

Zur Frage der Stellungsisomerie bei disubstituierten Bullvalenen

Keshab Sarma, Walter Witt und Gerhard Schröder*

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

Eingegangen am 4. Februar 1986

Wir berichten über 15 neue disubstituierte Bullvalene (2, 4, 5, 11, 12, 14–20, 22–24) und diskutieren ihr Substitutionsmuster gemeinsam mit dem von 9 bekannten Vertretern (1, 3, 6–10, 13, 21). Die teilweise unerwarteten Ergebnisse werden phänomenologisch geordnet. Für einige Befunde fehlen befriedigende Erklärungen. So bevorzugen z. B. nur manche Substituenten mit „komplementären“ Eigenschaften wie das Paar $\text{CH}_2\text{OH}/\text{Br}$ oder CH_3/CN in den Verbindungen 16 bzw. 18 eine vicinale Anordnung an der Doppelbindung.

Concerning the Question of Positional Isomerism in Disubstituted Bullvalenes

We report about 15 new disubstituted bullvalenes (2, 4, 5, 11, 12, 14–20, 22–24) and discuss their substitution pattern together with 9 known species (1, 3, 6–10, 13, 21). The results which are partly unexpected are put together phenomenologically. We have no reasonable explanation for some results, i.e. only a few substituents with „complementary“ properties like the pair $\text{CH}_2\text{OH}/\text{Br}$ or CH_3/CN in compounds 16 and 18, respectively, prefer a vicinal arrangement at a double bond.

In dieser Arbeit soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit die unterschiedliche elektronische Natur von Substituenten die Isomerenverteilung bei Bullvalenen mit zwei „freien“, d. h. nicht-verbrückten Substituenten bestimmt. Über Synthesen und Substitutionsverhalten einiger Fünfring-anellierter Bullvalene haben wir kürzlich berichtet¹⁾. Bei den hier zu besprechenden Vertretern sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1) *Bullvalene mit verschiedenartigen Substituenten*: Es sind 30 Isomere möglich, wobei 18 paarweise spiegelbildlich zueinander sind, d. h. es liegen 9 Enantiomerenpaare und 12 *meso*-Isomere vor, die über 51 Umlagerungsschritte ineinander überführbar sind (Abb. 1).

2) *Bullvalene mit gleichartigen Substituenten*: Hier reduziert sich die Zahl der denkbaren Isomeren auf 15 einschließlich 3 Enantiomerenpaaren²⁾. Die Zahl der möglichen Isomerisierungsschritte beträgt jetzt 27.

Ohne Berücksichtigung physikalischer Effekte ergibt sich aus statistischer Sicht im Falle verschiedenartiger Substituenten eine Wahrscheinlichkeit von 3.33% pro Isomeres, während bei Systemen mit gleichartigen Substituenten eine 6.66% Häufigkeit auftritt. Das Bild der Isomerenverteilung im „eingefrorenen Zustand“, das sich innerhalb eines Temperaturbereichs von 20 bis 40 °C nach den ¹H-NMR-Spektren nicht nennenswert verändert, ist gekennzeichnet durch die Dominanz einiger weniger, thermodynamisch begünstigter Spezies. Tab. 1 zeigt die Isomerenverteilung bei 24 disubstituierten Bullvalenen. Die Aufschlüsselung der Gleichgewichtsgemische fußt auf den Tieftemperatur-NMR-Spektren und bisweilen auf Analogiebetrachtungen. Pauschalangabe

ben, wie z.B. OO 100% spiegeln mangelnde Detailinformation der NMR-Spektren wider (13, 14, 22, 24).

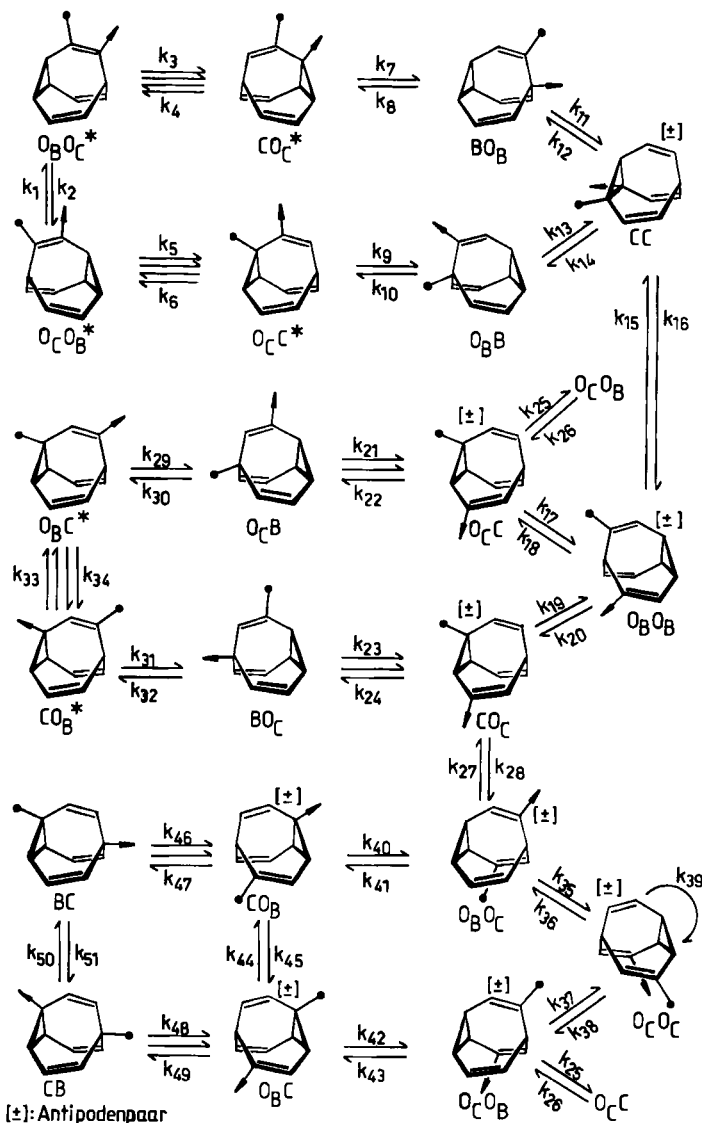


Abb. 1. Positionsisomere und Umlagerungsprozesse bei disubstituierten Bullvalenen mit verschiedenartigen Substituenten³⁾

Ist $\bullet \equiv \blacktriangleright$, so sind: $O_B O_C^* / O_C O_B^* \equiv O_B O_C^*, CO_C^* / O_C C^* \equiv CO_C^*, BO_B / O_B B \equiv BO_B, CC^{[\pm]} \equiv CC, O_B O_B^{[\pm]} \equiv O_B O_B, O_C O_C^{[\pm]} \equiv O_C O_C, CO_C^{[\pm]} / O_C C^{[\pm]} \equiv CO_C^{[\pm]}, O_B O_C^{[\pm]} / O_C O_B^{[\pm]} \equiv O_B O_C^{[\pm]}, CO_B^{[\pm]} / O_B C^{[\pm]} \equiv CO_B^{[\pm]}, BO_C / O_C B \equiv BO_C, CO_B^* / O_B C^* \equiv CO_B^*, BC / CB \equiv BC$. Die $(12 + 9 \times 2)$ Isomeren reduzieren sich zu $(9 + 3 \times 2)$ Isomeren und die 51 Umlagerungsprozesse vermindern sich auf 27

Tab. 1. Stellungsisomerie bei disubstituierten Bullvalenen

Subst. am Bullvalen	Isomerenverteilung (%)				Lit.
	$O_B O_B$	olefinische $O_B O_C$	Position $O_C O_C$	aliphatische Position $O_B O_C^*$	
1 -Br -Br	14	59	27	-	2a, 8)
2 -F -F	1	16	12	-	BO _C 71 7)
3 -OrBu -OrBu	-	++	++	-	2a)
4 -CH ₃ -CH ₃	25	55	20	-	diese Arbeit ⁸⁾
5 -Ph -Ph	53	40	7	-	8)
6 -CO ₂ Me -CO ₂ Me	75	25 ^{a)}	-	-	9)
7 -CHO -CHO	68	32	-	-	10)
8 -CH=N-OH -CH=N-OH	40	60	-	-	10)
9 -CN -CN	72	28	-	-	10)
10 -CH ₂ OH ^{b)} -CH ₂ OH	70	20	-	-	10
11 -CH ₂ OCH ₃ ^{b)} -CH ₂ OCH ₃	60	30	-	-	10
12 -CH ₂ OAc ^{b)} -CH ₂ OAc	60	30	-	-	10
13 -F -Cl	OO 57	-	-	-	B _(F) O _(Cl) 43 2b)
14 -F -Br	OO 51	-	-	-	B _(F) O _(Br) 49 7)
15 -CH ₃ -Br	25	45 ^{e)}	25	5 ^{c)}	-
16 -CH ₂ OH ^{b)} -Br	-	40	-	22/26 ^{c)}	12 ^{d)}
17 -CH ₂ OAc ^{b)} -Br	-	40	-	22/26 ^{c)}	12
18 -CH ₃ -CN	50	-	-	50 ^{c)}	-
19 -CH ₂ OAc ^{b)} -CN	67	-	-	2/17	14 ^{d)}
20 -CH ₃ -CO ₂ CH ₃	52	30	-	18	-
21 -CH ₂ OH ^{b)} -CO ₂ CH ₃	70	-	-	5/13 ^{e)}	12 ^{d)}
22 -Br -CN	OO 100	-	-	-	-
23 -Br -CHO	30	20/42 ^{e)}	-	3/5 ^{c)}	-
24 -SEt -CN	OO 100	-	-	-	-

Anmerkungen: ++: Hauptprodukt, -: nicht nachweisbar.

a) Angaben in 9) lauten: 100% OO, davon 75% $O_B O_B$. In Analogie zu 5, 7, 8 und 9 muß 6 noch 25% $O_B O_C$ zeigen. - b) Der relativ hohe Anteil an aliphatischer Besetzung könnte auf ein „wasserstoffähnliches“ Verhalten¹¹⁾ der CH₂X-Gruppe hinweisen. - c) $O_B O_C^*/O_C O_B^*$ ¹³⁾. - d) Aliphatische Besetzung nur durch die CH₂X-Gruppe. - e) $O_B O_C/O_C O_B$ ¹³⁾.

Aus den Daten der Tab. 1, die 12 disubstituierte Bullvalene mit gleichen (1–12) und 12 disubstituierte Bullvalene mit verschiedenen Substituenten (13–24) aufweist, lassen sich einige verallgemeinernde Aussagen ableiten.

1) Bis auf Fluor (Verbindungen 2, 13, 14), das die B-Position bevorzugt^{2b}), zeigen sämtliche Substituenten eine Vorliebe für die olefinische, insbesondere für die O_B -Position. Als Ursache spielen u. a. Konjugationseffekte eine Rolle, wie sie auch von Kloosterziel et al.⁴) zur Erklärung des Substitutionsverhaltens bei Cycloheptatrienen postuliert wurden: Der Substituent ist stets so plaziert, daß eine größtmögliche konjugative Stabilisierung erreicht wird. Eine Übertragung auf Bullvalen unter der auf photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen⁵) basierenden Annahme einer Konjugation im cisoiden Divinylcyclopropan-System erscheint vernünftig. Gemäß dieser Betrachtung und in Analogie zu monosubstituierten Bullvalenen⁶) sollten die $O_B O_B$ -Isomeren das Gleichgewicht bei disubstituierten Bullvalenen beherrschen. Jedoch wird nur bei den Verbindungen 5–7 und 9–12 mit gleichen sowie 19–21 mit ungleichen Substituenten das Gleichgewichtsgemisch durch $O_B O_B$ -Isomere beherrscht. Auffallend ist, daß beim Dioxim 8 die $O_B O_C$ - und nicht – wie in dieser Gruppe üblich – die $O_B O_B$ -Anordnung überwiegt.

2) Bei den bromhaltigen Bullvalenen 1, 15–17, 23 beobachtet man eine deutliche Präferenz für die Isomeren mit $O_B O_C$ -Besetzung sowie $O_C O_B$ -Besetzung bei 23¹³). Bei 16 und 17 ist das $O_B O_B$ -Isomere nicht nachweisbar. Betrachtungen an Molekül-Modellen lassen vermuten, daß sterische Effekte, wie sie zur Erklärung des Substituentenverhaltens beim Di-*tert*-butoxybullvalen (3) in Betracht gezogen wurden^{2a}), nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften.

3) Bemerkenswert ist, daß außer bei Dibrom- (1), Difluor- (2), Di-*tert*-butoxy- (3), Dimethyl- (4), Diphenylbullvalen (5) und Brommethylbullvalen (15) der prozentuale Anteil der $O_C O_C$ -Isomeren unterhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze liegt.

4) Bei den disubstituierten Bullvalenen 10–12 mit jeweils zwei gleichen CH_2X -Substituenten finden wir einen relativ hohen Anteil an aliphatischen Positionsisomeren. Hierfür kommen BO -, CO -, BC - und CC -Anordnungen in Frage. Wir sind versucht, bei der CH_2X -Gruppe von einem „wasserstoffähnlichen“ Verhalten zu sprechen¹¹). Diese Betrachtung macht verständlich, warum eine eindeutige Bevorzugung von OO -Positionen nicht mehr gegeben ist. Die Aussage gilt auch für die disubstituierten Bullvalene 16, 17, 19 und 21 mit nur einem CH_2X -Substituenten.

5) Eine interessante Perspektive eröffnet sich bei der Untersuchung der disubstituierten Bullvalene 15–21 und 23 mit Substituenten von ungleichem oder gegensätzlichem elektronischem Charakter. Hier beobachtet man erstmals Isomere mit $O_B O_C^*/O_C O_B^*$ -Besetzung¹³), deren Anteil am Gleichgewichtsgemisch bis zu 50% (16–18) betragen kann. Offenbar wird durch vicinale Anordnung dieser „komplementären“ Substituenten an der Doppelbindung ein Energiegewinn erreicht. Besonders überrascht hat uns das Verhalten der Verbindungen 16 und 17 mit der CH_2X -/Br-Kombination.

Die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Frage der Stellungsisomerie bei disubstituierten Bullvalenen waren zum Teil unerwartet. Wir meinen, daß weitere Studien insbesondere bei disubstituierten Bullvalenen mit „komplementären“ Substituenten angebracht erscheinen.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige Unterstützung. K. S. ist der *BASF Aktiengesellschaft* für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60, 0.063–0.2 mm, versetzt mit 2% Fluoreszenzindikator; bei Arbeiten unter Druck¹⁴⁾: Merck Kieselgel 60, 0.04–0.063 mm. – Dünnschichtchromatographische Analysen: Polygram SIL G/UV₂₅₄-Fertigplatten der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren, und Merck Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄. – Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

Difluorbullvalen (2)⁷⁾: Zu einer Lösung von 2.02 g (6.9 mmol) Dibrombullvalen (1)^{2a)} in 50 ml Pyridin gibt man 5.33 g (41.9 mmol) AgF und 1.81 g (69.9 mmol) LiF und erhitzt unter Rühren das Reaktionsgemisch im Dunkeln ca. 100 h auf 115 °C. Nach dem Abkühlen rührt man die Suspension in 250 ml Ether ein, dekantiert vom zurückbleibenden Schlamm, wäscht mit verd. wäßriger H₂SO₄ bis zur sauren Reaktion und dann dreimal mit je 100 ml Wasser. Nach dem Trocknen wird der Ether über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand chromatographiert (SiO₂, Pentan/Ether = 50:1). Das anfallende kristalline Gemisch aus **2** und **1** läßt sich durch fraktionierende Sublimation trennen, **2**: 60 °C Badtemp./0.1 Torr; **1**, das ab ca. 68 °C sublimiert, wird der Austauschreaktion wieder zugeführt. 418 mg (2.51 mmol, 36%) farbloses kristallines **2**, Schmp. 115 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO, 155 °C): δ = 4.48 (sehr br, s, 8 Bullvalen-H). – (CDCl₃, –20 °C): δ = 5.9 und 5.4 (je 1 m, 4.76 olefin. H), 2.64 und 2.38 (je 1 m, 3.24 aliph. H). – ¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃, –20 °C, Referenz: CCl₃F): δ = –85.4 (t, J = 19 Hz, 0.16 O_C-F), –88.7 (t, J = 18 Hz, 0.24 O_C-F), –89.1 (dt, J = 18 und 5 Hz, 0.71 O_C-F), –93.4 (t, J = 19 Hz, 0.16 O_B-F), –94.6 (t, J = 20 Hz, 0.02 O_B-F), –150.2 (q, J = 18 Hz, 0.71 B-F). – Die in Tab. 1 angegebene Gleichgewichtsverteilung folgt insbesondere aus dem informativen ¹⁹F-NMR-Spektrum bei –20 °C.

C₁₀H₈F₂ (166.2) Ber. C 72.28 H 4.85

Gef. C 71.99 H 4.84 Molmasse 167 (osmometr. in CHCl₃)

Dimethylbullvalen (4): Die klare, auf 0 °C gekühlte Lösung von Methylolithium aus 6.39 g (45 mmol) Methyljodid, 0.7 g (100 mmol) Lithium in 115 ml Ether wird über eine Teflonkapillare langsam bei 0 °C zu einer Suspension aus 1.9 g (10 mmol) Kupfer(I)-jodid und 20 ml Ether getropft. In die schwach milchig trübe Lösung des „Corey-Reagenzes“ LiCu(CH₃)₂¹⁵⁾ wird bei 0 °C eine Lösung von 322 mg (1.12 mmol) **1** in 15 ml Ether getropft. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach 15 h wird bei 0 bis 5 °C mit gesättigter NH₄Cl-Lösung zersetzt, die etherische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Ether wird zunächst bei Normaldruck, der gelbbraune Rückstand dann i. Vak. destilliert; 151 mg (0.95 mmol, 85%) farbloses, öliges **4**. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, 120 °C): δ = 4.04 (s, 8 Bullvalen-H), 1.78 (s, 6 Methyl-H). – (CD₂Cl₂, –60 °C): δ = 5.80 (m, 2 olefin. H, jeweils vicinal zu einer olefin. Methylgruppe), 5.61 (m, 2 olefin. H an unsubstituierter Doppelbindung), 2.10 (m, 4 aliph. Bullvalen-H), 1.78 (pseudo-t, J = 1.7 Hz, 6 Methyl-H), 1.57 (s, <0.3 Methyl-H). – ¹³C-NMR (62.89 MHz in CDCl₃ bei –50 °C⁸⁾): δ = 138.3 und 137.4 (je 1 s, Methyl an C-O_B), 135.0 und 134.6 (je 1 s, Methyl an C-O_C), 127.9, 127.3, 127.1, 126.5 und 125.9 (je 1 d, olefin. C ohne vicinale Methylgruppe), 119.9, 119.8, 119.3 und 119.1 (je 1 d, olefin. C mit vicinaler Methylgruppe), 41.8 (d, C-B von O_BO_B), 35.7 (d, C-B von O_BO_C), 29.7 (d, C-B von O_CO_C); 27.6, 27.5, 27.3 und 26.6 (C-Methyl), 23.6 und 23.5 (je 1 d, cycloprop. C mit vicinaler

Methylgruppe), 20.2, 20.0, 19.9, 19.7 und 19.6 (je 1 d, cycloprop. C ohne vicinale CH₃-Gruppe).

– UV (Ether): λ_{\max} (ϵ) = 235 (Sch, 2200), 222 nm (Sch, 4500).

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92

Gef. C 91.02 H 8.97 Molmasse 158 (MS)

Diphenylbullvalen (5)⁸⁾: Zu 2.78 g (20 mmol) CuBr in 40 ml Ether werden bei Raumtemp. 20 ml einer 2 M etherischen Phenyllithiumlösung getropft. Anschließend gibt man eine Lösung von 600 mg (2.1 mmol) **1** in 15 ml Ether zu, rührt 70 h bei Raumtemp., zersetzt mit 100 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung, trennt die etherische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch getrennt (SiO₂, Pentan/Ether = 98:2), 469 mg (1.68 mmol, 80%) farbloses kristallines **5**, Schmp. 83–84°C (aus Pentan/Ether = 1:1). – ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO, 150°C): δ = 7.45–7.23 (m, 10 Phenyl-H), 4.51 (br. s, 8 Bullvalen-H). – (CDCl₃, –40°C): δ = 7.48–7.27 (m, 10 Phenyl-H), 6.30–5.97 (m, 4 olefin. H), 3.65 (schm. m, 0.53 H_B von O_BO_B), 3.28 (t, J = 9 Hz, 0.40 H_B von O_BO_C), 2.88 (pseudo-t, J = 9 Hz, 0.40 H_C von O_BO_C), 0.14 H_C von O_CO_C und 0.07 H_B von O_CO_C), 2.67–2.40 (m, 2.46 H_C). – UV (Ether): λ_{\max} (ϵ) = 253 (17800), 218 nm (Sch, 19400).

C₂₂H₁₈ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43

Gef. C 93.09 H 6.51 Molmasse 282 (MS)

Bis(methoxymethyl)bullvalen (11): 285 mg (1.5 mmol) Bullvalendimethanol (10)¹⁰⁾ und 1.5 ml (3.42 g, 24.1 mmol) Methyljodid werden in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemp. in kleinen Portionen insgesamt 96 mg (4.0 mmol) Natriumhydrid zugesetzt. Nach 24 h wird wenig Methanol zugegeben, im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit ca. 30 ml Wasser aufgenommen und das Produkt hieraus dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird der Ether im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt (SiO₂, Ether/Hexan = 3:7), 220 mg (1.0 mmol, 68%) farbloses, öliges **11**, Sdp. 60°C (Badtemp.)/0.01 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, 120°C): δ = 4.25 (s, 8 Bullvalen-H), 3.77 (s, 4 Methylen-H), 3.30 (s, 6 Methyl-H). – (250 MHz, CDCl₃, –40°C): δ = 5.87 (m, 4.20 olefin. H), 3.83 und 3.76 (je 1 s, zus. 1.10 Methylen-H von O_BO_C), das zu erwartende AB-System wird nicht gefunden), 3.80 und 3.72 (AB, J = 11.2 Hz, 2.40 Methylen-H von O_BO_B), 3.37 (m, ca. 0.5 Methylen-H von Isomeren mit aliph. Besetzung), 3.23 und 3.22 (je 1 s, 6 Methyl-H), 2.56–2.13 (m, 3.8 aliph. Bullvalen-H). – UV (Ether): λ_{\max} (ϵ) = 235 nm (Sch, 2500).

C₁₄H₁₈O₂ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31

Gef. C 76.99 H 8.34 Molmasse 218 (MS)

Bis(acetoxymethyl)bullvalen (12): Zu 245 mg (1.3 mmol) Bullvalendimethanol (10)¹⁰⁾ in 5 ml Pyridin gibt man unter Rühren bei ca. 0°C mit einer Spritze tropfenweise eine Lösung von 0.28 ml (306 mg, 3.9 mmol) Acetylchlorid in 0.5 ml Pyridin und läßt 10 h bei Raumtemp. weiter-rühren. Die Hauptmenge des Pyridins wird im Rotationsverdampfer abgezogen, der ölige Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, mit 50 ml 2 N HCl pyridinfrei gewaschen, die Etherphase abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach dem Entfernen des Ethers anfallende gelbbraune Produkt wird durch PSC (Ether/Hexan = 2:8) gereinigt; 250 mg (0.9 mmol, 70%) farbloses, öliges **12**, Sdp. 100°C (Badtemp.)/0.01 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, 140°C): δ = 4.28 (s, 8 Bullvalen-H), 4.41 (s, 4 Methylen-H), 2.05 (s, 6 Methyl-H). – (250 MHz, CDCl₃, –40°C): δ = 5.92 (m, 4.20 olefin. H), 4.49, 4.45 und 4.44 (je 1 pseudo-s, 3.56 Methylen-H von Isomeren mit olefin. Besetzung), 4.07 (m, 0.44 Methylen-H mit aliph. Besetzung), 2.53 (t, teilweise überlagert, J \approx 8.1 Hz, 0.35 H_C von O_BO_C), 2.44 (d, J = 8.1 Hz, 0.55 H_B von O_BO_B),

2.37–2.19 (m, 2.90 aliph. Bullvalen-H), 2.11 und 2.10 (je 1 s, 6 Methyl-H). – UV (Ether): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 237 \text{ nm}$ (Sch, 3000).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (274.3) Ber. C 70.06 H 6.61
Gef. C 69.96 H 6.68 Molmasse 274 (MS)

Bromfluorbullvalen (14)⁷⁾: 137 mg (0.92 mmol) Fluorbullvalen^{6c)} in 10 ml CH_2Cl_2 werden tropfenweise bei -78°C mit einer Lösung von 150 mg (0.94 mmol) Brom in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Gegen Ende der Bromzugabe beobachtet man verlangsamte Entfärbung. Es wird noch 1 h bei -78°C weitergerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleibt ein rötlich-brauner, viskoser Rückstand, der durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Pentan/Ether = 9:1) gereinigt wird; 222 mg (0.72 mmol, 78%) farbloses, kristallines *Fluorbullvalendibromid*, Schmp. 68°C . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.14, 5.93$ und 5.73 (je 1 m, 5.84 olefin. H), 4.93 (d überlagert durch t, $J = 8$ und 5 Hz, 1 aliph. H, α -ständig zu Br), 4.71 (t, $J = 5$ Hz, 1 aliph. H, α -ständig zu Br), 3.46 (m, 1.16 Brückenkopf-H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , CCl_3F als Referenz): $\delta = -124.8$ (t von t, $J = 18$ und 5 Hz, 0.16 olefin. F), -131.3 (schm. m, 0.04 Brückenkopf-F), -131.9 (schm. m, 0.80 Brückenkopf-F). Die NMR-Spektren zeigen ein Gemisch von 3 Isomeren im Verhältnis 80:16:4 an.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{F}$ (307.9) Ber. C 39.00 H 2.94
Gef. C 39.21 H 2.92 Molmasse 308 (MS)

Zu 222 mg (0.72 mmol) Fluorbullvalendibromid in 10 ml Acetonitril werden bei Raumtemp. 220 mg (1.44 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 10 ml Acetonitril gegeben und 6 h auf 80°C erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wird auf 40 ml 1proz. eiskalte H_2SO_4 gegossen. Man extrahiert sechsmal mit je 25 ml Ether, wäscht neutral und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt chromatographiert (SiO_2 , Pentan/Ether = 25:1). 136.8 mg (0.6 mmol, 65% bez. auf Fluorbullvalen) farbloses, viskoses **14**. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 155°C): $\delta = 4.48$ (sehr br. s, 8 Bullvalen-H). – (250 MHz, CDCl_3 , -20°C): $\delta = 6.28$ (pseudo-s, 0.40 olefin. H), 6.21 (schmales m, 0.71 olefin. H), 5.86 (m, 3.03 olefin. H), 5.39 (m, 0.54 olefin. H), 2.85 (m, 0.92 aliph. H), 2.66 (m, 0.59 aliph. H), 2.40 (m, 1.81 aliph. H). – $^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , -20°C , Referenz: CCl_3F): $\delta = -84.8$ (t, $J = 19$ Hz, 0.21 olefin. F), -86.6 (t, $J = 19$ Hz, 0.18 olefin. F), -92.8 (t, $J = 19$ Hz, 0.04 olefin. F), -93.1 (t, $J = 19$ Hz, 0.08 olefin. F), -148.0 (q und t, J je 19 Hz, 0.49 Brückenkopf-F). – Die in Tab. 1 angegebene Gleichgewichtsverteilung folgt insbesondere aus dem $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bei -20°C . – UV (Ether): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 277 \text{ nm}$ (Sch, 210).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrF}$ (227.0) Ber. C 52.89 H 3.55
Gef. C 51.06 H 3.50¹⁶⁾ Molmasse 227 (MS)

Brommethylbullvalen (15): In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 50 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und unter kräftigem Rühren bei -78°C aus zwei Tropftrichtern langsam Lösungen von 1.2 g (8.32 mmol) Methylbullvalen^{6b)} (Darstellung auch analog 4 möglich) und 0.424 ml (1.33 g, 8.32 mmol) Brom in jeweils 50 ml CH_2Cl_2 zuge tropft. Nach dem Aufarbeiten fällt Methylbullvalendibromid als bräunliches Öl an. Es wird in 40 ml DMSO aufgenommen, das Gemisch bei Raumtemp. unter Rühren langsam zu 2.5 g (45 mmol) KOH in 2.5 ml Wasser getropft und dann 1/2 h auf 70°C erwärmt, wobei Braunfärbung eintritt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung, extrahiert dreimal mit je 50 ml Ether, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Das gelbe Öl wird chromatographiert (SiO_2 , Pentan), 687 mg (3.08 mmol, 37%) farbloses, flüssiges **15**, Sdp. 80°C (Badtemp.)/ 0.08 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 140°C): $\delta = 4.30$ (s, 8 Bullvalen-H), 1.85 (s, 3 Methyl-H). – (CDCl_3 , -40°C , 250 MHz): $\delta = 6.21$ (m, 0.95 olefin. H von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}/\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}$, $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{C}$), 6.04 – 5.61 (br. m, 3.05 olefin. H), 2.70 (m, 1.0 aliph. H), 2.30 (m, 3.0 aliph. H), 2.01 (s, 0.15

Methyl-H, dieses Signal ist der Hinweis auf die $O_B O_C^*/O_C O_B^*$ -Anordnung), 1.94 (s, 0.75 Methyl-H von $O_B O_B$), 1.89 (s, 1.35 Methyl-H von $O_B O_C/O_C O_B$), 1.87 (s, 0.75 Methyl-H von $O_C O_C$). – UV (Ether): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 230 \text{ nm}$ (Sch, 5100).

$C_{11}H_{11}Br$ (223.1) Ber. C 59.22 H 4.97
Gef. C 60.01 H 5.12 Molmasse 223 (MS)

Brombullvalenmethanol (16): Zu einer Suspension von 100 mg $LiAlH_4$ in 5 ml Ether/THF (1:1) wird unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit bei $-50^\circ C$ mit einer Spritze eine Lösung von 925 mg (3.9 mmol) Brombullvalencarbaldehyd (23) (s. u.) in 35 ml Ether/THF (1:1) langsam zugetropft. Unter Rühren läßt man die Reaktionstemp. innerhalb von 3 h auf $-10^\circ C$ ansteigen, gibt mit einer Spritze 2 ml Wasser zu, bei $0^\circ C$ dann 2 ml gesättigte Na_2CO_3 -Lösung und läßt das Gemisch bei Raumtemp. ca. 30 min rühren, wobei sich ein feiner Niederschlag abscheidet. Er wird über Celite abfiltriert und zweimal mit je 20 ml Ether/THF (1:1) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige, leicht gelbliche Rückstand chromatographiert (SiO_2 , Ether/Pentan = 7:3). 790 mg (3.31 mmol, 85%) farbloses, öliges 16, Sdp. $90^\circ C$ (Badtemp.)/0.01 Torr. – 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]DMSO$, $120^\circ C$): $\delta = 4.37$ (s, 8 Bullvalen-H), 3.83 (s, 2 Methylen-H), 3.40 (br. s, H_2O und Hydroxyl-H). – (250 MHz, $CDCl_3$, $-40^\circ C$): $\delta = 6.20$ (br. m, 0.52 olefin. H, vicinal zu olefin. Br), 5.86 (br. m, 3.60 olefin. H), 4.09, 4.01 und 3.63 (s, s, br. s, 0.64, 1.12 und 0.24 Methylen-H, zus. 2H), 2.97–2.12 (mehrere m, 3.88 aliph. H), 1.78 (br. s, 1 Hydroxyl-H). – UV (Ether): Endabsorption.

$C_{11}H_{11}BrO$ (239.1) Ber. C 55.26 H 4.64
Gef. C 55.45 H 4.67 Molmasse 239 (MS)

(Acetoxymethyl)brombullvalen (17): Zu 255 mg (1.06 mmol) 16 in 3 ml Pyridin werden bei $0^\circ C$ unter Rühren mit einer Spritze 125 mg Acetanhydrid (0.11 ml, 1.22 mmol) in 0.3 ml Pyridin getropft. Man läßt bei Raumtemp. 12 h weiterrühren, versetzt mit 5 ml Wasser, extrahiert mit Ether ($4 \times$ je 20 ml), wäscht die etherische Phase zweimal mit je 20 ml 2 N HCl, einmal mit 20 ml Wasser, einmal mit 5 ml gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung, trocknet über $MgSO_4$ und zieht den Ether im Rotationsverdampfer ab. Der gelbbraune ölige Rückstand wird chromatographiert (SiO_2 , Ether/Pentan = 3:7). 210 mg (0.75 mmol, 71%) farbloses, öliges 17, Sdp. $80^\circ C$ (Badtemp.)/0.01 Torr. – 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]DMSO$, $140^\circ C$): $\delta = 4.49$ (s, 2 Methylen-H), 4.38 (s, 8 Bullvalen-H), 2.11 (s, 3 Methyl-H). – (250 MHz, $CDCl_3$, $-40^\circ C$): $\delta = 6.26$ und 6.18 (je 1 m, zus. 0.92 olefin. H, vicinal zu olefin. Br bzw. CH_2OAc), 5.98 (m, 3.20 olefin. H), 4.63, 4.35 (AB-System, $J = 11.5 \text{ Hz}$, 0.80 Methylen-H von $O_B O_C$), 4.50 (s, 0.44 Methylen-H von $O_C O_B^*$), 4.43 (s, 0.52 Methylen-H von $O_B O_C^*$), 4.04 (m, 0.24 Methylen-H von Isomeren mit aliph. CH_2OAc -Besetzung), 2.86 (t, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 0.22 H_C von $O_C O_B^*$), 2.80 (t, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 0.66 H_B von $O_C O_B^*$ und $O_B O_C$), 2.61 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 0.18 H_C von Isomeren mit aliph. Besetzung (?)), 2.52 (t, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 0.22 H_B von $O_B O_C^*$), 2.32 (m, 2.60 H, sonstige H_C und H_B), 2.12, 2.11, 2.09 (je 1 s unterschiedlicher Intensität, 3 Methyl-H). – UV (Ether): Endabsorption.

$C_{13}H_{13}BrO_2$ (281.1) Ber. C 55.54 H 4.66
Gef. C 55.49 H 4.77 Molmasse 281 (MS)

Methylbullvalencarbonitril (18): 500 mg (2.24 mmol) 15, 165 mg (3.36 mmol) trockenes NaCN und 300 mg (3.36 mmol) trockenes CuCN werden in 50 ml DMF 8 h auf $160^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Man trocknet über Na_2SO_4 , zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhält ein tiefbraunes Öl, das chromatographiert wird (SiO_2 , Ether/Hexan = 3:7); 196 mg (1.16 mmol, 52%) farbloses, öliges 18, Sdp. $100^\circ C$ (Badtemp.)/0.1 Torr. – 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]DMSO$, $140^\circ C$): $\delta = 4.34$ (s, 8 Bullvalen-H), 1.93 (s, 3 Methyl-H). – (CD_2Cl_2 , $-40^\circ C$):

$\delta = 6.68$ (pseudo-d, $J = 8$ Hz, 0.5 olefin. H von $O_B O_B$ und $O_C O_B$), 5.85 (schmales m, 3.5 olefin. H), 2.45 (m, 4 aliph. H), 2.14 (s, 1.5 Methyl-H von $O_B O_C^*$), 1.83 (t, $J = 1.6$ Hz, 1.5 Methyl-H von $O_B O_B$ und $O_C O_B$). – UV (Ether): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 254$ nm (Sch, 3400).

$C_{12}H_{11}N$ (169.2) Ber. C 85.17 H 6.55 N 8.28
Gef. C 85.06 H 6.61 H 8.26 Molmasse 169 (MS)

(Acetoxymethyl)bullvalencarbonitril (19): 480 mg (1.71 mmol) 17, 125 mg (2.52 mmol) NaCN und 225 mg (2.52 mmol) CuCN werden in 25 ml DMF 8 h auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 25 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die Etherphasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung cyanidfrei gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und der Ether im Rotationsverdampfer abgezogen. Der tiefbraune, ölige Rückstand wird chromatographiert (SiO_2 , Ether/Pentan = 7:3). 302 mg (1.33 mmol, 78%) farbloses, kristallines 19, Schmp. 80 °C (aus Ether und nach Sublimation bei 0.01 Torr, 60 °C Badtemp.). – 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]DMSO$, 140 °C): $\delta = 4.54$ (s, 2 Methylen-H), 4.47 (s, 8 Bullvalen-H), 2.13 (s, 3 Methyl-H). – (250 MHz, $CDCl_3$, –40 °C): $\delta = 6.73$ (d, $J = 8.2$ Hz, 0.82 olefin. H vicinal zur CN-Gruppe), 6.13–5.73 (m, 3.32 olefin. H), 4.58 und 4.37 (AB-System, $J = 11.2$ Hz, 1.34 Methylen-H von $O_B O_B$), 4.50 (s, 0.34 Methylen-H von $O_C O_B^*$), 4.42 (s, 0.04 Methylen-H von $O_B O_C^*$), 4.17 und 4.00 (AB-System, $J = 11.5$ Hz, 0.20 Methylen-H von CO_B), 4.07 (s, 0.08 Methylen-H von CO_B^* oder BO_B), 2.71–2.44 (m, 3.86 aliph. H, bei 2.65 d, $J = 8.3$ Hz, Brückenkopf-H von $O_B O_B$), 2.12, 2.13 und 2.14 (je 1 s, 3 Methyl-H von CO_B , $O_C O_B^*$ und $O_B O_B$). – UV (Ether): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 262$ nm (3250).

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227.3) Ber. C 73.99 H 5.76 N 6.16
Gef. C 73.83 H 5.72 N 6.12 Molmasse 227 (MS)

Methylbullvalencarbonensäure-methylester (20): 80 mg 18 in 2 ml DMSO werden bei äußerer Kühlung mit 1 ml 5 N NaOH (5.0 mmol) und danach mit 0.5 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch bei 70 °C ca. 16 h rühren, zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, löst den braunen Rückstand in 5 ml Wasser und säuert stark an mit 6 N HCl. Der ausfallende bräunliche Niederschlag wird abfiltriert und in ca. 5 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird bei äußerer Kühlung tropfenweise mit einer etherischen CH_2N_2 -Lösung versetzt. Nach 1/2 h wird verd. Essigsäure zugegeben, im Rotationsverdampfer eingengt, die verbleibende wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert, die etherische Lösung mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wird chromatographiert (SiO_2 , Ether/Pentan = 7:3). 68 mg (0.34 mmol, 68%) farbloses, öliges 20, Sdp. 60 °C (Badtemp.)/0.05 Torr. – 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]DMSO$, 140 °C): $\delta = 4.45$ (s, 8 Bullvalen-H), 3.78 (s, 3 Methylester-H), 1.84 (s, 3 Methyl-H). – (250 MHz, $CDCl_3$, –40 °C): $\delta = 7.14$ (pseudo-d, $J = 8.3$ Hz, 0.82 olefin. H von $O_B O_B$ und $O_C O_B$), 6.03–5.55 (m, 3.18 olefin. H), 3.76, 3.74 und 3.71 (je 1 s, 3 Methylester-H), 3.25 (t, $J = 8.0$ Hz, überlappend mit d, ca. 0.5 H_B von $O_C O_B^*$ und $O_C O_B$), 3.20 (d, $J = 8.0$ Hz, überlappend mit t, ca. 0.5 H_B von $O_B O_B$), 2.41 (m, 3 H_C), 1.88 und 1.86 (je 1 s, 3 Methyl-H). – UV (Ether): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 258$ (3200), 218 nm (Sch, 7600).

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.3) Ber. C 75.20 H 6.97
Gef. C 75.39 H 6.77 Molmasse 202 (MS)

Brombullvalencarbonitril (22): 9.9 g (34.4 mmol) 12a), 1.87 g (37.8 mmol) trockenes NaCN und 3.4 g (37.8 mmol) trockenes CuCN werden in 600 ml DMF 8 h auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das braunschwarze Reaktionsgemisch mit 400 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt und fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Man wäscht die vereinigten Etherphasen mit gesättigter NaCl-Lösung, dann mit Wasser, trocknet über $MgSO_4$ und zieht den Ether im Rotationsverdampfer ab. Umkristallisation des halbfesten gelblichen Rückstandes aus Toluol liefert Bullvalencarbonitril

(9). Die Mutterlauge wird im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand chromatographiert (SiO_2 , CH_2Cl_2). Man erhält 1.1 g 1 (1. Fraktion), 3.08 g (17.1 mmol, 50%) **9**¹⁰ (3. Fraktion) und 2.3 g (9.8 mmol, 28%) farbloses öliges **22** (2. Fraktion), Sdp. 60 °C (Badtemp.)/0.04 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 120 °C): $\delta = 4.58$ (s, 8 Bullvalen-H). – (CD_2Cl_2 , –30 °C): $\delta = 6.75$ (pseudo-d, $J = 8$ Hz, 1 olefin. H vicinal zur CN-Gruppe), 6.37–5.68 (m, 3 olefin. H), 3.15–2.32 (m, 4 aliph. H). – UV (Ether): λ_{max} (ϵ) = 270 (Sch, 2500), 237 (Sch, 6400), 225 nm (Sch, 9600).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrN}$ (234.1) Ber. C 56.43 H 3.44 N 5.98

Gef. C 56.95 H 3.53 N 5.93 Molmasse 234 (MS)

Brombullvalencarbaldehyd (23): Zu einer Lösung von 936 mg (4.1 mmol) **22** in 80 ml absol. Toluol tropft man unter N_2 -Atmosphäre mit einer Spritze 0.86 ml (4.8 mmol) DIBAH in 4 ml Toluol langsam bei ca. 0 °C zu und läßt bei 40 °C weiter für 45 min rühren. Man zersetzt bei 0 °C zuerst mit 3 ml Methanol, dann mit 3 ml Wasser und rührt bei Raumtemp. noch 1/2 h. Man stellt mit 5proz. Schwefelsäure auf etwa pH 4–5 ein, trennt nach ca. 10 min die organische Phase unter Schutzgas ab, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml CH_2Cl_2 , wäscht die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 20 ml 15proz. NaHCO_3 -Lösung, dann zweimal mit je 20 ml Wasser und trocknet über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 925 mg (3.9 mmol, 95%) gelbstichiges, öliges Rohprodukt **23**, das am besten direkt für weitere Reaktionen verwendet wird. Zur Charakterisierung werden 100 mg durch Chromatographie an einer mit Stickstoff beladenen PSC-Fertigplatte (Ether/Hexan = 6:4) und durch Kurzwegdestillation gereinigt: farbloses Öl, Sdp. 60 °C (Badtemp.)/0.05 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 120 °C): $\delta = 9.25$ (s, 1 Aldehyd-H), 4.67 (br. s, 8 Bullvalen-H). – (CDCl_3 , –40 °C): $\delta = 9.31$ (zwei sich überlappende s, 0.08 Aldehyd-H von $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}^*/\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}^*$), 9.12 (s, 0.22 Aldehyd-H von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$), 9.07 (s, 0.7 Aldehyd-H von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$ und $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}$), 6.90 (m, 0.92 olefin. H vicinal zur CHO-Gruppe in $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$, $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}$, $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$), 6.38–5.60 (br. m, 3.08 olefin. H), 3.67 (dd, $J = 7.9$ und 1.1 Hz, 0.3 H_B von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$), 3.42 (t, $J = 7.9$ Hz, 0.45 H_B von $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}$ und $\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{B}^*$), 3.16 (t, J ca. 8 Hz, 0.25 H_C vicinal zur CHO-Gruppe von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ und $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}^*$), 3.14 (t, $J = 8$ Hz, 0.25 H_B von $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$ und $\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}^*$), 2.67 (m, 2.75 Cyclopropyl-H). – UV (Ether): λ_{max} (ϵ) = 266 (3800), 225 nm (8600).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrO}$ (237.1) Ber. C 55.72 H 3.83

Gef. C 55.65 H 3.85 Molmasse 237 (MS)

(*Ethylthio*)bullvalencarbonitril (**24**)¹²: Zu einer Lösung aus 142 mg (0.61 mmol) **22** in 3 ml Chinolin und 1 ml Pyridin gibt man 106 mg (0.85 mmol) Kupfer-ethanthiolat und erwärmt 4.5 h auf 180 °C. Man läßt abkühlen, gießt das dunkelbraune Reaktionsgemisch auf Eis, rührt 1 h, versetzt mit 4 ml konz. Salzsäure, filtriert, extrahiert das Filtrat zweimal mit je 50 ml Ether/Pentan (1:1), trocknet über MgSO_4 , zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und reinigt das grünlich-braune Öl durch PSC (Ether/Pentan = 7:3). Es werden 81 mg (0.38 mmol, 62%) farbloses, öliges **24** erhalten, Sdp. 60 °C (Badtemp.)/0.02 Torr. – ¹H-NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 140 °C): $\delta = 4.43$ (br. s, 8 Bullvalen-H), 2.65 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 Methylen-H), 1.26 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 Methyl-H). – (250 MHz, CDCl_3 , –10 °C): $\delta = 6.75$ (d, $J = 8$ Hz, 1 olefin. H vicinal zur CN-Gruppe), 5.80 (m, 3 olefin. H), 2.65 (schm. m, 4 aliph. H), 2.54 und 2.40 (je 1 q, $J = 7.5$ Hz, Verhältnis ca. 2:3, 2 Methylen-H), 1.26 (doppeltes t, $J = 7.5$ Hz, 3 Methyl-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}$ (215.3) Ber. C 72.52 H 6.09

Gef. C 72.35 H 6.00 Molmasse 215 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1 ($\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$): 88365-85-9 / (\pm)-**1** ($\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$): 101543-20-8 / **1** ($\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{C}$): 101543-21-9 / **2** ($\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$): 101543-22-0 / (\pm)-**2** ($\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$): 101543-23-1 / **2** ($\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{C}$): 101543-24-2 / **2** (BO_C): 101543-25-3 / **4** ($\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$): 101543-26-4 / (\pm)-**4** ($\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{C}$): 101543-27-5 / **4** ($\text{O}_\text{C}\text{O}_\text{C}$): 101543-28-6 / **5** ($\text{O}_\text{B}\text{O}_\text{B}$): 101543-29-7 /

(±)-5 ($O_B O_C$): 101543-30-0 / 5 ($O_C O_C$): 101543-31-1 / 6 ($O_B O_B$): 7086-10-2 / (±)-6 ($O_B O_C$): 101543-71-9 / 7 ($O_B O_B$): 88365-88-7 / (±)-7 ($O_B O_C$): 101543-72-0 / 8 ($O_B O_B$): 88365-90-6 / 8 ($O_B O_C$): 101543-73-1 / 9 ($O_B O_B$): 88365-86-0 / (±)-9 ($O_B O_C$): 101543-32-2 / 10 ($O_B O_B$): 88365-92-8 / (±)-10 ($O_B O_C$): 101543-33-3 / 10 (BO_C): 101543-34-4 / 11 ($O_B O_B$): 101543-35-5 / (±)-11 ($O_B O_C$): 101543-36-6 / 11 (BO_C): 101543-37-7 / 12 ($O_B O_B$): 101543-38-8 / (±)-12 ($O_B O_C$): 101543-39-9 / 12 (BO_C): 101543-40-2 / (±)-13 (OO): 101519-27-1 / 13 ($B_F O_C$): 101543-74-2 / (±)-14 (OO): 101519-22-6 / 14 ($B_F O_B$): 101543-41-3 / (±)-15 ($O_B O_B$): 101543-42-4 / (±)-15 ($O_B O_C$): 101543-43-5 / (±)-15 ($O_C O_C$): 101543-44-6 / 15 ($O_B O_B$): 101543-45-7 / (±)-16 ($O_B O_C$): 101543-46-8 / 16 ($O_B O_B$): 101543-47-9 / 16 ($O_C O_B$): 101543-48-0 / 16 (BO_C): 101543-49-1 / (±)-17 ($O_B O_C$): 101565-17-7 / 17 ($O_B O_B$): 101543-50-4 / 17 ($O_C O_B$): 101543-51-5 / 17 (BO_C): 101543-52-6 / (±)-18 ($O_B O_B$): 101543-53-7 / 18 ($O_B O_B$): 101543-54-8 (±)-18 ($O_C O_B$): 101543-69-5 / 18 ($O_C O_B$): 101543-70-8 / (±)-19 ($O_B O_B$): 101543-55-9 / 19 ($O_B O_B$): 101543-56-0 / 19 ($O_C O_B$): 101543-57-1 / 19 (BO_C): 101543-58-2 / (±)-20 ($O_B O_B$): 101543-59-3 / (±)-20-5 ($O_B O_C$): 101543-60-6 / 20 ($O_B O_B$): 101543-61-7 / (±)-21 ($O_B O_B$): 101543-75-3 / 21 ($O_B O_B$): 101543-76-4 / 21 ($O_C O_B$): 101543-77-5 / 21 (BO_C): 101543-78-6 / (±)-22 (OO): 101519-23-7 / (±)-23 ($O_B O_B$): 101543-62-8 / (±)-23 ($O_B O_C$): 101543-63-9 / (±)-23 ($O_C O_B$): 101543-64-0 / 23 ($O_B O_B$): 101543-65-1 / 23 ($O_C O_B$): 101543-66-2 / (±)-24 (OO): 101519-24-8 / Fluorbullvalen: 101543-67-3 / Fluorbullvalendibromid: 101519-25-9 / Methylbullvalen: 101543-68-4 / Methylbullvalendibromid: 101519-26-0

- 1) K. Sarma und G. Schröder, Chem. Ber. **117**, 633 (1984).
- 2) a) J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1966**, 3377. – 2b) H. Röttle, P. Nikoloff, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. **102**, 3367 (1969).
- 3) Die Stellung von Substituenten am Bullvalensystem wird wie folgt beschrieben: O_B olefinisch nahe dem Brückenkopf; O_C olefinisch nahe dem Cyclopropan; C am Cyclopropan; B am Brückenkopf. Sitzen beide Substituenten am gleichen Arm des Bullvalensystems, so wird dies durch das Symbol* ausgedrückt.
- 4) A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. van Meurs, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 717 (1963); A. P. ter Borg und H. Kloosterziel, ebenda **82**, 741 (1963); A. P. ter Borg, E. Razenberg und H. Kloosterziel, ebenda **85**, 774 (1966); A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und Y. L. Westphal, ebenda **86**, 474 (1967).
- 5) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta **53**, 1645 (1970).
- 6) 6a) G. Schröder, R. Merényi und J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. **1964**, 773. – 6b) G. Schröder, Angew. Chem. **77**, 682 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 695 (1965). – 6c) G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, Angew. Chem. **77**, 774 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 752 (1965). – 6d) J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber. **98**, 3385 (1965). – 6e) J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1968**, 3941; C. Hoogzand, J. Nielsen und J. F. M. Oth, ebenda **1970**, 2287. – 6f) G. Schröder, H. Focke und J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. **1975**, 2403. – 6g) J. F. M. Oth, E. Machens, H. Röttle und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **745**, 112 (1971).
- 7) H. Schwager, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1984.
- 8) K. Rebsamen, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Karlsruhe 1986.
- 9) 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).
- 10) K. Sarma, W. Witt und G. Schröder, Chem. Ber. **116**, 3800 (1983).
- 11) s. hierzu auch: G. Schröder und W. Witt, Angew. Chem. **91**, 331 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 311 (1979).
- 12) B. Volkmann, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1982.
- 13) Bei zwei verschiedenen Substituenten entspricht die Abfolge $O_B O_C$ bzw. $O_C O_B$ u. ä. der in der zweiten Spalte der Tab. aufgeführten Anordnung der Substituenten, z. B. Verbindung **23**: 20% $O_B O_C$ heißt zu 20% sitzt Brom in O_B - und der Formylrest in O_C -Position; 42% $O_C O_B$ heißt zu 42% sitzt Brom in O_C - und der Formylrest in O_B -Position.
- 14) W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, J. Org. Chem. **43**, 2923 (1978).
- 15) E. J. Corey und G. H. Posner, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3911 (1967).
- 16) Die Abweichung führen wir auf die Verwendung unseres CARLO ERBA Elemental Analysers zurück, der besonders für C,H-Bestimmung von Feststoffen ausgelegt ist.