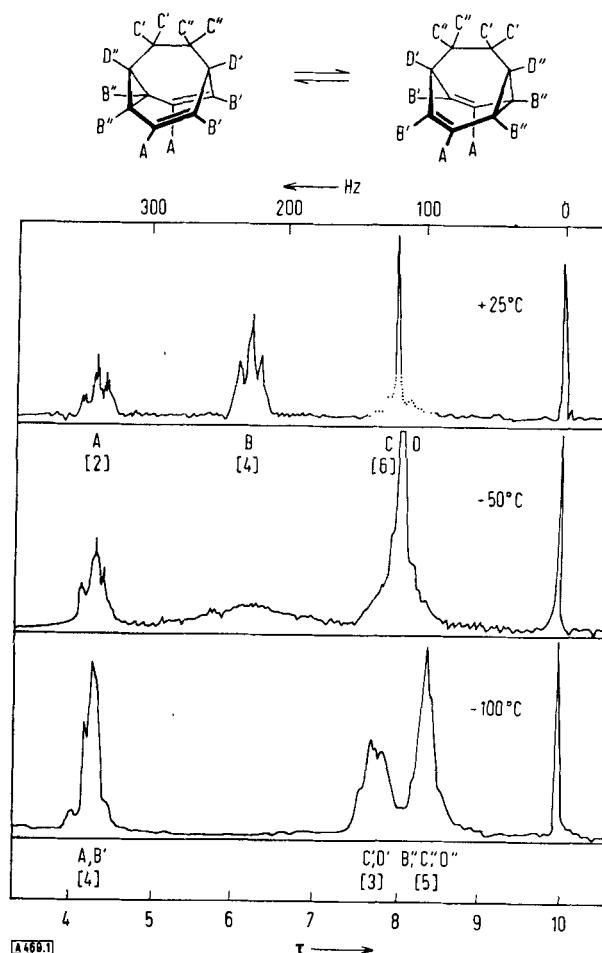


Abb. 1. NMR-Spektrum von Dihydrobullvalen, Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7-dien [9, 10]. Innerer Standard: Tetramethylsilan.

[8] H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. chem. Physics 25, 1228 (1956).

[9] R. Merényi, J. F. M. Oth u. G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3150 (1964).

[10] Die Zahlen in den eckigen Klammern zeigen die relative Intensität der Signale an. Die Empfindlichkeit des Gerätes wurde bisweilen während der Aufnahme eines Spektrums variiert.

Betrachtet man z. B. eines der vier Wasserstoffatome B, so ist zu erkennen, daß es in einem Valenzisomeren den Charakter eines Cyclopropyl-, im anderen den eines Olefin-Wasserstoffatoms besitzt. Bei etwa -100°C ist die mittlere Lebensdauer der einzelnen Isomeren so groß ($\Delta t \cdot \Delta v > 10$), daß das NMR-Spektrum relativ scharf umrissene Banden zeigt, die die einzelnen Zustände der Protonen charakterisieren. Man könnte sagen, daß das Spektrum jetzt der Strukturformel entspricht.

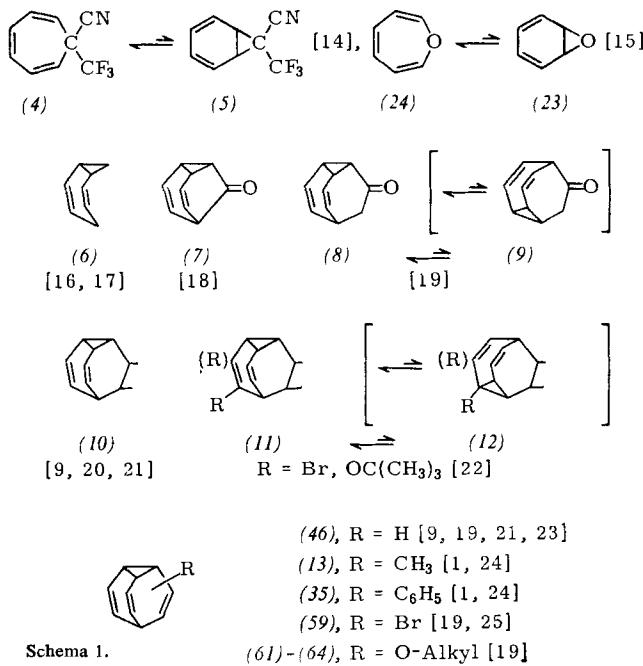
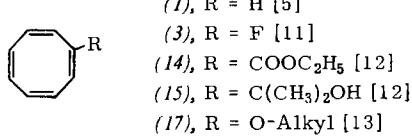
Nimmt die mittlere Lebensdauer Δt durch Temperaturerhöhung ab ($10 > \Delta t \cdot \Delta v > 10^{-3}$), so beobachtet man z. B. für die Protonen B zuerst verschwommene Banden, die sich mehr und mehr verbreitern und dann zu einer breiten Bande zusammenfließen. Bei -50°C findet man nur ein Maximum. Beschleunigt man die Valenzisomerisierung durch weiteres Erwärmen, so zeigt das NMR-Spektrum wieder scharfe Banden ($\Delta t \cdot \Delta v < 10^{-3}$). Jetzt erscheinen die durch schnelle und reversible Valenzisomerisierung paarweise gleich gewordenen Protonen mit Durchschnittswerten ihrer chemischen Verschiebungen und Koppelungskonstanten. So wird bei $+25^{\circ}\text{C}$ z. B. eine klar ausgeprägte Bande zentriert um $\tau = 6,32$ beobachtet, die den vier B-Protonen zukommt.

Bei höheren Temperaturen spiegelt das NMR-Spektrum die Dynamik (Valenzisomerisierung), bei tieferen Temperaturen die Statik, also die Struktur der Verbindung mit fluktuiierenden Bindungen.

Die kinetischen Daten für die Valenzisomerisierung können aus der Gestalt der NMR-Signale bei mehreren Temperaturen abgeleitet werden [8]. (Beispiele siehe Tabelle 3).

III. Bekannte Moleküle mit fluktuiierenden Bindungen

In jüngster Zeit sind mehrere Moleküle mit fluktuiierenden Bindungen bekannt geworden. Dazu zählen Cyclooctatetraen (1) und einige seiner Derivate wie (3), (14),

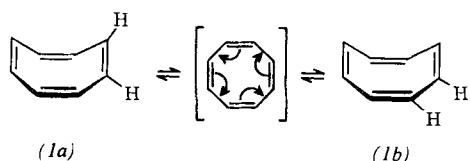


Schema 1.

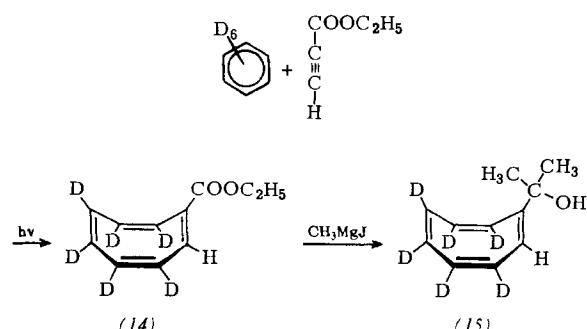
(15) und (17), einige ungesättigte Siebenring-Systeme wie (4) \rightleftharpoons (5), (23) \rightleftharpoons (24), Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (6), auch Homotropiliden genannt, überbrückte Homotropilidensysteme des Typs (7), (8) \rightleftharpoons (9), (10), (11) \rightleftharpoons (12) sowie Bullvalen (46) und einige seiner Derivate (siehe Schema 1).

1. Cyclooctatetraen und Derivate

Das Fluktuiieren der Bindungen von Cyclooctatetraen erkannten Anet [5] und Roberts [11] kürzlich durch NMR-Spektroskopie. Die ¹³C-Satelliten im Proton-



resonanz-Spektrum dieser Verbindung (diese entstehen durch eine Spin-Spin-Koppelung der H-Atome mit dem natürlichen ¹³C-Cyclooctatetraen) ändern sich mit der Temperatur. Aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums konnte die Geschwindigkeitskonstante k für die schnelle und reversible Valenzisomerisierung (1a) \rightleftharpoons (1b) ermittelt werden. Die Freie Energie der Aktivierung beträgt etwa 13,7 kcal/Mol bei -10°C [5].



Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Valenzisomerisierung ein planarer Übergangszustand durchlaufen wird.

Die Bindungen des Achtringes fluktuiieren auch in substituierten Cyclooctatetraenen. Das Fluor-Resonanzsignal des Fluorcyclooctatetraens (3) ändert sich zwischen Raumtemperatur und -65°C in sehr auffallender Weise. Die Freie Energie der Aktivierung für die Valenzisomerisierung beträgt etwa 12 kcal/Mol bei -33°C [11].

Anet und Mitarbeiter [12] stellten die Derivate (14) und (15) dar.

Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren bei zusätzlicher Einstrahlung mit der Frequenz des Deuteriums [*] konnten die kinetischen Daten der Bin-

[11] J. D. Roberts, Angew. Chem. 75, 20 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 53 (1963), Zitat [29]; D. E. Gwynn, G. M. Whitesides u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 2862 (1965).

[12] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn u. Y. S. Lin, J. Amer. chem. Soc. 86, 3576 (1964).

[*] Diese zusätzliche Einstrahlung vereinfacht das Resonanzsignal des einzelnen Cyclooctatetraenylprotons, weil dadurch die H/D-Koppelung eliminiert wird.

dungsverschiebung k_2 für (14) und (15) und der Ringinversion k_1 für (15) abgeleitet werden. (Der Stern an einer Methylgruppe von (15) unterstreicht die Ungleichheit dieser beiden Methylgruppen).

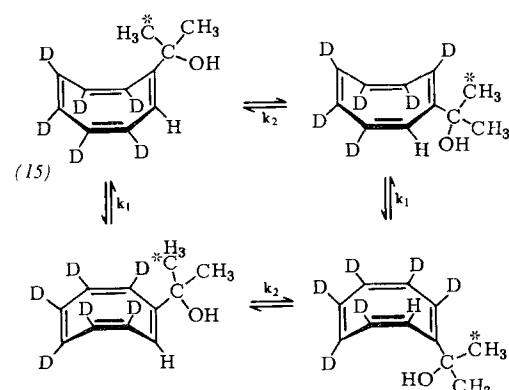
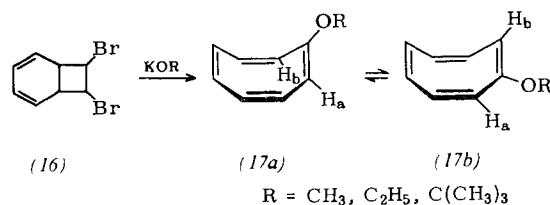


Tabelle 2. Kinetische Daten für Bindungsverschiebung k_2 und Ringinversion k_1 bei den Verbindungen (14) und (15). k = Geschwindigkeitskonstante, ΔF^\ddagger = Frei Aktivierungsenergie, ΔS^\ddagger = Aktivierungsentropie, ΔH^\ddagger = Aktivierungsenthalpie.

Verb.	Temp. [°C]	Reak-tion	k [sec ⁻¹]	ΔF^\ddagger [kcal/Mol]	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Grad·Mol]
(14)	40	k_2	126	15,3	12,8	-8,0
(15)	41	k_2	5,4	17,4	15,4	-6,3
	-2	k_2	0,1	17,1		
	-2	k_1	7,8	14,7		

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Bindungsverschiebung im Cyclooctatetraen-carbonsäureester (14) größer ist als im Cyclooctatetraenyl-dimethylcarbinol (15), und daß bei (15) die Ringinversion einer geringeren Freien Aktivierungsenergie bedarf als die Bindungsverschiebung.

Die Cyclooctatetraenyl-alkyläther (17), die man aus dem Dibromid (16) und Kaliumalkoxyd erhält, zeigen ebenfalls temperaturabhängige NMR-Spektren [13]. Das Resonanzsignal des Protons H_a in (17a) ist im Tieftemperaturspektrum deutlich von den Signalen der übrigen Achtringprotonen getrennt. Bei höheren Temperaturen werden die Protonen H_a und H_b für das NMR-Gerät ununterscheidbar. Dieser experimentelle Befund beweist für die Cyclooctatetraenyl-alkyläther eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung (17a) \rightleftharpoons (17b).



2. Ungesättigte Siebenringssysteme

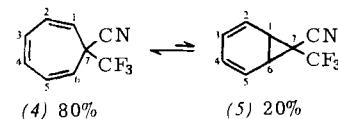
a) Ein Cycloheptatrien-/Norcaradien-Derivat

Die Frage, ob das Paar Cycloheptatrien-Norcaradien durch eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung miteinander verbunden ist, konnte Ciganek [14] für ein 7-Cyan-7-trifluormethyl-Derivat (4) \rightleftharpoons (5) bejahen.

[13] G. Schröder, Th. Martini, J. F. M. Oth u. R. Merényi, unveröffentlicht.

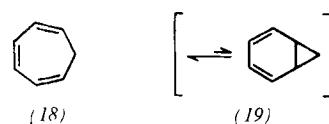
[14] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 87, 1149 (1965).

Dieses Addukt aus Cyan-trifluormethylcarben und Benzol zeigt temperaturabhängige NMR-Spektren.

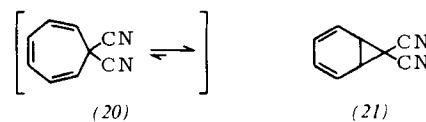


Die Valenzisomeren (4) und (5) haben verschiedene Strukturen. Da die Gleichgewichtskonstante in diesem Falle etwa 4 beträgt, gelingt es über die temperaturabhängigen NMR-Spektren, die schnelle und reversible Valenzisomerisierung zu erkennen. – Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein komplexes Multiplett zwischen $\tau = 3,2$ und $3,8$ (Protonen an C-2, -3, -4, -5) und ein Dublett zentriert um $\tau = 5,30$ (Protonen an C-1, -6). Dieses Dublett verbreitert sich beim Abkühlen und gibt schließlich zwei neue Signale: Ein Dublett bei $\tau = 4,60$ [Protonen an C-1, -6 in (4)] und ein ziemlich breites Singulett bei $\tau = 7,01$ [Protonen an C-1, -6 in (5)], deren Flächen sich verhalten wie 80:20.

NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen am Cycloheptatrien (18) geben keinerlei Anhaltspunkte für



das Vorliegen des Norcaradiens (19) [26]. Auf Grund der Ergebnisse von Ciganek darf man annehmen, daß hier eine reversible Valenzisomerisierung abläuft, daß aber Cycloheptatrien praktisch zu 100 % vorliegt. Bei einem 7,7'-Dicyanderivat dagegen wird das Gleichgewicht fast ausschließlich durch die Norcaradienstruktur (21) bestimmt [27].



b) Oxepin/Benzoloxyd

Vogel, Böll und Günther [15] fanden, daß bei der Dehydrohalogenierung von 1,2-Epoxy-4,5-dibromcyclohexan (22) in sehr guter Ausbeute ein nicht phenoli-

[15] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609.

[16a] W. v. E. Doering, J. chem. Allunions-Mendelejew-Ges. 7, 308 (1962).

[16b] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[17] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[18] W. v. E. Doering u. B. Ferrier, als Fußnote zitiert in [16b, 17].

[19] W. v. E. Doering u. G. Klumpp, unveröffentlicht.

[20] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964).

[21] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

[22] H. Röttele, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1965.

[23] G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).

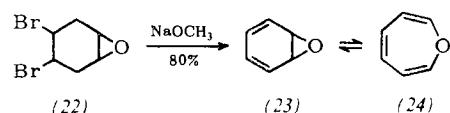
[24] G. Schröder, R. Merényi u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters 1964, 773.

[25] G. Schröder, Angew. Chem. 77, 682 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 695 (1965).

[26] F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 86, 458 (1964); F. R. Jensen u. L. A. Smith, ibid. 86, 956 (1964).

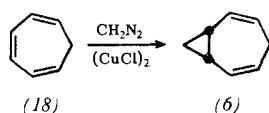
[27] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 87, 652 (1965).

sches, orangefarbenes Produkt entsteht. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren zeigen eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung zwischen Oxepin (24) und Benzoloxyd (23) an. Die Gleichgewichtskonstante scheint von der Temperatur und – wie UV-Untersuchungen zeigen – vom Lösungsmittel beeinflußt zu werden [*].

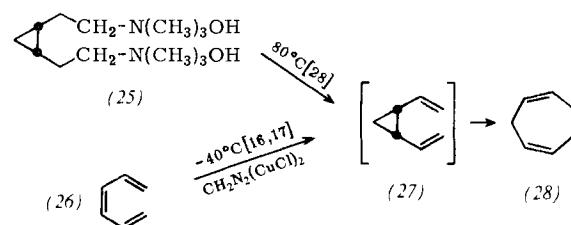


c) Homotropiliden (Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien)

Aus Cycloheptatrien (18) entsteht mit Diazomethan u.a. Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (6), auch Homotropilden genannt [16,17].



Homotropiliden enthält die cis-1,2-Divinylcyclopropan-Gruppierung. Die Darstellung von 1,2-Divinylcyclopropan (27) wurde sowohl von *Vogel*, *Ott* und *Gajek* [28] als auch von *Doering* und *Roth* [16, 17] versucht. Es entstand stets 1,4-Cycloheptadien (28), das Valenzisomere von (27).



Die Autoren erklären die Bildung von (28) durch das intermediäre Auftreten von cis-1,2-Divinylcyclopropan (27), das vermutlich einer äußerst raschen Cope-Umlagerung unterliegt. Die Aktivierungsenergie für die Valenzisomerisierung (27) → (28) wird durch die cis-Anordnung der beiden Vinylgruppen am Dreiring entscheidend verringert. Die Geometrie des Übergangszustandes ist schon weitgehend im Grundzustand vorgebildet [17, 28]. Das trans-Isomere besitzt diese für die Umlagerung günstige Geometrie nicht [3]; es kann isoliert werden und lagert sich erst bei 190 °C in (28) um.

Die Verbindung (27) hat offenbar selbst bei -40°C eine so geringe Lebensdauer, daß sie nicht isoliert werden kann [17]. Verknüpft man die beiden Vinylgruppen in (27) durch eine Methylengruppe, so kommt man zum Homotropiliden (6),

Eine Valenzisomerisierung ändert die Struktur von (6) nicht. Individualisiert man jedoch die Kohlenstoff- (oder

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Aus der Halbwertsbreite des Signals der α -Protonen wurden die folgenden kinetischen Daten bestimmt:

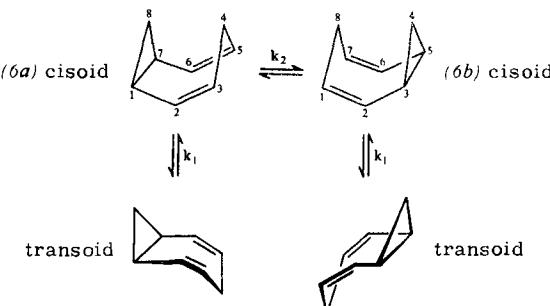
$$(23) \frac{k_a}{k_b} = (24) k_a(0^\circ\text{C}) = 13,2 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}; \Delta E_a^* = 9,1 \text{ kcal/Mol}$$

$$k_b(0^\circ\text{C}) = 2,2 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}; \Delta E_b^* = 7,2 \text{ kcal/Mol}$$

(H. Günther, persönliche Mitteilung).

[28] E. Vogel, K.-H. Ott u. K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).

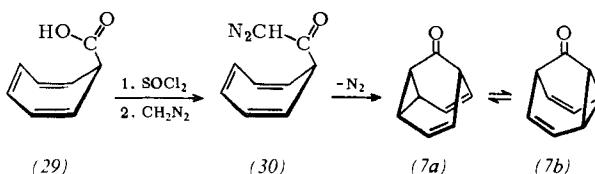
Wasserstoff-)atome, so sind die beiden in einem dynamischen Gleichgewicht stehenden Strukturen (*6a*) und (*6b*) voneinander verschieden.



Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren verweist das Homotropiliden in die Gruppe der Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung [29]. Das dynamische Gleichgewicht zwischen den beiden valenzisomeren Strukturen wird überlagert durch ein Gleichgewicht zwischen zwei Konformationsisomeren (cisoid und transoid). Dies erschwert die Bestimmung der kinetischen Daten der Valenzisomerisierung aus den NMR-Spektren dieser Verbindung.

d) Überbrückte Homotropilidensysteme des Typs (7)

Aus Cycloheptatrien-7-carbonsäure (29) entsteht über das Säurechlorid mit Diazomethan ein Diazoketon (30), das unter Stickstoffabspaltung in Tricyclo[3.3.1.0^{4,6}]nona-2,7-dien-9-on (7) übergeht [18] [*].



Im tricyclischen Keton (7) wird die cisoide Konformation des Homotropilidens durch eine Carbonylbrücke fixiert. Diese Verbindung unterliegt einer reversiblen und äußerst schnellen Valenzisomerisierung. Das NMR-Spektrum von (7) bleibt beim Abkühlen bis auf -30°C ziemlich unverändert. Die durch die schnelle und reversible Valenzisomerisierung (7a) \rightleftharpoons (7b) paarweise gleich gewordenen Protonen erscheinen mit Durchschnittswerten ihrer chemischen Verschiebungen und Koppelungskonstanten. Das Spektrum besteht aus drei Bandengruppen jeweils gleichwertiger Protonen. Erst bei etwa -90°C ist die mittlere Lebensdauer des Ketons soweit angestiegen, daß das der Strukturformel entsprechende Spektrum anfällt. – Die kinetischen Daten von (7) wurden von Lambert [30] durch NMR-Spektroskopie ermittelt. Die Aktivierungsenergie ΔE^* für die Reaktion (7a) \rightleftharpoons (7b) beträgt 8,1 kcal/Mol (vgl. Tabelle 3).

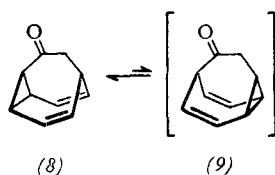
[29] Doering u. Roth prägten am Homotropiden den Begriff der „fluktuierenden Struktur“, J. c. [16, 17].

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Aus (7) entsteht durch Reduktion mit Hydrazinhydrat in Diäthylenglykol/KOH u.a. Tricyclo[3.3.1.0^{4,6}]nona-2,7-dien. Die kinetischen Daten für die schnelle und reversible Valenzisomerisierung dieser Verbindung sind: $\Delta E^{\ddagger} = 8.76 \text{ kcal/Mol}$, $k(-80^\circ\text{C}) = 8016 \text{ sec}^{-1}$. (W. v. E. Doering u. J. H. Hartenstein, persönliche Mitteilung).

[30] J. B. Lambert, Tetrahedron Letters 1963, 1901.

e) Überbrückte Homotropilidensysteme des Typs (8)

Das tricyclische Keton (8) wurde von *Doering* und *Klumpp* [19] durch Ringerweiterung von (7) mit Diazomethan in Gegenwart von Al_2O_3 als Katalysator synthetisiert.



Durch Valenzisomerisierung sollte (9) aus (8) entstehen. Die beiden Valenzisomeren unterscheiden sich in ihrer Struktur. Das NMR-Spektrum von (8) hängt nicht von der Temperatur ab [19]; daraus geht hervor, daß das Gleichgewicht nur von einem Valenzisomeren beherrscht wird. Durch die Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und dem Dreiring wird (8) offensichtlich eindeutig bevorzugt.

f) Überbrückte Homotropilidensysteme des Typs (10)

Die Homotropilidensysteme des Typs (8) enthalten eine unsymmetrische Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen. Eine Valenzisomerisierung führt zu Isomeren mit verschiedenen Strukturen. Bei überbrückten Homotropilidensystemen des Typs (10) liegt eine symmetrische Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen vor. Die in einem dynamischen Gleichgewicht stehenden Valenzisomeren sind strukturgeleich, d. h. die Gleichgewichtskonstante K ist gleich 1. Die Valenzisomerisierung kann jetzt an Hand der temperaturabhängigen NMR-Spektren studiert werden, wie schon am Beispiel des Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7-diens (siehe Abschnitt II) gezeigt wurde. Die kinetischen Daten für überbrückte Homotropilidene des Typs (7) und (10) sowie für Bullvalen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Kinetische Daten überbrückter Homotropiliden-Systeme. k = Geschwindigkeitskonstante, ΔE^* = Aktivierungsenergie.

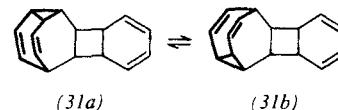
Verb.	k bei		ΔE^* [kcal/Mol]	Lit.
	-40 °C [sec ⁻¹]	0 °C [sec ⁻¹]		
(7)	4360 [a]	58320 [a]	8,1 ± 0,4	[30]
(53)	6150	332500	12,6 ± 0,4	[34]
(37)	3920	220500	12,7 ± 0,6	[34]
(31)	3210	187800	12,9 ± 0,3	[34]
(56)	2140	140900	13,2 ± 0,6	[34]
(46)	29 [a]	540 [a]	11,8 ± 1,0	[35]
	—	—	13,1 ± 1,0	[24]
	20	790	11,7 ± 0,2	[36]

[a] Extrapolierte Werte.

Der beste Syntheseweg zu den überbrückten Homotropilidensystemen des Typs (10) führt über Cyclooctatetraen, das beim Erhitzen, auch schon beim längeren Stehen bei Raumtemperatur dimerisiert [31]. Mit

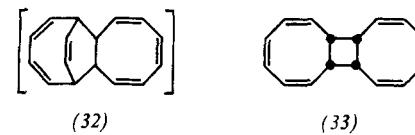
[31] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

Sicherheit kennt man heute vier einheitliche Dimere des Cyclooctatetraens, $C_{16}H_{16}$, mit den Festpunkten 38,5, 41,5, 53 und 76 °C [32]. $C_{16}H_{16}$ vom $F_p = 76^\circ\text{C}$ [33] erhält man beim Erhitzen von Cyclooctatetraen auf 100 °C während 68 Std. in 37 % Ausbeute [37a], bezogen auf umgesetztes Cyclooctatetraen. Diese Verbindung (31) [9, 20, 23] besteht aus einer Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien- und aus einer Homotropilideneinheit (stark ausgezogener Teil). Das Homotropilidensystem ist für die schnelle und reversible Valenzisomerisierung verantwortlich.



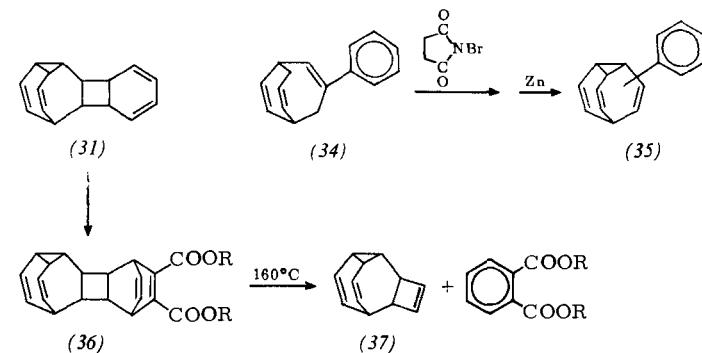
Die Strukturen (31a) und (31b) sind gleich. Zwei π -Bindungen und eine σ -Bindung des Cyclopropanrings im Homotropilidensystem fluktuieren [wie bei (6), (7) und wahrscheinlich (8)], wie die temperaturabhängigen NMR-Spektren [9] zeigen. Die Flächen und die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzsignale ändern sich sehr wesentlich mit der Temperatur.

Es ist von Interesse, nach der Entstehung von (31) zu fragen. Eine frühere Antwort [20] hat sich inzwischen als nicht länger haltbar erwiesen. Sie gründete auf der von *Jones* [33] vorgeschlagenen Struktur (32) für ein dimeres Cyclooctatetraen vom $F_p = 53^\circ\text{C}$. (32) ist jedoch unzutreffend und muß



durch (33) ersetzt werden [37b]. Es ist überraschend, daß Cyclooctatetraen beim Erwärmen bis ca. 100 °C unter 1,2;1,2-Cycloaddition dimerisiert. Es entsteht dabei ein all-cis-Cyclobutanderivat.

Bei der Behandlung von (31) mit starken Basen (Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid) isomerisiert es glatt zu einem Kohlenwasserstoff (34), $C_{16}H_{16}$, $F_p = 69^\circ\text{C}$.



[32] G. Schröder: Cyclooctatetraen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1965.

[33] W. O. Jones, Chem. and Ind. 1955, 16.

[34] J. F. M. Oth, J. M. Gilles u. R. Merényi, unveröffentlicht.

[35] M. Saunders, Tetrahedron Letters 1963, 1699.

[36] J. M. Gilles u. J. F. M. Oth, unveröffentlicht.

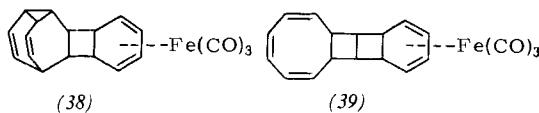
[37a] B. Flügel, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1964.

[37b] G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem., im Druck.

Mit N-Bromsuccinimid entsteht daraus ein Dibromid, das unter Eliminierung der beiden Bromatome mit Zinkstaub in Phenylbullvalen (35) übergeht [25].

(31) reagiert außerordentlich leicht mit Dienophilen. Das Addukt (36) aus (31) und Acetylendicarbonsäure-ester zerfällt beim Erhitzen in Phthalsäuredimethylester und einen Kohlenwasserstoff (37) [9, 20]. Hier ist das Homotropilidensystem durch einen Cyclobutenring überbrückt. Das NMR-Spektrum ist temperaturabhängig [9]. Auch (37) ist ein Molekül mit fluktuierenden Bindungen.

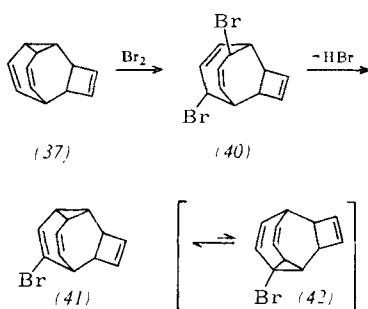
Aus (31) und Eisenpentacarbonyl entsteht bei 160–170 °C u. a. der Komplex C₁₆H₁₆–Fe(CO)₃ vom Fp = 118 °C. Sein temperaturabhängiges NMR-Spektrum steht mit der Struktur (38) in Einklang [38]. Die Röntgenstrukturanalyse bewies für einen Komplex gleicher Summenformel die Struktur (39) [39]. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß bei der Röntgenstrukturanalyse ein Komplex vom Fp = 172 °C untersucht wurde, der bei der Bestrahlung eines Gemisches von Cyclooctatetraen und Cyclooctatetraen-Fe(CO)₃ anfällt [40].



Weitere überbrückte Homotropilidensysteme des Typs (10) leiten sich vom Bullvalen ab [siehe Verbindungen (53), (56) und (57)]. Sie werden im Abschnitt III.3c behandelt.

g) Überbrückte Homotropilidensysteme des Typs (11)

Der Kohlenwasserstoff (37) reagiert mit einem Mol Brom zum Dibromid (40), das unter der Einwirkung von Basen (Kaliumalkoholat) HBr abspaltet und das Monobromid C₁₂H₁₁Br (41) bildet [22]. (41) ist ein unsymmetrisch substituiertes, durch einen Cyclobutenring überbrücktes Homotropilidensystem.



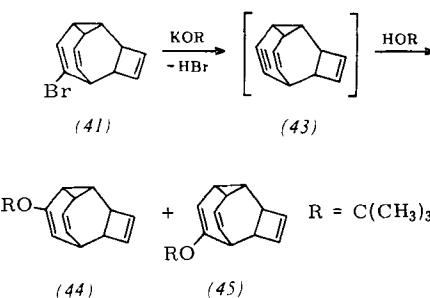
Eine Valenzisomerisierung von (41) müßte zum Stellungs isomeren (42) mit Brom am Cyclopropanring führen. (41) und (42) haben somit verschiedene Energieinhalte. Das NMR-Spektrum von C₁₂H₁₁Br ist aber temperaturunabhängig. Es beweist, daß im Gleichgewicht praktisch nur (41) vorhanden ist. Aus (41) entsteht mit Kalium-tert.-butylat die Verbindung

[38] G. N. Schrauzer, P. Glockner u. R. Merényi, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964).

[39] A. Robson u. M. R. Truter, Tetrahedron Letters 1964, 3079.

[40] M. R. Truter, persönliche Mitteilung.

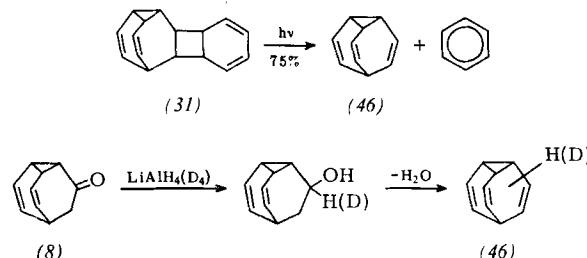
C₁₂H₁₁OC₄H₉. Der dem Bromid (41) entsprechende Äther (45) sollte ein temperaturunabhängiges NMR-Spektrum geben. Da das Spektrum jedoch temperaturabhängig ist, weist es auf ein Gemisch der Äther (44) und (45) hin [41]. Die Entstehung dieses Gemisches läßt sich zwanglos über das intermediäre Auftreten von (43) deuten. (44) und (45) sind offensichtlich über einen Eliminations-Additions-Mechanismus gebildet worden.



3. Bullvalen und einige seiner Derivate

a) Darstellung von Bullvalen

Bei der Photolyse des dimeren Cyclooctatetraens (31) entstehen in sehr guter Ausbeute Benzol und Tricyclo-[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-trien (46) vom Fp = 96 °C [21]. (46) wurde auf Grund theoretischer Überlegungen von Doering und Roth [16, 17] postuliert und „Bullvalen“ genannt.



Inzwischen synthetisierten Doering und Klumpp [19] das Bullvalen (und das monodeuterierte Bullvalen) aus dem tricyclischen Keton (8).

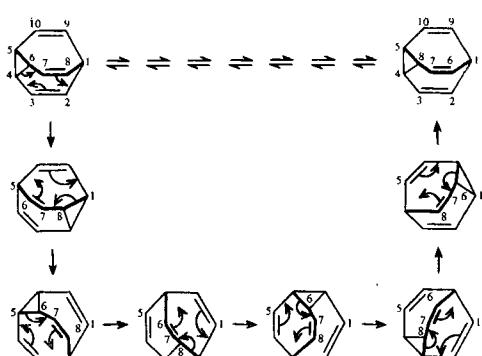
b) Das „Bullvalenprinzip“

Bullvalen ist ein außergewöhnlicher Vertreter unter den Molekülen mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. In diesem Molekül bleibt keine Einheit aus zwei Kohlenstoffatomen längere Zeit aneinander gebunden. Die zehn C-Atome tauschen unablässig ihre Plätze und Nachbarn aus. Die organische Chemie kennt keinen Vorläufer für ein Molekül mit solchen Eigenschaften [16, 17]. Die Aussage, daß sich jedes Kohlenstoffatom im Bullvalen mit jedem beliebigen anderen durch Valenzisomerisierung kombinieren läßt, sei an Schema 2 [42] demonstriert.

Beim Homotropiliden (6) und den überbrückten Homotropilidensystemen des Typs (7), (8), (10) und (11) bricht immer nur eine Cyclopropylbindung auf.

[41] Die Valenzisomeren von (44) sind strukturgeleich.

[42] Zum Bullvalenprinzip siehe auch [16, 17] sowie [32].



Schema 2.

Am dynamischen Gleichgewicht sind nur zwei Valenzisomere beteiligt. Bullvalen jedoch besitzt eine dreizähliges Symmetriechse. Die drei Cyclopropylbindungen sind gleichwertig und haben bei einer Valenzisomerisierung statistisch das gleiche Gewicht. Das Aufbrechen jeder der Bindungen ist gleich wahrscheinlich. Deshalb kommt man beim Bullvalen nicht nur zu zwei, sondern zu $10!/3$, d. h. etwa 1,2 Millionen strukturgeleichen Valenzisomeren [16, 17].

Jedes Proton des Bullvalenmoleküls durchläuft während einiger Valenzisomerisierungen Cyclopropyl-, Brückenkopf- und Olefin-Positionen (vgl. z. B. das Proton an C-5 in Schema 2). Ist die Valenzisomerisierung nur

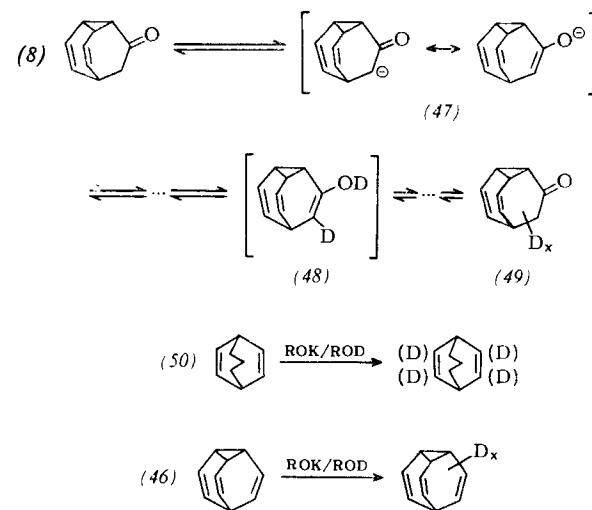
schnell genug, so werden die zehn Protonen des Bullvalens für die NMR-Spektroskopie gleichwertig. Tatsächlich besteht das NMR-Spektrum des Bullvalens bei 100°C nur aus einem scharfen Protonenresonanzsignal bei $\tau = 5,78$ mit einer Linienbreite von 1,5 Hz (Abb. 2) [9]. Die Voraussage von *Doering* und *Roth* [16, 17] über das NMR-spektroskopische Verhalten von Bullvalen ist durch das Experiment bestätigt worden.

Das Tieftemperaturspektrum des Bullvalens besteht aus zwei Bandengruppen, deren Flächen sich verhalten wie 6:4. Bei $\tau = 4,35$ erscheint ein Multiplett für die sechs Olefinprotonen des Bullvalens. Die relativ breite Bande bei $\tau = 7,92$ muß den drei Cyclopropylprotonen und dem Brückenkopfproton zugeordnet werden. Die beiden Bandengruppen vereinigen sich bei 13°C und ergeben oberhalb dieser Temperatur das eine Signal bei $\tau = 5,78$ (siehe Abb. 2).

Die Geschwindigkeitskonstante k und die Aktivierungsenergie ΔE^* für die Valenzisomerisierung im Bullvalen können nach der Liniengestalttheorie von *Anderson* [43] und von *Sack* [44] aus den NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Diese kinetischen Daten für Bullvalen sind in Tabelle 3 angegeben [35, 36].

Das eine Protonenresonanzsignal im Hochtemperaturspektrum des Bullvalens ist der physikalische Beweis für den ständigen, statistischen Gesetzen gehorgenden Platzwechsel der zehn C-Atome im Bullvalenmolekül. Ein chemischer Beweis läßt sich über den basenkatalysierten Wasserstoff-/Deuterium(H/D)-Austausch am tricyclischen Keton (8) [19] und am Bullvalen [21] führen.

Die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe in (8) sind relativ sauer. Ein basenkatalysierter H/D-Austausch verläuft über das Anion (47). Ebenfalls entsteht intermediär das deuterierte Hydroxybullvalen (48). Der Platzwechsel der C-D- bzw. C-H-Einheiten sollte also zu (49), zu einer statistischen Verteilung des Deuteriums in (8), führen. In Gegenwart von 0,1 N Base werden in Deuteriumoxyd bei Raumtemperatur schließlich alle Wasserstoffatome von (8) gegen Deuterium ausgetauscht [19].



Bullvalen selbst enthält drei Arten von Wasserstoff (Olefins-, Cyclopropyl- und Brückenkopfprotonen). Welche C–H-Bindung ist so stark aktiviert, daß ein basenkataly-

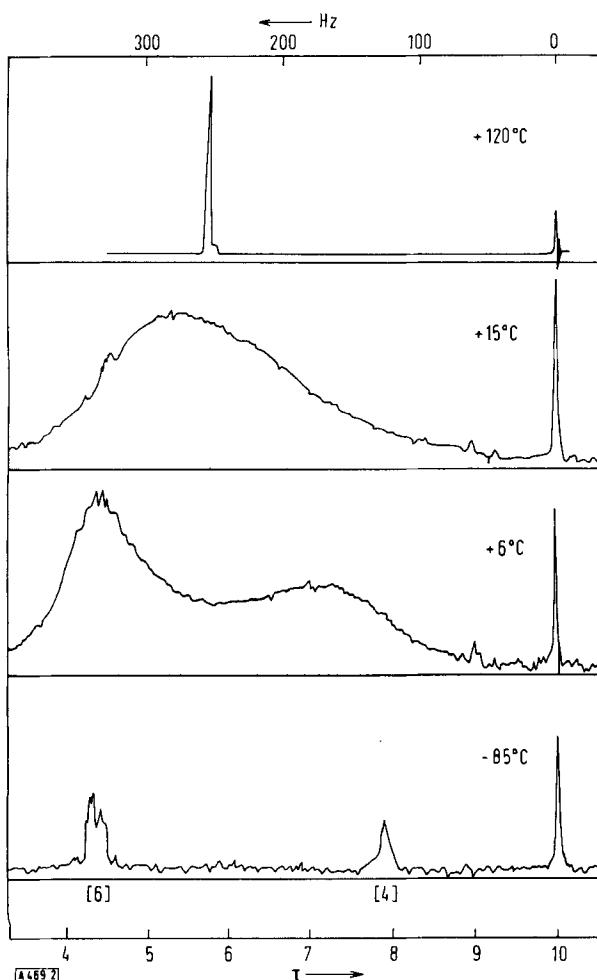


Abb. 2. NMR-Spektren von $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, Bullvalen (46) (0,4 Mol/l in CS_2) [9, 10]. Innerer Standard: Tetramethylsilan.

[43] P. W. Anderson, J. physic. Soc. Japan 9, 16 (1954).

[44] R. A. Sack, Molecular Physics 1, 163 (1958).

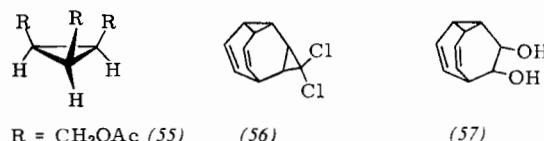
sierter H/D-Austausch möglich wird? Bicyclo[3.2.2]-nona-2,5-dien (50) inkorporiert Deuterium im System ROK/ROD bei etwa 160 °C [45]. Dabei werden ausschließlich die olefinischen Protonen ausgetauscht. Wir nehmen an, daß auch in Analogie zu (50) im Bullvalen die olefinischen Wasserstoffatome am sauersten sind. Beim Bullvalen sollte an der Doppelbindung eintreten des Deuterium sich sofort statistisch über das ganze Molekül verteilen. Bullvalen unterliegt im System ROK/ROD um 160 °C einem H/D-Austausch. Sein IR-Spektrum weist deutliche C–D-Valenzschwingungen im olefinischen und im aliphatischen Bereich auf [21].

c) Die Chemie des Bullvalens [21]

Die thermische Stabilität des Bullvalens ist außergewöhnlich groß. Es zerfällt erst bei etwa 400 °C ungefähr 10 Minuten in Naphthalin und Wasserstoff.

Bei der katalytischen Hydrierung über Palladium entsteht unter Aufnahme von vier Mol Wasserstoff (51), $F_p = 180^\circ\text{C}$. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließende Zersetzung mit Alkohol erhält man (52), $F_p = 45^\circ\text{C}$. Die beiden Natriumatome haben sich also in 1,4-Stellung an das Vinylcyclopropylsystem im Bullvalen addiert. Diimid hydriert sukzessive die drei Doppelbindungen vom (46). Das Dihydrobullvalen (53), $F_p = 62^\circ\text{C}$, kann auf diese Weise dargestellt werden. Es zählt ebenfalls zu den Molekülen mit fluktuierenden

nachweisen. Die Ozonolyse von Bullvalen, anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid und Veresterung des nicht isolierten Triols ergeben *cis*-1,2,3-Tris(acetoxymethyl)cyclopropan (55).

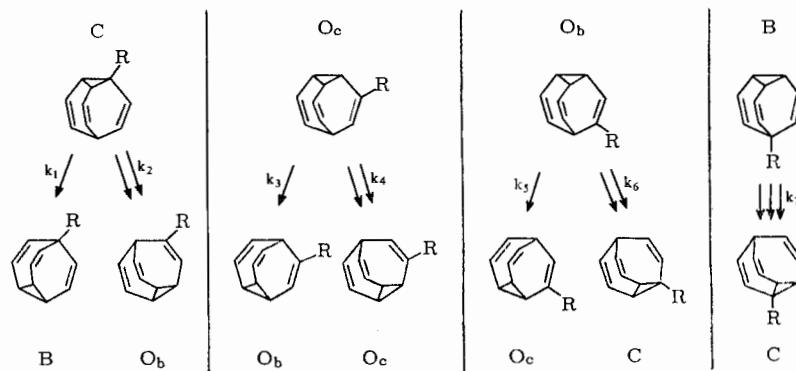


Bullvalen reagiert glatt mit Dichlorcarben sowie mit Osmiumtetroxyd/Mannit zu den Produkten (56) bzw. (57). (56) und (57) zeigen – wie erwartet – temperaturabhängige NMR-Spektren [9, 34]. Die kinetischen Daten von (56) finden sich in Tabelle 3.

d) Substituierte Bullyvalene

Ein monosubstituiertes (oder auch höher substituiertes) Bullvalen repräsentiert ein System von 1,2 Millionen Valenzisomeren. Im Unterschied zum Bullvalen sind die Valenzisomeren nicht alle strukturgleich [1].

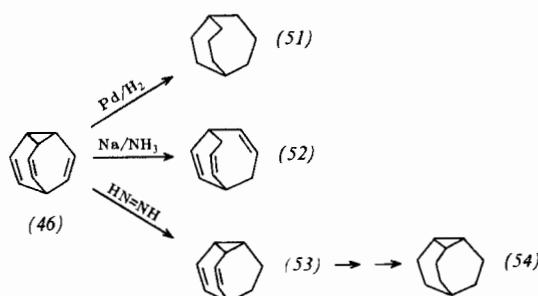
Bei einem monosubstituierten Bullvalen muß man mit vier Stellungsisomeren Verbindungen rechnen. Während bei Bullvalen die Valenzisomerisierung durch eine Geschwindigkeit charakterisiert wird, muß man bei den monosubstituierten Bullvalenen sieben elementare Isomerisierungsgeschwindigkeiten unterscheiden. Schema 3 zeigt die vier Stellungiso-



Schema 3.

Bindungen und ist das einfachste durch zwei Kohlenstoffatome überbrückte Homotropiliden. Das NMR-Spektrum von (53) ist temperaturabhängig (siehe Abschnitt II). Mit einem großen Überschuß an Diimid bildet sich (54), $F_p = 126^\circ C$.

Der Dreiring in (46) lässt sich chemisch über die Verbindung (54), aber auch durch eine Abbaureaktion



[45] G. Schröder, unveröffentlicht.

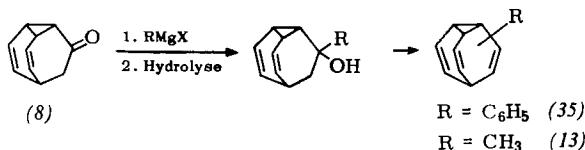
meren (C, O_c, O_b, B) und die sieben Isomerisierungsschwindigkeiten (k_1 – k_7) eines monosubstituierten Bullvalens. (Die Abkürzungen bedeuten: C: Substituent am Cyclopropanring; O_c und O_b: an der olefinischen Doppelbindung nahe dem Cyclopropanring bzw. dem Brückenkopf; B: am Brückenkopf).

Mit der Anzahl der Substituenten steigt bei polysubstituierten Bullvalenen die Zahl der Positionsisomeren sowie die der Isomerisierungsprozesse stark an. Bei einem nonasubstituierten Bullvalen mit neun verschiedenen Substituenten beträgt die Zahl der verschiedenen chemischen Umgebungen für das eine Bullvalylproton $\frac{10!}{6} = 604\,800$.

e) Darstellung einiger monosubstituierter Bullvalene

Durch Reaktion einer Grignard-Verbindung mit (8) und anschließende Wasserabspaltung aus dem Addukt konnten Phenyl- und Methylbulvalen dargestellt werden [19].

Eine andere Synthese für Phenylbullvalen (35) wurde bereits im Abschnitt III, 2f erwähnt.



Einen sehr brauchbaren Weg in die Reihe der monosubstituierten Bullvalene erschließt die Bromierung von Bullvalen [1,24]. Das Dibromid (58) eliminiert Bromwasserstoff in Gegenwart von Kaliumalkoholat und bildet dabei in guten Ausbeuten Brombullvalen (59). Dies dient zur Darstellung weiterer monosubstituierter Bullvalene. So entstehen in Dimethylsulfoxid aus (59)

ist es eine rein statistische Frage, welche der drei Cyclopropylbindungen aufbricht. Die Isomeren C, O_c und O_b (Schema 3) besitzen nur eine Symmetrieebene, was je zwei Isomerisierungsprozesse bedingt. Dem Isomeren B mit einer dreizähligen Symmetrieachse entspricht eine siebente Isomerisierungsgeschwindigkeit. Das Hochtemperaturspektrum aller bis jetzt untersuchten monosubstituierten Bullvalene zeigt für die neun Bullvalylprotonen nur ein Singulett. Das beweist einmal das Bullvalenskelett, zum anderen aber, daß alle valenzisomeren Strukturen durchlaufen werden.

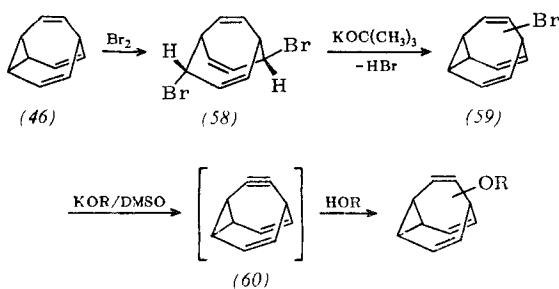
Bei der gleichen Temperatur hängen die Linienbreite des Singuletts und die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} der Isomerisierung [46] vom Substituenten ab (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. NMR-Signale der Bullvalylprotonen und Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten k in monosubstituierten Bullvalanderivaten. τ = Chemische Verschiebung, $\tau = 10$ für Tetramethylsilan als innerer Standard.

Subst.	Verb.	-60 °C		+80 °C			Bevorzugte Isomeren [a]
		τ olefin.	τ aliphat.	τ	Linienbreite [Hz]	$\bar{k} \cdot 10^{-3}$ [sec $^{-1}$]	
H	(46)	4,35	7,92	5,78	2,8	100	—
	(35)	4,17	7,27	5,72	6,0	45	Ob
Br	(59)	4,22	7,35	5,73	6,8	40	Ob oder Ob + Oc
			7,79				
O—C(CH ₃) ₃	(61)	4,33	7,90	5,97	19,0	14,5	Ob ≈ Oc
		4,99					
O—CH(CH ₃) ₂	(62)	4,33	7,92	6,00	41,0	6,9	Ob
		5,50					
O—CH ₂ CH ₃	(63)	4,35	7,92	6,00	55,0	5,4	Ob
		5,52					
O—CH ₃	(64)	4,37	7,90	6,02	72,0	4,2	Ob
		5,48					

[a] Vgl. hierzu Schema 3.

und den alkoholfreien Kaliumalkoxyden – vermutlich über Dehydrobullvalen (60) [*] – die Alkoxybullvalene (61) bis (64) mit R = C(CH₃)₃, CH(CH₃)₂, C₂H₅ bzw. CH₃.



f) NMR-Untersuchungen an monosubstituierten Bullvalenen [1]

Im Bullvalen und den substituierten Bullvalenen stehen jeder Valenzisomerisierung drei Möglichkeiten offen: Je eine der drei Cyclopropylbindungen kann aufbrechen. Bei Bullvalen mit seiner dreizähligen Symmetriearchse

Wären alle sieben Geschwindigkeitskonstanten gleich, so sollten im Durchschnitt je $\frac{3}{10}$ der Moleküle C-, O_c-, O_b- und $\frac{1}{10}$ B-Struktur haben. Es sind aber bestimmte Valenzisomerisierungen gegenüber anderen benachteiligt, und somit hängt die Verteilung der Stellungs-isomeren von den Werten der Geschwindigkeitskonstanten ab. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren der monosubstituierten Bullvalene geben Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten k_1-k_7 [1]. Eine genaue Analyse dieser Spektren [47] vermittelt die Ergebnisse in Tabelle 4.

Bei monosubstituierten Butvalenen sind die Isomeren bevorzugt, bei denen der Substituent eine olefinische Position besetzt (O_b und O_c). Dieser Tatbestand muß in erster Linie damit begründet werden, daß die Bindung des Substituenten an ein olefinisches Kohlenstoffatom vergleichsweise fester ist als an ein aliphatisches (Bindungseffekt).

Bei den Verbindungen (35), (62), (63) und (64) ist O_b auf Grund der Konjugationsmöglichkeit zwischen dem Substituenten und dem Vinylcyclopropylsystem des Bullvalenskeletts sehr bevorzugt. Bei (61) liegen O_b und

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Verwendet man anstelle von Dimethylsulfoxid Furan als Lösungsmittel, so entsteht das Fur-anaddukt C₁₄H₁₂O (Teil der geplanten Dissertation H. Röttel, Technische Hochschule Karlsruhe). C₁₄H₁₂O zeigt temperatur-abhängige NMR-Spektren.

[46] Unter \bar{k} verstehen wir diejenige Geschwindigkeitskonstante, die bei Bullvalen die beobachtete Linienbreite des untersuchten Derivats ergeben würde (d. h. k_1 bis $k_7 = \bar{k}$)

[47] Aus Platzgründen muß hier auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden; siehe jedoch [1].

O_c in ungefähr gleichen Konzentrationen vor. Hier wird die voluminöse tert.-Butylgruppe auf Grund sterischer Hinderung in eine für die optimale Konjugation ungünstige Konformation abgedreht, so daß der Konjugationseffekt dem Bindungseffekt unterzuordnen ist. Bei (59) läßt sich nicht entscheiden, ob O_b und O_c oder O_b allein das Gleichgewichtsgemisch beherrschen.

IV. Schluß

Moleküle mit fluktuierenden Bindungen zeigen eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung oder Bindungsverschiebung. Sie können bis heute nur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig erkannt und beschrieben werden. Diese Nachweismethode grenzt letzt-

lich die hier beschriebenen Moleküle von allen anderen ab, die ebenfalls einer Valenzisomerisierung unterliegen. Die Valenzisomeren der Moleküle mit fluktuierenden Bindungen haben nach der von uns etwas willkürlich festgelegten Bedingung eine mittlere Lebensdauer, die bei 0°C 100 Sekunden nicht überschreiten soll.

Besonders reizvoll ist das Studium der Bindungsverschiebung von substituierten Cyclooctatetraenen und substituierten Bullvalenen, da die Natur der Substituenten die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung wesentlich beeinflußt. Hier lassen sich wertvolle Rückschlüsse ziehen auf das relative Ausmaß von Bindungs-, Konjugations-, sterischen und induktiven Effekten. Auf diesem weiten Feld harrt noch eine Fülle interessanter Experimente.

Ein eingegangen am 9. Juni 1965 [A 469]

Konformationsanalyse beweglicher Cyclohexan-Systeme

VON PROF. DR. E. L. ELIEL

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF NOTRE DAME, INDIANA (USA)

Als Konformationsanalyse bezeichnet man die Untersuchung der Abhängigkeit physikalischer und chemischer Eigenschaften einer Verbindung von bevorzugten Konformationen, d.h. von Molekylanordnungen, die durch Drehungen um Einfachbindungen ineinander übergehen können. Diese Arbeit behandelt Cyclohexan-Derivate, die in zwei oder mehr stabilen Konformationen existieren können.

I. Geschichtliches

Daß der Cyclohexanring gewellt, d.h. sessel- oder wannenförmig gebaut ist, vermutete Sachse als erster vor nunmehr 75 Jahren [1]. Da man die Beschränkungen der Drehung um eine Einfachbindung noch nicht kannte, und infolge anderer Mißverständnisse blieben Sachses Theorien nahezu 30 Jahre unbeachtet. Mohr [2] nahm sie 1918 wieder auf, und bald darauf brachten die klassischen Arbeiten von W. Hückel über das Dekalin [3] und von Boësken und Mitarbeitern über die Isopropyliden- und Borsäure-Derivate cyclischer Dirole [4] eine Bestätigung. Dennoch setzten sich diese Vorstellungen nur langsam durch; gelegentlich machte man in der Kohlenhydratchemie von ihnen Gebrauch [5]. Allmählich wuchs aber das Verständnis für Rotationsbehinderungen, zuerst durch Untersuchungen an Diphenyl-Verbindungen [6], später auch am Äthan [7],

[1] H. Sachse, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1363 (1890); Z. physik. Chem. 10, 203 (1892).

[2] E. Mohr, J. prakt. Chem. [2] 98, 315 (1918); Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 230 (1922).

[3] W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 441, 1 (1925).

[4] J. Boësken u. J. van Giffen, Recueil Trav. chim. 39, 183 (1920); J. Boësken, ibid. 40, 553 (1921); Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2409 (1923).

[5] O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Colloid Sympos. Monogr. 4, 174 (1926); H. S. Isbell, J. Res. nat. Bur. Standards 18, 505 (1937); 20, 97 (1938); R. E. Reeves, J. Amer. chem. Soc. 71, 215 (1949); 72, 1499 (1950); Advances Carbohydrate Chem. 6, 107 (1951).

[6] F. Bell u. J. Kenyon, Chem. and Ind. 4, 864 (1926); W. H. Mills, ibid. 4, 884 (1926); E. E. Turner u. R. J. W. LeFèvre, ibid. 4, 831, 883 (1926).

von dem man heute weiß, daß es in der gestaffelten und nicht in der verdeckten Konformation vorliegt [*]. Diese Entwicklung hatte ihren Höhepunkt in den Arbeiten von Mizushima [8] über spektroskopische Eigenschaften substituierter Äthane, von Hassel [9] über die Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen an einfachen, substituierten Cyclohexanen und von Pitzer [10] über die Gestalt und thermodynamischen Eigenschaften von Cyclohexan-Derivaten. Der wirkliche Durchbruch kam aber erst 1950, als D. H. R. Barton in einer grundlegenden Veröffentlichung [11] auf die Folgerungen hincwies, die sich für die Stabilität und Reaktionsfähigkeit einer Verbindung aus konformativen Unterschieden ergeben. Diese Überlegungen waren für den organischen Chemiker von Interesse, zunächst für den Naturstoff-

[7] J. D. Kemp u. K. S. Pitzer, J. chem. Physics 4, 749 (1936); J. Amer. chem. Soc. 59, 276 (1937); K. S. Pitzer, J. chem. Physics 5, 473 (1937); J. B. Howard, Physic. Rev. 51, 53 (1937).

[*] Zur Bezeichnung der Konformationen vgl. H. H. Lau, Angew. Chem. 73, 423 (1961), besonders Tabelle I auf S. 425.

[8a] S. Mizushima u. K. Higasi, J. chem. Soc. Japan 54, 226 (1933), und anschließende Veröffentlichungen; [8b] S. Mizushima: Structure of Molecules and Internal Rotation. Academic Press, New York 1954; [8c] S. Mizushima, Pure appl. Chem. 7, 1 (1963).

[9] O. Hassel, Tidsskr. Kjemi Bergves. Metallurgi 3, 32 (1943); O. Hassel u. B. Ottar, Acta chem. scand. 1, 929 (1947); O. Hassel, Quart. Rev. (Chem. Soc. London) 7, 221 (1953).

[10] C. W. Beckett, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2488 (1947).

[11] D. H. R. Barton, Experientia 6, 316 (1950).