

Isolierbare Positionsisomere des Tetrabrombullvalens

Bernhard Volkmann und Gerhard Schröder*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

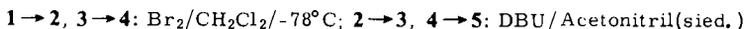
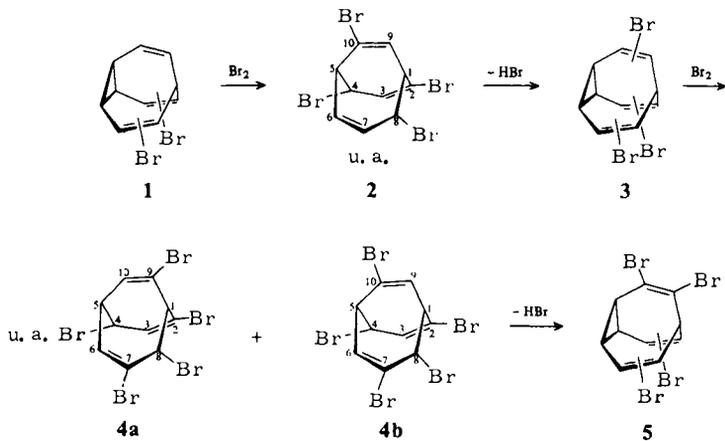
Eingegangen am 23. August 1983

Tetrabrombullvalen (**5**) wird ausgehend von Dibrombullvalen (**1**) durch Bromierung/Dehydrobromierung synthetisiert. Tribrombullvalen (**3**) ist in dieser Reaktionssequenz ein Zwischenprodukt. Das Gleichgewichtsgemisch von gelöstem **5** besteht aus den Isomeren **5a**, **b**, **c** und **d** im Verhältnis 23 : 8 : 49 : 20. Kristallisiertes Tetrabrombullvalen ist **5a**. Durch Chromatographie kann **5b** abgetrennt werden. Die Zeiten, in denen die Konzentrationen auf 50% abgesunken sind, betragen für **5a** ca. 60 min bei 10°C und für **5b** ca. 90 min bei 40°C. Die thermodynamische Instabilität und kinetische Stabilität von **5b** gegenüber **5a**, **5c** und **5d** wird erklärt.

Isolatable Positional Isomers of Tetrabromobullvalene

Tetrabromobullvalene (**5**) has been synthesized starting from dibromobullvalene (**1**) via bromination/dehydrobromination. Tribromobullvalene (**3**) is an intermediate in this reaction sequence. The equilibrium mixture of **5** in solution consists of the isomers **5a**, **b**, **c**, and **d** in the ratio 23 : 8 : 49 : 20. Crystalline tetrabromobullvalene is **5a**. Chromatography allows separation of **5b**. The times in which concentrations have decreased to 50% amount for **5a** to ca. 60 min at 10°C and for **5b** to 90 min at 40°C. The thermodynamic instability and kinetic stability of **5b** relative to **5a**, **c**, and **d** is explained.

Untersuchungen an substituierten Bullvalenen sind aus zwei Gründen reizvoll: 1) Welche Positionsisomeren beherrschen das Gleichgewichtsgemisch? 2) Kann durch



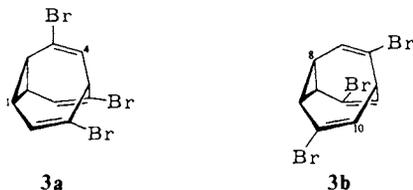
Substituentenhäufung am Bullvalengerüst die Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen Positionsisomeren von vergleichbarem Energieinhalt soweit verlangsamt werden, daß die Aktivierungsenergie E_a auf Werte ≥ 20 kcal/mol ansteigt (E_a für Bullvalen: ca. 11.8 kcal/mol¹⁾)? Wie das Studium mono- und disubstituierter Bullvalene lehrt, bevorzugen die Substituenten im Regelfall eine olefinische Position^{2,3)}. Bislang war es nicht möglich, die im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum erkennbaren Positionsisomeren als Einzelkomponenten bei ca. 20°C in Lösung zu untersuchen. Daraus folgern wir für die Aktivierungsenergie der Umwandlung bei mono- und disubstituierten Bullvalenen Werte < 20 kcal/mol. Ausgehend von Dibrombullvalen (**1**)³⁾ läßt sich durch zweimalige Bromierung/Dehydrobromierung über Dibrombullvalendibromid (**2**), Tribrombullvalen (**3**) und Tribrombullvalendibromid (**4**) Tetrabrombullvalen (**5**) synthetisieren. In **5** begegnet uns das erste Beispiel eines Bullvalenderivates mit langsam äquilibrierenden Positionsisomeren ($E_a \geq 20$ kcal/mol).

Tribrombullvalen (**3**)

Dibrombullvalen (**1**) verhält sich bei der Bromierung wie Bullvalen²⁾ und Brombullvalen³⁾. Die Addition erfolgt in 1,4-Position an das unsubstituierte Vinylcyclopropylsystem von **1**. Aus Dibrombullvalendibromid läßt sich eine kristallisierte Verbindung abtrennen, deren ¹H-NMR-Spektrum ein 2,4,8,10-Tetrabrombicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (**2**) beweist. Bei der HBr-Eliminierung aus Dibrombullvalendibromid bildet sich farbloses, kristallisiertes Tribrombullvalen (**3**) (63% mit DBU). Das ¹H-NMR-Spektrum ist temperaturabhängig und zeigt ein Bullvalen-typisches Verhalten. Für Tribrombullvalen (**3**) sind theoretisch 29 Positionsisomere möglich. Eine Analyse des Spektrums bei -20°C zeigt, daß in Lösung ein Gemisch der beiden Isomeren **3a** und **3b** im Verhältnis von ca. 1:2 vorliegt. Entkopplungsexperimente sind wegen der Überlappung relevanter Signale von **3a** und **3b** wenig informativ. Eine Trennung der Isomere bei Raumtemp. scheitert an der zu großen Umwandlungsgeschwindigkeit.

¹H-NMR, 140°C (90 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 4.4$ (breites Basissignal mit herauswachsendem s); ab ca. 120°C werden langsam Absorptionssignale sichtbar, die auf nicht identifizierte Zersetzungsprodukte hinweisen.

¹H-NMR, -20°C, (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.37 - 6.18$ (strukturiertes m, 3 olefin. H, darin enthalten bei 6.24 und 6.18 je ein d, $J = 10$ und 10.5 Hz, ca. 1.2 H von **3b** und ca. 0.3 H von **3a**); 3.21 (pseudo-d, $J = 10.5$ Hz, 0.3 Brückenkopf-H von **3a**); 2.91 (strukturiertes m, 2.3 H, Brückenkopf-H von **3b** sowie Cyclopropyl-H von **3a** und **3b**); 2.43 (strukturiertes m, 1.3 H, Cyclopropyl-H von **3a** und **3b**).

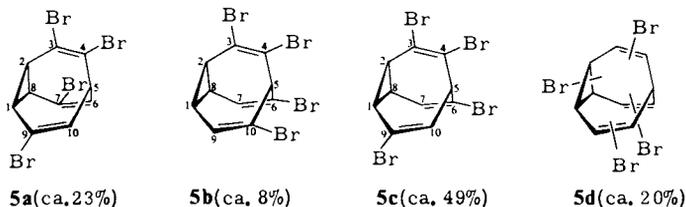


Das pseudo-Dublett bei $\delta = 3.21$ wird dem B-Proton von **3a** zugeordnet, das durch Allylkopplung mit den beiden O_C-Protonen eine Feinaufspaltung erfährt⁴⁾. Der Kopp-

lungspartner des B-Protons ist das O_B-Proton von **3a**, das als Dublett bei $\delta = 6.18$ absorbiert. Das ca. 1.2 H entsprechende Dublett im olefinischen Bereich bei $\delta = 6.24$ muß den beiden O_B-Protonen von **3b** zugesprochen werden. Aus den Intensitätsunterschieden der beiden Signale bei $\delta = 3.21$ und 6.24 folgt das Isomerenverhältnis **3a**:**3b** $\approx 1:2$. Die beiden Signalgruppen bei $\delta = 2.91$ und 2.43 entsprechen den restlichen aliphatischen Protonen beider Isomeren. Bei 2.91 absorbieren Protonen, die in β -Stellung zu einem Bromsubstituenten stehen, bei 2.43 die restlichen Cyclopropyl-Protonen.

Tetrabrombullvalen (**5**)

Wie erwartet führt die Bromierung von **3** zu einem Isomerengemisch. Durch fraktionierende Kristallisation lassen sich 2,4,7,8,9- (**4a**) und 2,4,7,8,10-Pentabrombicyclo-[3.3.2]deca-2,6,9-trien (**4b**) als farblose Kristalle isolieren. Ihr Entstehen wird plausibel durch eine 1,4-Addition an die reaktivsten Vinylcyclopropylsysteme in **3a** bzw. **3b**, d. h. die 1,4-Position bei **3a** und 8,10-Position bei **3b**. Die Dehydrobromierung von **4** ergibt farbloses, kristallisiertes Tetrabrombullvalen (**5**) (41% mit DBU). Das regenerierte Bullvalengerüst gibt sich durch das temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. Von **5** sind 47 Positionsisomere denkbar. Kristallisation, chromatographische Trennung und Analyse des ¹H-NMR-spektroskopischen Verhaltens erlauben den Nachweis der 4 Isomeren **5a** – **d**.



Bei -20°C beträgt das Integrationsverhältnis von aliphatischen zu olefinischen Bullvalenprotonen – die Probe sollte vor der Messung bei Raumtemp. wenigstens 2–4 h zur Gleichgewichtseinstellung gestanden haben – ca. 3.80:2.20. Das entspricht einem Anteil von ca. 20% aliphatischer Besetzung durch ein Bromatom. Die Bromatome in **5** stehen somit überwiegend in olefinischen Positionen, d. h., eine Doppelbindung in **5** muß zu ca. 80% mit zwei Bromatomen besetzt sein.

¹H-NMR-Spektrum von **5**, -20°C (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.75$ –6.15 (mehrere sich überlappende Signale unterschiedlicher Intensität, 2.20 olefin. H); 3.82 (angedeutetes t, ca. 0.08 H, 5-H von **5b**); 3.52 (dd, ca. 0.49 H, 5-H von **5c**); 3.30–2.70 (mehrere z. T. sich überlappende, strukturierte Signalgruppen, ca. 2.74 H, Cyclopropyl- und Brückenkopf-H); 2.45 (pseudo-q, ca. 0.49 H, 8-H von **5c**). Die einzelnen Isomeren **5a**–**d** können im ¹H-NMR-Spektrum bei -20°C anhand charakteristischer Absorptionen erkannt werden und zwar **5a**: d bei $\delta = 6.26$; **5b**: t bei 3.82; **5c**: dd bei 3.52; **5d**: zwei scharfe Absorptionen um 6.58. Diese Zuordnung folgt aus der weiter unten dargelegten Analyse einzelner ¹H-NMR-Spektren.

Bei Temperaturerhöhung auf 25°C beobachtet man im olefinischen und aliphatischen Absorptionsbereich neben unverändert scharfen Banden die Verbreiterung ein-

zelter Signale. Bei 60°C haben sich olefinische und aliphatische Banden weiter verbreitert. Zusätzlich erscheint ein breites Mischungssignal mittlerer Intensität bei $\delta = 4.68$. Weitere Temperaturerhöhung führt zu zunehmender Zersetzung der Probe. Daher kann eine vollständige Mischung der Signale der Bullvalenprotonen nicht erreicht werden. Die Temperaturabhängigkeit beweist das Bullvalengerüst. Das DC (SiO₂, Ether/Pentan 1 : 9) von kristallisiertem **5** zeigt drei Substanzflecke. Versuche einer Trennung durch Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1 : 40) ergeben bei erneuter Kontrolle der einzelnen Fraktionen durch DC stets die gleichen drei Substanzflecke. Aus diesem Verhalten folgt, daß bei **5** mindestens drei Isomere nachweisbar sind, die miteinander durch Cope-Umlagerungen im Gleichgewicht stehen. Offensichtlich werden in **5** durch Substituentenhäufung die Aktivierungsenergien einzelner Schritte so groß, daß Isomere bei Raumtemperatur trennbar werden. Alle bisher bekanntgewordenen Bullvalenderivate zeigen diese Eigenschaft nicht.

Wird kristallisiertes **5** bei -20°C in CDCl₃ gelöst und bei dieser Temperatur sofort ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, so erhält man das Spektrum eines nahezu reinen Isomeren. Daraus folgt, daß kristallisiertes **5** isomerenfrei zu sein scheint und im Kristall keine nicht entarteten Isomerisierungsprozesse stattfinden. Die Äquilibrierung tritt erst in Lösung ein. Sie ist jedoch bei -20°C soweit verlangsamt, daß bei unverzüglicher Aufnahme des Spektrums dieses praktisch nur einem Isomeren, nämlich **5a**, entspricht.

¹H-NMR-Spektrum von **5a**, -20°C (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.26$ (d, $J = 10.5$ Hz, 6- und 10-H); 3.27 (t, $J = 10.5$ Hz, 5-H); 3.16 (t, $J = 9$ Hz, 2-H); 2.92 (d, $J = 9$ Hz, 1- und 8-H). Lage, Intensitäten und Aufspaltungsmuster der Resonanzsignale beweisen das Vorliegen von 3,4,7,9-Tetrabrombullvalen (**5a**). Das besprochene ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung ist geringfügig durch die Isomeren **5c** und **5d** verunreinigt. Durch ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung ausgehend von kristallisiertem **5a** läßt sich die Zeit bestimmen, nach der die Konzentration auf 50% abgesunken ist; sie beträgt für **5a** ca. 60 min bei 10°C. Der Anteil von **5a** am Gleichgewichtsgemisch liegt bei etwa 23%.

Durch säulenchromatographische Trennung von **5** bei 0°C (SiO₂, Ether/Pentan 1 : 9) lassen sich geringe Anteile des Isomeren **5b** als viskose Flüssigkeit isolieren. Sein ¹H-NMR-Spektrum verändert sich bei ca. 25°C während 30 min kaum.

¹H-NMR-Spektrum von **5b**, 25°C (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.44$ (dd, $J = 4$ und < 2 Hz, 7- und 9-H); 3.82 (t, $J < 2$ Hz, 5-H); 3.08 (t, $J = 9$ Hz, 2-H); 2.39 (symm. m, 1- und 8-H). Die ¹H-NMR-Daten stehen nur mit einem 3,4,6,10-Tetrabrombullvalen (**5b**) im Einklang. Das Brückenkopfproton 5-H wird durch die drei nachbarständigen Bromatome zu relativ tiefem Feld verschoben. Allylkopplung mit den beiden O_C-Protonen führt zur Triplettaufspaltung⁴⁾. Die Zeit der Konzentrationsabnahme auf 50% läßt sich für **5b** analog wie bei **5a** bestimmen; sie beträgt ca. 90 min bei 40°C. Aus der relativen Intensität des für **5b** markanten Triplets bei $\delta = 3.82$ im ¹H-NMR-Spektrum von **5** bestimmt sich sein Anteil zu ca. 8% im Gleichgewichtsgemisch.

Die bei -20°C dem Isomeren **5a** zugehörigen Absorptionen lassen sich durch Differenzbildung mit der Recheneinheit des Spektrometers im ¹H-NMR-Spektrum bei -20°C des Gemisches **5** eliminieren. Das so erhaltene ¹H-NMR-Spektrum läßt klar die

Absorptionen des Isomeren **5c** erkennen. Zusätzlich erscheinen in diesem Differenzspektrum Signale, die einem Isomeren **5d** zugesprochen werden müssen. Sie lassen jedoch keine eindeutige Strukturbestimmung für **5d** zu. Bedingt durch die geringe Konzentration an **5b** wird das Differenzspektrum durch dieses Isomere kaum merklich geprägt.

¹H-NMR-Daten von **5c** aus dem Differenzspektrum, -20°C (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.39 (dd, *J* = 9 und < 2 Hz, 7-H); 6.29 (dd, *J* = 10 und < 2 Hz, 10-H); 3.52 (dd, *J* = 10 und < 2 Hz, 5-H); 3.11 (t, *J* = 9 Hz, 2-H); 2.89 (dt, *J* = 9 und < 2 Hz, 1-H); 2.45 (q, *J* = 9 Hz, 8-H). Die 6 Signale entsprechen 6 Bullvalenprotonen. Zwei erscheinen im olefinischen, vier im aliphatischen Bereich. Da keine Protonen paarweise auftreten, kann **5c** nur 3,4,6,9-Tetrabrombullvalen sein. Doppelresonanzexperimente an **5** unterstützen die Zuordnung⁵. Über das Signal bei δ = 3.52 läßt sich der Anteil von **5c** im Gleichgewichtsgemisch zu ca. 49% bestimmen. Die Isomeren **5a-c** zeigen für die vier Bromatome ausschließlich olefinische Besetzung. Da – wie weiter oben bereits gesagt – bei -20°C das Verhältnis von aliphatischen zu olefinischen Resonanzsignalen bei **5** ca. 3.80:2.20 beträgt, muß das vierte Isomere aliphatisch gebundenes Brom aufweisen. Das doppelte Dublett bei δ = 3.52 von **5c** überlappt nicht mit anderen Absorptionen. Über seine relative Intensität läßt sich der Anteil von **5c** im Differenzspektrum erfassen. Subtrahiert man in diesem Spektrum von der Gesamtintensität im aliphatischen und olefinischen Bereich die **5c** zukommenden Beträge, so errechnet sich für **5d** ein Verhältnis von 1:1 für aliphatische und olefinische Bullvalenprotonen. Eines von den vier Bromatomen besetzt somit in **5d** eine aliphatische, wahrscheinlich eine Cyclopropyl-Position. **5d** wird im Spektrum des Gleichgewichtsgemisches (-20°C) durch zwei scharfe Signale um δ = 6.58 identifiziert. Eine Zuordnung dieser Signale zu bestimmten Protonen von **5d** ist jedoch nicht möglich.

Diskussion

Am Gleichgewichtsgemisch sind die Isomeren **5a**, **5b**, **5c** und **5d** im Verhältnis 23:8:49:20 beteiligt. Die Zeiten der Konzentrationsänderung von 100 auf 50% betragen für **5a** ca. 60 min bei 10°C und für **5b** ca. 90 min bei 40°C. Wie ersichtlich hat **5b** die geringste thermodynamische aber die höchste kinetische Stabilität. Die relative thermodynamische Instabilität von **5b** wird auf die O_B-Anordnung von drei der vier Bromatome und die dadurch bedingte Dipol-Dipol-Abstoßung zurückgeführt⁴.

Die überraschend große kinetische Stabilität von **5b** erklären wir dadurch, daß jede der drei möglichen Cope-Umlagerungen (da das Molekül eine SE aufweist, folgen zwei dem gleichen Reaktionspfad) zu Isomeren führt, die zwei Bromatome in C-Position tragen. Diese Anordnung muß energetisch ungünstig sein. **5b** wird somit vor Isomerisierungen durch zwei relativ hohe Energiebarrieren geschützt.

Bei **5a** und **5c** liegen die Energiebarrieren dagegen tiefer, da der erste Schritt einer Positionsisomerisierung stets zu einer relativ energiearmen Zwischenstufe mit einfacher aliphatischer Besetzung durch ein Bromatom führt (s. z. B. **5d**).

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WM 250. – MS-Spektren: Varian MAT CH-5. – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60, 0.04–0.063 mm; im Regelfall wurde unter Druck gearbeitet⁶⁾. – Dünnschichtchromatographische Analysen: Polygram-SIL G/UV₂₅₄. – Fertigplatten der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren, und Merck Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄. – Alle Reaktionen werden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

2,4,8,10-Tetrabrombicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (2): Zu einer Lösung von 3.5 g Dibrombullvalen (1)³⁾ in 40 ml Dichlormethan werden unter Rühren 2.0 g Brom in 30 ml Dichlormethan bei –78 °C innerhalb von ca. 2 h zugetropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man als Rohprodukt 5.4 g öliges Dibrombullvalendibromid. Ein aliquoter Teil wird in Chloroform aufgenommen und im Kühlschrank kristallisieren gelassen; farbloses, kristallisiertes **2**, Schmp. 173 °C (aus Chloroform). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS intern): δ = 6.59 (d, *J* = 5.2 Hz, 3-H); 6.46 (dd, *J* = 9.8 und 2.4 Hz, 9-H); 6.06 (d, *J* = 11.6 Hz, 7-H); 5.67 (pseudo-t mit Feinaufspaltung, *J* = 11.6, 8.5 und 2.2 Hz, 6-H); 5.00 (schmales m, 8-H); 4.70 (t, *J* = 5.2 Hz, 4-H); 3.65 (schmales m, 1- und 5-H).

C₁₀H₈Br₄ (447.7) Ber. C 26.82 H 1.80 Gef. C 26.95 H 1.78 Molmasse 448 (MS)

Ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums von **2** mit dem Rohprodukt läßt erkennen, daß der Anteil von **2** im Rohprodukt ca. 65% beträgt.

Tribrombullvalen (3): Zu 5.4 g ungereinigtem **2** in 60 ml Acetonitril werden bei Raumtemp. 4.0 g 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 60 ml Acetonitril gegeben und 6 h auf 80 °C erhitzt. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen auf 150 g Eis und 200 ml 1% Schwefelsäure gegossen. Man extrahiert viermal mit je 100 ml Ether, neutralisiert mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat, wäscht nochmals mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Die Etherlösung wird auf ca. 100 ml eingeeengt, über eine 4 cm dicke Kieselgelschicht filtriert und diese mehrmals mit Ether gewaschen. Aus der auf ca. 40 ml eingeeengten Etherlösung kristallisieren im Kühlschrank 2.25 g **3**. Engt man die Mutterlauge auf 5 ml ein und versetzt mit 10 ml Pentan, so fallen um 0 °C nochmals 0.54 g kristallisiertes **3** an; 2.79 g farbloses, kristallisiertes **3**, Schmp. 108–111 °C (aus Methanol).

C₁₀H₇Br₃ (366.9) Ber. C 32.74 H 1.92 Gef. C 33.02 H 1.88 Molmasse 367 (MS)

2,4,7,8,9-Pentabrom- (4a), 2,4,7,8,10-Pentabrombicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (4b): Zu einer Lösung aus 2.02 g **3** in 30 ml Dichlormethan werden unter Rühren bei –78 °C 0.97 g Brom in 20 ml Dichlormethan innerhalb von 2 h getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ca. 3.1 g rohes **4** als schaumigen Feststoff. Flash-Chromatographie⁶⁾ (SiO₂, CCl₄/Pentan 2:3) führt zur Fraktionierung. Durch anschließende fraktionierende Kristallisation aus Methanol werden farbloses, kristallisiertes **4a**, Schmp. 165 °C, und farbloses, kristallisiertes **4b**, Schmp. 141–144 °C, erhalten.

¹H-NMR von **4a** (90 MHz, CDCl₃, TMS intern): δ = 6.44, 6.40, 6.36 (d; dd; dd, *J* = 9; 9 und 2.5; 2.5 und < 2 Hz, 6-, 10- und 3-H); 4.93 (d, *J* = 5 Hz, 8-H); 4.82 (m, 4-H); 3.93 (dd, *J* = 5 und 2.5 Hz, 1-H); 3.31 (weiter aufgespaltenes t, *J* = 9 Hz, 5-H).

¹H-NMR von **4b** (90 MHz, CDCl₃, TMS intern): δ = 6.55, 6.53 (dd; d, *J* = 9 und 2.5; 9 Hz, 9- und 6-H); 6.31 (weiter aufgespaltenes d, *J* < 2 Hz, 3-H); 5.00 (schmales m, 4-H); 4.89 (d, *J* = 4 Hz, 8-H); 3.68 (symm. schmales m, 1-, 5-H).

Die Zuordnungen werden durch Doppelresonanzexperimente gestützt⁵⁾.

C₁₀H₇Br₅ (526.7) Ber. C 22.80 H 1.34 **4a**: Gef. C 22.77 H 1.34 Molmasse 527 (MS)

4b: Gef. C 23.03 H 1.31 Molmasse 527 (MS)

Tetrabrombullvalen (5): Zu 3.1 g ungereinigtem **4** in 60 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemp. 1.8 g DBU in 60 ml Acetonitril und erhitzt 4.5 h auf 80 °C. Das Gemisch wird nach dem

Abkühlen auf 100 g Eis und 150 ml 1proz. Schwefelsäure gegossen. Die weitere Aufarbeitung folgt den Angaben zu **3**. Am Ende wird das gesamte Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 1.01 g (41%) farbloses, kristallisiertes **5**, Schmp. 113 – 115 °C.

$C_{10}H_6Br_4$ (445.8) Ber. C 26.94 H 1.36 Gef. C 27.19 H 1.35 Molmasse 446 (MS)

Chromatographische Abtrennung von 5b: 0.197 g **5** werden in wenig Ether gelöst und nach 12stündigem Kochen unter Rückfluß an einer Kieselgelsäule bei 0 °C chromatographiert. (\varnothing 2 cm, l 15 cm, Ether/Pentan 1:9). **5b** zeigt von allen Isomeren die kleinste Wanderungstendenz.

„Halbwertszeiten“ von **5a** und **5b**: Beide Isomere werden bei –20 °C in $CDCl_3$ gelöst und ihre Abnahme anhand charakteristischer Signale bei 10 bzw. 40 °C 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt.

-
- 1) J. F. M. Oth, K. Müllen, J.-M. Gilles und G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1415 (1974); H. Nakanishi und O. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1803; M. J. S. Dewar und W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1481 (1971); A. Allerhand und H. S. Gutowsky, ebenda **87**, 4092 (1965); M. Saunders, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1699.
 - 2) G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, *Angew. Chem.* **77**, 774 (1965); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **4**, 752 (1965); J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, *Chem. Ber.* **98**, 3385 (1965); G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 773; G. Schröder, *Angew. Chem.* **77**, 682 (1965); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **4**, 695 (1965); J. F. M. Oth, E. Machens, H. Röttele und G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **745**, 112 (1971); C. Hoogzand, J. Nielsen und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2287; J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele und G. Schröder, ebenda **1968**, 3941; H. Röttele, P. Nikoloff, J. F. M. Oth und G. Schröder, *Chem. Ber.* **102**, 3367 (1969); U. Krüerke, *Angew. Chem.* **79**, 55 (1967); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **6**, 79 (1967); E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H.-J. Riebel und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **78**, 599 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 590 (1966); K. Sarma, W. Witt und G. Schröder, *Chem. Ber.* **116**, 3800 (1983); K. Sarma und G. Schröder, *Chem. Ber.* **117**, 633 (1984).
 - 3) J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel und G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3377.
 - 4) Die Abkürzungen bedeuten: B: am Brückenkopf; C: Cyclopropan; O_B: olefinisch nahe dem Brückenkopf; O_C: olefinisch nahe dem Cyclopropan.
 - 5) Details s. Dissertation B. Volkmann, Univ. Karlsruhe 1982.
 - 6) W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).

[295/83]