

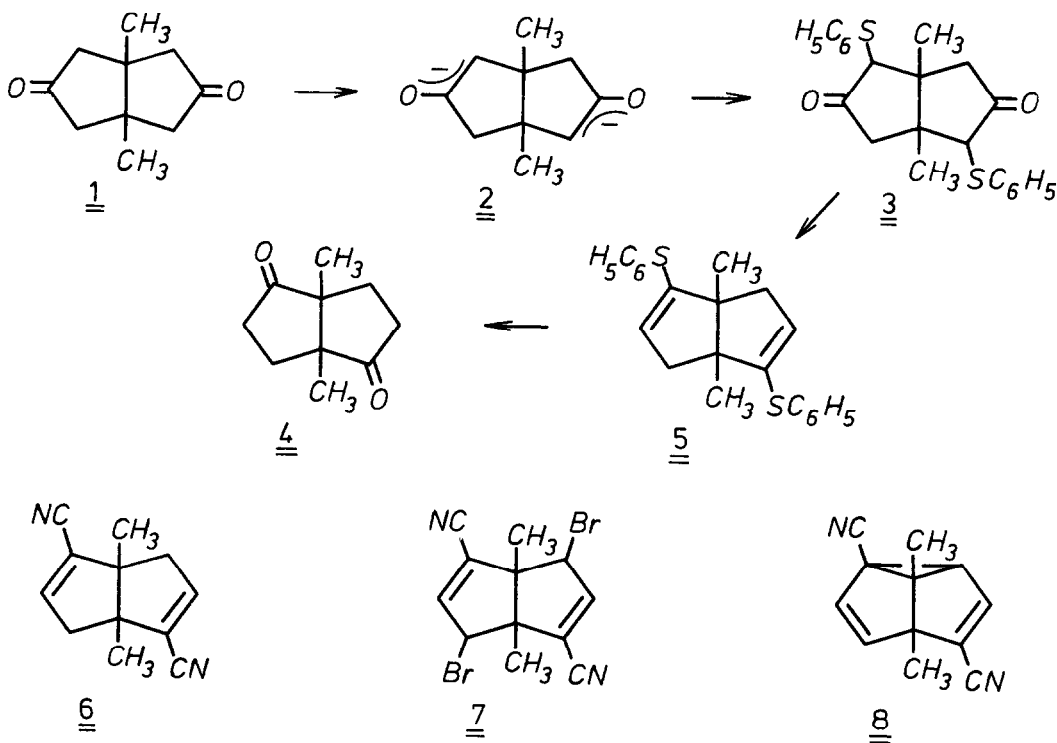
2,6-DICYAN-1,5-DIMETHYL-SEMIBULLVALEN

R. Askani* und M. Littmann

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

Abstract: The synthesis of the title compound 8 is reported. According to the NMR data the semibullvalene 8 undergoes a degenerate Cope rearrangement

Abschätzungen über den Einfluß von Substituenten auf die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung im Semibullvalen-System veranlaßten Hoffmann und Dewar zu der Voraussage ¹, daß Semibullvalene mit Donatoren an den Positionen C-1 und C-5 oder Acceptoren an den Positionen C-2 und C-6 bzw. C-2, C-4, C-6 und C-8 einen homoaromatischen Grundzustand aufweisen. Die Suche nach neutralen homoaromatischen Molekülen - derartige Verbindungen sind bis heute noch unbekannt - muß deshalb die Synthese solcher Semibullvalene miteinbeziehen. Mit Ausnahme eines kürzlich beschriebenen 2,4,6,8-Tetracarbomethoxy-semibullvalens ², dem jedoch noch ein System mit entarteter Cope-Umlagerung zugrunde liegt, sind bisher keine Semibullvalene obigen Typs bekannt. Da Nitrilgruppen einen besonders großen Einfluß erwarten lassen, bieten sich geeignet cyansubstituierte Semibullvalene vorrangig zur Überprüfung der theoretischen Voraussagen an.



Eine Schlusselfunktion bei der Darstellung des Semibullvalens 8 kommt einer doppelten 1,2-Carbonyltransposition ³ an dem Diketon 4 zu dem Isomeren 4 zu ^{5,6} Ausschlaggebend für die Regioselektivität dieser Umwandlung dürfte die günstigere Ladungstrennung im Bisenolat 2 gegenüber der in dem zu 2 regioisomeren Enolat sein. Die Behandlung von 4 mit Trimethylsilylcyanid liefert ein Cyanhydrinderivat, das ungereinigt in das Dinitril 6 übergeführt wird ⁷. Die Umwandlung von 6 in das Semibullvalen 8 gelingt über die Bromierung zu 7 und dessen Entholomerisierung ⁸. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von 8 ⁹ entsprechen Werten, wie man sie für ein Semibullvalen mit einer entarteten fluktuierenden Cope-Umlagerung erwartet. Dies gilt insbesondere für die chemischen Verschiebungen des Wasserstoffs an C-4 und C-8 sowie für die Kohlenstoffe C-2 und C-6 bzw. C-4 und C-8. Diese korrespondieren mit gemittelten Werten vergleichbarer Verschiebungen von Dreiring- und Doppelbindungspositionen. Aufgrund der NMR-Daten besteht somit kein Anlaß, dem Semibullvalen 8 einen homoaromatischen Charakter zuzuschreiben. Eine Röntgenstrukturanalyse sowie die Anwendung der Isotopenstörungsmethode ¹⁰ sollen diesen Befund noch bestätigen.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung

-
- 1 R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6941 (1971), M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 7201 (1971), M. J. S. Dewar, Z. Náhlavská und B. D. Náhlavský, *Chem. Commun.* 1971, 1377.
 - 2 L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg und L. Todaro, *J. Amer. Chem. Soc.* 103, 6249 (1981).
 - 3 B. M. Trost, K. Hiroi und S. Kurozumi, *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 438 (1975).
 - 4 U. Weiss und J. M. Edwards, *Tetrahedron Letters* 1968, 4885.
 - 5 Alle Substanzen lieferten gute Elementaranalysen und ihre spektralen Daten sind mit den angenommenen Strukturen übereinstimmend.
 - 6 1 → 3 4 Molaquiv. LDA, HMPT/THF, 4 Molaquiv. Diphenyldisulfid, 0°C bis R. T. Ausb. 30%. Schmp. 190°C. - 3 → 5 a) NaBH₄, b) CH₃SO₂Cl, N(C₂H₅)₃, CH₂Cl₂, c) K-tert. butanolat, DMSO. Ausb. 67%. Schmp. 62°C. - 5 → 4 HgCl₂, CH₃CN/H₂O (3:1), 48 h Rückfluß. Ausb. 63%. Schmp. 102°C.
 - 7 4 → 6 a) (CH₃)₃SiCN, ZnI₂, CH₂Cl₂, 0°C bis R. T., b) POCl₃, Pyridin, 12 h Rückfluß. Ausb. 88%. Schmp. 173°C.
 - 8 6 → 7 NBS, CCl₄. Ausb. 96%. Schmp. 190°C. - 7 → 8 Zn (Cu), THF, R. T. Ausb. 64%. Schmp. 152°C.
 - 9 ¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ 1.25 (6H, CH₃), 4.61 (2H, d, 4 Hz, H-4, H-8), 5.61 (2H, d, 4 Hz, H-3, H-7). - ¹³C-NMR δ 13.29 (CH₃), 64.53 (C-1, C-5), 84.52 (C-2, C-6), 99.91 (C-4, C-8), 116.65 (CN), 126.78 (C-3, C-7). Die ¹³C-NMR-Spektren sind im Bereich 35°C bis -90°C temperaturunabhängig.
 - 10 M. Saunders und M. R. Kates, *J. Amer. Chem. Soc.* 102, 6867 (1980). Am Semibullvalensystem R. Askani, H.-O. Kalinowski und B. Weuste, *Org. Magn. Res.* 18, 176 (1982).

(Received in Germany 24 May 1982)