

## Zur Bildung, Trennung und Zuordnung diastereomerer $\text{CCl}_2$ -Bis-Addukte an Diolefine

Wolfgang Kuhn<sup>1)</sup>, Helga Marschall und Peter Weyerstahl\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 21. Juli 1976

Die *meso*- und *d,l*-Diastereomeren der  $\text{CCl}_2$ -Bis-Addukte an Diolefine **1–7** und **9** werden getrennt und weitgehend zugeordnet. Partielle Enantiomerentrennung von **1b** beweist die Zuordnung, die jedoch auch durch Messung der Dipolmomente und durch hochaufgelöste <sup>1</sup>H-NMR-Spektren getroffen werden kann. Die tricyclischen Bis-Addukte **12** und **14** entstehen ausschließlich in der *anti*-, **16** dagegen in der *syn*-Form.

### Formation, Separation, and Assignment of Diastereomeric $\text{CCl}_2$ -Bisadducts to Diolefins

*Meso*- and *d,l*-forms of  $\text{CCl}_2$ -bisadducts to diolefins **1–7** and **9** are separated and mostly assigned. Partial resolution of **1b**-enantiomers as well as dipole moments and high resolution <sup>1</sup>H n.m.r. spectra provide structural assignment. Tricyclic bisadducts **12** and **14** are obtained exclusively *anti*, **16**, however, *syn*.

Butadien ergibt bei der Addition von  $\text{CBr}_2$ <sup>2)</sup> bzw.  $\text{CCl}_2$ <sup>3)</sup> zwei diastereomere Bis-Addukte, *meso*- und *d,l*-Form. Bleibt die Symmetrie jeweils erhalten, ergeben auch di-, tetra- bzw. hexa-substituierte Butadiene eine *meso*- und eine *d,l*-Form, andernfalls sind beide Diastereomere Racemate. Nach erfolgreicher Trennung wurde dem höher schmelzenden Diastereomeren des 2,2,2',2'-Tetrabrom-1,1'-bicyclopropyls von Skattebøl<sup>2)</sup> die *meso*-Form zugeordnet, ein Kriterium, das auch für das von Seyferth<sup>3)</sup> gaschromatographisch getrennte **1a** und **b** analog übernommen wurde. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur  $\text{CX}_2$ -Addition nach der Ethylenoxid-Methode an Diolefine<sup>4)</sup> hatten wir die Isomeren **1a** und **b** in präparativem Maßstab trennen können und einige weitere Bis-Addukte untersucht. Nach Bekanntwerden der Makosza-Methode<sup>5)</sup> zur  $\text{CCl}_2$ -Bildung haben wir diese Versuche, unabhängig von Dehmlow<sup>6)</sup>, wieder aufgegriffen und berichten über die Darstellung einiger neuer  $\text{CCl}_2$ -Bis-Addukte sowie über die Möglichkeit der Trennung und Zuordnung der Diastereomeren-Gemische.

<sup>1)</sup> W. Kuhn, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1972.

<sup>2)</sup> L. Skattebøl, J. Org. Chem. **29**, 2951 (1964).

<sup>3)</sup> D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pick Mui, H.-D. Simmons jr., A. J. H. Treiber und S. R. Dowd, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4259 (1965).

<sup>4)</sup> P. Weyerstahl, D. Klamann, M. Fligge, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, Liebigs Ann. Chem. **710**, 17 (1967).

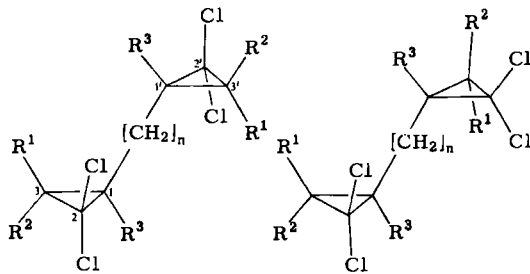
<sup>5)</sup> M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659.

<sup>6)</sup> E. V. Dehmlow, Tetrahedron **28**, 175 (1972).

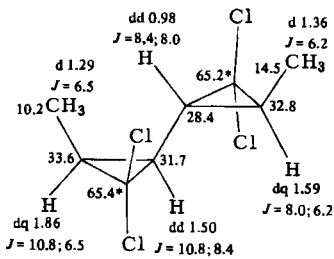
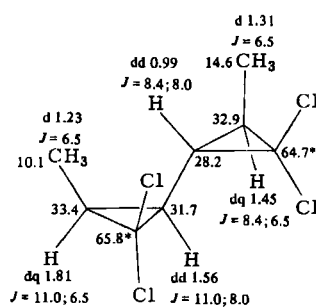
## Offenkettige Diolefine

In Anlehnung an bekannte Vorschriften<sup>7)</sup> wurden die  $\text{CCl}_2$ -Bis-Addukte aus den jeweiligen Diolefinen in Ausbeuten, die z. T. über 90% lagen, erhalten. Das Trennen der Diastereomeren-Gemische war jedoch unterschiedlich schwierig.

	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1	0	H	H	H
2	0	H	H	$\text{CH}_3$
3	0	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
4	0	H	$\text{CH}_3$	H
6	0	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H
7	1	H	H	H
8	2	H	H	H
9	2	H	H	$\text{CH}_3$
10	0	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H

meso; **a**d, l; **b**

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta$ , ppm;  $J$ , Hz) für **5a** und **5b** (in  $\text{CDCl}_3$ ; \*Werte austauschbar)

**5a****5b**

Das in größeren Mengen zur Verfügung stehende **1a** und **b** bot sich an, die bisherige hypothetische Zuordnung<sup>3)</sup> zur meso- bzw. d,l-Reihe experimentell zu prüfen. Während Versuche zur Anspaltung des tiefer schmelzenden Isomeren **1b** durch Kristallisation in (+)-1-Dimethylamino-1-phenylethan ebenso erfolglos blieben wie Chromatographie an  $\alpha$ -Lactose mit n-Heptan, zeigten die Fraktionen der Chromatographie an vorgequollenem Celluloseacetat mit Benzol<sup>8)</sup> ORD-Spektren, die von einem positiven Kurvenverlauf (schlichte Kurve) durch die Nulllinie zu einem negativen Verlauf führten. Unter den gleichen Bedingungen chromatographiertes **1a** ergab in allen Fraktionen keine meßbare optische Drehung. Damit ist die Zuordnung eindeutig bestätigt. Wir untersuchten nun **1a** und **b** spektroskopisch sehr sorgfältig, um für Analogieschlüsse Kriterien zu finden.

<sup>7)</sup> Übersicht: E. V. Dehmlow, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974).

<sup>8)</sup> A. Lüttringhaus, U. Hess und H. J. Rosenbaum, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 1296 (1967).

Während die IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nahezu übereinstimmen und die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 60 bzw. 100 MHz wenig aufgelöste Multipletts zeigen, lassen sich dem 270 MHz-Spektrum von **1b** erste Hinweise entnehmen. Ein gegenüber den anderen 4 Protonen hochfeldverschobenes dd mit  $J = 6.5 + 6.0$  Hz ist den *syn*-ständigen Protonen am C-3 zuzuordnen, da diese Konstanten nur für geminale bzw. *trans*-vicinale Kopplung zutreffen. Im Dreiding-Modell erkennt man deutlich, daß die *d,l*-Konfiguration bestrebt sein wird, eine Hauptkonformation einzunehmen, bei der die Cl-Atome eine maximale Distanz haben. Damit geraten aber die *syn*-Protonen am C-3 in den diamagnetischen Abschirmungsbereich des anderen Cyclopropan-Ringes. Eindeutig unterscheiden sich die Dipolmomente mit 0.8 D für **1a** und 2.6 D für **1b**. Auch hier zeigt das Modell sofort, daß in der symmetrischen *meso*-Form **1a** sich die Partialmomente viel stärker gegenseitig aufheben als in **1b**.

Während **1a** und **b** zu fast gleichen Teilen gebildet werden<sup>4)</sup>, wurde **2a** als einheitliche Substanz beschrieben<sup>4)</sup>. Durch sorgfältige Drehband-Destillation und präparative Gaschromatographie (präp. GC) des Rückstandes konnte jedoch neben dem überwiegenden **2a** das zu etwa 0.1% Anteil im Gemisch gebildete, höher siedende **2b** erhalten werden. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen bewirken eine viel stärkere Festlegung der Konformationen, so daß die Unterschiede ganz deutlich werden. Während in **2a** die Cyclopropanprotonen wegen der sehr großen Ähnlichkeit auch im 270 MHz-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  ein Singulett (1.31 ppm) ergeben, beträgt der Unterschied zwischen *syn*- (1.23) und *anti*-ständigen (2.19) Protonen in **2b** 0.96 ppm. Wie auch am gebildeten Isomerenverhältnis erkennbar, ist **2b** sterisch gehindert. Die Unterschiede in den Dipolmomenten (0.15 bzw. 3.2 D) bestätigen die Zuordnung. Ganz ähnliches beobachtet man für 3-H bei **3a** und **b**. Die Unterschiede in der Differenz der chemischen Verschiebungen betragen hier 0.05 bzw. 0.8 ppm.

Das aus (*E,E*)-2,4-Hexadien sehr rein erhaltene **4a/b**-Gemisch (etwa 1:1) wurde durch präp. GC getrennt und ein kristallines Isomeres **4a** mit kürzerer Retentionszeit und danach ein flüssiges **4b** erhalten. Diese Kriterien (tieferer Siedepunkt, kürzere Retentionszeit, höherer Schmelzpunkt für die *meso*-Reihe, umgekehrt für die *d,l*-Reihe) sind oft hilfreich, aber nur bei deutlichen Unterschieden aussagekräftig. Eine starke Hochfeldverschiebung des 3-H (1.27 ppm), das hier ohnehin *syn*-ständig ist, für **4b** ist auch hier, neben den Unterschieden im Dipolmoment, beweisend. In  $\text{CDCl}_3$  ist die chemische Verschiebung für die Methylgruppe und das 3-H in **4b** fast gleich, so daß nur ein verbreitertes Singulett beobachtet wird. Erst in Benzol beobachtet man die erwartete Aufspaltung zum Dublett (0.92,  $J = 6.5$  Hz) bzw. für 3-H zum Dublett-Quartett (0.80,  $J = 7.0 + 6.5$  Hz). Der umgekehrte Lösungsmittelleffekt tritt bei **4a** auf.

Besonders interessant sind die aus (*E,Z*)-2,4-Hexadien erhaltenen Isomeren **5a** und **b**. Hier ist wegen des Fehlens einer Symmetrieebene bzw. eines Inversionszentrums auch **a** eine *d,l*-Form, aber die Betrachtungen über Konformationen und Abschirmung bleiben weitgehend erhalten. Während im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß keine wesentlichen Unterschiede zwischen **5a** und **b** bestehen, ist die nach höherem Feld verschobene *syn*-Methylgruppe ( $\delta = 10$  ppm) auffällig. Die Zuordnung der Protonen ist im 270 MHz-Spektrum nicht schwierig, da hier alle Signalgruppen gut getrennt und wegen der relativ großen Unterschiede der koppelnden Systeme nach 1. Ordnung interpretierbar sind. Die Bestimmung ist eindeutig, da die beiden 1-H je ein dd mit geminaler und *cis*- bzw. *trans*-vicinaler Kopplung, die beiden 3-H je ein dq mit  $\text{CH}_3$ - und *cis*- bzw. *trans*-Kopp-

lung darstellen. Auffällig sind die hohen Lagen (0.98/0.99 ppm) der abgeschirmten 1-H in **5a** bzw. **b**, die quasi-*syn*-ständig zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe am anderen und *syn*-ständig zu der am eigenen Cyclopropanring sind, sowie die besonders tiefe Lage (1.86/1.81 ppm) des jeweiligen entschirmten *anti*-ständigen 3-H. Die Dipolmomente (1.4 bzw. 3.7 D) machen die Zuordnung zweifelsfrei.

Das Bis-Addukt **6** ist als einheitliches Produkt mit einem Schmp.  $78^\circ\text{C}$  beschrieben worden<sup>9)</sup>. Durch präp. GC konnten wir **6** in die beiden Diastereomeren (**6a**, **b** etwa 1 : 3) mit Schmp.  $91^\circ\text{C}$  bzw.  $100^\circ\text{C}$  auftrennen. Nach Dreiding-Modell ist hier das *d,l*-Isomere sterisch nicht so gehindert, was seinen höheren Anteil erklärt. Hier macht sich eine Hochfeldverschiebung der Methylgruppen, besonders einer (1.22 ppm), wahrscheinlich der *syn*-ständigen, bei **6b** bemerkbar, worauf wir unsere Zuordnung gründen.

Dem Problem, wie sich die Unterschiede der beiden Diastereomeren mit zunehmender Gliederzahl zwischen den chiralen Zentren verringern würden, hatten wir schon früher einige Aufmerksamkeit geschenkt<sup>4)</sup>. Durch Optimierung der präp. GC ist es jetzt gelungen, die schon sehr ähnlichen Isomeren von **7** zu trennen, für eine Zuordnung kann man die gleichen Kriterien wie bei **9a/b** vermutlich gelten lassen. Das homologe **8** jedoch erwies sich auch bei erneuter Untersuchung als nicht trennbar, selbst an Golaysäulen. Sein Dipolmoment von 2.5 D läßt auf ein **8a/b**-Gemisch schließen. Dies bestätigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, in dem alle erwarteten Signale zweifach auftreten. Das im Gegensatz zu **8** methylysubstituierte **9** zeigt wieder hinreichend große Unterschiede, um eine Trennung durch präp. GC zu ermöglichen. Das zuerst austretende, kristalline Isomere ist wohl der Reihe **a** (*meso*), das flüssige der Reihe **b** (*d,l*) zuzuordnen. Dafür spricht einerseits das 270 MHz-Spektrum, da hier bei allen *meso*-Formen die Protonen am C-3 höhere  $\delta$ -Werte besitzen, andererseits auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, **9a** zeigt hier ebenfalls die höheren  $\delta$ -Werte. Wie ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Daten von **1a/b** und **4a/b** ergibt, sind diese in den *meso*-Formen jeweils nach tieferem Feld verschoben.

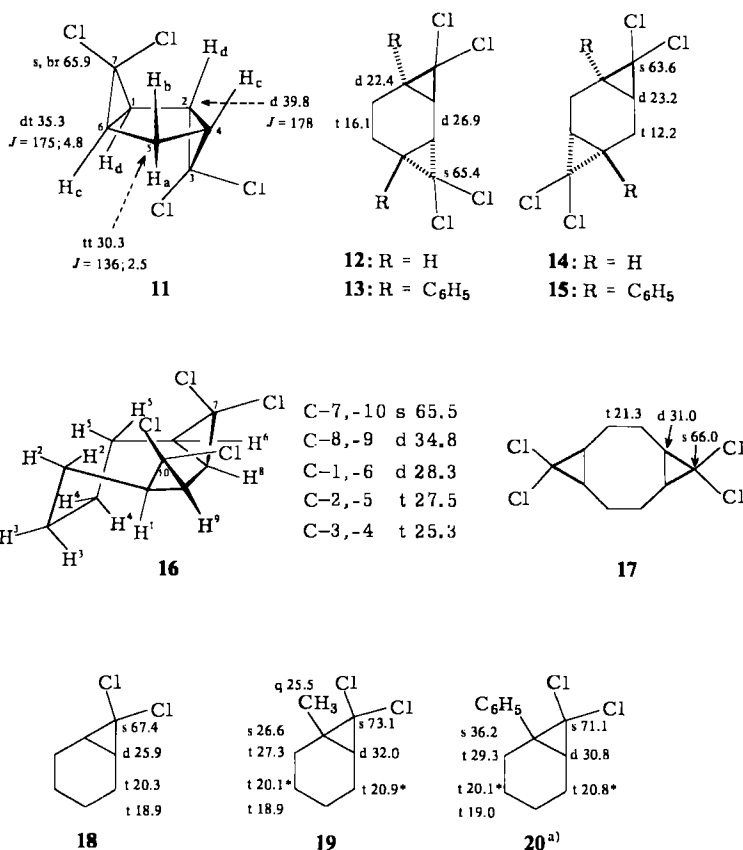
## Cyclische Diolefine

Besonders interessant ist das, nach anderen Methoden der  $\text{CCl}_2$ -Erzeugung bisher nicht herzustellende **11**, das von Dehmlow<sup>10)</sup> spektroskopisch untersucht wurde. Auch hier bringt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 270 MHz eine Aufklärung, nämlich, daß  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  verschieden sind, wie aus den unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $J_{ac}$  und  $J_{bc}$  an sich schon hervorgeht<sup>6)</sup>. Sie haben eine um 0.002 ppm differierende chemische Verschiebung und koppeln geminal mit 14.3 Hz. Weiterhin ist aus dem angespaltenen Dublett von  $\text{H}_d$  und dem ebenso angespaltenen ddd von  $\text{H}_c$  zu entnehmen, daß eine Fernkopplung von  $\text{H}_c$  mit  $\text{H}_d$  ( $J_{cd} = 0.4$  Hz) auftritt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den hohen Kopplungskonstanten von 178 bzw. 175 Hz für die Cyclopropan-C-Atome C-1, C-2 bzw. C-4, C-6 und der von 136 Hz für C-Atom-5, interessante Fernkopplungen der C-Atome 4 bzw. 6 und 5 mit  $J_{C-4,5-H} = 4.8$  und  $J_{C-5,4-H} = 2.5$  Hz (durch gated decoupling bestimmt). Das Dipolmoment von 0.9 D liegt im erwarteten Bereich.

<sup>9)</sup> H. Komrsova und J. Farkas, Coll. Czech. Chem. Commun. **25**, 1977 (1960).

<sup>10)</sup> Lit.<sup>6)</sup> siehe dort auch Fußnote auf S. 176.

<sup>13</sup>C-NMR-Werte für die Verbindungen 11, 12, 14 und 16–20 (\*Werte austauschbar)



<sup>a)</sup> **20:** Phenyl-C-1': s 144.6, C-2', -6': d 128.1, C-3', -5': d 128.4, C-4': d 126.8 ppm.

Auch bei der Darstellung der beschriebenen und schon zugeordneten **12**<sup>11)</sup> und **14**<sup>12)</sup> haben wir sorgfältig geprüft, ob nicht ein zweites Diastereomeres gebildet wird, da bei den bisherigen Darstellungsweisen die Ausbeuten stets sehr niedrig lagen und keine eindeutigen Schlüsse zuließen. Im Gegensatz zu **11**, bei dem eine *syn*-Form sterisch völlig unmöglich ist, wäre sie bei **12** und noch mehr bei **14** denkbar. Trotz einer Gesamtausbeute an Bis-Addukt von 97 bzw. 85% wird jedoch ausschließlich das sterisch günstigere *anti*-Isomere gebildet. Überraschenderweise ergab die Umsetzung von 1,4-Diphenyl-1,3-cyclohexadien 2 Isomere, die jedoch nicht diastereomer, sondern regioisomer waren. Neben 50% des erwarteten **13** wurden 30% **15** isoliert, das durch das <sup>1</sup>H-NMR-

<sup>11)</sup> A. N. Vereshchagin, S. G. Vulfson, Z. A. Molostova und B. A. Arhuzov, *Isv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **20**, 531 (1971) [C. A. **75**, 63218w (1971)]; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Div. (engl.)* **20**, 467 (1971).

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> L. F. Fieser und D. H. Sachs, *J. Org. Chem.* **29**, 1113 (1964). — <sup>12b)</sup> B. A. Arhuzov, A. P. Timosheva, S. G. Vulfson und A. N. Vereshchagin, *Isv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **22**, 1761 (1973) [C. A. **80**, 14457t (1974)]; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Div. (engl.)* **22**, 1711 (1973).

Spektrum der jeweils 3 Protonen, die ein nach 1. Ordnung interpretierbares AMX-System mit den beiden vicinalen Kopplungskonstanten 8.3 und 0.7 Hz sowie der geminalen von 15.5 Hz bilden, leicht zugeordnet werden kann. Hinweise auf eine leichte Isomerisierung von 1,4-Diphenyl-1,3-cyclohexadien sind Lit.<sup>13)</sup> zu entnehmen.

Aus 1,3-Cyclooctadien wird nur ein Bis-Addukt erhalten, dem wir die *syn*-Struktur 16 zuordnen. Bei der Betrachtung des Dreiding-Modells des  $\text{CCl}_2$ -Monoaddukts an 1,3-Cyclooctadien ist klar zu erkennen, daß in allen wahrscheinlichen Konformationen die Annäherung des zweiten  $\text{CCl}_2$  an die Doppelbindung nur von außen erfolgen kann, was zum *syn*-Produkt führt. Für diese Struktur spricht auch das Dipolmoment von 3.2 D. Abschätzung der theoretischen Dipolmomente ergibt für eine *anti*-Struktur Werte, die für die Konformation maximaler vektorieller Addition beider  $\text{CCl}_2$ -Gruppierungen 2.9 D nicht überschreitet, für die wahrscheinliche Konformation jedoch noch unter 2 D liegt, während für eine *syn*-Struktur Werte von 3 bis 4 D zutreffen müssen.

Im hochaufgelösten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Signale für sechs nicht äquivalente Protonen klar getrennt und nach 1. Ordnung interpretierbar. Die auffällige Lage der *endo*-2,5-Protonen bei tiefstem Feld ist durch die im Modell erkennbare Annäherung der *endo*-2,5-H an die beiden *endo*-ständigen Cl-Atome erklärlich. Die Kopplungskonstanten zeigen neben charakteristischen Werten für die *syn*-ständigen Cyclopropan-H und die geminalen 2,5- bzw. 3,4-H, eine starke Abhängigkeit vom Diederwinkel bei vicinalen Kopplungen, die zwischen 1 und 11 Hz liegen. Weiterhin sind verschiedene W-Kopplungen mit etwa 2.5 Hz erkennbar. Spinentkopplung durch Einstrahlung bei vier verschiedenen Signallagen beweist die Zuordnung.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von 16 (270 MHz,  $\delta$ , ppm; J, Hz)

8,9-H	dt	1.73	$J_{1,9} = 11, J_{\text{exo-2},9} = J_{6,9} = 2.5$
1,6-H	tq	1.61	$J_{1,\text{exo-2}} = 11, J_{1,\text{endo-2}} = J_{1,\text{exo-3}} = J_{1,8} = 2.5$
<i>exo</i> -2,5-H	ddd	0.91	$J_{\text{exo-2},\text{endo-2}} = 14.5, J_{\text{exo-2},\text{exo-3}} = 11, J_{\text{exo-2},\text{endo-3}} = 1$
<i>endo</i> -2,5-H	ddd	2.23	$J_{\text{endo-2},\text{exo-3}} = 9, J_{\text{endo-2},\text{endo-3}} = 1$
<i>exo</i> -3,4-H	dt	1.92	$J_{\text{exo-3},\text{endo-3}} = 9, J_{\text{exo-3},\text{exo-5}} = 2.5$
<i>endo</i> -3,4-H	tt	1.25	$J_{\text{exo-4},\text{exo-2}} = 2.5$

Einstrahlung auf *endo*-2,5-H  $\rightarrow$  1,6-H tt ( $J = 11; 2.5$ ); *exo*-2,5-H ddt ( $J = 11; 2.5; 1$ ); Einstrahlung auf *exo*-2,5-H  $\rightarrow$  1,6-H dq ( $J = 11; 2.5$ ); *endo*-2,5-H dd ( $J = 9; 1$ ); Einstrahlung auf *endo*-3,4-H  $\rightarrow$  *exo*-3,4-H ddt ( $J = 11; 9; 2.5$ ); Einstrahlung auf *exo*-3,4-H  $\rightarrow$  *endo*-3,4-H dt ( $J = 9; 1$ ); *endo*-2,5-H ddd ( $J = 14.5; 2.5; 1$ ).

## Diskussion

Unabhängig von der Frage der Stereochemie zeigen die untersuchten Verbindungen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum interessante Eigenschaften. Wie die schon erwähnte Hochfeldverschiebung der *syn*-3-H-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist die gegenseitige Abschirmung von *syn*-ständiger  $\text{CH}_3$ -Gruppe und C-1 des zweiten Cyclopropanrings bei 5a und b, die zu einem gleichen Effekt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum führt, besonders signifikant. Dagegen ist der hohe  $\delta$ -Wert von 37 ppm für das C-3 in 4a durch die auch im Dreiding-Modell erkennbare Entschirmung erklärlich. Ein Vergleich der Tricyclen

<sup>13)</sup> J. Dale und P. O. Kristiansen, Acta Chem. Scand. 25, 359 (1971).

11, 12 und 16 ergibt, daß bei den inneren C-Atomen des jeweiligen Bicyclopropyl-Systems die stärksten Effekte auftreten. Während 16 ( $\delta = 34.8$ ) nur wenig über dem normalen Wert der offenen Systeme liegt, zeigen 11 und 12 gegenläufige Effekte. Nach dem Dreiding-Modell ist in 11 ( $\delta = 39.8$ ) der Anisotropie-Effekt des *endo*-ständigen Cl-Atoms, in 12 ( $\delta = 26.9$ ) jedoch die Abschirmung durch die CH<sub>2</sub>-Gruppen vorherrschend. Sehr stark wirkt sich die Abschirmung durch den Cyclopropanring auf die CH<sub>2</sub>-Gruppen in 12 ( $\delta = 16.1$ ) und besonders in 14 ( $\delta = 12.2$ ) aus. Im Vergleich zu 12 sind die deutlich höheren Signallagen für alle Cyclooctan-C-Atome von 16 erkennbar, die von einer nur noch schwachen diamagnetischen Abschirmung herrühren. Betrachtung des durch Röntgenstrukturanalyse<sup>12a)</sup> als *syn*-Verbindung zugeordneten 17 zeigt dagegen für die vier CH<sub>2</sub>-Gruppen wieder stärkere Abschirmung und damit Verschiebung um etwa 5 ppm nach höherem Feld. Die Cyclopropan-C-Atome des Achtrings in 17 liegen bei einem Mittelwert (31 ppm) im Vergleich zu den Werten für die entsprechenden inneren bzw. äußeren C-Atome in 16, eine Erscheinung, die weniger deutlich auch bei 12 bzw. 14 zu beobachten ist. Die Cl<sub>2</sub>C-Atome in den zu Vergleichszwecken gemessenen Bicyclen 18–20 sind, bedingt durch den weitgehenden Wegfall der Abschirmung im beweglichen System, gegenüber 12 und 14 nach tiefem Feld verschoben, wobei Substitution am benachbarten C-Atom eine weitere Tieffeldverschiebung bewirkt. Einen gleichsinnigen Effekt zeigen die CH<sub>2</sub>-Gruppen. Bei der Betrachtung der Stereochemie der untersuchten Tricyclen ergibt sich ein eindeutiges Bild, nämlich die ausschließliche Bildung der *anti*- bzw. *syn*-Diastereomeren. Bei den Bicyclopropylen sind die Verhältnisse komplizierter. Sperrige Substituenten und enge Nachbarschaft der chiralen Zentren erhöhen die Trennbarkeit, bewegliche Zwischenglieder erniedrigen sie stark. Die klassische Art der Zuordnung von *meso*- und *d,l*-Diastereomeren durch Racematspaltung ist uns zwar bei 1 gelungen, aber dieses Verfahren ist aufwendig und versagt zudem oft bei diesen unpolaren Substanzen. In all den Fällen, in denen beide Formen hinreichend unterschiedlich sind, läßt sich jedoch durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei möglichst hoher Auflösung eine Zuordnung treffen, da sich die Substituenten am C-3 des Cyclopropanrings bei *meso*- und *d,l*-Form in deutlich verschiedener Umgebung befinden. Wenn man beide Formen vergleichen kann, ist die Aussage meist eindeutig. Die Bestimmung des Dipolmoments, die leider etwas größere Substanzmengen voraussetzt als z. B. ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, hat sich als sehr aussagekräftig erwiesen. Die deutlichen Unterschiede zwischen *meso*- (etwa 0–1.5 D) und *d,l*-Form (2.5–3.5 D) liegen weit außerhalb der Meßgenauigkeit. Schmelz- und Siedepunkte sowie GC-Retentionszeiten können nur zusätzliche Hilfen sein. Ist auch mit analytischem GC eine Trennung von *meso*- und *d,l*-Form nicht mehr möglich, so läßt sich deren Vorhandensein im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum feststellen.

Herrn Dr. R. Zeisberg danken wir für die Messung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Herrn Dipl.-Ing. S. Schöneweiß für die Aufnahme der 270 MHz-Spektren. Wir danken dem Senator für Wirtschaft von Berlin für die Förderung dieser Arbeit durch Überlassung von ERP-Mitteln und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ : TMS als innerer Standard, Varian A-60 D, HA-100, Bruker WH-270;  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ : In  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard, Varian CFT-20; Massenspektren: Varian M-66, 70 eV; Dipolmomente: Messung der DK in Benzol bei 20°C, Dipolmeter WTW-OI nach Dr. K. Slevogt; ORD: In Heptan, Zeiss REPM-12; Analytische GC zur Reinheitsprüfung: Perkin-Elmer F-6, FID,  $\text{N}_2$  als Trägergas, Golaysäulen 2G27, 9G27, 11 G27; Präp. GC: Varian-Aerograph Autoprep A-700, WLD,  $\text{H}_2$  als Trägergas, Säule A: 20% EGS-Al-Säule auf Chromosorb W, 6 ft.  $\times$   $\frac{3}{8}$  in., Säule B: 20% XF-1150-Al-Säule auf Chromosorb P 200, 6 ft.  $\times$   $\frac{3}{8}$  in. – Schmp.: Mettler FP-1, unkorrigiert; Sdpp.: Temp. des Luftbades bei Kugelrohrdestillation (KRD); Elementaranalyse: Mikroanalytische Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

### Darstellung der Bis-Addukte 1–16 (Tab. 2)

*Allgemeine Vorschrift*: Chloroform, 50proz. Natronlauge und Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEAC) werden vorgelegt und das Diolefin, mit etwa der gleichen Menge Chloroform verdünnt, unter starkem Rühren langsam zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird einige Zeit unter Rückfluß erhitzt sowie bei Raumtemp. noch nachgerührt. Nach Zugabe von viel Wasser, und bei schlechter Phasentrennung zusätzlich  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wird die organische Phase abgetrennt, die wäbr. dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen verbleibt ein Rohprodukt, das wie angegeben weiterverarbeitet wird.

*2,2,2',2'-Tetrachlor-1,1'-bicyclopropyl (1)*: 27 g (0.5 mol) 1,3-Butadien, 300 g (2.5 mol) Chloroform, 500 ml Natronlauge und 1.0 g BTEAC (Tropftrichter und Rückflußkühler auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt), 8 h bei Raumtemp. ergeben nach Destillation bei  $70-90^\circ\text{C}/9$  Torr 72.6 g (66%) **1** (Gemisch 1:1 nach GC). Die Trennung erfolgt nach Lit.<sup>4)</sup> und ergibt 25.5 g **1a** (*meso*) und 14.2 g **1b** (*d,l*).

*Racematspaltung*: 280 g Cellulose-2.5-acetat werden 24 h in Benzol vorgequollen und in eine Säule gefüllt. Daran werden 1.25 g **1b** mit Benzol chromatographiert und in 8 Fraktionen aufgeteilt, die im ORD-Verlauf konsekutive Kurven zeigen, wobei Fraktion 3–6 nahe der Nulllinie liegen. Typische Werte: Fraktion 1:  $[\alpha]_{350} + 0.01^\circ$ ,  $[\alpha]_{300} + 0.07^\circ$ ,  $[\alpha]_{250} + 0.18^\circ$ ; Fraktion 8:  $[\alpha]_{350} - 0.01^\circ$ ,  $[\alpha]_{300} - 0.05^\circ$ ,  $[\alpha]_{250} - 0.13^\circ$ .

*2,2,2',2'-Tetrachlor-1,1'-dimethyl-1,1'-bicyclopropyl (2)*: 24.6 g (0.3 mol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 180 g (1.5 mol) Chloroform, 300 ml Natronlauge und 1.0 g BTEAC, 1 h unter Rückfluß, 3 h bei Raumtemp., ergeben nach Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen 56.5 g (75%) **2** vom Sdp.  $90-110^\circ\text{C}/10$  Torr (Lit.<sup>4)</sup> Sdp.  $107^\circ\text{C}/10$  Torr), das ein Gemisch 99.9:0.1 (nach GC) ist. Drehbanddestillation (Sdp.  $57.0^\circ\text{C}/2.5$  Torr) ergibt **2a**, das völlig rein ist (GC). – Im Rückstand der Drehbanddestillation ist **2b** auf etwa 5% angereichert und wird durch präp. GC abgetrennt (Al-Säule mit 30% SE 30 auf Chromosorb W, 6 ft.  $\times$   $\frac{3}{8}$  in.,  $175^\circ\text{C}$  Ofentemp., 240 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ), **2**. Fraktion.

*2,2,2',2'-Tetrachlor-1,1'-diphenyl-1,1'-bicyclopropyl (3)*: 20.6 g (0.1 mol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (dargestellt nach Lit.<sup>14)</sup>), 60 g (0.5 mol) Chloroform, 100 ml Natronlauge und 0.4 g BTEAC, 15 h bei Raumtemp., ergeben nach KRD bei  $120-140^\circ\text{C}/0.01$  Torr 13.8 g (38%) **3**, das zweimal an Kieselgel mit Benzin + 5% Ether chromatographiert wird. **3a**, als 1. Fraktion, **3b** als 2. Fraktion.

*2,2,2',2'-Tetrachlor-(E,E)-3,3'-dimethyl-1,1'-bicyclopropyl (4)*: 4.1 g (0.05 mol) (*E,E*)-2,4-Hexadien, 30 g (0.25 mol) Chloroform, 50 ml Natronlauge und 0.5 g BTEAC, 0.5 h bei  $55^\circ\text{C}$ , 4 h bei

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> K. Alder und J. Haydn, Liebigs Ann. Chem. **570**, 201 (1950). – <sup>14b)</sup> J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. **92**, 978 (1970).



Tab. 2. Bis-Addukte I-16

Verb.	Schmp. [°C] bzw. Sdp. [°C/Torr]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Cl	Dipol- moment $\mu$ [D]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , WH-270) ( $\delta$ , ppm; J, Hz)	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , $\delta$ , ppm) C-1 C-2 C-3 C-4 s q t	Massenspektrum (Fragment, %)
1a	78 (Lit. <sup>4)</sup> 78)			0.82	1.48-1.58 (m; 4H), 1.79-1.91 (m; 2H)	59.5 d 31.0 t 27.3 - -	Kein M <sup>+</sup> , 185 (M - Cl, 9), 149 (M - Cl - HCl, 30), 112 (M - 3HCl, 100)
1b	30 (Lit. <sup>4)</sup> 31)			2.61	1.285, 1.289 (2dd, J = 6.5; 6.0; 2 <i>syn</i> -3-H), 1.68-1.87 (m; 4H)	59.4 d 30.5 t 26.3 - -	Kein M <sup>+</sup> , 149 (30), 112 (100)
2a	57/2.5 (Lit. <sup>4)</sup> 25)			0.15	1.31 [0.83] (s, CH <sub>3</sub> ), 1.60 [1.33] (s, CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>	64.6 s 34.2 t 32.8 20.2 -	246 (M <sup>+</sup> , <0.1), 175 (M - Cl - HCl, 11), 163 (M - HCCl <sub>2</sub> , 91), 127 (100)
2b	75/4 (KRD)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> (248.0)	Ber. 38.75 4.07 57.19 Gef. 38.96 4.31 57.31	3.23	1.23 (d, J = 7.5; <i>syn</i> -3-H), 1.59 (s; CH <sub>3</sub> ), 2.19 (d, J = 7.5; <i>anti</i> -3-H) <sup>b)</sup>	65.5 s 45.6 t 30.8 <sup>a)</sup> - -	370 (M <sup>+</sup> , 2), 335 (M - Cl 11), 299 (M - Cl - HCl 6), 263 (M - Cl - 2HCl 31), 228 (M - 2Cl, - 2HCl 68), 178 (100)
3a	111	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> (372.1)	Ber. 58.10 3.79 38.11 Gef. 58.11 3.80 38.04	1.47	2.04, 2.09 (AB-Spektrum, J = 8.5, CH <sub>3</sub> ), 7.25 (mc; Phenyl)	64.2 d 35.4 d 41.4 <sup>b)</sup> - -	370 (M <sup>+</sup> , 2), 335 (22), 299 (11), 263 (55), 228 (100), 178 (92)
3b	126 <sup>c)</sup>		Gef. 58.26 3.83 38.81	3.18	1.83 (d, J = 7.5; <i>syn</i> -3-H), 2.64 (s; CH <sub>3</sub> ), 2.19 (d, J = 7.5; Phenyl)	65.9 d 31.9 d 37.1 14.5 -	Kein M <sup>+</sup> , 231 (M - CH <sub>3</sub> , 0.1), 211 (M - Cl, 14), 175 (M - Cl - HCl, 55), 163 (71), 63 (100)
10a <sup>c)</sup>	191 (Lit. <sup>6)</sup> 179)				2.02 (dd, J = 6.0; 2.3; 1-H), 2.96 (dd, J = 6.0; 2.3; 3-H), 7.33 (mc, Phenyl) <sup>a), b)</sup>	65.0 d 30.1 d 36.3 14.4 -	Kein M <sup>+</sup> , 231 (0.1), 211 (11), 175 (33), 165 (100)
4a	66	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> (248.0)	Ber. 38.75 4.07 57.19 Gef. 38.83 3.83 57.27	1.47	1.07 (d, J = 6.5; 1-H) <sup>a)</sup> , 1.35 (d, J = 6.5; CH <sub>3</sub> ), 1.56 (dq, ange- spaltene, J = 6.5; 6.5; 3-H) [1.01 (s, br; CH <sub>3</sub> + 3-H), 1.04 (mc, 1-H)] <sup>a), b)</sup>	65.4 d 28.4 d 32.8 14.5 - 65.2 d 31.7 d 33.6 10.2 -	Kein M <sup>+</sup> , 231 (M - CH <sub>3</sub> , 0.1), 211 (M - Cl, 22), 175 (M - Cl - HCl, 90), 136 (90), 123 (100)
4b	75/3 (KRD)		Gef. 38.58 4.27 56.83	2.34	1.27 (s, br; CH <sub>3</sub> + 3-H), 1.45 (s, br; 1-H) [0.80 (dq, J = 7.0; 6.5; 3-H), 0.92, 0.93 (2d, J = 6.5; CH <sub>3</sub> ), 1.06 (d, J = 7.0; 1-H)] <sup>a), b)</sup>	65.8 d 28.2 d 32.9 14.6 - 64.7 d 31.7 d 33.4 10.1 -	Kein M <sup>+</sup> , 239 (M - Cl 6), 205 (M - 2Cl, - HCl), 177 (100) 77 (100)
5a	70/3 (KRD)		Gef. 38.93 4.13 57.66	1.44		60.7 d 30.9 t 26.7 - 29.5 60.5 d 30.9 t 26.4 - 29.0	Kein M <sup>+</sup> , 197 (M - Cl, 1), 161 (M - Cl - HCl, 24), 136 (47), 125 (38), 109 (54), 101 (100)
5b	75/3 (KRD)		Gef. 39.08 4.06 57.39	3.65		(als 2:3-Gemisch vermessen)	Kein M <sup>+</sup> , 197 (1), 161 (24), 136 (36), 125 (34), 109 (46), 101 (100)
6a	91	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> (276.0)	Ber. 43.51 5.11 51.37 Gef. 43.54 4.99 51.54	<sup>a)</sup>	1.06 [1.01] (s; 1-H), 1.37 [1.04] (s; 2-CH <sub>3</sub> ), 1.45 [1.11] (s; 2-CH <sub>3</sub> ) <sup>a), b)</sup>		
6b	100		Gef. 43.37 5.01 51.55	<sup>b)</sup>	1.15 [1.07] (s; 1-H), 1.22 [0.83] (s; 2-CH <sub>3</sub> ), 1.38 [1.03] (s; 2-CH <sub>3</sub> ) <sup>a), b)</sup>		
7a	80/3 (KRD)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (234.0)	Ber. 35.94 3.45 60.62 Gef. 35.72 3.24 60.56	<sup>b)</sup>	1.23 (dd, J = 6.0; 6.5; 2- <i>syn</i> -3-H), 1.60-2.10 (m, bzw. 1.78, mc, 6H)		
7b	80/3 (KRD)		Gef. 36.07 3.46	<sup>b)</sup>	1.19 (dd, J = 6.0; 6.5; 2- <i>syn</i> -3-H), 1.60-2.10 (m, bzw. 1.72, mc, 6H)		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	Schmp. [°C] bzw. Sdp. [°C/Torr]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Cl	Dipol- moment $\mu$ [D]	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\text{WH-270}$ ) ( $\delta$ , ppm; $\text{J}$ , Hz)	$\text{CCl}_2$ $\delta$ $\text{C-1}$	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , ppm) C-3 C-3 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> t	Massenspektrum (Fragment, %)
8a, b	90/4 (KRD) (Lit. <sup>11</sup> 55.7/0.065)			2.51	1.12 (mc, 2-yp-3-H), 1.63 (mc, 4-H), 1.76 (mc, 4-H) <sup>b</sup>	61.2 61.1	t 26.9 d 30.3 t 26.7 - 29.2	Kein M <sup>+</sup> , 211 (M - Cl, 1), 176 (M - 2Cl, 4), 116 (80), 109 (100)
9a	82	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (276.0)	Ber. 43.51 5.11 51.37 Gef. 43.28 5.16 51.13	b)	1.23, 1.29 (AB-Spektrum, $J = 7.0$ ; 3-H <sub>3</sub> ), 1.34 (s; CH <sub>3</sub> ), 1.67, 1.96 (AA'BB'-Spektrum, $J_{AB} = 13.1$ , $J_{CH_3} = J_{AB} = 7.8$ , $J_{AA'} = 4.8$ ; CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	67.8	s 30.2 t 32.9 20.1 33.7	Kein M <sup>+</sup> , 259 (M - CH <sub>3</sub> , 0.1), 239 (M - Cl, 2), 203 (M - Cl - HCl, 3), 149 (37), 136 (60), 123 (100)
9b	100/8 (KRD)		Gef. 43.20 5.12 51.05	b)	1.16, 1.22 [0.81, 0.84] (AB-Spek- trum, $J = 6.0$ , 3-H <sub>3</sub> ), 1.34 [1.04] <sup>a</sup> , (8, CH <sub>3</sub> ), 1.76, 1.81 [1.42, 1.55] (AA'BB'-Spektrum, $J = 14.5$ ; 8.0; 7.0)	67.6	s 30.2 t 32.6 20.2 33.3	Kein M <sup>+</sup> , 239 (0.1), 203 (0.1), 149 (32), 136 (57), 123 (100)
11	63 (Lit. <sup>6</sup> 64)			0.89	1.87 (dddd, $J_{ac} = 3.8$ , $J_{bc} = 2.9$ , $J_{ad} = 7.5$ , $J_{bd} = 0.4$ ; 2-H <sub>2</sub> ), 2.31 (d, angeschlossen, $J = 7.5$ ; 2-H <sub>3</sub> ), 2.43 t, 2.433 (dd, AB-Spektrum, $J_{ab} = 14.3$ , $J_{ac} = 3.8$ , $J_{bc} = 2.9$ ; H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> ) <sup>a</sup>	65.9		Kein M <sup>+</sup> , 195 (M - Cl, 76), 158 (M - 2HCl, 64), 146 (100)
12	39 (Lit. <sup>11</sup> 39-40)			1.99 (Lit. <sup>11</sup> ) 1.67	1.14 (d, br, $J = 11$ ; 1-H, 2-H), 1.70-1.77 (m; CH <sub>2</sub> ), 2.00-2.18 (m; 4-H, 7-H)	65.4		Kein M <sup>+</sup> , 209 (M - Cl, 14), 174 (M - 2Cl, 27), 162 (M - CCl <sub>2</sub> , 100)
14	167-168 (Lit. <sup>12a</sup> ) 170-171)			0.61 (Lit. <sup>12b</sup> ) 0.64	1.60-1.68 (m; CH <sub>2</sub> ), 2.12-2.17 (m; Cyclopropan)	63.6		244 (M <sup>+</sup> , 1), 209 (23), 173 (M - Cl, - HCl, 58), 125 (59), 106 (100)
13	160	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (398.1)	Ber. 60.33 4.05 35.62 Gef. 60.69 4.18 35.65	1.91	1.96, 2.16 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -Spektrum, $J = 10.0$ ; CH, CH <sub>2</sub> ), 2.34 (s; Cyclopropan), 7.30-7.42 (m; Phenyl)			396 (M <sup>+</sup> , 1), 361 (M - Cl, - HCl, 0.5), 289 (M - Cl, - 2HCl, 0.5), 230 (100)
15	265-266 <sup>1)</sup>		Gef. 59.97 4.01 35.42	1.39	2.19 (dd, $J = 8.3$ ; 0.7; 3-H, 7-H), 2.45 (dd, $J = 15.5$ ; 0.7; je ein 2-H, 6-H), 2.93 (dd, $J = 15.5$ ; 8.0; je ein 2-H, 6-H), 7.26-7.41 (m; Phenyl)			396 (M <sup>+</sup> , 3), 361 (7), 325 (15), 289 (18), 163 (100)
16	55-56 (Lit. <sup>10</sup> 55)			3.22	vgl. Tab. 1	65.5		272 (M <sup>+</sup> , 2), 237 (M - Cl, 6), 201 (M - Cl, HCl, 17), 165 (M - Cl - 2HCl, 45), 161 (50), 138 (66), 136 (70), 125 (76), 122 (100), 109 (76), 91 (79), 77 (92)

<sup>a</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: Werte in eckigen Klammern.<sup>b</sup> EM-390.<sup>c</sup> H.-D. Beckhaus, J. Schrock und Ch. Rückardt, Chem. Ber. 109, 1369 (1976). Die Autoren isolieren aus der gleichen  $\text{CCl}_2$ -Addition 3b (Schmp. 127-128°C), jedoch kein 3a. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\tau = 8.23$ , 7.38 für CH<sub>2</sub>) ist die  $J_{gem}$  wesentlich mit 15 Hz angegeben.<sup>d</sup> Phenyl-C-1: s 139.6, C-2: 6'; d 127.5, C-3: 5'; d 131.0, C-4: d 127.6.<sup>e</sup> E. V. Dehnlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. 1971, 42; 10a, b aus (E)-1,4-Diphenylbutadien.<sup>0</sup> Phenyl-C-1: s 133.9, C-2: 6'; d 128.5, C-3: 5'; d 129.0, C-4: d 127.9.<sup>a)</sup> Nach 1. Ordnung berechnet.<sup>b)</sup> Wegen zu geringer Substanzmengen keine Dipolmessung möglich.<sup>c)</sup> A-60 D, in  $\text{CCl}_4$ .<sup>d)</sup> Siehe Strukturformeln.<sup>e)</sup> Lit.<sup>b</sup> NMR:  $\delta = 1.83$  (ddd,  $J = 4$ ; 3; 7.2), 2.29 (d), 2.44 ppm (dd).<sup>f)</sup> Zers., aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Raumtemp., ergeben nach KRD bei 90–100°C/8 Torr 10.3 g (83%) **4** (Reinheit >99%, Gemisch 1 : 1, GC). Trennung durch präp. GC (Säule A, 155°C Ofentemp., 200 ml H<sub>2</sub>/min). **4a**, als 1. Fraktion, **4b** als 2. Fraktion.

*2,2,2',2'-Tetrachlor-(E,Z)-3,3'-dimethyl-1,1'-bicyclopropyl* (**5**): 4.1 g (0.05 mol) (*E,Z*)-2,4-Hexadien, 30 g (0.25 mol) Chloroform, 50 ml Natronlauge und 0.5 g BTEAC, 1 h unter Rückfluß, 4 h bei Raumtemp., ergeben nach KRD bei 100–110°C/8 Torr 11.4 g (92%) **5** (Gemisch 3 : 2, GC). Trennung durch präp. GC (Säule A, 155°C Ofentemp., 200 ml H<sub>2</sub>/min). **5a** als 1. Fraktion, **5b** als 2. Fraktion.

*2,2,2',2'-Tetrachlor-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-bicyclopropyl* (**6**): 5.5 g (0.05 mol) 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien, 24 g (0.2 mol) Chloroform, 50 ml Natronlauge und 0.5 g BTEAC, 15 h bei 25°C, ergeben 13.0 g (94%) eines kristallinen Gemisches (1 : 3 nach GC). Trennung durch präp. GC (Säule A, 155°C Ofentemp., 200 ml H<sub>2</sub>/min). **6a** als 1. Fraktion, **6b** als 2. Fraktion.

*Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)methan* (**7**): 6.8 g (0.1 mol) 1,4-Pentadien, 85 g (0.7 mol) Chloroform, 130 ml Natronlauge und 0.5 g BTEAC (Tropftrichter und Rückflußkühler auf –20°C gekühlt), 0.5 h unter Rückfluß, 4 h Raumtemp., ergeben nach KRD bei 110°C/8 Torr (Lit.<sup>4</sup>) Sdp. 72.5 bis 73°C/2 Torr 21.5 g (92%) **7** (Reinheit >99%, Gemisch 2 : 3, GC). Trennung durch präp. GC (Säule B, 145°C Ofentemp., 200 ml H<sub>2</sub>/min), wegen ungenügender Trennung der beiden Peaks können nur die jeweiligen Flanken aufgefangen werden, vom Maximum des Peaks 1 bis zu dem von Peak 2 wird nur Gemisch isoliert. **7a** als 1. Fraktion, **7b** als 2. Fraktion.

*1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)ethan* (**8**): 8.2 g (0.1 mol) 1,5-Hexadien, 50 g (0.4 mol) Chloroform, 60 ml Natronlauge und 0.4 g BTEAC, 4 h bei 50°C, ergeben 22.3 g (90%) **8** (Reinheit >99%, GC), im GC an allen Säulen einheitlich.

*1,2-Bis(2,2-dichlor-1-methylcyclopropyl)ethan* (**9**): 11.0 g (0.1 mol) 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien, 60 g (0.5 mol) Chloroform, 100 ml Natronlauge und 0.5 g BTEAC, 15 min unter Rückfluß, 3 h bei Raumtemp., ergeben nach KRD bei 110–120°C/8 Torr 29.5 g Rohprodukt, das außer dem Isomergemisch (1 : 1) noch etwa 30% Verunreinigungen enthält (GC), das entspricht einer Ausb. von 75%. Trennung durch präp. GC (Säule B, 170°C Ofentemp., 200 ml H<sub>2</sub>/min) unter Verscheiden wie bei **7** ergibt kleine Mengen beider Isomeren in >99% Reinheit. **9a** als 1. Fraktion, **9b** als 2. Fraktion.

*anti-3,3,7,7-Tetrachlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]heptan* (**11**): 6.6 g (0.1 mol) frisch monomerisiertes Cyclopentadien, 60 g (0.5 mol) Chloroform, 100 ml Natronlauge und 0.5 g BTEAC, 0.5 h unter Rückfluß, 4 h bei Raumtemp., ergeben ein kristallines Rohprodukt, das über Kieselgel mit Benzin filtriert 11.7 g (50%) **11** liefert.

*anti-3,3,8,8-Tetrachlortricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan* (**12**): 8.0 g (0.1 mol) 1,3-Cyclohexadien, 50 g (0.4 mol) Chloroform, 80 ml Natronlauge und 0.4 g BTEAC, 4 h bei Raumtemp., ergeben nach KRD bei 125°C/4 Torr 23.8 g (97%) **12**, das sofort erstarrte (Reinheit 99%), GC-einheitlich an allen Säulen.

*anti-4,4,8,8-Tetrachlortricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan* (**14**): 8.0 g (0.1 mol) 1,4-Cyclohexadien, 60 g (0.5 mol) Chloroform, 100 ml Natronlauge und 0.5 g BTEAC, 3 h bei 50°C, ergeben ein Rohprodukt, das von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt wird. Das Filtrat wird wie üblich aufgearbeitet und die daraus erhaltenen Kristalle mit den ersten vereinigt und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Es verbleiben 20.9 g (85%) **14**, GC-einheitlich an allen Säulen.

*Umsetzung von 1,4-Diphenyl-1,3-cyclohexadien*: 1.16 g (5 mmol) 1,4-Diphenyl-1,3-cyclohexadien (dargestellt nach Lit.<sup>13</sup>), 12 g (0.1 mol) Chloroform, 5 ml Natronlauge und 0.1 g BTEAC, 3 h bei 50°C, 4 h bei Raumtemp., ergeben ein Rohprodukt, das in Benzin aufgenommen wird. Nach

völligem Auskristallisieren des in Benzin Unlöslichen wird filtriert und 0.58 g (29%) *4,4,8,8-Tetrachlor-1,5-diphenyltricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (15)* erhalten.

Das Filtrat wird an Kieselgel mit Benzin + 10% Ether chromatographiert und ergibt 0.98 g (49%) *3,3,8,8-Tetrachlor-4,7-diphenyltricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan (13)*.

*syn-7,7,10,10-Tetrachlortricyclo[7.1.0.0<sup>6,8</sup>]decan (16)*: 10.8 g (0.1 mol) 1,3-Cyclooctadien, 60 ml Chloroform, 100 ml 50proz. Natronlauge und 0.5 g BTEAC, 15 min. 60°C, 4 h bei Raumtemp., ergeben nach Aufarbeitung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Filtration über Kieselgel und KR D bei Sdp. 80–90°C/0.05 Torr 17.5 g (64%) **16**. Schmp. 55–56°C (Lit.<sup>15)</sup> 55°C).

*syn-17* wird nach Lit.<sup>12a)</sup> dargestellt. **18–20** werden nach Lit.<sup>16)</sup> aus den entsprechenden Olefinen erhalten.

<sup>15)</sup> R. R. Kostikov und A. P. Molchanov, Zh. Org. Khim. **11**, 449 (1975) [C. A. **82**, 124840m 1975]; J. Org. Chem. USSR (engl.) **11**, 1871 (1975).

<sup>16)</sup> D. Reinhard und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **110**, 138 (1977).