

Synthese, Struktur und thermische Umlagerungen des 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens¹⁾

Helmut Quast^{*a}, Josef Christ^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 16. März 1984

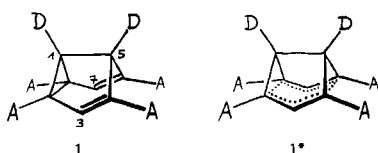
Zinkiodid-katalysierte Addition von Trimethylsilylcyanid an das Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dion **9** ergibt das sterisch einheitliche *O*-silylierte Cyanhydrin **10**, das mit Trichlorphosphanoxid in Pyridin zum ungesättigten Dinitril **11** umgesetzt wird. Dessen Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid liefert das *exo,exo*-Dibromodinitril **13**. Debromierung von **13** mit Zink/Kupfer ergibt das Dicyansemibullvalen **4a**, während die Dehydrobromierung von **13** mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol zum Bromdicyansemibullvalen **14** führt. Alle Reaktionen verlaufen sehr glatt und ergeben hohe Ausbeuten. Unter Verwendung von **14**, das als ein Valenztautomer vorliegt, als Modell eines nicht-umlagernden Valenztautomeren von **4a** wird aus der Signalverbreiterung im ¹³C-NMR-Spektrum die Aktivierungsbarriere der entarteten Cope-Umlagerung von **4a** zu $\Delta G_{115}^\ddagger = 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Bei 130°C isomerisiert **4a** in [D₆]Benzol mit $k = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ zum Cyclooctatetraen **16**. Das Dicyansemibullvalen **4a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14) mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte geometrische Parameter von **4a** werden mit denen cyansubstituierter Cyclopropanderivate und anderer Semibullvalene verglichen.

Synthesis, Structure, and Thermal Rearrangements of 2,6-Dicyano-1,5-dimethylsemibullvalene¹⁾

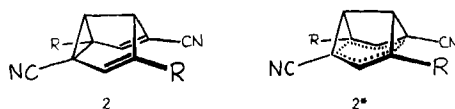
The zinc iodide-catalyzed addition of trimethylsilyl cyanide to the bicyclo[3.3.0]octane-2,6-dione **9** yields the sterically defined *O*-silylated cyanohydrine **10**. Trichlorophosphane oxide in pyridine converts the latter to the unsaturated dinitrile **11**. Bromination of **11** using *N*-bromosuccinimide affords the *exo,exo*-dibromodinitrile **13**. The latter is debrominated by zinc/copper to the dicyanosemibullvalene **4a** while the dehydrobromination with potassium *tert*-butoxide in *tert*-butyl alcohol yields the bromodicyanosemibullvalene **14**. All reactions proceed smoothly giving high yields. Using **14**, which exists as a single valence tautomer, as a model of a non-rearranging valence tautomer of **4a** the barrier for the degenerate Cope rearrangement of **4a** is estimated from the broadening of the ¹³C NMR signals to be $\Delta G_{115}^\ddagger = 13 \text{ kJ mol}^{-1}$. At 130°C in [D₆]benzene, **4a** isomerizes to the cyclooctatetraene **16** with a first order rate constant of $k = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The semibullvalene **4a** crystallizes monoclinically in the space group *P*2₁/*n* (No. 14) with four molecules in the unit cell. Selected geometric parameters of **4a** are compared to those of cyano-substituted cyclopropane derivatives and other semibullvalenes.

Die faszinierende Chemie des Semibullvalens (**5a**)²⁻⁴⁾, dessen entartete Cope-Umlagerung zu den schnellsten pericyclischen Reaktionen zählt und es zu einem Prototyp

fluktuierender Moleküle macht⁵⁾, erhielt durch die theoretischen Untersuchungen von *Hoffmann*⁶⁾ und *Dewar*⁷⁾ einen bemerkenswerten neuen Aspekt. Die Betrachtung von Substituenteneinflüssen auf die Aktivierungsbarriere der Cope-Umlagerung von **5a** mit Hilfe von Extended-Hückel-Rechnungen führte zu der Vorhersage, daß der Grundzustand eines Semibullvalens mit π -Akzeptor-Substituenten an den „Ecken“ C-2,4,6,8 und π -Donor-Substituenten an den Brückenköpfen C-1 und C-5 nicht durch die klassische Struktur **1**, sondern durch die nicht-klassische, delokalisierte Struktur **1*** repräsentiert wird⁶⁾. Diesen Effekt des Substitutionsmusters von **1** sollen nach MINDO/2-Rechnungen von *Dewar* bereits die vier Nitrilgruppen des Semibullvalens **2b** oder vier andere Elektronenakzeptor-Substituenten wie Trifluormethyl- oder Carboxylgruppen^{7a)} und sogar nur zwei Nitrilgruppen an C-2 und C-6 wie bei **2a**^{7b)} bewirken. Auch 2,6-Diaza- und 3,7-Diazasemibullvalen sollen einen delokalisierten, bishomoaromatischen Grundzustand besitzen^{7b)}. Mit diesen Voraussagen wurde ein neuartiges Bauprinzip für neutrale homoaromatische Verbindungen⁸⁾ formuliert, das in der symmetrischen Homokonjugation von zwei π -Systemen mit ungerader Elektronenzahl, nämlich von zwei Allylradikalen, besteht. Neueste MNDO-CI-Berechnungen der Cope-Aktivierungsenergie der cyansubstituierten Semibullvalene von *Miller*, *Grohmann* und *Dannenberg*⁹⁾ ergaben in Übereinstimmung mit *Dewar*^{7a)} bei Anwesenheit von vier Cyangruppen eine größere Stabilität des delokalisierten, bishomoaromatischen Systems **2b*** gegenüber dem lokalisierten **2b**, während bei Anwesenheit von nur zwei Cyangruppen im Widerspruch zu *Dewar*^{7b)} keine energetische Bevorzugung des einen (**2a***) oder des anderen Zustands (**2a**) zu erkennen war.



A = π -Akzeptor
D = π -Donor

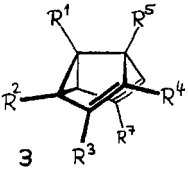


| | R | $\Delta H_f(2) - \Delta H_f(2^*)$ [kJmol ⁻¹] ⁹⁾ |
|----|----|--|
| 2a | H | -0.8 |
| 2b | CN | -19.7 |

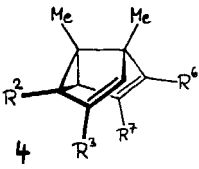
Erst in jüngster Zeit wurde die experimentelle Prüfung und eventuelle Realisierung der Vorhersagen von *Hoffmann*⁶⁾ und *Dewar*⁷⁾ versucht¹⁰⁻¹⁷⁾. Wir berichten hier über die Synthese und (klassische) Struktur des zu **2a** homologen 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**4a**)¹⁸⁾, dessen Methylgruppen durch den Syntheseweg bedingt sind. Dieses Semibullvalen ermöglicht einen experimentellen Vergleich mit den Ergebnissen der MINDO/2-^{7b)} und MNDO-CI-Berechnungen⁹⁾ des entsprechenden Methylgruppenfreien Semibullvalens **2a** und beansprucht noch aus einem weiteren Grund besonderes Interesse: Alle Semibullvalene mit *entarteter* Cope-Umlagerung lassen sich aufgrund der Symmetrie von lokalisierter Struktur – bei allen bekannten Semibullvalenen der Grundzustand – und delocalisierter, bishomoaromatischer Struktur, die bisher meist dem Übergangszustand der Cope-Umlagerung gleichgesetzt wurde (vgl. jedoch Lit.^{38a)}), in drei Gruppen einteilen¹⁹⁾ (Tab. 1).

Tab. 1. Symmetrie der lokalisierten und delokalisierten Struktur von Semibullvalenen

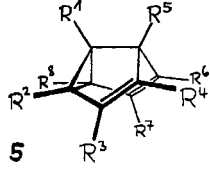
| Verb. | Punktgruppe | |
|----------|-----------------------|-------------------------|
| | lokalisierte Struktur | delokalisierte Struktur |
| 3 | C_1 | C_s |
| 4 | C_1 | C_2 |
| 5 | C_s | C_{2v} |



3



4



5

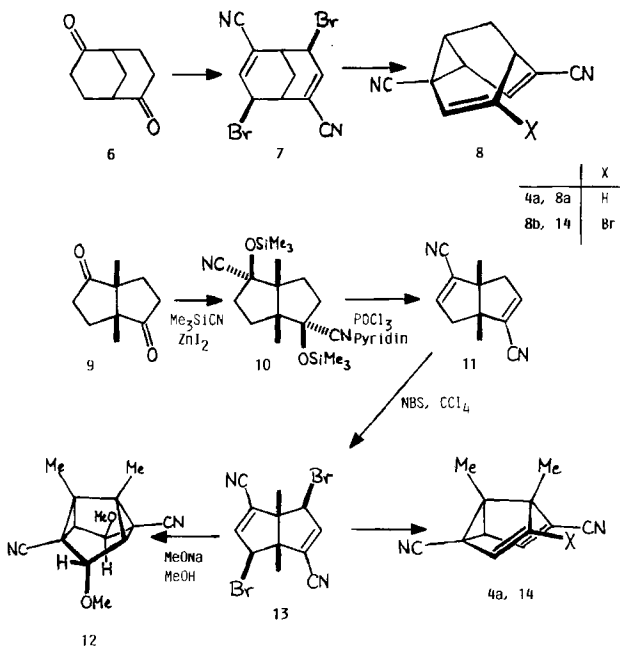
| | R ^{1,5} | R ^{2,4} | R ³ | R ⁷ | | R ^{2,6} | R ^{3,7} | | R ^{1,5} | R ^{2,4,6,8} | R ^{3,7} |
|------------|---------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|------------------|------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|
| 3a 3b) | H | H | CH ₂ OMe | H | 4a 13, 14, 17, 38 a) | CN | H | 5a 2-4) | H | H | H |
| 3b 3b) | H | H | CH ₂ OH | H | 4b 17, 26) | Br | CN | 5b 20, 21) | Me | H | H |
| 3c 20, 21) | Me | H | Me | H | 4c 27 a) | Br | H | 5c 21) | -[CH ₂] ₄ | H | H |
| 3d 20-22) | Me | H | Ph | H | | | | 5d 28) | CN | H | H |
| 3e 23) | {CH ₂ } ₃ | H | OPO(OPh) ₂ | H | | | | 5e 29) | CF ₃ | H | H |
| 3f 20, 21) | Me | H | Ph | Me | | | | 5f 2b) | H | Me | H |
| 3g 21) | Me | H | Ph | 4-MeOC ₆ H ₄ | | | | 5g 2b, 20, 21, 30) | Me | H | Me |
| 3h 17, 24) | Me | Br | CN | CN | | | | 5h 20-22, 30, 31) | Me | H | Ar |
| 3i 25) | CF ₃ | H | -(CH ₂) ₈ - | | | | | 5i 30-32) | Me | H | CO ₂ Me |
| | | | | | | | | 5j 32) | Me | H | CONH ₂ |
| | | | | | | | | 5k 22b, 26, 32) | Me | H | CN |
| | | | | | | | | 5l 12) | Me | CO ₂ Me | H |
| | | | | | | | | 5m 33) | Me | Me | Me |
| | | | | | | | | 5n 15a) | Me | CO ₂ Me | OH |
| | | | | | | | | 5o 15a) | Me | CO ₂ Me | OAc |

Weitaus die meisten „entarteten“ Semibullvalene besitzen eine Spiegelebene, die C-1 und C-5 enthält, und gehören zum Typ 5. Die unsymmetrischen „entarteten“ Semibullvalene 3 und 4 unterscheiden sich durch die Symmetrie der delokalisierten Struktur, C_s bei 3 und C_2 bei 4. In beiden Gruppen weist die lokalisierte Struktur (Grundzustand) zwei verschiedene Allyl-Teile (C2 – C3 – C4 und C6 – C7 – C8) auf, die nur bei 4 in der delokalisierten Struktur gleich sind. Man kennt bereits etliche Semibullvalene der Gruppe 3 und auch einige 1,4,5,8-Tetramethylsemibullvalene vom Typ 4, die ihre Bindungen C2 – C3 und C6 – C7 mit anderen Ringen teilen^{27b)}. Das hier beschriebene 4a ist das erste einfache Beispiel der Gruppe 4, bei der die delokalisierte Struktur chiral ist. Isomerenpaare vom Typ 3/4, z. B. 3h^{17,24)}/4b^{17,26)}, sind ein weiterer Prüfstein für theoretische Berechnungen, die für 2a (Typ 4) eine Erniedrigung, für das noch unbekannte, isomere 2,4-Dicyansemibullvalen (Typ 3) aber eine Erhöhung der Cope-Aktivierungsbarriere voraussagen⁹⁾.

Synthese der 2,6-Dicyansemibullvalene 4a und 14

Die meisten Semibullvalene mit entarteter Cope-Umlagerung (3, 4b, 5g – k, m – o) tragen Substituenten an den zentralen Kohlenstoffatomen C-3 und C-7 des Allylsy-

stems. Hauptsächlich rührt das von dem besonders guten Zugang zu diesen Verbindungen her, nämlich durch *Askanis* Semibullvalen-Synthese aus 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion^{20,21)} und *Sauers* elegante Eintopfsynthese aus 1,2,4,5-Tetrazinen und 1,1'-Dimethylbi-2-cyclopropen-1-yl^{22a,30-32)}. Für die Synthese 2,6-disubstituierter Semibullvalene, insbesondere des 2,6-Dicyansemibullvalens **4a**, bot sich ein Weg an, auf dem bereits aus Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion (**6**) sehr einfach und mit hoher Ausbeute 2,6-Dicyanbarbaralan (**8a**) erhalten worden war^{11a)}. Die Ausgangsbasis dieser Strategie für 2,6-disubstituierte Semibullvalene, das 2,6-Diketon **9**, ist aus technisch hergestellten Vorstufen, Methylmalonsäure-dimethylester und Acrylsäure-*tert*-butylester in wenigen Schritten bequem zugänglich^{13,34)}.



Trimethylsilylcyanid addierte sich unter Zinkiodid-Katalyse³⁵⁾ glatt an das 2,6-Diketon **9** und ergab nahezu quantitativ das Bis(*O*-trimethylsilyl)cyanhydrin **10** (Tab. 2), das laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum stereochemisch einheitlich war. Da das ¹³C-NMR-Spektrum auch bei 100 MHz nur sieben Signale zeigte, mußte das Trimethylsilylcyanid-Addukt *C*₂-Symmetrie besitzen. Im Kern-Overhauser-Differenz-Spektrum beobachtete man bei Sättigung der *O*-Trimethylsilylgruppen eine signifikante Verstärkung des *C*-Methylgruppen-Signals. Daher schreiben wir dem Bis(*O*-trimethylsilyl)cyanhydrin die Konfiguration **10** mit *exo*-ständigen *O*-Trimethylsilylgruppen zu. Die *endo*-Addition ist bei *cis*-Bicyclo[3.3.0]octanen eine Ausnahme. Im vorliegenden Fall dürfte die *endo*-Addition des Cyanids zum Zuge kommen, da die Komplexbildung der Carbonylgruppe durch den Katalysator Zinkiodid die sonst übliche *exo*-Addition sterisch behindert.

Nach Oda et al.³⁶⁾ wurde mit einem Überschuß Trichlorphosphanoxid in siedendem Pyridin aus dem geschützten Cyanhydrin **10** mit guter Ausbeute das ungesättigte 2,6-Dinitril **11** erhalten (Tab. 2). Dessen Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in siedendem Tetrachlormethan verlief diastereoselektiv zu dem stereochemisch einheitlichen Dibromid **13** (Tab. 2), dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (nur sechs ¹³C-Signale) die C₂-Symmetrie bewies. Da auf dem gleichen Weg aus Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion (**6**) das analoge Dibromdinitril **7** entstand, für das die *exo,exo*-Konfiguration der Bromatome durch eine Röntgenstrukturbestimmung gesichert ist^{11a)}, nehmen wir an, daß auch im Dinitril **13** beide Bromatome die *exo*-Stellung einnehmen.

Zink-Kupfer³⁷⁾ in siedendem Ether hatte sich bereits bestens für Debromierungen bewährt, bei denen das ungesättigte Dibromdinitril **7** zu 2,6-Dicyanbarbaralan (**8a**)^{11a)} und entsprechende Tetrabrombicyclo[3.3.0]octadien-3,7-dicarbonitrile zu den Dibrom-3,7-dicyansemibullvalenen **3h**²⁴⁾ und **4b**²⁶⁾ cyclisiert wurden. In Einklang damit debromierte dieses Reagenz das Dibromdinitril **13** nahezu quantitativ zum 2,6-Dicyansemibullvalen **4a** (Tab. 2). Somit wurde **4a** in vier einfachen Schritten mit 62% Gesamtausbeute aus dem 2,6-Diketon **9** erhalten.

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-Daten der Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate **10**, **11** und **13** sowie der Semibullvalene **4a** und **14**. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

| Verb. | Ausb. [%] | Schmp. [°C] (krist. aus) | C≡N | | IR [cm ⁻¹] C=C | |
|-----------|--------------------------|---|----------------|----------------|-------------------------------|--|
| 10 | 97 | 114 (CCl ₄) | 2228.5 | | — | (CHCl ₃) |
| 11 | 80 ^{a)} [88] | 173 (CCl ₄) [173 ¹⁴⁾] | 2218.5 2211 | | 1622.0 1619 | (CHCl ₃) (KBr, Abb. 1) |
| 13 | 85 [96] | 189–190 (Zers., CCl ₄) [190 ¹⁴⁾] | 2223.3 | | 1615.1 | (CHCl ₃) |
| 4a | 94 ^{b)} [64] | 143–144 (Zers., EtOAc) [152 ¹⁴⁾] | 2230.5 2225 | 2218.0 2213 | 1578.8 1575 | (C ₂ Cl ₄ , Abb. 1) (KBr, Abb. 1) |
| 14 | 81 | 155–156 (Zers., EtOAc) | 2235 | 2210 | 1580 | (KBr) |

^{a)} Nach Sublimation bei 70–90°C Badtemperatur/10⁻² Torr an einen 0°C kalten Finger. –

^{b)} Nach Sublimation bei 30–40°C Badtemperatur/10⁻² Torr an einen –196°C kalten Finger.

Das 2,6-Dicyansemibullvalen **4a** bildet sublimierbare, blaßzitronengelbe Kristalle, die sich beim Abkühlen auf 180 K reversibel völlig entfärben. Die gleiche reversible Thermochromie zeigt sich auch im Bereich von 180–370 K in Lösung und weist auf ein Gleichgewicht mit einem im nahen UV absorbierenden, ca. 11 kJmol⁻¹ instabileren Isomeren mit wahrscheinlich delokalisierten, homoaromatischen Struktur (**4a***) hin³⁸⁾.

Während das Dibromdinitril **13** mit Natriummethanolat in Methanol überraschend das Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan **12** bildete³⁹⁾, trat mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol glatt die erwartete cyclisierende Dehydrobromierung zum Bromdicyansemibullvalen **14** ein. Dieses Semibullvalen versprach, eine wichtige Modellverbindung zu sein. Wenn es nämlich, wie das analoge Bromdicyanbarbaralan **8b**^{11a)}, ausschließlich als ein Valenztautomer, und zwar als **14**, vorläge, könnte es zur Abschätzung der

^{13}C -NMR-Verschiebungen eines nicht-umlagernden Valenztautomeren des 2,6-Dicyansemibullvalens **4a** dienen, dessen Cope-Umlagerung auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht „eingefroren“ werden kann¹⁷⁾.

IR- und NMR-Spektren der 2,6-Dicyansemibullvalene **4a** und **14**

Die Strukturen der Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate **10**, **11**, **13** sowie der Semibullvalene **4a** und **14** wurden durch IR- (Tab. 2), ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 3–5) bestätigt.

Da das 2,6-Dicyansemibullvalen **4a** eine konjugierte und eine nichtkonjugierte Cyangruppe besitzt, die durch Cope-Umlagerung ausgetauscht werden, war sein IR-Spektrum, das dem des 2,6-Dicyanbicycloocta-2,6-diens **11** gegenübergestellt ist (Abb. 1),

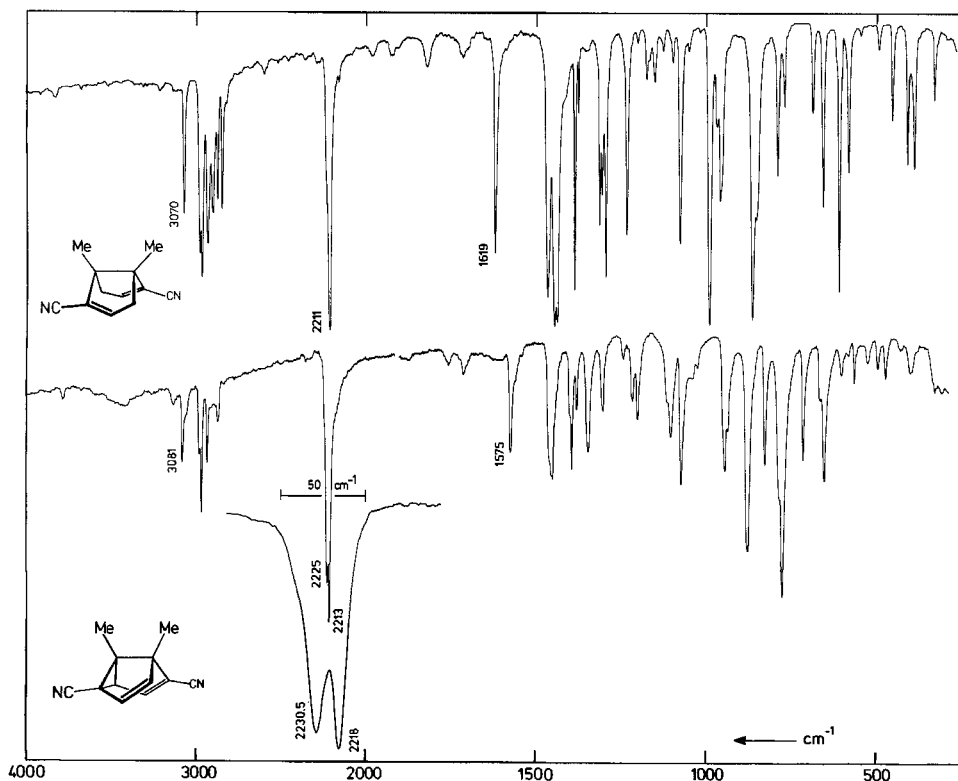


Abb. 1. IR-Spektren des 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.0]octa-2,6-diens **11** (oben) und des 2,6-Dicyansemibullvalens **4a** in KBr (Mitte) sowie IR-Teilspektrum von **4a** in Tetrachlorethen bei $10\text{ cm}^{-1}/\text{cm}$ Skalendehnung (1 mm Schichtdicke, unten)

besonders interessant. Spektroskopisch können nämlich zwei ihre Umgebung austauschende Gruppen nur dann unterschieden werden, wenn ihre mittlere Verweildauer τ in einer bestimmten Umgebung größer ist als $1/2\pi\Delta\nu^{40)}$, wobei $\Delta\nu$ (in Hz) die Frequenzdifferenz ihrer Absorptionsbanden angibt. Bei einer Differenz der Wellenzahlen einer

konjugierten und einer nichtkonjugierten Cyangruppe von $\Delta\tilde{\nu} = 20 \text{ cm}^{-1}$ erwartet man also zwei Nitrilbanden im IR-Spektrum nur dann, wenn die Cyangruppen langsamer ausgetauscht werden als mit $k = 4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und demgemäß die Aktivierungsbarriere $\Delta G_{300}^{\ddagger} 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ übersteigt^{11a)}. Das IR-Spektrum von **4a** zeigt unmittelbar, daß das der Fall ist, **4a** also *nicht* eine homoaromatische, delokalisierte Struktur (**4a***) besitzt, wie sie für das entsprechende Semibullvalen ohne Methylgruppen (**2a**) vermutet wurde^{7b)} bzw. aufgrund von MNDO-CI-Rechnungen möglich erscheint⁹⁾.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen [ppm] in den 90-MHz-¹H-NMR- und 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren der Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate **10**, **11**, **13** und des 2,6-Dicyansemibullvalens **4a** in [D]Chloroform sowie Protonen-Kopplungskonstanten

| Verb. | ¹ H-NMR | | Me(s) | Me | C-1,5 | ¹³ C-NMR | | | |
|------------------------|--|--|-------|------|-------|---------------------|-------|-------|---------------------|
| | 3,7-H | 4,8-H | | | | C-2,6 | C-3,7 | C-4,8 | CN |
| 10^{a)} | 2.190 (H _A) 2.157 (H _B) | 1.631 (H _M) 1.417 (H _X) ^{b)} | 1.305 | 21.2 | 54.6 | 81.7 | 37.5 | 29.9 | 121.4 |
| 11 | 6.506 (H _X) | 2.485 (H _A) 2.820 (H _B) ^{c)} | 1.25 | 19.9 | 58.2 | 115.2 | 144.2 | 43.0 | 123.4 |
| 13 | 6.63 (d) (<i>J</i> = 3.0 Hz) | 5.03 (d) | 1.55 | 19.4 | 61.0 | 113.6 | 143.9 | 56.7 | 123.0 |
| 4a | 5.67 (d) (<i>J</i> = 3.9 Hz) | 4.61 (d) | 1.28 | 13.6 | 65.6 | 85.4 | 127.6 | 100.7 | 118.0 ^{d)} |

a) Trimethylsilylgruppen: $\delta_{\text{H}} = 0.22$, $\delta_{\text{C}} = 0.90$. – b) Bei 400 MHz gemessen. (ABMX)₂-Spektrum, $J_{\text{AB}} = -1.67$, $J_{\text{AM}} = 8.82$, $J_{\text{AX}} = 14.99$, $J_{\text{BM}} = 12.74$, $J_{\text{BX}} = 7.46$, $J_{\text{MX}} = -12.28$ Hz. Die Zuordnung kann vertauscht sein. – c) $J_{\text{AB}} = -19.11$, $J_{\text{AX}} = 3.04$, $J_{\text{BX}} = 3.69$ Hz; nach LAOCOON-III-Analyse⁴³⁾. – d) In [D₂]Dichlormethan/Chlordifluormethan (1:4) bei 223 K.

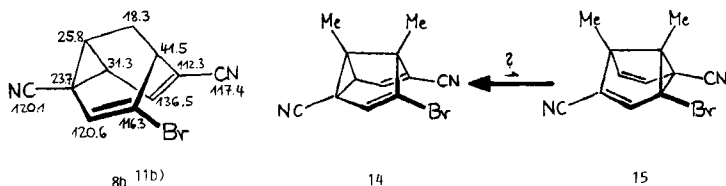
Tab. 4. Chemische Verschiebungen [ppm] in den 400-MHz-¹H- und 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren sowie ¹H-, ¹H- und einige ¹³C-, ¹H-Kopplungskonstanten [Hz] des 4-Brom-2,6-dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**14**) in [D₂]Dichlormethan bei 294 K. Selektive H-Entkopplungsexperimente wurden nur für die ¹³C-NMR-Signale mit $\delta > 100$ ppm durchgeführt

| | δ [ppm] | 3-H 5.69 | 7-H 6.30 ^{b)} | 8-H 3.45 ^{b)} | 1-Me | 5-Me ^{a)} 1.36 |
|------|----------------|-------------|---------------------------|---------------------------|------|----------------------------|
| 1-Me | 12.8 | – | – | 3 | 129 | – |
| 5-Me | 13.6 | – | – | – | – | 129 |
| C-2 | 43.8 | | | | | |
| C-8 | 57.3 | | | | | |
| C-1 | 64.6 | | | | | |
| C-5 | 66.4 | | | | | |
| 6-CN | 114.4 | – | 4.2 | – | – | – |
| 2-CN | 117.6 | 1.5 | – | 4.0 | – | – |
| C-3 | 120.6 | 179.6 | – | 0.9 | – | – |
| C-6 | 125.7 | 1.4 | 2.0 | 5.3 | 5.6 | – |
| C-4 | 130.3 | – | 1.5 | 2.9 | 5.8 | – |
| C-7 | 136.7 | – | 175.0 | 1.8 | – | – |

a) Die Methylprotonen konnten nur gemeinsam entkoppelt werden. – b) Dublett, $^3J = 2.96$ Hz.

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale des Bromdicyansemibullvalens **14** (Tab. 4) gelang mit Hilfe selektiver Entkopplung aller Protonen und des Vergleichs mit 4-Brom-

2,6-dicyanbarbaralan (**8b**)^{11b)}. Die beiden Methylgruppen von **14** konnten nur gemeinsam entkoppelt werden. Die Entkopplungsexperimente wurden dadurch erleichtert, daß **14** bei hohem Feld, im Gegensatz zu **8b**, ein ¹H-NMR-Spektrum erster Ordnung zeigte, dessen Signale einfach zuzuordnen waren. Mit Hilfe der Entkopplungsversuche glückte die besonders wichtige Unterscheidung zwischen den quartären Kohlenstoffatomen C-4, C-6 und den Cyangruppen. Diese waren leicht zu erkennen, da sie nicht mit den Methylprotonen gekoppelt waren, sondern nur mit dem benachbarten Vinylproton. Dazu kam noch im Falle der 2-Cyangupe eine Kopplung mit dem Cyclopropanproton. Schwieriger war die Zuordnung der Signale von C-4 und C-6. Beide waren mit drei Methylprotonen und mit allen anderen Protonen (3-, 7-, 8-H; Signal bei 125.7 ppm, \pm C-6) bzw. nur mit 7- und 8-H gekoppelt (Signal bei 130.3 ppm, \pm C-4). Die getroffene Zuordnung stützt sich in Einklang mit der Interpretation des ¹³C-NMR-Spektrums von **8b**^{11b)} auf die bekannten Verschiebungseffekte von Brom und Cyangruppen an C=C-Doppelbindungen⁴¹⁾, die Größe der Allylkopplung ³J_{C-6,8-H} und die Ähnlichkeit der analogen weitreichenden Kopplungen ⁴J_{C-4,7-H} und ⁴J_{C-6,3-H}. Interessant ist der Befund, daß zwar diese weitreichenden Kopplungen beobachtet werden, aber nicht die geminale Kopplung ²J_{C-4,3-H}, während die analoge geminale Kopplung auf der anderen Seite des Moleküls, ²J_{C-6,7-H}, 2 Hz beträgt⁴²⁾.



In dem vorangegangenen Abschnitt wurde stillschweigend angenommen, daß das Brom-2,6-dicyan-1,5-dimethylsemibullvalen ausschließlich oder weit überwiegend als Valenztautomer **14** existiert. Die Untersuchung der Kohlenstoff-13-Verschiebungen in einem weiten Temperaturbereich (138–283 K) hat nämlich gezeigt, daß das tatsächlich der Fall ist: Die chemischen Verschiebungen relativ zum Mittelwert der Methylgruppensignale, der bei den Valenztautomeren **14** und **15** praktisch gleich sein dürfte, hängen nur wenig von der Temperatur ab (Tab. 5). Beim Erwärmen sollte das instabile Valenztautomere **15** zunehmen, was insbesondere eine Hochfeldverschiebung der Signale von C-4 und C-6 und eine Tieffeldverschiebung derjenigen von C-2 und C-8 (Numerierung von **14**) zur Folge hätte. Alle vier Kohlenstoffsignale werden jedoch nach einer Temperaturerhöhung von 138 auf 283 K um 0.8–1.7 ppm bei tieferem Feld beobachtet. Da somit, wie im Falle des Bromdicyanbarbaralans **8b**^{11b)}, nur ein Valenztautomer, nämlich **14**, nachzuweisen ist, kann dieses als Modell für ein nicht-fluktuierendes Valenztautomer **4a** dienen: Daß die Signalverschiebungen von C-2 und C-6 des Bromdicyansemibullvalens **14** auch wirklich für die analogen Kohlenstoffatome des Semibullvalens **4a** zutreffen, bestätigt die gute Übereinstimmung zwischen der beobachteten Verschiebung $\delta(\text{C2/C6}) = 85.4$ (Tab. 3) für C-2/C-6 dieser Verbindung und dem Durchschnitt der beiden Verschiebungen $0.5[\delta(\text{C2}) + \delta(\text{C6})] = 84.8$ ppm (Tab. 4) bei der Modellverbindung **14**.

Tab. 5. Einfluß der Temperatur auf die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum des 4-Brom-2,6-dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**14**) in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan/Chlordifluormethan (1:4). Die Verschiebungen sind relativ zum Durchschnitt der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen angegeben

| | 138 K | δ [ppm] 283 K | $\Delta\delta = \delta_{138} - \delta_{283}$ |
|-----------|---------------------|-------------------------|--|
| C-1 | 51.9 | 52.1 | -0.2 |
| C-2 | 29.4 | 31.1 | -1.7 |
| C-3 | 107.2 | 107.9 | -0.7 |
| C-4 | 117.6 | 118.4 | -0.8 |
| C-5 | 53.6 | 54.0 | -0.4 |
| C-6 | 112.2 | 113.9 | -1.7 |
| C-7 | 125.7 | 124.1 | +1.6 |
| C-8 | 43.2 | 44.4 | -1.2 |
| 2-CN | 105.9 | 104.9 | +1.0 |
| 6-CN | 102.9 | 102.0 | +0.9 |
| 1-Me,5-Me | (0.0) ^{a)} | (0.0) ^{b)} | (0.0) |

^{a)} $\delta(1\text{-CH}_3) = 13.06$, $\delta(5\text{-CH}_3) = 13.82$. – ^{b)} $\delta(1\text{-CH}_3) = 12.92$, $\delta(5\text{-CH}_3) = 13.95$ ppm.

Cope-Umlagerung des 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**4a**)

Die bei tiefer Temperatur gemessenen 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren des 2,6-Dicyansemibullvalens **4a** (Abb. 2) entsprechen den Durchschnittsspektren zweier fluktuierender Valenztautomerer und zeigen unmittelbar, daß die Cope-Umlagerung von **4a** selbst bei 115 K noch rasch bezüglich der ^{13}C -NMR-Zeitskala und damit wesentlich schneller als beim unsubstituierten Semibullvalen (**5a**) abläuft. Bei diesem errechnet man nämlich¹³⁾ aus den ^{13}C -NMR- und Geschwindigkeits-Daten^{5a)} für die von uns benutzte NMR-Spektrometerfrequenz (100 MHz) Koaleszenztemperaturen von 129 K für C-1/C-5 bzw. 147 K für C-2,8/C-4,6, die beide weit über dem Koaleszenzbereich der Kohlenstoffsignale des 2,6-Dicyansemibullvalens **4a** liegen.

Bei 115 K beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4a** eine deutliche Verbreiterung des Signals der Kohlenstoffatome C-2 und C-6 im Vergleich zum C-1/C-5-Signal. Diese Verbreiterung erscheint signifikant, da wegen des Fehlens direkt gebundener Protonen in beiden Fällen die Linienbreite nicht wesentlich von der Effektivität der Breitband-Protonenentkopplung beeinflusst wird. Ferner sollten gerade C-2 und C-6 neben C-4 und C-8 wegen der großen Frequenzdifferenz $\Delta\nu(\text{C6} - \text{C2})$ im nicht-umlagernden Valenztautomerer **4a**, die mit Hilfe der Modellverbindung **14** bestimmt werden kann (s. oben), beim Abkühlen als erste Kohlenstoffatome Signalverbreiterung zeigen. Aus der bei 115 K abgeschätzten Halbwertsbreite $W_{\text{exch}}(\text{C-2/C-6}) = \text{ca. } 35 \pm 10 \text{ Hz}$ und $\Delta\nu(\text{C6} - \text{C2}) = 8300 \text{ Hz}$ (Tab. 5) läßt sich nach der Gleichung für sehr raschen Austausch zwischen zwei gleich besetzten, nicht gekoppelten Seiten, die für $k \gg 2\pi\Delta\nu \gg W_0$ gilt⁴⁴⁾,

$$k = \pi(\Delta\nu)^2 / 2(W_{\text{exch}} - W_0),$$

unter Vernachlässigung der effektiven Linienbreite ohne Austausch, W_0 , die ungefähre Geschwindigkeitskonstante der Cope-Umlagerung $k_{115} = (3 \pm 1) 10^6 \text{ s}^{-1}$ und damit $\Delta G_{115}^\ddagger = 13.0 \pm 0.5 \text{ kJmol}^{-1}$ berechnen.

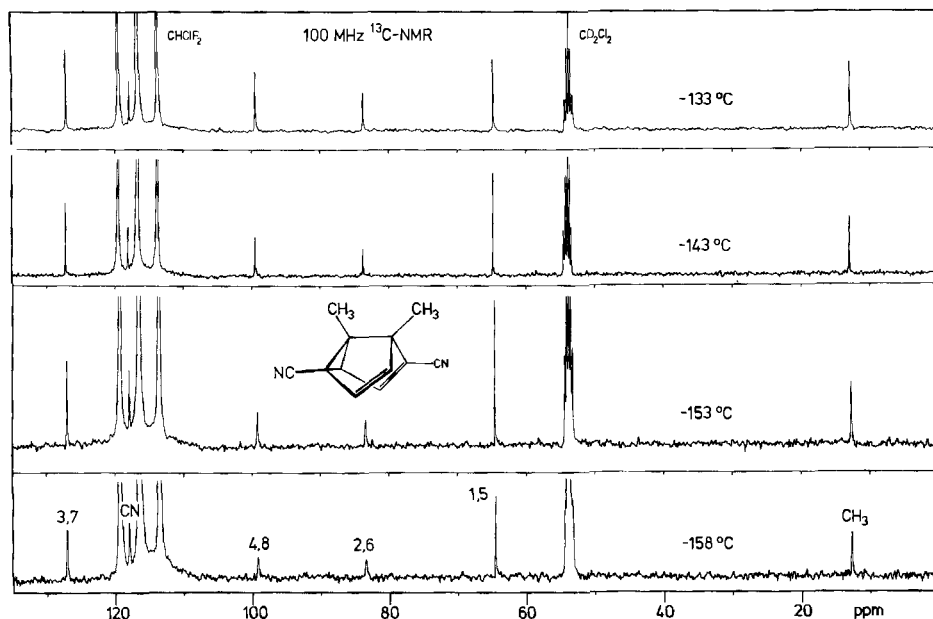


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren des 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**4a**) in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan/Chlordifluormethan (1 : 4) bei verschiedenen Temperaturen

Daß die Methylgruppen von **4a** die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung nicht wesentlich beeinflussen, konnten wir qualitativ mit Hilfe des 1,5-Dimethylsemibullvalens (**5b**) zeigen¹³: Sein C-2,4/C-6,8-Signal besaß bereits bei 150 K eine Halbwertsbreite von 3 ppm [bei 100 MHz in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan/Chlordifluormethan (1 : 4)], die etwa dem für das unsubstituierte Semibullvalen (**5a**) abgeschätzten Wert entsprach. Damit muß die Erniedrigung der Cope-Aktivierungsbarriere von **4a** um ca. 10 kJmol^{-1} gegenüber der des unsubstituierten Semibullvalens (**5a**, $\Delta G_{115}^\ddagger = 22.7 \text{ kJmol}^{-1}$; $k_{115} = 120 \text{ s}^{-1}$ ^{5a}) den beiden Cyangruppen zugeschrieben werden, was die qualitativen theoretischen Vorhersagen^{6,7}) und den Trend der neuesten MNDO-CI-Berechnungen⁹) bestätigt. Da bei Barbaralan zwei Cyangruppen an den entgegengesetzten Ecken (C-2 und C-6) die Cope-Aktivierungsbarriere um 8 kJmol^{-1} herabsetzen^{11b}), darf auch die ungefähre Größe dieses Effekts als experimentell gesichert gelten. Das ist für den Vergleich mit den neuesten Berechnungen der Cyansemibullvalene **2**⁹) wichtig. Wenn die delokalisierte, homoaromatische Struktur **2*** stets den Cope-Übergangszustand darstellt, dann bleibt bei Additivität des Effekts von zwei Cyangruppen die klassische Struktur des hypothetischen 2,4,6,8-Tetracyansemibullvalens (**2b**) der Grundzustand, im Widerspruch zu den theoretischen Ergebnissen. Entspricht die delokalisierte, homoaromatische Struktur **2*** jedoch einem flachen, lokalen Minimum zwischen den beiden lokalisierten Valenztautomeren **2**, wie die Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums von **4a** nahelegt³⁸), so kann der Stabilitätsunterschied der Strukturen **2** und **2*** nicht der Cope-Aktivierungsbarriere gleichgesetzt werden. In diesem Fall können nur noch „sehr schnelle“ experimentelle Methoden das Gleichgewicht $\mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{2}^*$ erfassen.

schen Semibullvalenen mit *entarteter* Cope-Umlagerung (Typ 5) die Geometrie inzwischen kennt (**5a**^{4b}), **5i**, **k**³², **5l**¹², **5n**^{15a}), gilt das kaum für unsymmetrische Semibullvalene mit C_s -symmetrischer (Typ 3, **3h**²⁴) oder C_2 -symmetrischer delokalisierten Struktur (Typ 4, **4b**¹⁷) oder Semibullvalene *ohne entartete* Cope-Umlagerung (Ausnahmen: **18**⁴⁵ und **19**¹⁷). Wir haben deshalb eine Röntgenstrukturbestimmung von **4a** durchgeführt, deren Ergebnisse bereits kurz mitgeteilt wurden¹⁷.

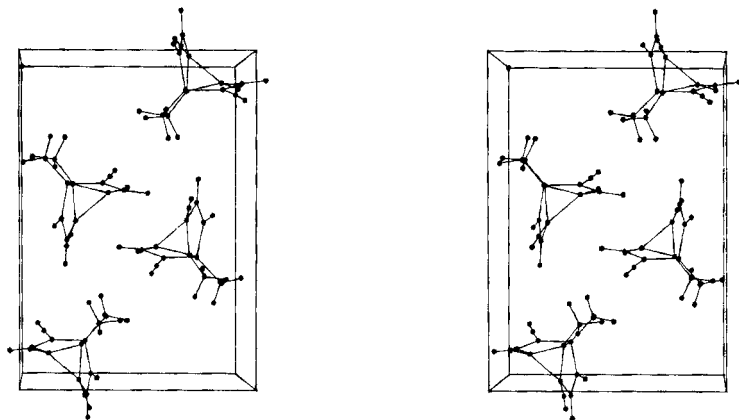
2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalen (**4a**, $C_{12}H_{10}N_2$) kristallisiert als Racemat monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Molekülen in der Elementarzelle, die zwei Enantiomerenpaare sind, und den Gitterkonstanten $a = 1338.3$ (3), $b = 939.5$ (3), $c = 796.8$ (2) pm und $\beta = 91.07$ (2)°. Die berechnete Dichte beträgt 1.208 g cm^{-3} . Die Ortsparameter sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Benennung der Atome sowie die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel können Abb. 3 entnommen werden.

Tab. 6. Ortsparameter $\times 10^4$; $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen) des 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**4a**). Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

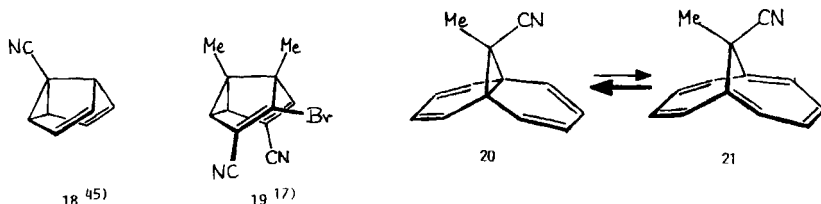
| Atom | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(1) | 3914(1) | 2270(2) | 8233(2) | 51(1) | 54(1) | 50(1) | -6(1) | 6(1) | -0(1) |
| C(2) | 5014(1) | 2394(2) | 8614(2) | 54(1) | 80(1) | 51(1) | -2(1) | 0(1) | -4(1) |
| C(3) | 5574(1) | 2025(2) | 7140(2) | 50(1) | 62(1) | 61(1) | -2(1) | 5(1) | 8(1) |
| C(4) | 4951(2) | 1805(2) | 5839(2) | 62(1) | 70(1) | 54(1) | -12(1) | 10(1) | 5(1) |
| C(5) | 3872(1) | 2073(2) | 6284(2) | 52(1) | 54(1) | 52(1) | -10(1) | 1(1) | 3(1) |
| C(6) | 3855(2) | 3617(2) | 5686(2) | 69(1) | 62(1) | 54(1) | -2(1) | 1(1) | 1(1) |
| C(7) | 4081(1) | 4531(2) | 6934(2) | 59(1) | 50(1) | 60(1) | -4(1) | 2(1) | 6(1) |
| C(8) | 4178(2) | 3785(2) | 8496(2) | 74(1) | 51(1) | 56(1) | -11(1) | 5(1) | 1(1) |
| C(10) | 3205(2) | 1498(3) | 9361(3) | 70(1) | 75(1) | 71(1) | -3(1) | 18(1) | -12(1) |
| C(20) | 5414(2) | 2157(2) | 281(3) | 67(1) | 68(1) | 58(1) | -4(1) | -2(1) | -2(1) |
| N(21) | 5727(2) | 1970(2) | 1603(2) | 97(1) | 85(1) | 61(1) | -2(1) | -10(1) | 8(1) |
| C(50) | 3097(2) | 1072(3) | 5546(3) | 69(1) | 72(1) | 78(1) | -19(1) | -7(1) | -5(1) |
| C(60) | 3633(2) | 4001(3) | 3980(3) | 71(1) | 74(1) | 57(1) | -4(1) | 0(1) | 8(1) |
| N(61) | 3416(2) | 4285(3) | 2638(2) | 103(2) | 106(2) | 61(1) | 0(1) | -5(1) | 20(1) |

Die Atomabstände und Bindungswinkel des 2,6-Dicyansemibullvalens **4a** entsprechen im wesentlichen denen der nichtfluktuierenden Semibullvalene **18**⁴⁵ und **19**¹⁷), die im Kristall nur als ein Valenztautomer existieren. Das zeigt, daß *im Kristall keine* Cope-Umlagerung stattfindet, obwohl in Lösung die Cope-Aktivierungsbarriere von **4a** sehr klein ist. Die Cope-Umlagerung würde nämlich zu den gleichen durchschnittlichen geometrischen Parametern wie bei einer statistischen Fehlordnung führen, die durch eine zweizählige Drehung um die Achse senkrecht zur Ebene C2–C4–C6–C8 hervorgerufen wird. Wie in der stabileren festen Modifikation des unsubstituierten Semibullvalens (**5a**)^{5b,c}) verhindert das Kristallgitter die Cope-Umlagerung.

Für eine Interpretation der zum Teil ungewöhnlichen Atomabstände von **4a** ist der Einfluß einer Cyangruppe auf die Geometrie des Cyclopropanrings bei Cyancyclopropan^{46,47}), ganz besonders aber bei Cyclopropanreststrukturen polycyclischer Systeme wichtig. Die geometrischen Parameter etlicher solcher Polycyclen (**8b**^{11a}), **12**³⁹), **18**⁴⁵), **20**^{48,49}) sind inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden. Der Durchschnitt \bar{D} und die nach Allen⁵⁰) definierten Abweichungen $\delta_n = D_n - \bar{D}$ [pm]


 Abb. 5. Stereopaar der Elementarzelle des 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**4a**)

lich größere Bindungslängenunsymmetrie gegenüber dem Durchschnitt⁵⁰⁾ beim Barbaralan **8b**^{11a)} ist das Ergebnis des *gleichsinnigen* Zusammenwirkens von Cyangruppe und den beiden Vinylgruppen, die „*cisoid-bisected*“ fixiert sind: Solche oder „*transoid-bisected*“-fixierte Vinylgruppen verkürzen die gegenüberliegende Cyclopropanringbindung um 1.8–2.8 pm und dehnen die beiden anderen⁵⁰⁾. Die scheinbare Anomalie bei 1-Cyansemibullvalen⁴⁵⁾ (**18**) rührt wohl hauptsächlich von einem *gegenläufigen* Zusammenspiel von Cyan- und Vinylgruppen her. In allen diesen Fällen liegt der Durchschnitt der Cyclopropanbindungsabstände bemerkenswert konstant bei ca. 152–153 pm (Tab. 7), also nahe dem Bindungsabstand des unsubstituierten Cyclopropanes (151 pm⁵⁰⁾). Das bedeutet, daß die beobachteten Dehnungen und Verkürzungen sich gegenseitig kompensieren. Dagegen ist der Durchschnittswert erheblich größer beim 2,6-Dicyansemibullvalen **4a** und beim Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecatetraen **20**, das in Lösung⁵³⁾ und wahrscheinlich auch im Kristall^{48,49)} im Gleichgewicht mit dem etwas instabileren 1,6-Methano[10]annulen **21** existiert, wobei die Aktivierungsbarriere der Isomerisierung **20** \rightleftharpoons **21** in Lösung ΔG_{143}^\ddagger unter 24 kJ mol⁻¹ liegt⁵³⁾. Die signifikante Erhöhung des Durchschnittswerts \bar{D} wird im wesentlichen durch die starke Dehnung der Bindung C2–C8 bei **4a** bzw. C1–C6 bei **20** bewirkt.



Betrachtet man die in Tab. 8 zusammengestellten, durchschnittlichen Cyclopropanbindungsabstände \bar{D} und die Atomabstände C2–C8 sowie C4...C6 einiger Semibullvalene und des Barbaralans **8b**, so lassen sich zwei Gruppen (**3h**, **5i**, **18**, **19** und **4a**,

Tab. 7. Abweichungen $\delta_n = D_n - \bar{D}$ [pm] der Bindungsabstände D_n vom Durchschnitt \bar{D} in Cyclopropanringen mit einer Cyangruppe. D_1 ist der Abstand der dem cyansubstituierten Kohlenstoffatom gegenüberliegenden Bindung; D_2 und D_3 sind die Abstände der beiden anderen Ringbindungen. Es gilt $\delta_1 = \delta_2 + \delta_3$. $\delta_n < 0$ entspricht einer Kontraktion, $\delta_n > 0$ einer Dehnung

| Verb. | \bar{D} | δ_1 | | δ_2 | | δ_3 | |
|---|-----------|------------|------|------------|-------|------------|-------|
| Cyancyclo- ⁴⁶⁾ | 151.9 | -1.9 | | 0.9 | | | |
| propan ⁴⁷⁾ | 151.9 | -1.9 | | 1.0 | | | |
| 12 ³⁹⁾ | 151.7 | C1-C8 | -2.0 | C1-C2 | 2.0 | C2-C8 | 0 |
| | 151.7 | C4-C5 | -2.2 | C5-C6 | 2.0 | C4-C6 | 0.1 |
| 8b ^{11a)} | 151.7 | C1-C8 | -5.3 | C1-C2 | -1.4 | C2-C8 | 6.8 |
| 4a | 156.8 | C1-C8 | -8.7 | C1-C2 | -6.6 | C2-C8 | 15.4 |
| 18 ^{45, 50)} | 152.5 | C2-C8 | 4.5 | C1-C2 | -2.1 | C1-C8 | -2.4 |
| 20 , α -Form, Molekül A ⁴⁸⁾ | 162.3 | C1-C6 | 22.8 | C1-C11 | -11.5 | C6-C11 | -11.2 |
| Molekül B ⁴⁸⁾ | 160.2 | | 18.1 | | -9.4 | | -8.8 |
| β -Form, 298 K ⁴⁹⁾ | 158.9 | | 12.3 | | -6.0 | | -6.4 |
| 173 K ⁴⁹⁾ | 156.9 | | 7.3 | | -3.4 | | -3.6 |

51, k) unterscheiden. In der ersten liegt \bar{D} bei 152–153 pm, also im Bereich der Durchschnittswerte normaler Cyclopropane nahe dem Bindungsabstand des unsubstituierten Cyclopropan (151 pm)⁵⁰⁾ (vgl. auch Tab. 7). Bindungsdehnung und -verkürzung durch Substituenteneffekte heben sich nahezu auf. In dieser Gruppe beträgt der Abstand C2–C8 158–161 pm. Die geometrischen Parameter können in dieser ersten Kategorie im wesentlichen mit Hilfe des Effekts der beiden „*cisoid*-bisected“-fixierten Vinylgruppen⁵⁰⁾ interpretiert werden, wobei noch Einflüsse des tricyclischen Gerüsts und des Kristallgitters mitspielen können. Im Einklang damit paßt das Barbaralan **8b** mit seinen geometrischen Parametern gut zu dieser Gruppe der Semibullvalene.

Die zweite Gruppe der Semibullvalene (**4a**, **51, k**) wird vor allem charakterisiert durch eine extrem lange C2–C8-Bindung (171–184 pm), die einen ungewöhnlichen Durchschnittsbindungsabstand im Cyclopropananteil ($\bar{D} = 156 - 160$ pm) zur Folge hat, und durch besonders niedrige Cope-Aktivierungsbarrieren (< 25 kJ mol⁻¹, Tab. 8). Auch die Abstände C4...C6 am „offenen Ende“ des Semibullvalengerüsts fallen mit 205–225 pm aus dem Bereich der in der ersten Gruppe üblichen Abstände von 228–235 pm. Auf eine mögliche Beziehung zwischen den ungewöhnlichen geometrischen Parametern und der geringen Höhe der Cope-Aktivierungsbarriere wurde bereits hingewiesen¹⁷⁾. Für eine Interpretation dieser Zusammenhänge erscheinen die Parallelen zwischen der zweiten Gruppe und dem Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecatetraen – 1,6-Methano[10]annulen-System **20** \rightleftharpoons **21**^{48, 49, 53)} besonders nützlich. Eine nicht-statistische Fehlordnung, bei der ein mehr oder weniger großer Teil der Semibullvalen-Moleküle um 180° um die Achse senkrecht zur Ebene C2–C4–C6–C8 verdreht ist, kann aufgrund der Temperaturfaktoren aller Atome (Tab. 6, Abb. 4) und der Packung der Moleküle zueinander (Abb. 5) ausgeschlossen werden. Somit bleiben wie bei **20** \rightleftharpoons **21** zwei Hypothesen: Es liegt nur eine Spezies mit einem flachen Potentialminimum vor, oder es existieren zwei geometrisch und energetisch verschiedene Isomere, die durch eine niedrige Energiebarriere voneinander getrennt sind (Doppelminimum-Potentialhyperfläche). Dieser Fall scheint für **20** \rightleftharpoons **21** zuzutreffen^{48, 49, 53, 54)}. Die reversible Ther-

mochromie im Kristall und in Lösung^{38a)} spricht stark dafür, daß das Gleiche auch für 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalen (**4a**) gilt, im Kristall also neben der lokalisierten Struktur **4a** eine geringe Menge eines instabileren Isomeren mit wahrscheinlich delokalisierten, bishomoaromatischer Struktur **4a*** existiert. Die gleichen Verhältnisse dürften bei den brilliant gelben Kristallen des Semibullvalen-tetracarbonesters **51**¹²⁾ vorliegen, der wie **4a** reversible Thermochromie zeigt^{38b)}.

Tab. 8. Atomabstände C2–C8 und C4···C6 [pm] (Standardabweichungen), durchschnittliche Cyclopropanbindungsabstände \bar{D} [pm] sowie Cope-Aktivierungsbarriere ΔG_{115}^\ddagger (kJ·mol⁻¹) einiger Semibullvalene und des Barbaralans **8b**

| Verb. | \bar{D} | C2–C8 | C4···C6 | ΔG_{115}^\ddagger [kJmol ⁻¹] |
|---|-----------|------------|---------------------|---|
| Barbaralan | | | | |
| 8b ^{11a)} | 151.7 | 158.5 (8) | 237.0 (10) | |
| Semibullvalene ohne entartete Cope-Umlagerung | | | | |
| 18 ⁴⁵⁾ | 153.1 | 157.7 (3) | 235.2 (3) | |
| 19 ¹⁷⁾ | 152.3 | 157.8 (5) | 229.9 (6) | |
| Semibullvalene mit entarteter Cope-Umlagerung | | | | |
| 3h ¹⁷⁾ | 153.0 | 160.9 (11) | 227.8 (14) | 43 |
| 51 ³²⁾ | 152.5 | 159.6 (3) | 227.7 | |
| 5a ^{4b)} | | 160.0 | 226.1 a) | 23 ^{5a)} |
| 5n ^{15a)} | | 164.3 | 235.2 | |
| 4a | 156.8 | 172.2 (3) | 224.9 (4) | 13 |
| 51 ¹²⁾ | 159.8 | 178.2 (5) | 221 | |
| 5k ³²⁾ | 160.3 | 183.5 (3) | 204.8 | 24 ^{22b)} |
| | 156.1 | 170.6 (7) | 218.6 ^{b)} | |
| 2a ^{c)} | | 158 | 245 | |
| 2a* ^{d)} | | 252 | 252 | |

a) Durch Elektronenbeugung bestimmte Werte. Zur Diskussion ihrer Zuverlässigkeit siehe Lit.⁴⁵⁾. – b) Bei 173 K bestimmt. – c) MNDO-optimierte Geometrie⁹⁾. – d) Durch MNDO-Rechnung optimierte Geometrie der delokalisierten, homokonjugierten Struktur **2a*** des 2,6-Dicyansemibullvalens⁹⁾.

Interessant ist ein Vergleich der hier für das 2,6-Dicyansemibullvalen **4a** im Kristall ermittelten Atomabstände mit den Abständen, die für die lokalisierte (**2a**) und die delokalisierte, homokonjugierte Struktur (**2a***) des 2,6-Dicyansemibullvalens mit Hilfe von MNDO-Rechnungen erhalten wurden⁹⁾. Die beträchtlichen Diskrepanzen, insbesondere der Abstände C2–C8 und C4···C6 (Tab. 8), dürften kaum auf die Methylgruppen von **4a** zurückzuführen sein, sondern wohl eher auf Effekte des Kristallgitters und den Näherungscharakter der MNDO-Methode. Es ist bemerkenswert, daß die berechnete Geometrie der delokalisierten, bishomoaromatischen Struktur **2a*** nicht dem Übergangszustand der Cope-Umlagerung des Semibullvalens **2a** entspricht. Wie das minimale Aktivierungsvolumen der Cope-Umlagerung des Bullvalens nämlich zeigt, verlaufen Bindungsbruch und -bildung bei raschen entarteten Cope-Umlagerungen weitgehend synchron⁵⁵⁾.

Besonderen Dank schulden wir Professor H. Günther, Universität Siegen, für die Messung der Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren von **4a** und Professor L. M. Jackman, The Pennsylvania State University, für wertvolle Diskussionen. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Frau R. Schedl, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, für die Differentialthermoanalyse von **4a**, Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dr. W. von der Saal für die Hochfeld-NMR-Spektren und Herrn Dr. D. Scheutzwow für die ^{13}C -NMR-Spektren mit selektiver Protonenentkopplung und Kern-Overhauser-Differenz-Spektren. Unser Dank gilt ferner der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. J. C. dankt besonders dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktorandenstipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.^(11a,34). – Die ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan bzw. $[\text{D}_2]$ Dichlormethan/Chlordifluormethan (1:4) wurden mit Hilfe des Solvenssignals bei 53.80 bzw. 117.50 ppm standardisiert. Die selektiv ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **14** wurden im Bereich von 112–141 ppm mit einer Punktdichte von 0.244 Hz/Punkt gemessen. – UV: Spektrometer 330 der Fa. Perkin-Elmer. – Differentialthermoanalyse von **4a**: Thermal Analyzer 990 der Fa. DuPont Instruments; DSC-Zelle mit $0.2 \times 10^{-3} \text{ cal s}^{-1} \text{ inch}^{-1}$. – Schmelzpunkte: Apparat der Fa. Büchi, abgeschmolzene Kapillaren, unkorrigiert. – Gaschromatographie (GC): Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian; 1.5-m-Glassäule mit 10% SE 30 auf Volaspher A₂, 60–80 mesh (Fa. Merck), 40 ml N₂/min; Bedingungen A: Säulentemp. 130–200°C, 4°C/min, Injektor- und Detektortemp. 240°C; Bedingungen B: Säulentemp. 150–240°C, 6°C/min, Injektortemp. 190°C, Detektortemp. 240°C. – Kapillar-Gaschromatographie (KGC): HRGC-Fractovap 4160 der Fa. Carlo Erba; 15-m-Fused-Silica-Kapillarsäule 0.1–0.15 µm mit OV 1701; Detektortemp. 150°C; On-Column-Injection; Säulentemp. 70°C, 1 min; 10°C/min auf 140°C; 140°C, 20 min. Die Berechnung der Peakflächen erfolgte mit dem Integrator Chromatopac C-R1B der Fa. Shimadzu ohne Berücksichtigung der Brennwerte.

Für die UV-Spektroskopie⁽³⁸⁾ wurde Butyronitril mit 10% des Volumens konz. Salzsäure und 10% des Volumens gesättigter, wäßriger Kaliumcarbonatlösung geschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluß sorgfältig über eine 1.2-m-Kolonnen mit V4A-Maschendrahringen fraktioniert^(56,57). Sdp. 117.3–117.4°C/756 Torr (Lit.⁽⁵⁷⁾ 117.94°C/760 Torr). Die Hauptfraktion wurde erneut über eine 1-m-Drehbandkolonne der Fa. O. Fritz, Hofheim a. T., fraktioniert, bis die Extinktion bei 1 cm Schichtdicke und 210 nm 0.5–0.6 betrug (gegen Luft gemessen).

1,5-Dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dicarbonitril (10): Zu einer Lösung von 6.65 g (40 mmol) **9**⁽³⁴⁾ und 1.29 g (4.05 mmol) Zinkiodid in 30 ml Dichlormethan gab man unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einem Wasserbad von 20°C bei 30–40°C 11.9 g (16 ml, 120 mmol) Trimethylsilylcyanid⁽⁵⁸⁾. Man rührte die blaßgelbe Lösung 2 h bei 20–25°C, bis die Umsetzung zu **10** vollständig war (GC-Kontrolle, Bedingungen B) und hydrolysierte überschüssiges Trimethylsilylcyanid mit 50 ml Wasser (Vorsicht! Cyanwasserstoffsäure). Nach Zugabe von 150 ml Dichlormethan wusch man die organische Phase dreimal mit je 200 ml Wasser, extrahierte dieses zweimal mit Ether, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel (zuletzt i. Vak.) ab und erhielt 14.1 g (97%) fast farblose Nadeln mit Schmp. 96–102°C und einer Reinheit von >98% (GC, Bedingungen B). Kristallisation aus Tetrachlormethan lieferte farblose, derbe Kristalle. Schmp. und IR: Tab. 2. – MS: $m/e = 364$ (8%, M⁺), 349 (5, M – CH₃), 337 (9, M – HCN), 322 (5, M – HCN, – CH₃), 274 (17, M – Me₃SiOH), 259 (6, M – Me₃SiOH, – CH₃), 248 (3, M – HCN, – Me₃SiO), 73 (100, Me₃Si). – ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 3.

C₁₈H₃₂N₂O₂Si₂ (364.6) Ber. C 59.28 H 8.85 N 7.68 Gef. C 59.32 H 8.88 N 7.44

1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (11): Unter Stickstoff und Rühren gab man zu einer Lösung von 12.0 g (33 mmol) **10** in 70 ml trockenem Pyridin 101 g (60 ml, 0.66 mol) frisch destilliertes Trichlorphosphanoxid und kochte 10 h unter Rückfluß (GC-Kontrolle, Bedingungen B). Nach dem Abkühlen goß man die schwarzbraune Lösung vorsichtig auf 300 g Eis, saugte den schmutzig-weißen Feststoff ab und wusch ihn mit 1 N HCl und Wasser. Nach Trocknen i. Vak. erhielt man 5.35 g (88%), die bei der Sublimation bei 70–90°C Badtemp./10⁻² Torr 4.86 g (80%) farbloses Pulver mit Schmp. 166–167°C ergaben. Aus Tetrachlormethan kristallisierten farblose Rhomben. – Schmp. und IR: Tab. 2, Abb. 1. – UV (Butyronitril): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.291). – MS: m/e = 184 (71%, M⁺), 183 (44, M – H), 169 (100, M – CH₃), 158 (5, M – CN), 157 (19, M – HCN), 142 (41, M – HCN, – CH₃), 115 (23, M – 2 HCN, – CH₃). – ¹H- und ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₁₂H₁₂N₂ (184.2) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.28 Gef. C 78.47 H 6.61 N 14.91

4,8-Dibrom-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (13): 1.02 g (5.54 mmol) **11**, 2.66 g (13.3 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 100 ml Tetrachlormethan wurden in einem zugeschmolzenen, 200 ml fassenden, dickwandigen Rohr, das 4 cm tief in ein 110°C heißes Bad tauchte, 8 h erhitzt. Zu Beginn belichtete man 4 min mit einer 250-Watt-Tageslichtlampe (Osram HWL). Zur Reaktionslösung gab man 50 ml Dichlormethan, wusch sie mit 100 ml Wasser + 20 ml 2 N NaOH und 100 ml Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel bis zum Beginn der Kristallisation ab. Man erhielt 1.37 g (72%) farblose Kristalle mit Schmp. 189–190°C (Zers.) und nach Einengen der Mutterlauge weitere 286 mg, die nach Kristallisation aus Tetrachlormethan 248 mg (13%) farblose Kristalle mit gleichem Schmp. ergaben. Schmp. und IR: Tab. 2. – MS: m/e = 344, 342, 340 (0.9%, M⁺), 263, 261 (87, M – Br), 182 (100, M – 2 Br), 181 (59, M – HBr, – Br), 155 (32, M – 2 Br, – HCN), 154 (42, M – HBr, – Br, – HCN). – ¹H- und ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₁₂H₁₀Br₂N₂ (342.0) Ber. C 42.14 H 2.95 Br 46.72 N 8.19
Gef. C 42.31 H 2.82 Br 47.24 N 7.96

1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien-2,6-dicarbonitril (4a): 620 mg (1.81 mmol) **13** und 1.6 g Zink-Kupfer³⁷⁾ wurden unter Rühren und unter Argon in 400 ml trockenem Ether 3 h unter Rückfluß gekocht (GC-Kontrolle, Bedingungen A). Man filtrierte die abgekühlte Lösung unter Argon durch eine 8-cm-Schicht Kieselsgur, wusch sie unter Argon dreimal mit je 200 ml entgastem Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte den Ether ab und sublimierte den blaßgelben Rückstand bei 30–40°C Badtemp./10⁻² Torr an einen mit flüssigem Stickstoff gekühltem Finger. Man erhielt 310 mg (94%) blaß zitronengelbes Pulver. Wiederholte Kristallisation unter Stickstoff aus Essigester, der sorgfältig von Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt war, bei –35°C ergab hellgelbe Kristalle, die bei –35°C aufbewahrt wurden. Im Kapillargaschromatogramm waren keine Verunreinigungen > 0.1% nachweisbar; Retentionszeit 13.2 min. – Differentialthermoanalyse: Exotherme Umwandlung bei 138°C. Schmp. und IR: Tab. 2, Abb. 1. – UV: Lit.³⁸⁾. – MS: m/e = 182 (78%, M⁺), 181 (44, M – H), 167 (53, M – CH₃), 155 (36, M – HCN), 154 (48, M – HCN, – H), 140 (100, M – HCN, – CH₃), 128 (17, M – 2 HCN), 116 (35, M – MeCH=CCN). – ¹H- und ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₁₂H₁₀N₂ (182.2) Ber. C 79.10 H 5.53 N 15.37 Gef. C 79.47 H 5.21 N 14.77

4-Brom-1,5-dimethyltricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien-2,6-dicarbonitril (14): Zu einer Lösung von 493 mg (1.44 mmol) **13** in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoff tropfte man bei 20–25°C unter Rühren 5 ml (1.44 mmol) einer 0.288 N Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol. Nach 5 min extrahierte man mit 50 ml gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung, die dreimal mit je 100 ml Ether gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit je 100 ml gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung und gesättigter wäß-

riger Natriumchloridlösung/Wasser (1 : 1), trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, kristallisierte den Rückstand aus Essigester und erhielt 304 mg (81%) farblose Kristalle. Schmp. und IR: Tab. 2. – UV (Butyronitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 215 (4.101), 250 (Sch.) (3.645), 275 nm (Sch.) (3.308). – MS: m/e = 260, 262 (27%, M^+), 181 (88, $M - Br$), 166 (24, $M - Br, - CH_3$), 165 (14, $M - HBr, - CH_3$), 154 (100, $M - Br, - HCN$), 153 (12, $M - HBr, - HCN$), 139 (16, $M - Br, - HCN, - CH_3$), 127 (43, $M - Br, - 2 HCN$). – 1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 3.

$C_{12}H_9BrN_2$ (261.1) Ber. C 55.20 H 3.47 N 10.73 Gef. C 55.49 H 3.35 N 10.34

Thermische Isomerisierung von 1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien-2,6-dicarbonitril (4a) zu 2,6-Dimethyl-1,3,5,7-cyclooctatetraen-1,5-dicarbonitril (16): 0.5 ml $[D_6]$ Benzol und 50 μ l Tetramethylsilan wurden mit Lithiumaluminiumhydrid getrocknet und bei 10^{-5} Torr sorgfältig entgast. Unter Argon legte man 27 mg (0.148 mmol) **4a** in einem Mikrokolben mit Fritte und angeschmolzenem NMR-Probenrohr vor, kondensierte das Lösungsmittel bei 10^{-5} Torr ein und schmolz die Apparatur bei diesem Druck zu. Man filtrierte die Lösung von **4a** in das NMR-Probenrohr, kühlte sie auf $-196^\circ C$ ab und schmolz das NMR-Probenrohr zu. Die Temperatur des Silikonöl-Thermostaten wurde mit einem geeichten Thermometer mit 0.1° -Einteilung auf $130.0^\circ C$ eingestellt. Die anfangs nahezu farblose Lösung färbte sich bei dieser Temperatur intensiv gelb und begann nach 5 h, einen feinen Niederschlag abzuscheiden. Aus den während der ersten 5 h 1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Intensitäten der Methylsignale von **4a** und **16** errechnete man die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach der (nichtlinearen) Gleichung $[4a]/([4a] + [16]) = \exp(-kt)$ zu $k = (2.96 \pm 0.13) \cdot 10^{-5} s^{-1}$, entsprechend einer Halbwertszeit von 6.51 h. Nach insgesamt 40 h bei $130.0^\circ C$ waren in der gelben Suspension laut KGC nur noch 2.7% **4a** (Retentionszeit 13.2 min) neben 95.1% **16** (18.1 min) und zwei nicht identifizierten Nebenprodukten (1.8%, Retentionszeit 15.9 min; 0.4%, 16.5 min) vorhanden. Nach Ersetzen des Lösungsmittels durch $[D]$ Chloroform wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Abdestillieren des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstands bei $130-135^\circ C$ Badtemp./0.01 Torr ergab 12 mg farblores Pulver mit Schmp. $150-151^\circ C$. – IR (KBr): 3010 (=CH), 2215 ($C \equiv N$), 1755, 1725, 1645, 1620 cm^{-1} ($C=C$). – UV, ^{13}C -NMR: Lit.³⁸⁾. – MS (70 eV, Tiegeltemp. $60^\circ C$): m/e = 182 (100%, M^+), 181 (54, $M - H$), 167 (48, $M - CH_3$), 155 (41, $M - HCN$), 154 (56, $M - HCN, - H$), 140 (92, $M - HCN, - CH_3$), 128 (17, $M - 2 HCN$), 127 (20, $M - 2 HCN, - H$), 116 (30, $M - CH_3CH = CCN$). – 1H -NMR (400 MHz, $[D]$ Chloroform): δ = 2.133 (dt, $^4J_{3-H,2-Me} = ^4J_{7-H,6-Me} = 1.5$, $^5J_{4-H,2-Me} = ^5J_{4-H,6-Me} = ^5J_{8-H,2-Me} = ^5J_{8-H,6-Me} = 0.5$ Hz, 2Me), 5.867 (m, $^3J_{3-H,4-H} = ^3J_{7-H,8-H} = 11.24$, $^5J_{3-H,8-H} = ^5J_{4-H,7-H} = 0.92$, $^6J_{3-H,7-H} = 0.30$ Hz, 3-H, 7-H), 6.027 (m, $^6J_{4-H,8-H} = 0.31$ Hz, 4-H, 8-H) nach LAOCOON-III-Analyse⁴³⁾ des AA'BB'-Spektrums, das durch Entkoppeln der Methylprotonen erhalten wird (RMS-Error 0.005).

$C_{12}H_{10}N_2$ (182.2) Ber. C 79.10 H 5.53 N 15.37 Gef. C 79.02 H 5.25 N 15.65

Röntgenstrukturanalyse*)

Die Verbindung **4a** lag in Form eines hellgelben, transparenten Kristalls vor mit den Abmessungen $2.85 \times 0.62 \times 0.50$ mm, dessen Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. 2389 Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Mo- K_α , Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $24.0 \text{ grad min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Im Bereich von $3.5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ wurden 2195 Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) beobach-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50632, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

tet, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechensystem SHELXTL auf der Rechenanlage Eclipse S/250. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Phasenbeziehungen von 200 Strukturfaktoren führten zur Aufklärung der Struktur. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und führten bei anisotroper Beschreibung zu einem *R*-Wert von 0.057. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

- ¹⁾ Die Ergebnisse sind zum größten Teil der Dissertation von *J. Christ*, Universität Würzburg 1984, entnommen.
- ²⁾ ^{2a)} *H. E. Zimmerman* und *G. L. Grunewald*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 183 (1966); *H. E. Zimmerman* und *H. Iwamura*, ebenda **90**, 4763 (1968); *H. E. Zimmerman*, *R. W. Binkley*, *R. S. Givens* und *M. A. Sherwin*, ebenda **89**, 3932 (1967); *H. E. Zimmerman*, *R. W. Binkley*, *R. S. Givens*, *G. L. Grunewald* und *M. A. Sherwin*, ebenda **91**, 3316 (1969); *H. E. Zimmerman*, *J. D. Robbins* und *J. Schantl*, ebenda **91**, 5878 (1969); *H. E. Zimmerman*, *R. J. Boettcher*, *N. E. Buehler*, *G. E. Keck* und *M. G. Steinmetz*, ebenda **98**, 7680 (1976); *N. J. Turro*, *J.-M. Liu*, *H. E. Zimmerman* und *R. E. Factor*, *J. Org. Chem.* **45**, 3511 (1980). – ^{2b)} *H. E. Zimmerman* und *H. Iwamura*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2015 (1970).
- ³⁾ ^{3a)} *J. Meinwald* und *D. Schmidt*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5877 (1969); *J. Meinwald* und *H. Tsuruta*, ebenda **91**, 5877 (1969), **92**, 2579 (1970); *L. A. Paquette*, ebenda **92**, 5765 (1970); *R. Askani*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3349; *R. M. Moriarty*, *C.-L. Yeh* und *N. Ishibi*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3085 (1971); *R. M. Moriarty*, *C.-L. Yeh* und *K. C. Ramey*, ebenda **93**, 6709 (1971); *R. M. Moriarty*, *C.-L. Yeh*, *E. L. Yeh* und *K. C. Ramey*, ebenda **94**, 9229 (1972); *R. M. Moriarty* und *C.-L. Yeh*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 383; *D. Ehntholt*, *A. Rosan* und *M. Rosenblum*, *J. Organomet. Chem.* **56**, 315 (1973); *R. Malherbe*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2845 (1973); *L. A. Paquette*, *G. H. Birnberg*, *J. Clardy* und *B. Parkinson*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 129; *L. A. Paquette*, *S. V. Ley*, *R. H. Meisinger*, *R. K. Russell* und *M. Oku*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5806 (1974); *R. Aumann*, *J. Organomet. Chem.* **66**, C6 (1974); *R. Askani*, *I. Gurang* und *W. Schwertfeger*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1315; *M. Rull*, *F. Serratos* und *J. Vilarrasa*, ebenda **1977**, 4549; *An. Quim., Ser. C* **76**, 226 (1980) [*Chem. Abstr.* **95**, 61593d (1981)]; *P. M. Kwantes*, *R. F. Schmitz*, *C. Boutkan* und *G. W. Klumpp*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3237; *D. Dudek*, *K. Glänzer* und *J. Troe*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 776, 788 (1979); *J. Stapersma*, *P. Kuipers* und *G. W. Klumpp*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 213 (1982); *J. Stapersma*, *I. D. C. Rood* und *G. W. Klumpp*, *Tetrahedron* **38**, 2201 (1982); *M. J. Goldstein*, *T. T. Wenzel*, *G. Whittaker* und *S. F. Yates*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2669 (1982); *D. Wilhelm*, *T. Clark*, *P. von Ragué Schleyer* und *A. G. Davies*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 558. – ^{3b)} *D. R. James*, *G. H. Birnberg* und *L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7465 (1974). – ^{3c)} *L. A. Paquette*, *R. K. Russell* und *R. E. Wingard jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1713; *R. K. Russell*, *R. E. Wingard jr.* und *L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7483 (1974). Vgl. auch *L. A. Paquette*, *Tetrahedron* **31**, 2855 (1975); *Pure Appl. Chem.* **54**, 987 (1982). – ^{3d)} Theoretische Untersuchungen: *M. J. S. Dewar* und *W. W. Schoeller*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1481 (1971); *M. J. Goldstein* und *R. Hoffmann*, ebenda **93**, 6193 (1971); *H. Iwamura*, *K. Morio*, *M. Oki* und *T. L. Kunii*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4575; *H. Iwamura*, *K. Morio* und *T. L. Kunii*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1408; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 841 (1972); *H. Iwamura* und *K. Morio*, ebenda **45**, 3599 (1972); *H. Iwamura* und *H. Kihara*, *Chem. Lett.* **1973**, 71; *S. Inagaki*, *T. Minato*, *H. Fujimoto* und *K. Fukui*, ebenda **1976**, 89, und Lit. ^{4a,6,7,9)}.
- ⁴⁾ ^{4a)} *R. Askani*, *R. Gleiter*, *E. Heilbronner*, *V. Hornung* und *H. Musso*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4461. – ^{4b)} *Y. C. Wang* und *S. H. Bauer*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5651 (1972).
- ⁵⁾ ^{5a)} *A. K. Cheng*, *F. A. L. Anet*, *J. Mioduski* und *J. Meinwald*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2887 (1974). – ^{5b)} *R. D. Miller* und *C. S. Yannoni*, ebenda **102**, 7396 (1980); *J. R. Lye*, *C. S. Yannoni* und *C. A. Fyfe*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 208 (1982); – ^{5c)} *V. Macho*, *R. D. Miller* und *C. S. Yannoni*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3735 (1983).
- ⁶⁾ *R. Hoffmann* und *W. D. Stohrer*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).
- ⁷⁾ ^{7a)} *M. J. S. Dewar* und *D. H. Lo*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7201 (1971). – ^{7b)} *M. J. S. Dewar*, *Z. Náhlavská* und *B. D. Náhlavský*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1377.
- ⁸⁾ Zusammenfassungen über homoaromatische Systeme: *S. Winstein*, *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21*, 5 (1967); *Q. Rev. Chem. Soc.* **23**, 141 (1969); *P. M. Warner* in *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry* (Edit. *T. Nozoe*, *R. Breslow*, *K. Hafner*, *S. Ito* und *I. Murata*),

1. Aufl., Bd. 2, S. 283, Hirokawa, Tokyo 1977; L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **90**, 114 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 106 (1978).
- ⁹⁾ L. S. Miller, K. Grohmann und J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6862 (1983).
- ¹⁰⁾ H. Quast und J. Stawitz, *Angew. Chem.* **89**, 668 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 643 (1977).
- ¹¹⁾ ^{11a)} H. Quast, Y. Görlach und J. Stawitz, *Angew. Chem.* **93**, 96 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 93 (1981); H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **117**, 2745 (1984). – ^{11b)} L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, Y. Görlach und H. Quast, ebenda **117**, 1671 (1984).
- ¹²⁾ L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg und L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6249 (1981).
- ¹³⁾ H. Quast, J. Christ, Y. Görlach und W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3653 (1982).
- ¹⁴⁾ R. Askani und M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3651 (1982).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} R. Gompper und M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* **94**, 447 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 438 (1982). – ^{15b)} R. Gompper und M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* **95**, 553 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 543 (1983).
- ¹⁶⁾ C. Schnieders, H.-J. Altenbach und K. Müllen, *Angew. Chem.* **94**, 638 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 637 (1982).
- ¹⁷⁾ H. Quast, Y. Görlach, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar und A. J. Freyer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5595 (1983).
- ¹⁸⁾ Vorläufige Mitteilungen: Lit. ^{13,17)}
- ¹⁹⁾ Vgl. dazu die gruppentheoretische Betrachtung von Übergangszuständen entarteter Umlagerungen: R. E. Stanton und J. W. McIver jr., *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3632 (1975); J. G. Nourse, ebenda **102**, 4883 (1980); J. Brocas und R. Willem, ebenda **105**, 2217 (1983).
- ²⁰⁾ R. Askani, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 447.
- ²¹⁾ R. Askani, R. Kirsten und B. Dugall, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3891; *Tetrahedron* **37**, 4437 (1981).
- ²²⁾ ^{22a)} H. Schuster und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 4087 (1983). – ^{22b)} C. Schnieders, K. Müllen, C. Braig, H. Schuster und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **25**, 749 (1984).
- ²³⁾ P. A. Wender und G. B. Dreyer, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5805 (1982).
- ²⁴⁾ H. Quast, Y. Görlach, G. Meichsner, K. Peters, E.-M. Peters und H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4677 (1982).
- ²⁵⁾ K. L. Noble, H. Hopf und L. Ernst, *Chem. Ber.* **117**, 455 (1984).
- ²⁶⁾ H. Quast und Y. Görlach, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5591 (1983).
- ²⁷⁾ ^{27a)} K. Grohmann, noch unveröffentlicht. Wir danken Professor Grohmann für die Mitteilung dieser Ergebnisse (8. Nov. 1982). – ^{27b)} W. T. Borden und A. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3830 (1971); A. Gold und W. T. Borden, ebenda **94**, 7179 (1972).
- ²⁸⁾ K. Saito und T. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 2334 (1975).
- ²⁹⁾ R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 215 (1968); R. S. H. Liu und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **34**, 1271 (1969).
- ³⁰⁾ D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert und J. Sauer, *Angew. Chem.* **92**, 464 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 456 (1980).
- ³¹⁾ H. Schuster, H. Sichert und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1485 (1983).
- ³²⁾ I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer und H. Nöth, *Chem. Ber.* **116**, 3751 (1983).
- ³³⁾ R. Criegee und H. Korber, *Liebigs Ann. Chem.* **756**, 95 (1972); R. Criegee und R. Askani, *Angew. Chem.* **80**, 531 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 537 (1968); J. M. Bollinger und G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3380 (1969); F. A. L. Anet und G. E. Schenck, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4237; Y. C. Toong, W. T. Borden und A. Gold, ebenda **1975**, 1549; R. Askani und M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* **109**, 1887 (1976).
- ³⁴⁾ H. Quast und J. Christ, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1180.
- ³⁵⁾ Zusammenfassung: W. C. Groutas und D. Felker, *Synthesis* **1980**, 861.
- ³⁶⁾ M. Oda, A. Yamamura und T. Watabe, *Chem. Lett.* **1979**, 1427.
- ³⁷⁾ T. F. Corbin, R. C. Hahn und H. Shechter, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5**, 328 (1973).
- ³⁸⁾ ^{38a)} H. Quast und J. Christ, *Angew. Chem.* **96**, 606 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 631 (1984). – ^{38b)} Anmerkung bei der Korrektur (20. Nov. 1984): Professor Dannenberg hat uns mitgeteilt (30. Okt. 1984), daß der Semibullvalen-tetracarbonsäureester **51** – in Einklang mit dem Verhalten von **4a** – im Kristall und in Lösung die von uns erwartete^{38a)} reversible Thermochromie zeigt.
- ³⁹⁾ H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118**, 1176 (1985), nachstehend.
- ⁴⁰⁾ Das folgt unmittelbar aus der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \cdot \tau = h \cdot \Delta \nu \cdot \tau > h/2\pi$.

- 41) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 262, Thieme, Stuttgart 1984.
- 42) Geminale ¹³C, ¹H-Kopplungen bei Olefinen sind oft sehr klein ($^2J_{C,H} < 0.5$ Hz), siehe J. L. Marshall, Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings – Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis, 1. Aufl., S. 38, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 43) A. A. Bothner-By und S. Castellano in D. F. DeTar, Computer Programs for Chemistry, Bd. 1, 1. Aufl., A. Benjamin, New York 1968.
- 44) A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meinzer, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3185 (1966); F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, ebenda **89**, 760 (1967).
- 45) G. G. Christoph und M. A. Beno, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3156 (1978).
- 46) R. Pearson, A. Choplin und V. W. Laurie, J. Chem. Phys. **62**, 4859 (1975).
- 47) M. D. Harmony, R. N. Nandi, J. V. Tietz, J.-I. Choe, S. J. Getty und S. W. Staley, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3947 (1983).
- 48) R. Bianchi, T. Pilati und M. Simonetta, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 2157 (1978).
- 49) R. Bianchi, T. Pilati und M. Simonetta, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6426 (1981).
- 50) F. H. Allen, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 81 (1980).
- 51) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.
- 52) T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klöse und P. von Ragué Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4412 (1984), und dort zitierte Literatur.
- 53) H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube und E. Vogel, Angew. Chem. **85**, 585 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 570 (1973); H. Günther und H. Schmickler, Pure Appl. Chem. **44**, 807 (1975).
- 54) Vgl. dazu die theoretischen Untersuchungen zur Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecatetraen – 1,6-Methano[10]annulen-Valenztautomerie: D. Cremer und B. Dick, Angew. Chem. **94**, 877 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 865 (1982).
- 55) E. M. Schulman, A. E. Merbach, M. Turin, R. Wedinger und W. J. le Noble, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3988 (1983).
- 56) Vgl. E. Lippert, W. Lüder und F. Moll, Spectrochim. Acta **10**, 858 (1959).
- 57) J. A. Riddick und W. B. Bunger, Organic Solvents, Techniques of Chemistry (Edit. A. Weissberger), 3. Aufl., Bd. 2, S. 404, 806, Wiley-Interscience, New York 1970.
- 58) U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, Chem. Ber. **115**, 261 (1982).

[96/84]