

MOLEKÜLE MIT SCHNELLER UND REVERSIBLER
VALENZISOMERISIERUNG. II¹⁾

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON BROMBULLVALEN UND
TERT-BUTYL-BULLVALYLÄTHER

G. Schröder*, R. Merényi, J.F.M. Oth

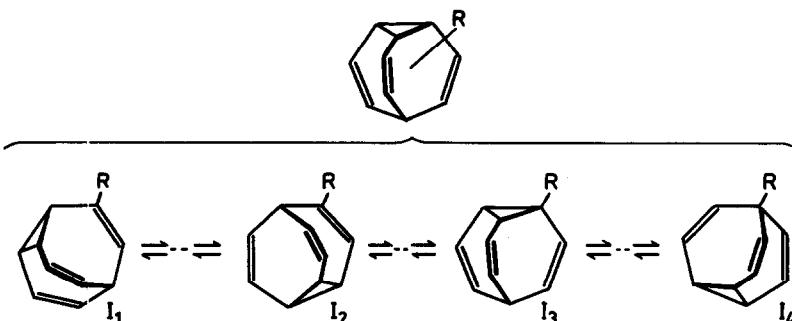
Union Carbide European Research Associates, Brüssel, Belgien

(Received 21 February 1964)

Der Kohlenwasserstoff Tricyclo[3.3.2.0^{4.6}]deca-2.7.9-trien, auch Bullvalen genannt, ist das ideale Molekül mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. Er zeigt, so wie von DOERING und ROTH²⁾ vorausgesagt, im NMR-Spektrum nur ein scharfes Protonenresonanzsignal bei 100°C¹⁾. Damit weist sich Bullvalen als ein Molekül aus, in dem keine zwei C-Atome über einen kurzen Zeitabstand hinweg aneinander gebunden bleiben. Die zehn C-Atome des Bullvalenmoleküls tauschen ständig ihre Plätze. Die Organische Chemie kennt keinen Vorläufer für ein Molekül mit solchen Eigenschaften²⁾.

Die Geschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der Valenzisomerisierung des Bullvalens wurden mit Hilfe der temperaturabhängigen Linienbreiten des einen Protonenresonanzsignals^{3,4)} und der Koaleszenztemperaturen bei 60 MHz und 20 MHz⁴⁾ studiert. Die 1.2 Millionen Valenzisomeren des Bullvalens werden durch eine Struktur repräsentiert. Bei einem monosubstituierten Bullvalen muss man dagegen mit vier verschiedenen Strukturen (I₁ - I₄) rechnen, die alle miteinander durch schnelle und reversible Valenzisomerisierung verbunden sind.

* Neue Anschrift : Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

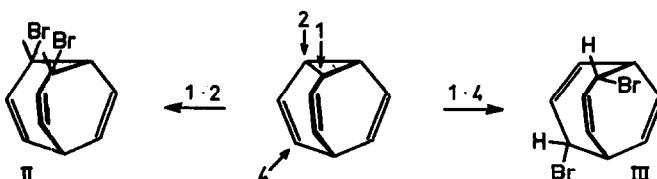


Wir berichten heute über Synthese und Eigenschaften von Brom-bullvalen, IV und von tert-Butyl-bullvalyläther, V.

Bei der Bromierung von Bullvalen (Mol-Verhältnis Brom zu Bullvalen gleich 1 : 1) in Methylchloridlösung entsteht in einer Ausbeute von 50 % ein Dibromid, $C_{10}H_{10}Br_2$ (Ber. C 41.41, H 3.47, Br 55.11; Gef. C 41.4, H 3.55, Br 55.06), Schmp: 130-134°C.

Das UV-Spektrum des Dibromides zeigt nur Endabsorption ($\epsilon_{210m\mu} = 1600$).

Das NMR-Spektrum ist nicht temperaturabhängig; das Dibromid hat also keine Bullvalenstruktur. Im Spektrum erscheinen ein komplexes Signal zentriert um $\tau = 4.2$ (olefin. Protonen), ein Multiplett zentriert um $\tau = 5.25$ (Protonen in α -Stellung zum Bromatom) sowie ein weiteres Multiplett bei $\tau = 6.72$ (Brückenkopf-Protonen), deren Oberflächen sich verhalten wie 6 : 2 : 2. Die beiden Bromatome haben sich somit entweder in 1,2-Stellung (Struktur II) an den Cyclopropylring des Bullvalens oder

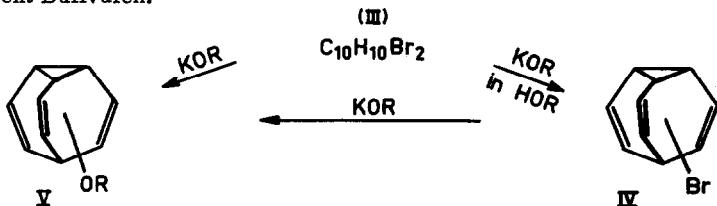


in 1,4-Stellung (Struktur III) an das Vinylcyclopropylsystem addiert. Vergleicht man die NMR-Spektren, aufgenommen bei 60 und 20 MHz, so erkennt man im Signal bei $\tau = 6.72$ zwei identische Protonen. Dieser Befund schliesst Struktur II aus. Im Signal bei $\tau = 5.25$ dagegen liegen zwei Protonen mit verschiedenen chemischen Verschiebungen vor. Die beiden Bromatome haben also verschiedene Lage im Raum, sie stehen äquatorial und axial in Bezug auf die beiden Siebenringe. Das Dibromid hat somit Struktur III.

Bei der Umsetzung des Dibromides $C_{10}H_{10}Br_2$ mit Kalium-tert-butylat in siedendem tert-Butanol entsteht in einer Ausbeute von ca. 70 % $C_{10}H_9Br$ (Ber. C 57.44, H 4.29, Br 38.21; Gef. C 57.61, H 4.36, Br 37.90), Schmp: 41-43 °C.

Das UV-Spektrum dieser Verbindung zeigt eine schwache Schulter bei $\lambda = 235 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2600$).

Das NMR-Spektrum ist ebenso wie das des Bullvalens¹⁾ temperaturabhängig. Es zeigt für Brombullvalen bei höheren Temperaturen ein scharfes Protonenresonanzsignal bei $\tau = 5.78$, dessen Linienbreite bei 142 °C und 60 MHz 1.42 Hz beträgt. Beim Abkühlen verbreitert sich diese Bande. Bei -45 °C erkennt man ein Multiplett zentriert um $\tau = 4.2$ (olefin. Protonen) und ein komplexes Protonenresonanzsignal um $\tau = 7.6$ (aliph. Protonen), deren Oberflächen sich verhalten wie ca. 5 : 4. Insbesondere die temperaturabhängigen NMR-Spektren beweisen die Struktur IV für $C_{10}H_9Br$. Bei der Reduktion von $C_{10}H_9Br$ mit Lithium in tert-Butanol⁵⁾ entsteht Bullvalen.



Setzt man Brombullvalen oder das Dibromid $C_{10}H_{10}Br_2$ mit einer Aufschämmung von alkoholfreiem Kalium-tert-butylat in siedendem Petroläther ($60\text{--}70^\circ\text{C}$) um, so entsteht in einer Ausbeute von 60 % der tert-Butyl-bullvalyläther, V, $C_{14}H_{18}O$ (Ber. C 83.12, H 8.97, O 7.91; Gef. C 83.46, H 8.94, O 8.17), Schmp: $16\text{--}19^\circ\text{C}$.

Das UV-Spektrum von V zeigt eine schwache Schulter bei $\lambda = 237 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2200$).

Das NMR-Spektrum ist ebenfalls temperaturabhängig. Bei 109°C und 60 MHz erkennt man ein scharfes Protonenresonanzsignal bei $\tau = 6.0$ mit einer Linienbreite von 4.0 Hz und ein Singulett bei $\tau = 8.8$ (Protonen der tert-Butylgruppe), deren Oberflächen sich verhalten wie 1 : 1. Die Absorptionsbande bei $\tau = 6.0$ verbreitert sich beim Abkühlen und spaltet sich bei niedrigen Temperaturen auf. Bei -60°C erkennt man ein Multiplett zentriert um $\tau = 4.35$ (olefin. Protonen), ein Dublett um $\tau = 5.0$ (olefin. Proton in Nachbarstellung zum Rest -OR) sowie ein Multiplett um $\tau = 7.90$ (aliph. Protonen), deren Oberflächen sich verhalten wie ca. 4 : 1 : 4. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren beweisen die Struktur V für $C_{14}H_{18}O$.

Aus dem Verhältnis der olefinischen und aliphatischen Protonen in den Tieftemperaturspektren von IV und V darf der Schluss gezogen werden, dass die Bullvalenderivate mit an der Doppelbindung stehendem Rest R (I_1 und I_2 , wenn $R = -Br$ oder $-OR$) die energieärmsten Strukturisomeren darstellen. Der Molenbruch von I_1 und I_2 liegt in der Größenordnung von 80 - 100 %. Sowohl die relativen Geschwindigkeiten als auch die Aktivierungsenergien der Valenzisomerisierung von Bullvalen, Brombullvalen und tert-Butyl-bullvalyläther wurden mit Hilfe der Koaleszenztemperaturen bei 60 und 20 MHz studiert ⁴⁾ und führten zu folgenden Ergebnissen :

	$k_0 [\text{sec}^{-1}]$	$E_a [\text{Kcal}]$
Bullvalen	165	13.1
Brombullvalen	88	12.8
tert-Butyl-bullvalyläther	62	12.5
Fehler	± 0.2	± 1

k_0 = relative Geschwindigkeitskonstante bei 0°C.

Wir hoffen, durch die Darstellung weiterer substituierter Bullvalene den Einfluss der Substituenten auf die Geschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der Valenzisomerisierung sowie auf die Gleichgewichtsverteilung der Strukturisomeren abschätzen zu können.

Herrn J. NIELSEN sind wir für die Durchführung der chemischen Experimente, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für die Überlassung von Cyclooctatetraen zu Dank verpflichtet.

REFERENZEN

- 1) Als Mitteilung I gilt: Synthese und Eigenschaften von Bullvalen.
G. SCHRÖDER, Angew. Chem. 75, 722 (1963);
Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).
- 2) W. von E. DOERING, W.R. ROTH, Angew. Chem. 75, 27 (1963);
Tetrahedron 19, 715 (1963).
- 3) M. SAUNDERS, Tet. Letters, No. 25, 1699 (1963).
- 4) J.F.M. OTH, R. MERENYI, unveröffentlicht.
- 5) P. BRUCK, D. THOMPSON, S. WINSTEIN, Chem. & Ind. 405 (1960).