

JEAN F. M. OTH, ROBERT MERÉNYI, JAN NIELSEN und
GERHARD SCHRÖDER¹⁾

Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung, VI²⁾

Synthesen und Eigenschaften einiger monosubstituierter
Bullvalene

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

(Eingegangen am 2. April 1965)

Die Bromierung von Bullvalen ergibt ein Dibromid, das durch Eliminierung von HBr zu Brombullvalen führt. Aus letzterem entstehen mit Kaliumalkoholaten in Dimethylsulfoxid in sehr guten Ausbeuten Alkoxybullvalene. — Die monosubstituierten Bullvalene unterliegen prinzipiell denselben Valenzisomerisierungen wie das Bullvalen: Keine zwei Kohlenstoffatome bleiben längere Zeit aneinander gebunden. Hier haben aber nicht alle Valenzisomeren ($1.2 \cdot 10^6$) dieselbe Struktur; sie sind in vier Positions isomere aufgeteilt. Demzufolge gibt es auch sieben Isomerisierungsgeschwindigkeiten. — Das Studium der temperaturabhängigen NMR-Spektren der genannten Bullvalenderivate zeigt, daß die Isomeren mit dem Substituenten in olefinischer Position bevorzugt sind. Man kann aus den Spektren Informationen über die relative Größe der Geschwindigkeitskonstanten erhalten. — Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Derivate wird durch den Hybridisierungszustand des substituierten C-Atoms und durch die Konjugationsmöglichkeit des Substituenten mit dem Bullvalylsystem erklärt.

Der Kohlenwasserstoff *Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9)* (Bullvalen) repräsentiert während eines Zeitintervales ein System von 1.2 Millionen strukturgleichen Valenzisomeren^{2,3)}. Bei einem monosubstituierten Bullvalen hat man dieselbe Anzahl von Valenzisomeren, die hier jedoch nicht alle strukturgleich sind. Man muß jetzt mit vier verschiedenen stellungs isomeren Verbindungen rechnen. Während im Falle von Bullvalen die Valenzisomerisierungen durch eine Geschwindigkeit charakterisiert sind, muß man bei den monosubstituierten Bullvalenen sieben elementare Isomerisierungsgeschwindigkeiten unterscheiden (Abbildung 1). Um Bedeutung und Größe der sieben Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen monosubstituierten Bullvalenen zu erfahren und um daraus den Einfluß der Substitution in einer Position auf die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung zu bestimmen, erschien uns die Synthese von monosubstituierten Bullvalenen von Interesse.

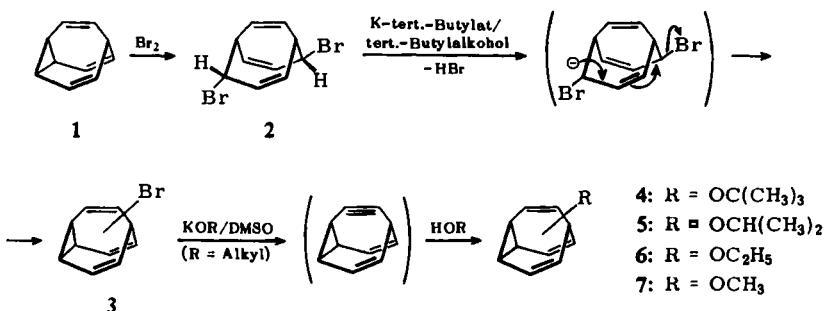
1) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe.

2) V. Mitteil.: R. Merényi, J. F. M. Oth und G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3150 (1964).

3) W. von E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* [London] **19**, 715 (1963); *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 115 (1963).

1. DARSTELLUNG EINIGER MONOSUBSTITUIERTER BULLVALENE

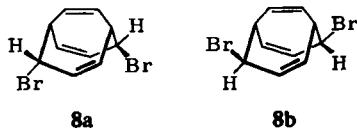
Den bislang besten Weg in die Reihe der substituierten Bullvalene erschließt die Bromierung von Bullvalen (1)⁴⁾. Das hierbei entstehende Dibromid 2 eliminiert Bromwasserstoff in Gegenwart von K-tert.-Butylat/tert.-Butylalkohol und bildet dabei in guten Ausbeuten Brombullvalen (3). 3 ist das Ausgangsprodukt zur Darstellung weiterer heterosubstituierter Bullvalene. So entstehen in Dimethylsulfoxid (DMSO) aus 3 und den alkoholfreien Kaliumalkoholaten bei 20° die entsprechenden Alkoxy-bullvalene 4–7 (Ausbeuten 80–90%).



Alle monosubstituierten Bullvalene (3–7) wurden durch Elementaranalyse, IR-, UV- und insbesondere durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren charakterisiert.

Die Entstehung von 3 aus 2 formulieren wir über eine transannulare 1,4-Eliminierung von Bromwasserstoff. Die beiden Bromatome im Dibromid 2 stehen – wie eine gründliche NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte⁴⁾ – in *trans*-Stellung in bezug auf das Achtringsystem⁵⁾. Die Reaktion 2 → 3 verläuft mit einer Ausbeute bis zu 70 %, bezogen auf eingesetztes Dibromid 2.

Bei dieser Reaktion fällt ferner ein zu 2 stereoisomeres Dibromid **8** an, in dem die Bromatome *cis*-Konfiguration besitzen. Da der Achtring überbrückt ist, sind zwei *cis*-Isomere (**8a** und **8b**) möglich.



Im NMR-Spektrum von **8** erscheinen ein Multiplett zentriert um $\tau = 3.87$ und ein Quadruplett bei $\tau = 4.20$ mit der gemeinsamen Fläche 6 (olefinische Protonen), ein Multiplett zentriert um $\tau = 5.34$ (Protonen in α -Stellung zum Bromatom) sowie ein weiteres Multiplett bei $\tau = 6.6$ (Brückenkopfprotonen), wobei sich die Flächen der

⁴⁾ G. Schröder, R. Merényi und J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters [London] 1964, 773.

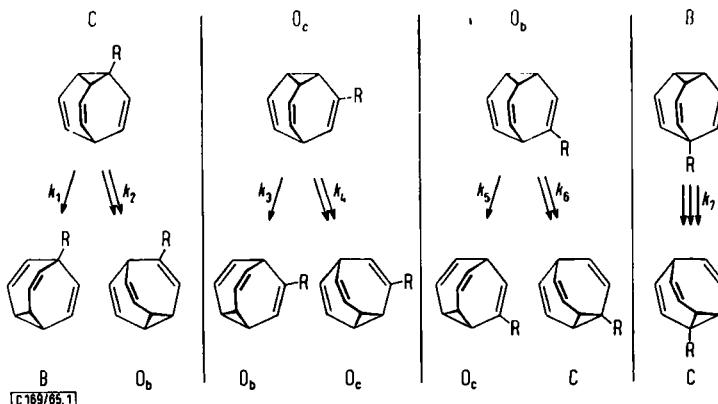
5) In der Kurzmitteilung⁴⁾ wurde die Stereochemie der beiden Bromatome in 2 beschrieben durch: „sie stehen axial und äquatorial in bezug auf die beiden Siebenringe.“ Diese Be- trachtungsweise erscheint als nicht ganz glücklich und soll daher aufgegeben werden.

beiden letzten Absorptionssignale verhalten wie 2:2. Vergleicht man die NMR-Spektren, aufgenommen bei 60 und 20 MHz, so erkennt man nicht nur im Signal bei $\tau = 6.6$, sondern auch im Signal bei $\tau = 5.34$ (zum Unterschied vom Dibromid 2) zwei identische Protonen. Die beiden Bromatome haben also gleiche Lage im Raum. Eine Unterscheidung zwischen 8a und 8b gelingt jedoch nicht.

Die Darstellung von 4 (bzw. 5–7) formulieren wir vorerst über das intermediäre Auftreten von Dehydrobullvalen. Aus dem der allgemeinen Formel O_c oder O_b (Abbild. 1) entsprechenden stellungsisomeren Brombullvalen wird durch die Base das benachbarte olefinische Proton abstrahiert und anschließend das Bromanion eliminiert. Im darauf folgenden Reaktionsschritt addiert sich ein Molekül Alkohol an Dehydrobullvalen, wobei 4 (bzw. 5–7) entstehen. Für den Ersatz des Broms im Brombullvalen durch OR nehmen wir also einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus an. Einen nucleophilen Substitutionsmechanismus halten wir dagegen für unwahrscheinlich, da weder das relativ schwach basische Kaliumphenolat noch Kaliumcyanid mit Brombullvalen in DMSO reagieren.

2. NMR-UNTERSUCHUNGEN AN DEN MONOSUBSTITUIERTEN BULLVALENEN

Abbild. 1 zeigt die vier Isomeren C, O_c , O_b und B (nach der Cyclopropyl- (C), Olefin- (O_c und O_b) und der Brückenkopfposition (B) des Substituenten) und illustriert die sieben Isomerisierungsprozesse, charakterisiert durch ihre Geschwindigkeitskonstanten k_1 – k_7 .



Abbild. 1. Die vier Stellungsisomeren und die sieben Isomerisierungsprozesse des monosubstituierten Bullvalens

Im Bullvalen und den substituierten Bullvalenen stehen jeder Valenzisomerisierung drei Möglichkeiten offen: Je eine der drei Cyclopropylbindungen kann aufbrechen. Im Falle von Bullvalen, das eine dreizählige Symmetriechse besitzt, ist es eine rein statistische Frage, welche der drei Cyclopropylbindungen aufbricht. Die Isomeren C, O_c und O_b des monosubstituierten Bullvalens besitzen nur eine Symmetrieebene, was je zwei verschiedene Isomerisierungsprozesse bedingt. Dem Isomeren B mit einer dreizähligen Symmetriechse entspricht eine siebte Isomerisierungsgeschwindigkeit.

Wären nun alle sieben Geschwindigkeitskonstanten gleich, so sollten im Durchschnitt je $3/10$ der Moleküle C-, O_c -, O_b - und $1/10$ B-Struktur besitzen. In der Tat sind bestimmte Valenzisomerisierungen gegenüber anderen benachteiligt, und somit ist die Verteilung der Stellungsisomeren von den Werten der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten abhängig. Das läßt sich rechnerisch folgendermaßen erfassen: Als Beispiel sei die Konzentrationsänderung von C in Abhängigkeit von der Zeit behandelt. Eine Betrachtung von Abbild. 1 lehrt:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_1 [C] - 2k_2 [C] + 2k_6 [O_b] + 3k_7 [B]$$

Die ersten beiden Glieder der rechten Seite dieser Gleichung drücken aus, mit welcher Geschwindigkeit das Isomere C in Abhängigkeit von der Zeit verschwindet zugunsten der Bildung von B und O_b . Die beiden letzten Glieder dagegen geben die Geschwindigkeit wieder, mit der C aus O_b und B gebildet wird. Durch analoge Be trachtungen kommt man zu Gleichungen, die die Abhängigkeit der Konzentrationsänderung der Isomeren O_c , O_b und B von der Zeit wiedergeben.

$$\frac{d[O_c]}{dt} = -k_3 [O_c] + k_5 [O_b]$$

$$\frac{d[O_b]}{dt} = -k_5 [O_b] - 2k_6 [O_b] + 2k_2 [C] + k_3 [O_c]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -3k_7 [B] + k_1 [C]$$

Im Falle der monosubstituierten Bullvalene ist die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung so groß, daß sich die Gleichgewichtsverteilung der Isomeren praktisch momentan einstellt. Ist der Gleichgewichtszustand erreicht, so können die Konzentrationsänderungen alle gleich Null gesetzt werden. Für die Gleichgewichtskonzentrationen der vier Isomeren folgt daraus:

$$[C] = 3Q k_3 k_6 k_7$$

$$[O_c] = 3Q k_2 k_5 k_7$$

$$[O_b] = 3Q k_2 k_3 k_7$$

$$[B] = Q k_1 k_3 k_6$$

wobei Q bedeutet:

$$Q = \frac{[C] + [O_c] + [O_b] + [B]}{3(k_3 k_6 k_7 + k_2 k_5 k_7 + k_2 k_3 k_7) + k_1 k_3 k_6}$$

Die temperaturabhängigen NMR-Spektren eines monosubstituierten Bullvalens geben gewisse Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 - k_7$.

Das Tieftemperaturspektrum entsteht durch additive Überlagerung der Spektren der vier Stellungsisomeren. Anhand der relativen Intensitäten bestimmter Signale, z. B. der Signale der olefinischen und aliphatischen Bullvalylprotonen kann man Informationen über die Konzentrationen der Stellungsisomeren erhalten. Mit Hilfe der obigen Gleichungen gelingt es dann, die relative Größe einiger Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen.

Beschleunigt man die Isomerisierungsprozesse durch Temperaturerhöhung, so vertauschen gewisse Protonen ihre chemische Umgebung so schnell, daß ihre Signale sich verbreitern und dann zu Banden mit mittleren τ -Werten koaleszieren²⁾. Man erhält

sehr komplexe Spektren mit mehreren neuen Maxima, deren Habitus weitere Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten vermittelt.

Bei weiterer Temperaturerhöhung fließt das komplexe Spektrum der Bullvalylprotonen zu einer breiten Bande zusammen, deren Linienbreite mit steigender Temperatur kleiner und kleiner wird. Diese Einfachheit des Hochtemperaturspektrums beweist einwandfrei das Bullvalenskelett. Ferner ist damit gezeigt, daß alle valenzisomeren Strukturen durchlaufen werden.

a) *tert.-Butyloxybullvalen (4)*

Abbildung. 2 gibt die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen NMR-Spektren von 4 wieder.

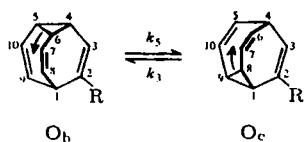
Das Spektrum bei -60° zeigt zwei Signale im Gebiet der olefinischen Protonen: Das erste ist zentriert um $\tau = 4.33$, das zweite — als Dublett — zentriert bei $\tau = 4.99$. Das komplexe Signal um $\tau = 7.90$ entspricht den aliphatischen Bullvalylprotonen, die zwei scharfen Singulette bei $\tau = 8.82$ und $\tau = 8.85$ sind den Protonen der tert.-Butylgruppe zuzuordnen. Das Flächenverhältnis der Signale der olefinischen zu den aliphatischen Bullvalylprotonen ist praktisch gleich 5:4. Daraus folgt, daß die tert.-Butyloxygruppe überwiegend eine olefinische Position besetzt hält, d. h., O_c und/oder O_b sind die beherrschenden Strukturen und damit für das Tieftemperaturspektrum verantwortlich. Aus den weiter oben abgeleiteten Gleichungen können wir folgern, daß $k_2 > k_6$. Die beiden scharfen Singulette entsprechen den tert.-Butyloxygruppen in den Strukturen O_c und O_b . Da diese beiden Signale in etwa die gleiche Intensität besitzen, folgt:

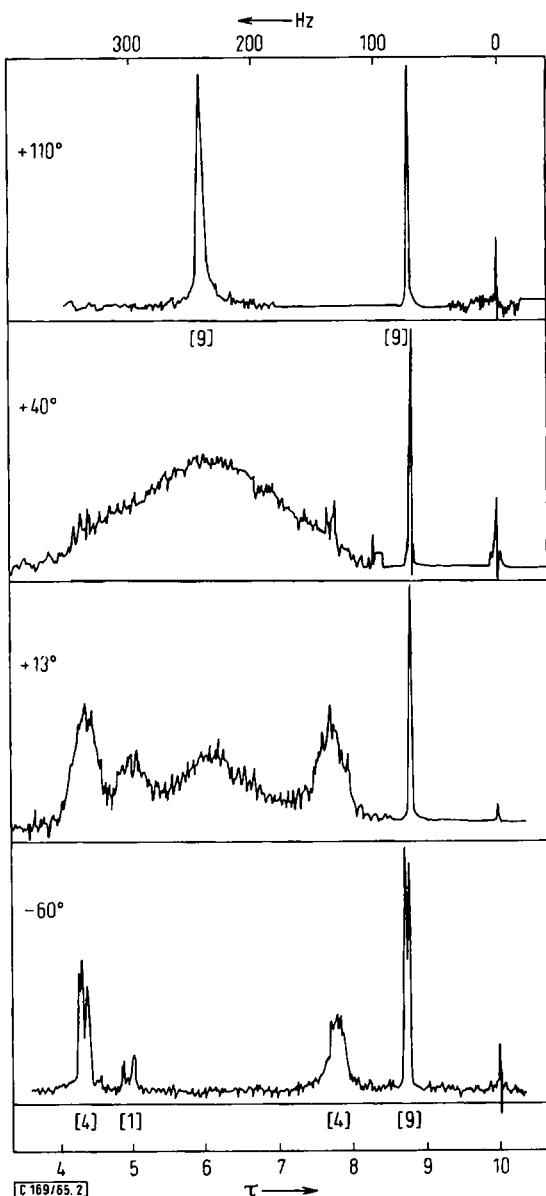
$$[O_b] \approx [O_c] \quad \text{und daraus:} \quad k_3 \approx k_5$$

Die olefinischen Resonanzbanden lassen sich folgendermaßen zuordnen: Das Flächenverhältnis der Banden, zentriert um $\tau = 4.33$ und $\tau = 4.99$ (Dublett), ist praktisch gleich 4:1. Hieraus folgt, daß das erste Signal den olefinischen Protonen in den beiden unsubstituierten Armen der Strukturen O_c und O_b , und daß das Dublett dem olefinischen Proton in Nachbarstellung zur tert.-Butyloxygruppe der beiden Strukturen O_c und O_b entspricht.

Letzteres wird auch durch das bei 20 MHz aufgenommene NMR-Spektrum bewiesen: Das Dublett entsteht durch Koppelung des olefinischen Protons mit dem aliphatischen Proton in α -Stellung.

Bei Erhöhung der Temperatur beobachtet man eine Verbreiterung und leichte Verschiebung der Signale der Bullvalylprotonen bei $\tau = 4.33$ und 7.90 bei gleichzeitiger Abnahme der zugehörigen Flächen. Dafür entsteht ein neues Maximum um $\tau = 6.2$. Die Bande bei $\tau = 4.99$ wird nur verbreitert und wenig verschoben. Diese Veränderungen im Spektrum lassen sich mit Hilfe der Valenzisomerisierung gemäß k_3 bzw. k_5 interpretieren:





Abbild. 2. NMR-Spektren von tert.-Butyloxybutvalen (4) bei verschiedenen Temperaturen *)

Dabei sollen die Protonenpaare 5, 6 und 8, 9 jeweils halbzeitig Olefin- und Cyclopropylpositionen einnehmen, und ihr Signal sollte bei $\tau = 1/2 \cdot 4.33 + 1/2 \cdot 7.90 = 6.12$ koaleszieren. Diese Bande erscheint stark verbreitert tatsächlich bei $\tau = 6.2$. Die

*) Die Zahlen in den eckigen Klammern geben die relative Intensität wieder. Die Empfindlichkeit des NMR-Gerätes wurde bisweilen während der Aufnahme variiert.

übrigen Bullvalylprotonen verändern bei diesen Valenzisomerisierungen nur wenig ihre chemische Umgebung: Das olefinische Signal bei $\tau = 4.4$ entspricht überwiegend den Protonen 7 und 10, das Dublett bei $\tau = 5.1$ dem Proton 3, während das Signal zentriert um $\tau = 7.8$ den aliphatischen Protonen 1 und 4 zukommt.

Da der Habitus des Spektrums bei 13° auf der Basis der Fluktuation $O_b \rightleftharpoons O_c$ verstanden werden kann, darf man folgern, daß k_6 wesentlich kleiner als k_3 und k_5 ist.

Die im Spektrum zu beobachtenden geringen Abweichungen von dieser vereinfachenden Interpretation gehen auf den Beitrag der Valenzisomerisierung k_4 zurück. Eine Aussage über die Größe von k_4 relativ zu k_3 und k_5 wäre spekulativ.

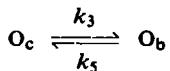
In keinem Fall wird ein Isomerisierungsprozeß, der durch die Geschwindigkeitskonstanten k_3 , k_4 und k_5 charakterisiert ist, zur völligen Mischung aller Bullvalylprotonen führen. Nur dann, wenn k_6 einen wesentlichen Wert erreicht, d. h. also bei erhöhten Temperaturen, wird jedes einzelne Molekül mit ausreichender Häufigkeit Strukturen C und B durchlaufen. Die Folge davon ist: Alle Bullvalylprotonen fallen in einer Resonanzbande zusammen. Das Zusammenfallen aller Bullvalylprotonen zu einem Signal beobachtet man in den NMR-Spektren oberhalb von 40° .

Weiterer Temperaturanstieg macht das Bullvalylsignal schärfer und schärfer. Die Linienbreite bei 110° beträgt $\Delta\nu = 4$ Hz (s. Abbild. 2). Die Lage der Resonanzbande der Bullvalylprotonen bei $\tau = 5.97$ im Hochtemperaturspektrum kann ebenfalls folgendermaßen berechnet werden:

$$\tau = \frac{4}{9} 4.33 + \frac{1}{9} 4.99 + \frac{4}{9} 7.9 = 5.99 \text{ ppm.}$$

Dabei nehmen wir an, daß die Konzentrationen der Positionsisomeren C und B auch bei höheren Temperaturen zu vernachlässigen sind und nur die Konzentrationen der Isomeren O_c und O_b praktische Bedeutung besitzen.

Die obige Interpretation der temperaturabhängigen Resonanzsignale der Bullvalylprotonen wird durch den Befund unterstützt, daß die bei -60° zu beobachtenden Signale der tert.-Butyloxygruppe bei -45° zu einer Bande koaleszieren. Diese Koaleszenz läßt sich zwanglos durch die folgende Isomerisierung erklären:



Der Wert für $k_3 \approx k_5$ bei -45° kann mit Hilfe der Gleichung von Gutowsky⁶⁾ – gültig für Koaleszenzbedingungen – berechnet werden:

$$k_3 \approx k_5 = \frac{\pi(\nu_A - \nu_B)}{\sqrt{2}} = 3.5 \text{ sec}^{-1}.$$

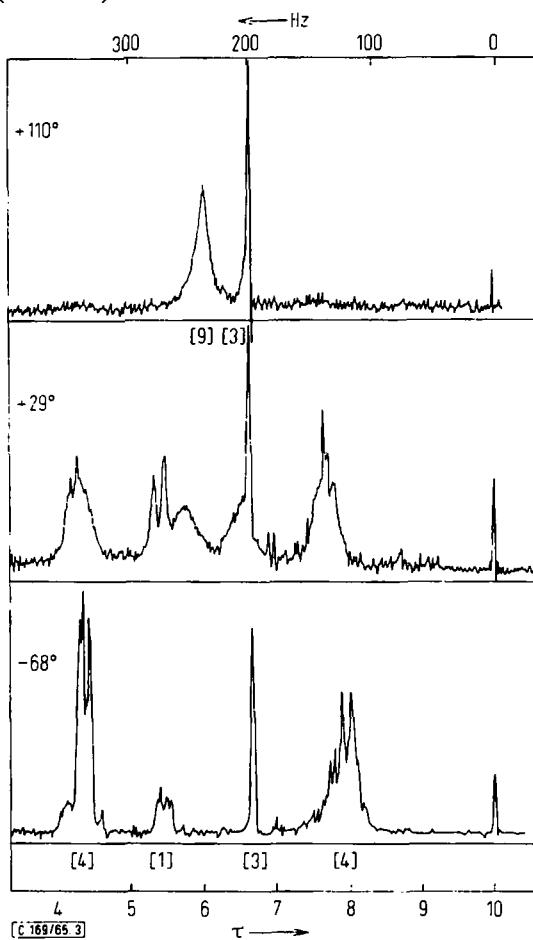
ν_A und ν_B charakterisieren die Positionen (in Hz) der zu koaleszierenden beiden Signale: Hier ist $\nu_A - \nu_B = 1.6$ Hz.

b) Isopropoxy- (5), Äthoxy- (6) und Methoxybullvalen (7)

Die Alkoxybullvalene 5, 6 und 7 zeigen ein von 4 unterschiedliches Verhalten. Die Schlüsse, die man aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren bezüglich der bevorzugten Isomeren und der relativen Größe der k -Werte ziehen kann, sind dieselben

⁶⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. chem. Physics **25**, 1228 (1956).

für 5, 6 und 7. Als Beispiel werden hier die temperaturabhängigen NMR-Spektren von 7 diskutiert (Abbild. 3).



Abbild. 3. NMR-Spektren von Methoxybullvalen (7) bei $+110^\circ$, $+29^\circ$ und -68° *)

Das Spektrum bei -68° zeigt die gleichen wesentlichen Eigenarten wie das entsprechende Spektrum des tert.-Butyloxybullvalens. Die relativen Intensitäten der olefinischen und aliphatischen Protonensignale (5:4) beweisen, daß die Methoxygruppe überwiegend die olefinische Position besetzt hält. Im Gegensatz zum tert.-Butyloxybullvalen sind jedoch keine zwei Signale für die Protonen der Alkylgruppe vorhanden, auch nicht im Spektrum von -115° . Hieraus muß gefolgt werden, daß Methoxybullvalen im wesentlichen entweder durch das Isomere O_c oder O_b repräsentiert wird. Die Feinstruktur der Signale der Bullvalylprotonen ist übrigens im Tieftemperaturspektrum im Vergleich zum tert.-Butyloxybullvalen besser aufgelöst. Auch dieser Befund erklärt sich zwanglos dadurch, daß das Gleichgewichtsgemisch des Methoxybullvalens praktisch nur aus einem Positionsisomeren besteht.

Das Spektrum bei $+29^\circ$ zeigt, daß die Koaleszenz der Resonanzsignale gewisser Bullvalylprotonen zwei breite Banden bei $\tau = 5.7$ und bei $\tau = 6.6$ hervorbringt. Der dafür verantwortliche Austauschmechanismus kann nicht mehr einfach die Valenzisomerisierung $O_b \rightleftharpoons O_c$ sein. Um diese Form des Spektrums im Koaleszenzgebiet richtig zu erklären, können nur Isomerisierungen zwischen solchen Strukturen berücksichtigt werden, deren effektive Konzentration bedeutend ist. Da 7 praktisch nur als O_b - (oder O_c -) Isomeres existiert, kommen ausschließlich solche Isomerisierungen in Frage, die ein O_b - in ein anderes O_b -Isomeres (oder ein O_c in ein anderes O_c) umlagern. Dabei findet ein Austausch der chemischen Umgebung gewisser Protonen statt, der die beobachtete Koaleszenz hervorruft.

O_c kann aus folgenden Gründen nicht das bevorzugte Isomere sein: Wäre O_c die beherrschende Struktur, so könnte nur die mit k_4 charakterisierte Isomerisierung, bei der das Molekül mehrere O_c -Strukturen durchläuft, für die partielle Koaleszenz verantwortlich sein. Dann sollten aber die dem Substituenten benachbarten Protonen (2 und 4 in Abbild. 4) abwechselnd Cyclopropyl- und Oleinstellung besitzen und ein Koaleszenzsignal ergeben.

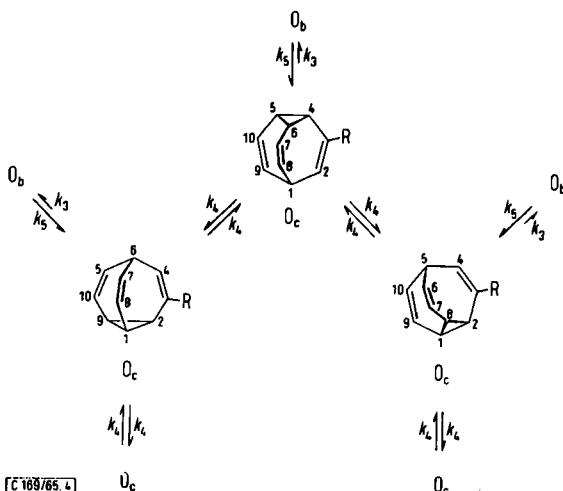
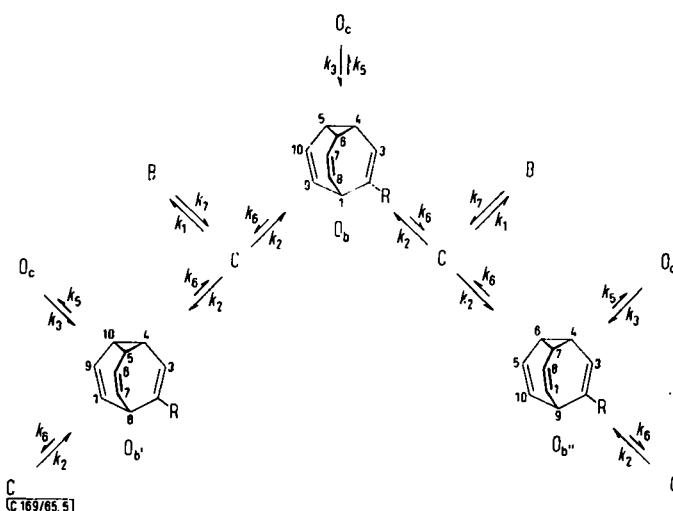


Abbildung 4. Isomerisierungsmechanismus, bei welchem das Molekül verschiedene O_c -Strukturen durchläuft

Jedenfalls sollte das Signal bei $\tau = 5.48$ des Protons 2 zuerst verschwinden. Das ist aber nicht der Fall. Das Dublett verschwindet erst dann, wenn alle Bullvalylprotonen in eine einzelne breite Bande koaleszieren.

Nehmen wir dagegen an, daß O_b das überwiegende Isomere sei. Der wirksamste Mechanismus, der ein O_b - in ein anderes O_b -Isomeres überführt, ist in Abbild. 5 wiedergegeben. Dabei muß das Molekül C-Isomere — die wegen ihrer kurzen Lebensdauer im Spektrum kein Gewicht haben — durchlaufen. Nach zwei Isomerisierungen ($k_6 + k_2$) vertauschen vier Bullvalylprotonen ihren olefinischen bzw. aliphatischen Charakter (das Brückenkopfproton und eines der Cyclopropylprotonen werden olefinisch und vice versa).



Abbild. 5. Isomerisierungsmechanismus, bei welchem das Molekül verschiedene O_b -Strukturen durchläuft

Berücksichtigt man, daß bei den Isomerisierungen $k_6 + k_2$ die Rückbildung des ursprünglichen O_b -Isomeren die relative Wahrscheinlichkeit $1/2$ und die Bildung von neuen O_b - bzw. O_b' -Strukturen eine Wahrscheinlichkeit von je $1/4$ haben, so kann man mit diesem Mechanismus die partielle Koaleszenz zu zwei Maxima qualitativ erklären. Demnach muß das charakteristische Signal des Protons 3 (Nachbar der Methoxygruppe) unverändert bleiben. In den O_b -Strukturen der Abbild. 5 ist dieses Proton immer olefinständig. Dementsprechend beobachtet man keine Veränderung des Signals bei $\tau = 5.48$. Nur eine Isomerisierung über B- oder O_c -Strukturen führt zu seiner Koaleszenz mit den anderen Bullvalylprotonen in einem Signal. Tatsächlich scheint die Isomerisierung über B der wirksamste Weg für die Koaleszenz aller Bullvalylprotonen zu sein. Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt gleichfalls, warum die Koaleszenz im Spektrum von 7 bei höheren Temperaturen als bei 4 stattfindet. Bei 7 braucht man *zwei* elementare Isomerisierungen (wobei k_6 eine der langsamsten ist), um durch einen Austausch das Spektrum zu verändern, während bei 4 *eine* elementare Isomerisierung genügt.

Obige Überlegungen beweisen, daß O_b die bevorzugte Struktur ist. Aus den abgeleiteten Gleichungen kann man dann die folgenden Informationen über die relative Größe gewisser Geschwindigkeitskonstanten erhalten:

$$\begin{aligned} [O_b] &> [O_c], & \text{also } k_3 &> k_5 \\ [O_b] &> [C], & \text{also } k_2 &> k_6 \end{aligned}$$

Wie in Abschnitt 2. a) für 4 gezeigt wurde, ist $[O_c] > [C]$. In Analogie zu diesem Befund nehmen wir an, daß auch für 7 die folgende Sequenz gilt:

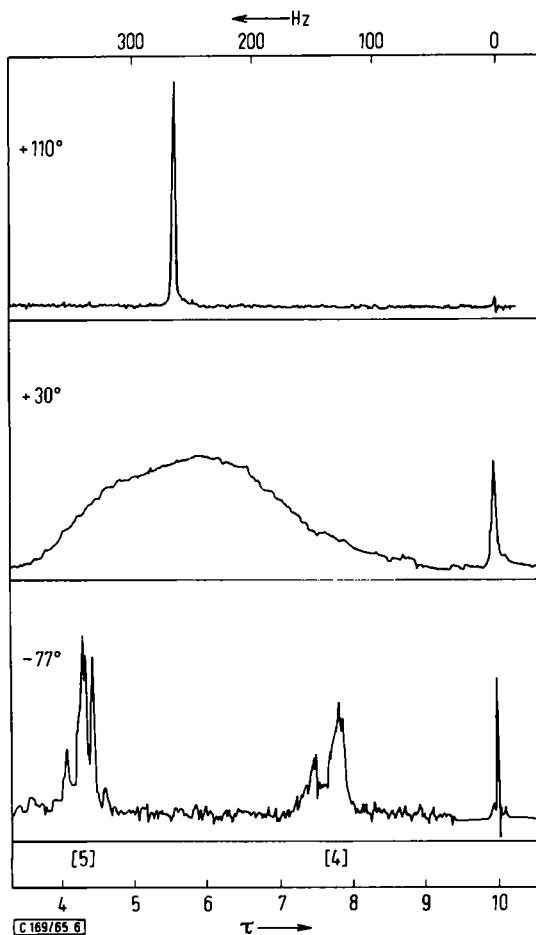
$$(k_2 >) k_3 > k_5 > k_6$$

Über die anderen Geschwindigkeitskonstanten kann man keine Aussagen machen.

Ab 55° beobachtet man in den Spektren die Koaleszenz aller Bullvalylprotonen-Signale in einer Bande, zentriert bei $\tau = 6.02$, die bei Temperaturerhöhung immer schmäler wird. Bei $+110^\circ$ ist die Linienbreite 13 Hz. Die Lage dieses Signals beweist hier auch, daß der Substituent auch bei hohen Temperaturen praktisch ausschließlich olefinständig bleibt ($\tau = \frac{4}{9} 4.37 + \frac{1}{9} 5.48 + \frac{4}{9} 7.90 = 6.06$).

c) Brombullvalen (3)

Entsprechend dem Verhältnis der olefinischen und aliphatischen Protonen im Tieftemperaturspektrum von 3 (Abbild. 6) sind hier ebenfalls die O_c - und/oder O_b -Isomeren bevorzugt. Es ist aber unmöglich, durch ähnliche Überlegungen wie bei 4 und 7 festzustellen, ob eines der beiden Isomeren O_b und O_c bevorzugt ist. Weder gibt der Substituent ein NMR-Signal, noch ist das Signal der benachbarten aliphatischen bzw. olefinischen Protonen genügend von den übrigen Resonanzsignalen getrennt.



Abbild. 6. NMR-Spektren von Brombullvalen (3) bei $+110^\circ$, $+30^\circ$ und -77° *)

Auch das Koaleszenzspektrum gibt keine brauchbaren Informationen über die Geschwindigkeitsverhältnisse, da nur eine Koaleszenz in einer einzigen breiten Bande wie beim Bullvalen beobachtet wird. Man kann behaupten, daß hier alle Geschwindigkeitskonstanten dieselbe Größenordnung haben; eine Ausnahme bilden nur k_2 , die größer, oder k_6 , die kleiner als alle anderen Geschwindigkeiten sein sollten. Es sei auch hier bemerkt, daß die Lage des Singuletts bei $\tau = 5.73$ im Hochtemperaturspektrum dem Verhältnis von 5 zu 4 der olefinischen zu den aliphatischen Protonen

entspricht; daher gilt: $\tau = \frac{5}{9} 4.22 + \frac{1}{9} 7.35 + \frac{3}{9} 7.79 = 5.75$.

d) Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Resultate

In Tabelle 1 und 2 sind die numerischen Daten der NMR-Spektren wiedergegeben. Zusammenfassend darf über das NMR-spektroskopische Verhalten der beschriebenen monosubstituierten Bullvalene gesagt werden:

Die Isomeren O_c und O_b oder eines der beiden beherrschen das Gleichgewichtsgemisch. Bei 4 liegen O_c und O_b in ungefähr gleichen Konzentrationen vor, bei 5, 6 und 7 ist O_b bevorzugt, bei 3 dagegen ist eine solche Aussage nicht möglich.

Die Lage des Hochtemperatursignals der Bullvalylprotonen zeigt, daß auch bei höheren Temperaturen die Isomeren O_b und/oder O_c bevorzugt sind. Die Konzentrationen der Isomeren B und C sollten zwar mit der Temperatur ansteigen. Sie sind aber zu gering, um nachweisbar werden zu können.

Eine der langsamsten Isomerisierungen ist k_6 , die von O_b zu C führt. Nur diese Isomerisierung vermag den Substituenten aus einer olefinischen in eine aliphatische Position zu bringen (Abbild. 1). Eine der schnellsten muß k_2 sein, die von C zu O_b zurückführt. Für alle monosubstituierten Bullvalene gilt also:

$$k_2 > k_6$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_5 , die die Isomerisierungen von O_c zu O_b bzw. von O_b zu O_c charakterisieren, sind bei den Alkoxybullvalenen 4 – 7 größer als k_6 und wahrscheinlich kleiner als k_2 .

Im Falle von 4 also: $(k_2 >) k_3 \approx k_5 > k_6$
und bei 5, 6 und 7: $(k_2 >) k_3 > k_5 > k_6$

Eine qualitative Auswertung der temperaturabhängigen NMR-Spektren gibt keine Information über k_1 , k_4 und k_7 .

Der methodische Fehler bei der Konzentrationsbestimmung der Isomeren O_b und O_c liegt in der Größenordnung von 5 – 10%. (Bestimmungsmethode: a) Flächenverhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen im Tieftemperaturspektrum; b) Flächenverhältnis der eventuell aufgespaltenen Signale der Protonen des Substituenten; c) chemische Verschiebung des einen Signals der Bullvalylprotonen im Hochtemperaturspektrum.) Wiederholte Bestimmungen zeigen, daß die Konzentration der Isomeren C und B 5% nicht übersteigt. Aus diesem Befund folgt ein Minimalwert für $k_2/k_6 \geq 20$ für alle hier beschriebenen monosubstituierten Bullvalene⁷⁾.

⁷⁾ Genaue Berechnungen der Koaleszenzspektren von 4 sind im Gange. Sie zeigen, daß man mit $k_2/k_6 \approx 100$ eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spektren erhält.

Tab. 1. NMR-Spektren der monosubstituierten Bullvalenderivate bei -60° *)

R	Bullvalylprotonen		Protonen der Substituenten		
	olefinisch	aliphatisch	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}$
H (1)	4.35 [6]	7.92 [4]			
Br (3)	4.22 [5]	7.79 [3]			
		7.35 [1]			
OC(CH ₃) ₃ (4)	4.33 [4] 4.99 [1]	7.90 [4]	2 Singulette 8.82) 8.85)	[9]	
OCH(CH ₃) ₂ (5)	4.33 [4] 5.50 [1]	7.92 [4]	Dublett 8.86 [6]		Septett 5.94 [1]
OC ₂ H ₅ (6)	4.35 [4] 5.52 [1]	7.92 [4]	Triplet 8.80 [3]	Quadruplett 6.46 [2]	
OCH ₃ (7)	4.37 [4] 5.48 [1]	7.90 [4]	Singulett 6.71 [3]		

*) Die chemischen Verschiebungen sind in τ angegeben; die Zahlenwerte in Klammern zeigen die relativen Bandenflächen.

Tab. 2. NMR-Daten der Bullvalylprotonen und Isomerisierungsgeschwindigkeiten bei $+80^\circ$

R	Bullvalylprotonen-Signal		Mittlere Geschwindigkeit ⁸⁾ \bar{k} (sec ⁻¹)
	τ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz *)	
H (1)	5.78	2.8	$100 \cdot 10^3$
Br (3)	5.73	6.8	$40.0 \cdot 10^3$
OC(CH ₃) ₃ (4)	5.97	19	$14.5 \cdot 10^3$
OCH(CH ₃) ₂ (5)	6.00	41	$6.9 \cdot 10^3$
OC ₂ H ₅ (6)	6.00	55	$5.4 \cdot 10^3$
OCH ₃ (7)	6.02	72	$4.2 \cdot 10^3$

*) Halbwertsbreite.

3. DISKUSSION

Die Werte der sieben Isomerisierungsgeschwindigkeiten eines monosubstituierten Bullvalens geben den Einfluß des Substituenten und der seiner relativen Position auf die Valenzisomerisierung wieder.

Die bevorzugten Positions isomeren bei monosubstituierten Bullvalenen sind diejenigen, in denen der Substituent eine olefinische Position besetzt hält (O_b und O_c). Diese experimentelle Tatsache muß in erster Linie damit begründet werden, daß die Stabilität der Bindung zwischen dem Substituenten und einem olefinischen Kohlenstoffatom größer ist als bei einem aliphatischen C-Atom. Der Konjugationseffekt ist zumindest bei 4 dem Bindungseffekt unterzuordnen. Der Konjugationseffekt vermag jedoch die Energieverhältnisse bei den beiden olefinischen Positions isomeren aller Bullvalyläther verständlich zu machen.

Im Falle eines Bullvalyläthers kann man mit dem Bindungseffekt (Hybridisierungszustand des substituierten C-Atoms) und der Konjugationsmöglichkeit zwischen den freien Elektronen des Äthersauerstoffs und dem Vinylcyclopropylsystem des Bullvalenskeletts die relative Größe der Geschwindigkeitskonstanten deuten. Von den durch den Bindungseffekt bevorzugten O_b- und O_c-Isomeren sollte O_b wegen seiner

⁸⁾ Unter \bar{k} verstehen wir diejenige Geschwindigkeitskonstante, die im Falle von Bullvalen die beobachtete Linienbreite des untersuchten Derivates ergeben würde (d. h. k_1 bis $k_7 = \bar{k}$).

am stärksten ausgeprägten Konjugation am energieärmsten sein. Also lassen sich die Isomeren gemäß wachsendem Energieinhalt, d. h. abnehmender Konzentration folgendermaßen ordnen:

$$[O_b] > [O_c] \gg [C] > [B]$$

Die Gleichungen bezüglich der Isomerenkonzentrationen ergeben dann:

$$\begin{aligned} [O_b] &> [O_c] & \text{also: } k_3 > k_5 \\ [O_b] &\gg [C] & k_2 \gg k_6 \\ [C] &> [B] & 3 k_7 > k_1 \end{aligned}$$

Wie ersichtlich, unterstützen diese Überlegungen die Analysenergebnisse aus den NMR-Spektren der Alkoxybullvalene. Eine Ausnahme bildet nur das tert.-Butyloxybullvalen (4), wo $k_3 \approx k_5$ gefunden wird. Wie erklärt sich dieser Befund? Optimale Konjugation zwischen der Doppelbindung und dem Äthersauerstoff ergibt sich bei paralleler Lage der π -Orbitale der Doppelbindung mit den Orbitalen der freien Elektronen des Sauerstoffs. Wie Betrachtungen an Dreiding-Modellen klar zeigen, läßt sich die dafür günstige Konformation bei 4 nicht realisieren. Die voluminöse tert.-Butylgruppe wird aufgrund sterischer Hinderung (Abbildung 7) mit den Vinyl-

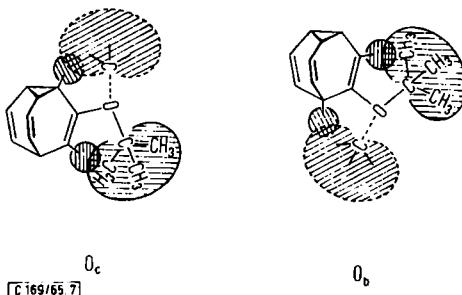


Abbildung 7. Veranschaulichung der sterischen Hinderung bei tert.-Butyloxybullvalen (4)

oder den Cyclopropyl- (bzw. Brückenkopf-)protonen in eine für die Parallelität der Orbitale ungünstige Konformation abgedreht. Somit kann man verstehen, daß in 4 O_c und O_b in etwa dieselbe Energie haben, d. h. $k_3 \approx k_5$ ist.

Es wäre interessant, die einzelnen Geschwindigkeiten bei verschiedenen Derivaten zu vergleichen, um so den Einfluß des Substituenten auf die Valenzisomerisierung studieren zu können. Leider braucht man zu einem solchen Vergleich die Kenntnis aller k -Werte. Diese hoffen wir durch eine quantitative Analyse der Spektren zu erhalten. In einer homologen Reihe, wie bei den Bullvalyläthern, kann man jedoch gewisse Schlüsse aufgrund der „mittleren Geschwindigkeitskonstanten“⁸⁾ \bar{k} der Valenzisomerisierung ziehen: Je schneller diese „mittlere Geschwindigkeit“ ist, um so schmäler muß die Linienbreite des entsprechenden Resonanzsignals im Hochtemperaturspektrum der Bullvalylprotonen ausfallen (Tab. 2); oder je größer die Linienbreite, um so langsamer fluktuieren oder oszillieren im Mittel die Bindungen innerhalb des Bullvalenderivates. Wie die \bar{k} -Werte in Tab. 2 zeigen, fluktuieren alle Bullvalyläther langsamer als 4. Dieser Befund wurde durch eine sterische Behinderung der Konjugation im Falle von 4 erklärt.

Um einen Vergleich auf \bar{k} gründen zu können, müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein: Die Sequenz der verschiedenen Geschwindigkeiten und das Verhältnis der im Austauschmechanismus eine wichtige Rolle spielenden Geschwindigkeiten müssen bei den zu vergleichenden Verbindungen zumindest ähnlich sein. Ein Vergleich der \bar{k} -Werte von 1 mit 3 und von 1 oder 3 mit den Alkoxybullvalenen ist daher spekulativ und kann zu falschen Ergebnissen führen.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G.* danken wir sehr für die freundliche Überlassung von Cyclooctatetraen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dibromid 2: 5 g *Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9) (Bullvalen)*⁹⁾ werden in 50 ccm Methylenchlorid gelöst, auf -75° abgekühlt und unter Rühren während ca. 10 Min. mit 6.2 g *Brom* in 180 ccm Methylenchlorid versetzt.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und das Methylenchlorid im schwachen Vakuum am Rotationsverdampfer abgezogen. Der überwiegend kristalline Rückstand wird aus Äther umkristallisiert und danach sublimiert (0.1 Torr/ ca. 100° Badtemp.), wobei 5.5 g reines 2 vom Schmp. $134-136^\circ$ anfallen. Das UV-Spektrum von 2 zeigt nur Endabsorption; das NMR-Spektrum wurde bereits beschrieben⁴⁾.



Brombullvalen (3): 3 g *Kalium* werden in ca. 100 ccm siedendem absolut. *tert.-Butylalkohol* gelöst. Anschließend wird die Temperatur auf ca. 70° gebracht und unter Rühren eine Lösung von 5 g 2 in 50 ccm absolut. Benzol innerhalb von 2-4 Min. zugetropft. Der Kolben wird unmittelbar danach mit Eiswasser gekühlt, die abgekühlte Lösung dann auf Eiswasser gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolphase wird mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, das Benzol i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei 0.1 Torr und ca. 50° Ölbadtemp. sublimiert. Danach wird 3 aus wenig Pentan umkristallisiert und resublimiert, wobei 2.8 g 3 vom Schmp. $41-43^\circ$ anfallen. Das UV-Spektrum zeigt eine schwache Schulter bei $235 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2600$).



Dibromid 8: Bei der Sublimation von 3 aus dem Reaktionsprodukt hinterbleibt ein kristalliner Rückstand. Er wird aus Cyclohexan oder Äther umkristallisiert und anschließend bei 0.1 Torr/ 100° Badtemp. sublimiert. Schmp. $168-171^\circ$. Das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption.



Darstellung der Alkylbullvalyläther (4-7): *Kalium* wird in dem gewünschten *Alkohol* gelöst, der überschüss. Alkohol zuerst abdestilliert, das sich abscheidende farblose Kaliumalkoholat sodann bei 0.1 Torr/ $100-120^\circ$ Badtemp. während 2 Stdn. getrocknet. (Bezogen auf 3 wird der 3-6fache Überschuß an Kaliumalkoholat dargestellt.) Das getrocknete Alkoholat wird bei Raumtemp. in absolut. Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst bzw. suspendiert. Hierzu gibt man das in DMSO gelöste 3 und läßt 15 Stdn. bei Raumtemp. unter Stickstoff stehen. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Es ist zweckmäßig, das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührer von Zeit zu Zeit zu rühren. Anschließend überschichtet man mit Cyclohexan oder Äther, gibt Wasser zu, durchmischt die Phasen im Scheide-trichter und trennt ab.

⁹⁾ G. Schröder, *Angew. Chem.* **75**, 722 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 481 (1963); G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3140 (1964).

Die währ. Phase extrahiert man noch zweimal, wäscht die vereinigten Auszüge mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab, sublimiert oder destilliert den Rückstand. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 90 %. Mit Ausnahme des Äthoxybullvalens zeigen die Alkylbullvalyläther Kristallisationsverzögerung. Als Beispiel sei die Synthese des *Methylbullvalyläthers* (7) im Detail beschrieben:

150 ccm absol. Methanol werden in einem Dreihalskolben unter Stickstoff auf -75° abgekühlt. Dazu gibt man 5 g *Kaliummetall*. Nach Entfernen des Kältebads lässt man das Reaktionsgemisch unter Röhren (Magnetrührer) langsam auf Raumtemperatur kommen. Das Kalium löst sich relativ schnell. (Bei der Reaktion mit tert.-Butylalkohol wird Kalium bei Raumtemperatur zugegeben und der Alkohol dann zum Sieden erhitzt.) Das überschüss. Methanol wird bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand 2 Stdn. bei 0.1 Torr/110–120° Badtemp. getrocknet. Das auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionsgefäß entspannt man mit trockenem Stickstoff, gibt sodann 100 ccm wasserfreies DMSO (über Molekularsiebe, Linde 4 A, 14 \times 30 mesh, getrocknet) zu und tropft anschließend eine Lösung von 5 g 3 in 50 ccm DMSO unter Röhren ein. Die Mischung, 24 Stdn. bei Raumtemp. belassen, färbt sich dunkelbraun. Unter Röhren und äußerer Eiskühlung fügt man dann 110 ccm Wasser zu, extrahiert im Scheidetrichter 4mal mit je 40 ccm Cyclohexan, wäscht die vereinigten Auszüge 3mal mit je 40 ccm Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand in einer kleinen, vereinfachten Molekulardestillationsapparatur destilliert. Das Destillat kristallisiert langsam im Kühlschrank. 7 wird anschließend sublimiert, Schmp. 23–26°, Ausb. 2.3 g. Das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption, $\epsilon_{235 \text{ m}\mu} = 2400$. Das IR-Spektrum steht mit der Struktur im Einklang.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 O 9.99 Gef. C 82.38 H 7.35 O 10.27

Äthoxybullvalen (6): Schmp. 90–92°; das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption, $\epsilon_{235 \text{ m}\mu} = 3000$. Das IR-Spektrum steht mit der Struktur im Einklang.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 O 9.18 Gef. C 82.96 H 8.03 O 9.20

Isopropoxybullvalen (5): Schmp. 28–32°; das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption, $\epsilon_{235 \text{ m}\mu} = 3000$. Das IR-Spektrum steht mit der Struktur im Einklang.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 O 8.50 Gef. C 82.90 H 8.31 O 8.96

tert.-Butyloxybullvalen (4): Schmp. 16–19°; das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption, $\epsilon_{235 \text{ m}\mu} = 2500$. Das IR-Spektrum steht mit der Struktur im Einklang.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202.3) Ber. C 83.12 H 8.97 O 7.91 Gef. C 83.46 H 8.94 O 8.12

Alle *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer 21-Spektralphotometer, die *UV-Spektren* mit einem Cary 14 und — sofern nicht besonders erwähnt — in n-Hexan aufgenommen.

Die *NMR-Spektren* wurden mit Varian A 60- und DP 60-Geräten bei 60 MHz und z. T. auch bei 20 MHz in Schwefelkohlenstofflösung gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen. Die relativen Bandenflächen wurden mit Planimeter und Integrator bestimmt.

[169/65]