

Drei Umlagerungen eines Bisdibromcarben-Addukts an Bullvalen, des (2 α ,4 α ,8 β ,10 β)-3,3,9,9-Tetrabrompentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodec-11-ens

Eckehard V. Dehmlow*, Carsten Gröning, Hartmut Bögge*¹⁾ und Achim Müller*²⁾

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstr. 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 23. September 1987

Gerüstumlagerungen der Titelverbindung **2** (thermisch, mit AgClO₄ in Methanol und mit BF₃) liefern **7**, **8** und **9**. Die Struktur von **7** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt.

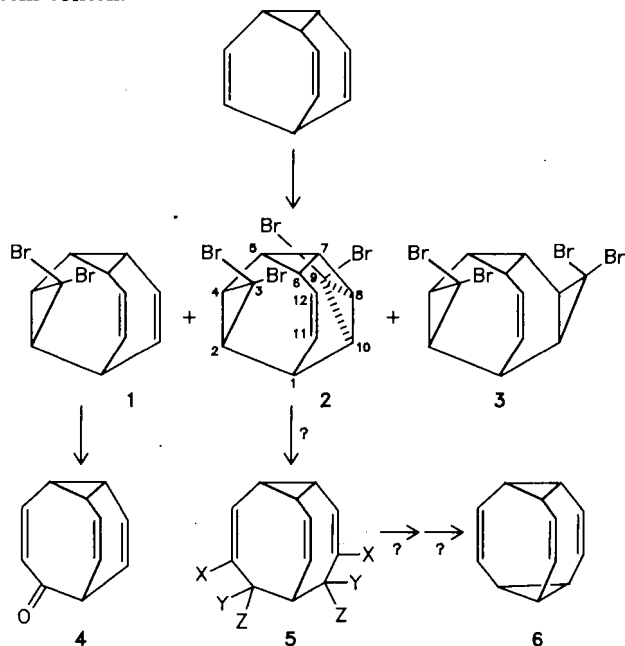
Three Rearrangements of a Bisdibromocarbene Adduct to Bullvalene, of (2 α ,4 α ,8 β ,10 β)-3,3,9,9-Tetrabromopentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodec-11-ene

Skeletal rearrangements of the title compound **2** (thermic, with AgClO₄ in methanol, and with BF₃) yield **7**, **8**, and **9**, respectively. The structure of **7** is confirmed by X-ray analysis.

Einige der 357 möglichen (CH)₁₂-Kohlenwasserstoffe sind faszinierende Synthesziele. 1984 waren erst 38 der Isomeren bekannt, und gerade die besonders interessanten hochsymmetrischen Verbindungen (z. B. **6**) sind nicht darunter¹⁾. In Fortführung unserer Arbeiten in dieser Richtung^{2,3)} beschäftigten wir uns mit Umlagerungen des unsymmetrischen Bisdibromcarben-Addukts **2** an Bullvalen. Das entsprechende Monoaddukt **1** geht nach Untersuchungen von Groves et al. bei der Solvolyse in Gegenwart von Silbertrifluoracetat in ein Gemisch von vier Ketonen über⁴⁾, von denen uns Verbindung **4** besonders interessierte. Das Kohlenstoffgerüst von **4** scheint auch in einem Isomerisierungsprodukt von **1** vorzuliegen, das nicht eingehend charakterisiert wurde⁵⁾. **2** könnte solvolytisch oder thermisch in Verbindungen mit dem Gerüst **5** übergehen, die in **6** verwandelbar sein sollten.

Die von uns früher entwickelte Dibromcarben-Addition an Bullvalen unter Phasentransfer-Katalyse²⁾ wurde optimiert. Als besonders günstig erwies es sich, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol als Cokatalysator und Tetraoctylammoniumchlorid als Phasentransfer-Katalysator zu verwenden, was erhöhte Mengen Base in die organische Phase trägt⁶⁾ und damit die Carbenaddition effizienter macht. Das 2/3-Gemisch läßt sich dadurch mit 40% Ausbeute (neben 8% **1** und 4% Trisaddukt) erhalten. Im Rohgemisch von 2/3 ist **3** nur zu weniger als 10% enthalten, wie man mit Hilfe der 300-MHz-¹H-NMR-Spektren leicht erkennen kann. Die Reindarstellung von **3** gelingt nur durch die Entfernung von **2** durch chemische Reaktion, z. B. weitere Carbenaddition²⁾ oder Hydroborierung. Diese ist beim sterisch abgeschirmten **3** unmöglich. Aus **2** entsteht nach oxidativer Aufarbeitung ein 2:1-Gemisch der 11- und 12-Hydroxy-Verbindungen **14** und **15**. Die gezeigte räumliche Anordnung der OH-Gruppen in diesen Verbindungen ergibt sich aus der Hydroborierung von der ungehinderten Seite der Doppelbindung.

Gasphasenpyrolyse von **2** liefert bereits bei 360°C/0.1 Torr ein kristallines Umlagerungsprodukt (24%), daneben viel Harz. Die 300-MHz-¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen, daß noch eine Dibromcyclopropanstruktur erhalten ist und vier olefinische Protonen vorliegen. Die genauere Analyse der Lagen und Kopplungen unter Einbeziehung des COSY-Spektrums macht die Struktur **7** wahrscheinlich. Insbesondere sprechen folgende Befunde für die *syn*-Stellung des Cyclopropanringes relativ zur unveränderten Doppelbindung: a) Die kleine Kopplung $J_{4,5} = 1.3$ Hz, b) die relativ große Differenz der chemischen Verschiebungen von 9-H und 10-H (0.6 ppm; die von 11-H und 12-H unterscheiden sich nur um 0.07 ppm) und c) die Lage des ¹³C-CBr₂-Signals bei $\delta = 33.6$ (die *endo*-CBr₂-Einheiten von **2** und **3** geben Signale bei 34.7 und 32.4, die *exo*-CBr₂-Gruppe von **2** bei 27.7). Die vorhandenen Strukturelemente machen die Formulierung einer Cyclobutan-Teilstruktur mit Brom an einem Brückenkopf zwingend, aber wegen der ungewöhnlichen Umlagerung und zur Klärung der Stereochemie an 6-C wurde eine Röntgen-Strukturanalyse⁷⁾ durchgeführt.



*¹⁾ Röntgenstrukturanalyse.

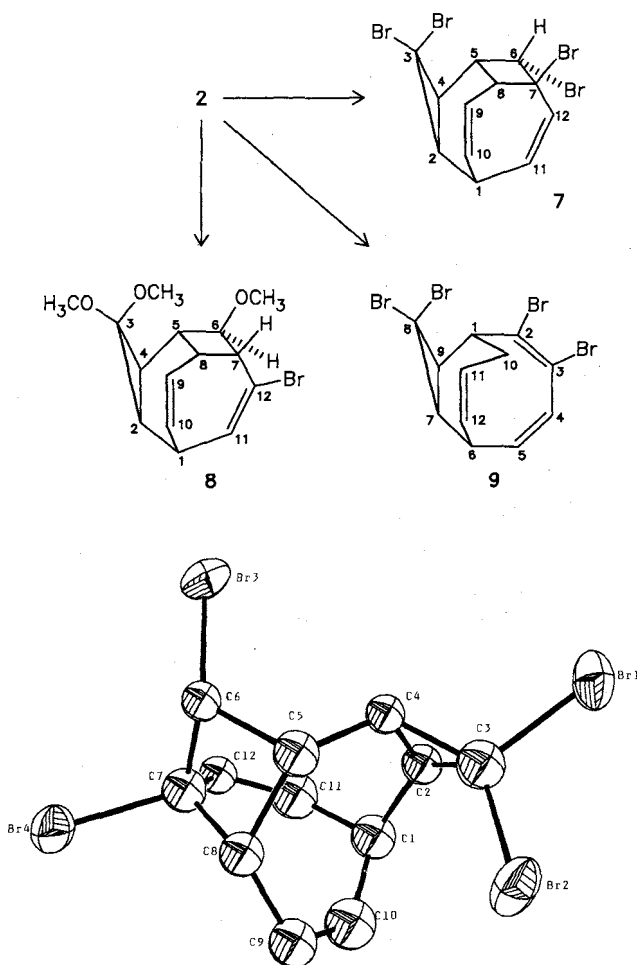


Abb. 1. Röntgenstrukturanalyse von 7

Tab. 1. Strukturdaten von Verbindung 7

Bindungslängen (pm)			
C1-C2	153.9 (30)	C1-C10	152.0 (31)
C1-C11	151.0 (29)	C2-C3	153.4 (29)
C2-C4	158.1 (29)	C3-C4	149.7 (28)
C3-Br1	191.7 (21)	C3-Br2	192.3 (20)
C4-C5	152.3 (27)	C5-C6	155.5 (25)
C5-C8	161.6 (28)	C6-C7	160.6 (29)
C6-Br3	191.0 (18)	C7-C8	158.5 (27)
C7-C12	146.9 (29)	C7-Br4	197.1 (19)
C8-C9	157.4 (30)	C9-C10	132.3 (32)
C11-C12	136.5 (30)		
Bindungswinkel (Grad)			
C2-C1-C10	115.1 (18)	C2-C1-C11	106.0 (17)
C10-C1-C11	111.1 (17)	C1-C2-C3	131.7 (16)
C1-C2-C4	124.9 (16)	C3-C2-C4	57.4 (13)
C2-C3-C4	62.9 (13)	C2-C3-Br1	115.4 (14)
C4-C3-Br1	115.6 (14)	C2-C3-Br2	123.7 (15)
C4-C3-Br2	124.7 (14)	Br1-C3-Br2	108.4 (10)
C2-C4-C3	59.7 (13)	C2-C4-C5	122.5 (16)
C3-C4-C5	121.9 (16)	C4-C5-C6	112.7 (15)
C4-C5-C8	123.8 (17)	C6-C5-C8	85.5 (13)
C5-C6-C7	89.5 (14)	C5-C6-Br3	122.6 (13)
C7-C6-Br3	116.8 (12)	C6-C7-C8	84.9 (14)
C6-C7-C12	115.1 (16)	C8-C7-C12	122.4 (17)
C6-C7-Br4	113.4 (13)	C8-C7-Br4	111.7 (13)
C12-C7-Br4	107.9 (13)	C5-C8-C7	88.1 (14)
C5-C8-C9	125.1 (16)	C7-C8-C9	117.2 (17)
C8-C9-C10	118.1 (18)	C1-C10-C9	130.4 (21)
C1-C11-C12	128.0 (20)	C7-C12-C11	128.1 (18)

Tab. 2. Kristalldaten, Meß- und Verfeinerungsdaten für (2 α ,4 α ,6 α ,7 β)-3,3,6,7-Tetrabromtetracyclo[5.3.2.0^{2,4}.0^{5,8}]dodeca-9,11-dien (7)

Raumgruppe	P2 ₁ /c	Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ Br ₄
a [pm]	808.9(3)	Molmasse	631.77
b [pm]	2363.0(12)	[g·mol ⁻¹]	
c [pm]	701.2(3)	ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	2.37
		Kristalldimensionen [mm]	0.15×0.15×0.15
β [°]	98.24(4)	μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	119.93
		F(000)	888
V [pm ³]	1326.5 10 ⁶	[Elektronen]	
Z	4		
Strahlung		Mo-K α (Graphitmonochromator), $\lambda = 71.069$ pm	
Art der Messung		ω -scan	
2 θ Bereich [°]		4-48	
Reflexmessung		1 $^{\circ}$ in ω symmetrisch um K $\alpha_{1,2}$ -Maximum	
Meßgeschwindigkeit [°/min]		2.9-29.3	
Meßzeitverhältnis Untergrund/Reflex		0.66	
Referenzreflex		3 Reflexe nach jeweils 97 Reflexen	
Zahl der gemessenen Reflexe		2457 (+h, +k, \pm l)	
Zahl der unabhängigen Reflexe (F _o > 3.92 σ (F _o))		1088	
Zahl der Variablen		85	
R = $\sum F_o - F_c / \sum F_o $		0.076	
R _w = $(\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2)^{1/2}$		0.063	
		(1/w = $\sigma^2(F) + 0.0001F^2$)	

Tab. 3. Koordinaten und Temperaturfaktoren (10⁴ pm²) für 7 (C₁₂H₁₀Br₄)

Atom	X	Y	Z	U
C1	0.3578(25)	0.3909(9)	1.0852(32)	0.048(6)
C2	0.3674(23)	0.4246(7)	0.8993(29)	0.037(6)
C3	0.3077(26)	0.4108(9)	0.6868(32)	0.048(6)
C4	0.4923(23)	0.4117(7)	0.7509(27)	0.031(5)
C5	0.5977(24)	0.3581(8)	0.7604(28)	0.040(6)
C6	0.7774(23)	0.3671(7)	0.8689(27)	0.031(5)
C7	0.7203(25)	0.3398(8)	1.0588(30)	0.042(6)
C8	0.5849(24)	0.3075(8)	0.9124(30)	0.039(6)
C9	0.4200(26)	0.2884(8)	0.9893(31)	0.048(6)
C10	0.3276(28)	0.3278(10)	1.0569(34)	0.060(7)
C11	0.5202(28)	0.4021(9)	1.2150(32)	0.057(7)
C12	0.6745(24)	0.3807(8)	1.2000(28)	0.035(5)
Br1	0.2198(3)	0.4734(1)	0.5308(4)	0.054(1)*
Br2	0.1812(3)	0.3443(1)	0.6016(3)	0.056(1)*
Br3	0.8811(3)	0.4398(1)	0.8967(4)	0.053(1)*
Br4	0.8862(3)	0.2873(1)	1.1950(4)	0.057(1)*

* Äquivalentes isotopes U definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

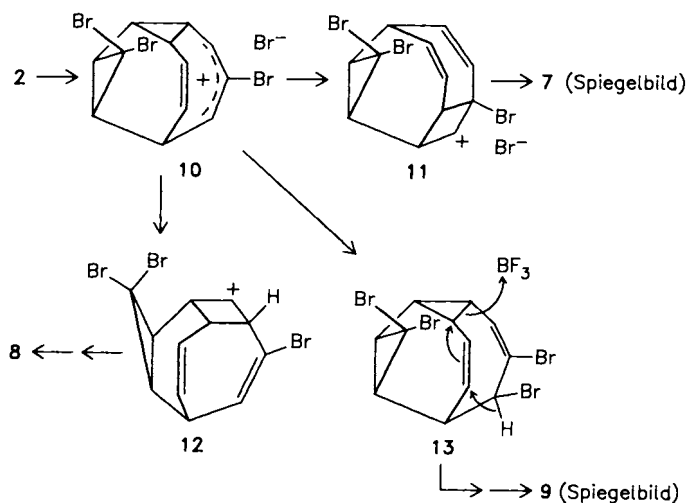
Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer). Einzelheiten zu den Kristalldaten und Meßparametern finden sich in den Tabellen 2 und 3⁷⁾. Bindungswinkel und -längen sind in Tab. 1 angegeben. Sie entsprechen in etwa den Erwartungen bis auf die relativ unsymmetrische Gestalt des Dibromcyclopropan-teils mit langer C2–C4-Bindung von 158.1(29) und kurzer

C3–C4-Bindung von 149.7(28) sowie normal langer C2–C3-Bindung von 153.4(29) pm.

Solvolysereaktionen von **2** in Gegenwart von Silber-Ionen bei erhöhter Temperatur führten in verschiedenen Lösungsmitteln zu starker Verharzung. Aus der Reaktion mit AgClO_4 in Methanol konnten jedoch 8% Kristalle vom Schmp. 112–113°C gewonnen werden. Auf Grund der ^1H -NMR- und COSY-Spektren handelt es sich dabei um **8**, eine **7** relativ nahe stehende Substanz, die jedoch ein Bromatom statt am Brückenkopf an einem olefinischen Kohlenstoffatom trägt. Die angegebene Konfiguration am Methoxytragenden Cyclobutankohlenstoff ergibt sich aus dem Fehlen einer C6-C8-W-Kopplung. Wieder ist die Stellung des erhalten gebliebenen Cyclopropanringes *syn*- zur unveränderten Doppelbindung, weil die Kopplungskonstante $J_{4,5}$ nur 1 Hz beträgt.

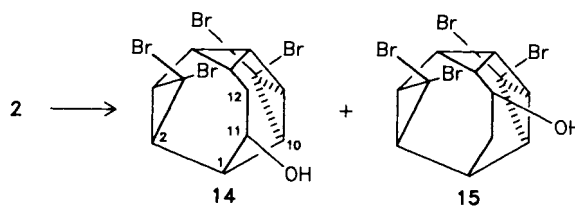
Versuche zur Isomerisierung von **2** mit Aluminiumchlorid unter verschiedenen Bedingungen führten zu Harzen. Nach Erwärmen einer etherischen Lösung von **2** mit $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$ und anschließendem Eingießen der blauschwarzen Lösung in Methanol konnte eine Substanz chromatographisch isoliert werden, die ihrer Summenformel nach ein Isomeres von **2** sein mußte. Doppelte Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.10$ und 2.33 sowie die ^{13}C -Resonanz eines quartären C-Atoms zeigen an, daß wieder ein Dibromcyclopropanring erhalten geblieben ist, und zwar der *syn* zur ursprünglich vorhandenen Doppelbindung. Ungewöhnlich ist das Auftreten einer CH_2 -Gruppe, die Teil eines Allylsystems und gleichzeitig mit einem Brückenkopf verbunden ist. Mit Hilfe des COSY-Spektrums und den zugehörigen Kopplungskonstanten gelangt man schließlich zu Struktur **9** mit zwei vicinalen Bromatomen an einer Doppelbindung. Die zugehörigen ^{13}C -Signale für die $\text{CBr}=\text{CBr}$ -Gruppe liegen bei 144.8 und 94.5 ppm. Diese ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen müssen mit der starken Verdrillung des relativ gespannten Polycyclus zusammenhängen.

Obwohl die erwünschte Umlagerung nicht erreicht wurde, führt **2** also zu neuartigen Polycyclen. Man erkennt, daß die drei Umlagerungsprodukte strukturell eng zusammenhängen. Zur Bildung von **7** wird zunächst der zur Doppelbindung *anti*-ständige Dreiring zum Allylkation **10** geöffnet,



wobei gemäß den Woodward-Hoffmann-De Puy-Regeln das „innere“ Brom abgelöst wird. Cope-Umlagerung liefert Kation **11**, das durch Einfangen des Bromid-Ions von der gleichen Seite, von der es abgespalten wurde, **7** bildet. **8** entsteht dagegen über die direkte Cyclopropylcarbinyl \rightarrow Cyclobutylumlagerung von **10** zu **12** mit anschließendem Einfangen eines Methoxyanions (sowie Substitution $\text{Br} \rightarrow \text{OCH}_3$ am Cyclopropanring). Die Bildung von **9** schließlich kann man über die Umwandlung von **10** in **13** verstehen. Lewisäure-Angriff auf den Dreiring dieser Verbindung kann eine Hydridverschiebung im Sinne der angegebenen Pfeile bewirken.

Die Hydroborierung von **2** führt zu zwei isomeren Alkoholen **14** und **15** im Verhältnis 2:1. Die Strukturzuordnung stützt sich wesentlich auf Doppelresonanzexperimente an **14**: Einstrahlung in die Frequenz von 11-H vereinfacht die Signale der beiden 12-H und von 1-H. Einstrahlung bei 1-H hat Effekte auf die Signale von 2-H, 10-H und 11-H. Lageunterschiede der 12-H-Atome von **14** bzw. der 11-H-Atome von **15** ($\Delta\delta$ 0.66 bzw. etwa 1.6), erlauben keine eindeutige Aussage. Zwar kommt in **14** jeweils eines der H-Atome dem benachbarten Bromcyclopropanring sehr nahe, jedoch ist die Konformation der 11-12-C-Brücke schwer abzuschätzen.



Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken weiterhin der BASF-AG für Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät Bruker AM 300, CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als interner Standard. – Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – CI-Massenspektren: Gerät MAT 1202 der Fa. Finnigan, Angaben beziehen sich auf das Isotop ^{79}Br .

Addition von Dibromcarben an Bullvalen: 2.0 g (15.4 mmol) Bullvalen wurden zusammen mit 600 mg (4.1 mmol) 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol und 200 mg (0.40 mmol) Tetraoctylammoniumchlorid in 11 ml (125.8 mmol) Bromoform und 10 ml Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde unter starkem Rühren unter Stickstoff im Eisbad innerhalb von 30 min zu 12.4 g (155 mmol) 50proz. Natronlauge getropft. Man rührte 2 h im Eisbad, dann 24 h bei Raumtemp., goß das braunschwarze Gemisch sodann in Wasser, säuerte mit verd. HCl an, trennte und extrahierte mit CH_2Cl_2 mehrfach nach. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaHCO_3 - und gesätt. NaCl -Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das verbleibende Produkt wurde auf Kieselgel aufgezogen und mit viel Petrolether (Sdp. 50–70°C) über Kieselgel filtriert. Das beim Eindampfen erhaltene gelbe zähflüssige Öl wurde in Ether aufgenommen und die Lösung vom farblosen unlöslichen Rückstand filtriert. Dieser Rückstand war das Tris-Addukt von Dibromcarben an Bullvalen

[348 mg, 3.5% Ausb.; Schmp. 228–230°C (Zers.) (Lit.²⁾ 228°C)]. Das Filtrat wurde vom Ether befreit, und aus der konzentrierten methanolischen Lösung kristallisierte bei –30°C ein Gemisch des CBr₂-Mono- und der -Bisaddukte an Bullvalen aus. Nach Sublimation bei 70°C/0.1 Torr erhielt man das CBr₂-Monoaddukt **1** als farbloses Sublimat, Ausb. 364 mg (7.8%), Schmp. 106–109°C (Lit.²⁾ 101°C, Lit.⁵⁾ 116°C). Der bräunliche Sublimationsrückstand wurde erneut in Petrolether über Kieselgel filtriert und sodann aus Methanol kristallisiert. Das erhaltene (2 α ,4 α ,8 β ,10 β)-3,3,9,9-Tetrabrompentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodec-11-en (**2**) enthielt noch gewisse Mengen an **3** (sowie **1** und Trisaddukt), die auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht zu entfernen waren. Schmp. 101 bis 115°C (Lit.²⁾ 167°C), Ausb. 2.81 g (40%). – ¹H-NMR: δ = 5.65 bis 5.68 (m; 11,12-H), 3.65–3.68 (m; 1-H), 2.49 (dd; $J_{8,10}$ = 12.4, $J_{7,8}$ = 4.6 Hz; 8-H); 2.37 (dd; $J_{2,4}$ = 12.3, $J_{4,5}$ = 4.5 Hz; 4-H), 2.23 (dd; $J_{1,2}$ = 6.2 Hz; 2-H), 1.98 (dd; $J_{1,10}$ = 6.7 Hz; 10-H), 1.56–1.76 (m; 5,6,7-H). – ¹³C-NMR: δ = 130.2 (tert.), 127.0 (tert.), 35.9 (tert.), 35.3 (tert.), 34.7 (quart.), 32.6 (tert.) 32.3 (tert.), 31.1 (tert.), 27.7 (quart.), 19.2 (tert.), 18.4 (tert.), 13.5 (tert.). – MS (CI): m/z = 470 (M⁺), 391, 312, 233, 153, 103 (Basispeak).

Hydroborierung des 2/3-Gemisches: Die Lösung von 500 mg (1.1 mmol) des wie oben gewonnenen rohen **2** in 5 ml absol. THF wurde unter Stickstoff mit 1 ml einer Lösung aus 1 ml Et₂O – BF₃ (50%) in 19 ml absol. THF versetzt. Dann wurde in 15 min eine Lösung von 217 mg (0.84 mmol) Tetrabutylammonium-tetrahydridoborat in 1.5 ml THF zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden im Eisbad zunächst 1.5 ml 3 M NaOH, dann 1.5 ml 30proz. H₂O₂ zugetropft (ca. 10 min). Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann mit gesätt. NaCl-Lösung versetzt und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Der Auszug wurde mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 660 mg eines farblosen Öls, das der Mittel-druckchromatographie mit Ether an Kieselgel unterworfen wurde. Nacheinander wurden eluiert:

1. Fraktion: 84 mg. Diese enthielt das Trisaddukt sowie **3** und Verunreinigungen. Rechromatographie mit Petrolether als Laufmittel lieferte zunächst unpolare Verunreinigungen. Die Hauptfraktion wurde zur Abtrennung des Trisaddukts in Ether gelöst und aus Methanol kristallisiert: (2 α ,4 α ,8 α ,10 α)-3,3,9,9-Tetrabrompentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodec-11-en (**3**), Schmp. 203–207°C (Zers.) (Lit.²⁾ 197°C), ca. 8 mg. – ¹H-NMR: δ = 5.67 (dd; $J_{11,12}$ = 10.9, $J_{6,12}$ = 8.0 Hz; 12-H), 5.27 (ddd, $J_{1,11}$ = 9.0, $J_{11,12}$ = 10.9 Hz, ferner 1.0 Hz, 11-H), 3.61 (td; $J_{1,10}$ = $J_{1,2}$ = 6.2, $J_{1,11}$ = 9.0 Hz; 1-H), 2.44 (m; 4,8-H), 1.98 (dd, J = 12.6 + 6.2 Hz, 2,10-H), 1.66 (m, 5,7-H), 1.42–1.52 (m, 6-H). Doppelresonanzeinstrahlung bei 3.61 vereinfachte die Signale bei 5.27 und 1.98. – ¹³C-NMR: δ 132.6 (tert.), 119.8 (tert.), 35.2 (tert.), 32.8 (tert.), 32.3 (tert.), 32.4 (quart.), 21.1 (tert.), 13.6 (tert.). – Das Massenspektrum war mit dem von **2** praktisch deckungsgleich.

2. Fraktion: (2 α ,4 α ,8 β ,10 β ,11S*)-(±)-3,3,9,9-Tetrabrompentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan-11-ol (**14**), Schmp. 148–152°C (aus Petrolether), 240 mg. – ¹H-NMR: δ = 5.04–5.07 (m, 11H), 3.49 (ddd, J = 8.3, 5.5 und 2.5 Hz, 1-H), 2.48 (ddd, 15.1, 8.5 und 6.9 Hz; 12-H), 2.38 (dd, J = 12.4 und 5.5 Hz; 2H), 2.36 (dd, J = 11.8 und 4.5 Hz; 8-H), 2.21 (dd, J = 12.4 und 4.2 Hz; 4-H), 2.01 (dd, J = 11.8 und 8.3 Hz; 10-H), 1.82 (dd, J = 15.1 und 7.0 Hz; 12-H), 1.60–1.66 (m, 5,7-H), 1.28–1.37 (m, 6-H). – ¹³C-NMR: δ = 68.9 (tert.), 38.6 (tert.), 35.6 (quart.), 34.8 (tert.), 33.8 (tert.), 32.7 (tert.), 32.6 (quart.), 32.3 (tert.), 30.2 (sek.), 21.4 (tert.), 15.9 (tert.), 15.3 (tert.).

C₁₂H₁₂Br₄O Ber. C 29.30 H 2.46 Gef. C 29.34 H 2.44

3. Fraktion: (2 α ,4 α ,8 β ,10 β ,12R*)-(±)-3,3,9,9-Tetrabrompentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan-12-ol (**15**), Schmp. 152–154°C (aus

Methanol), 115 mg. – ¹H-NMR: δ = 4.52–4.58 (m; 12-H), 3.43 bis 3.50 (m; 1-H), 3.20 (ddd, J = 16.4, 8.5 und 2.8 Hz; 11-H), 2.4 bis 2.5 (m; 4,8-H), 2.09 (dd, J = 12.4 und 5.6 Hz; 2-H), 2.03 (dd, J = 12.0 und 7.5 Hz, 10-H), 1.11–1.76 (m; 5,6,7-H), 1.59–1.67 (m; 11-H und OH). – ¹³C-NMR: δ = 67.0 (tert.), 39.4 (tert.), 37.3 (sek.), 36.4 (quart.), 35.3 (tert.), 34.2 (tert.), 33.8 (quart.), 32.5 (tert.), 30.5 (tert.), 25.2 (tert.), 22.0 (tert.), 16.1 (tert.).

C₁₂H₁₂Br₄O (491.9) Ber. C 29.30 H 2.46
Gef. C 28.98 H 2.30

Gasphasenpyrolyse von 2: 300 mg **2** wurden bei ca. 0.1 Torr/350–360°C durch ein waagrechtes Quarzrohr (Innendurchmesser 2.3 cm, beheizte Länge 30 cm) gedampft und in einer Kühlfalle direkt hinter dem Quarzrohr aufgefangen. Das ölige braune Pyrolysat wurde in Ether über Kieselgel filtriert, das Filtrat sodann zur Trockene abgedampft (260 mg Rohprodukt). Aus Methanol kristallisierte (2 α ,4 α ,6 α ,7 β)-3,3,6,7-Tetrabromtetracyclo[5.3.2.0^{2,4}.0^{5,8}]dodeca-9,11-dien (**7**), Schmp. 157–160°C, 72 mg (24%). – ¹H-NMR: δ = 6.15 (dt; $J_{8,10}$ = 1.0, $J_{9,10}$ = 9.6, $J_{1,10}$ = 9.5 Hz, 10-H), 6.08 (dd, $J_{1,11}$ = 8.6, $J_{11,12}$ = 11.8 Hz, 11-H), 5.78 (dd, $J_{8,12}$ = 1.7 Hz, 12-H), 5.51 (m, $J_{1,9}$ = 1.0, $J_{8,9}$ = 8.9, $J_{9,10}$ = 9.6 Hz, 9-H), 5.20 (d; $J_{5,6}$ = 8.6 Hz, 6-H), 3.65 (m, $J_{5,8}$ = 8.8, $J_{8,9}$ = 8.9, $J_{8,10}$ = 1.0, $J_{8,12}$ = 1.7 Hz, 8-H), 3.45 (m; $J_{1,2}$ = 6.2, $J_{1,9}$ = 1.0 Hz, 1-H), 3.24 („dt“; $J_{4,5}$ = 1.3 Hz, 5-H), 2.30 (dd; $J_{2,4}$ = 12.2, $J_{4,5}$ = 1.3 Hz, 4-H), 2.02 (dd; 2-H). – ¹³C-NMR: δ 135.5 (tert.), 134.8 (tert.), 132.4 (tert.), 124.3 (tert.), 62.3 (tert.), 61.2 (quart.), 48.0 (tert.), 37.7 (tert.), 33.7 (tert.), 33.6 (quart.), 33.5 (tert.), 32.6 (tert.).

C₁₂H₁₀Br₄ (473.9) Ber. C 30.42 H 2.13 Gef. C 30.72 H 2.32

Solvolyse von 2: 0.50 g (1.1 mmol) **2** wurden in 30 ml heißem absol. Methanol gelöst. Dann wurde mit einer Lösung von 1.1 g (5.3 mmol) AgClO₄ in 15 ml absol. Methanol versetzt unter N₂ 31 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen AgBr (443 mg, 2.36 mmol) wurde mit H₂O verdünnt und mit NaCl-Lösung versetzt. Die entstandene Suspension wurde mit Dichlormethan extrahiert. Der gelbe Extrakt wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Sodann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel erbrachte 87 mg **2** und eine nicht identifizierte Zone (30 mg). Mit Ether wurden 130 mg einer gelbbraunen Zone eluiert. Kugelrohrdestillation (250°C/0.1 Torr) und anschließende Kristallisation aus Methanol lieferte 26 mg (7.5%) 12-Brom-3,3,6-trimethoxytetracyclo[5.3.2.0^{2,4}.0^{5,8}]dodeca-9,11-dien (**8**), Schmp. 112–113°C. – ¹H-NMR: δ = 6.77 (d; $J_{1,11}$ = 9.3 Hz; 11-H), 6.02 (t; $J_{1,10}$ = $J_{9,10}$ = 9.4 Hz; 10-H), 5.47 (dd; $J_{8,9}$ = 9.8, $J_{9,10}$ = 9.4 Hz; 9-H), 4.18 (t; $J_{5,6}$ = $J_{6,7}$ = 7.1 Hz; 6-H), 3.66 (ddd; $J_{5,7}$ = 3.1, $J_{6,7}$ = 7.1, $J_{7,8}$ = 8.4 Hz, 7-H), 3.18 (dt; $J_{1,2}$ = 5.4 Hz, 1-H), 3.03–3.09 (m, 5-H), 2.74 („q“, $J_{5,8}$ = 8–9 Hz, 8-H), 1.55 (dd, $J_{2,4}$ = 11.8, $J_{4,5}$ = 1 Hz, 4-H), 1.44 (dd, 1-H). – ¹³C-NMR: δ = 135.2 (tert.), 132.5 (tert.), 125.1 (tert.), 125.5 (quart.), 96.7 (quart.), 81.0 (tert.), 59.2 (tert.), 54.1 (prim.), 53.6 (prim.), 52.1 (prim.), 38.8 (tert.), 33.8 (tert.), 32.3 (tert.), 28.1 (tert.), 24.6 (tert.). – MS (CI): m/z = 327, 295, 247, 215, 157 (Basispeak).

C₁₅H₁₉BrO₃ (327.1) Ber. C 55.06 H 5.85 Gef. C 54.87 H 6.17

BF₃-katalysierte Isomerisierung: Die Lösung von 447 mg (0.94 mmol) **2** in 10 ml absol. Ether wurde mit 35 ml Et₂O – BF₃ (50%) versetzt und unter Rückfluß erwärmt, wobei der Ether durch einen Stickstoffstrom soweit entfernt wurde, daß bei 90–95°C Badtemp. kein Sieden mehr auftrat. Nach 2 h wurde der schwarz gewordene Ansatz in Methanol gegossen, und die BF₃-Komplexe wurden mit wäßriger NaHCO₃-Lösung zersetzt. Es bildete sich eine gelbbraune Suspension, die mit Dichlormethan ausgeschüttelt wurde. Der Extrakt wurde mit NaHCO₃- und gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt.

Nach Filtrieren in Ether über Kieselgel wurde der Eindampfungsrückstand (365 mg) an einer Kieselgel-Mitteldrucksäule mit Petrolether (Sdp. 50–70°C) chromatographiert. Nacheinander wurden (1) ein gelbes Öl (49 mg), (2) ein gelboranger Feststoff (59 mg) und (3) ein gelblicher Feststoff (58 mg) erhalten. Während sich die Fraktionen 1 und 3 als nicht einheitlich erwiesen, konnte aus Zone 2 durch Kristallisieren aus Methanol (*1α,7α,9α*)-2,3,8,8-Tetrabromtricyclo[4.3.3.0^{7,9}]dodeca-2,4,11-trien (9), Schmp. 159 bis 163°C, erhalten werden. — ¹H-NMR: δ = 6.54 (dd, *J*_{4,5} = 11.5, *J*_{1,4} = 1.5 Hz, 4-H), 6.33 (dd; *J*_{5,6} = 8.5 Hz, 5-H), 5.65–5.61 (m, Kopplungen mit 6-H, 11-H und den beiden 10-H vorhanden, 12-H), 5.55 (m, Kopplungen mit 12-H und den beiden 10-H vorhanden, 11-H), 4.50–4.45 (m, Kopplungen mit 4-H, 9-H und den beiden 10-H vorhanden, 1-H), 3.58 (dt; *J*_{5,6} = *J*_{6,12} = 8.5, *J*_{6,7} = 6.0 Hz, 6-H), 3.14–3.04 (m, Kopplungen mit 1-H, 10-H, 11-H und 12-H vorhanden, 10'-H), 2.33 (dd; *J*_{6,7} = 6.0, *J*_{7,9} = 11.7 Hz, 7-H), 2.26 (m, Kopplungen mit 1-H, 10'-H, 11-H und 12-H vorhanden, 10-H), 2.10 (dd, *J*_{1,9} = 6.5, *J*_{7,9} = 11.7 Hz, 9-H). — ¹³C-NMR: δ = 144.8 (quart.), 138.8 (tert.), 131.9 (tert.), 128.0 (tert.), 126.0 (tert.), 94.5 (quart.), 41.4 (tert.), 39.6 (tert.), 36.0 (tert.), 34.5 (tert.), 33.1 (quart.), 32.2 (sek.). — MS (CI): *m/z* = 470, 391, 312, 233 (Basispeak), 153.

C₁₂H₁₀Br₄ (473.9) Ber. C 30.42 H 2.13 Gef. C 30.58 H 2.47

CAS-Registry-Nummern

1: 10364-40-6 / (±)-2: 111768-73-1 / (±)-3: 111768-74-2 / (±)-7: 111689-56-6 / (±)-8: 111689-57-7 / (±)-9: 111689-58-8 / (±)-14:

111689-59-9 / (±)-15: 111689-60-2 / Trisaddukt von Dibromcarben an Bullvalen: 69859-47-8 / Bullvalen: 1005-51-2 / CHBr₃: 75-25-2

- ¹) M. Banciu, C. Popa, A. T. Balaban, *Chem. Scr.* **24** (1984) 28.
- ²) E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 181.
- ³) M. Birkhahn, E. V. Dehmlow, H. Bögge, *Angew. Chem.* **99** (1987) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1987) 72.
- ⁴) J. T. Groves, K. W. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5225.
- ⁵) J. T. Groves, B. S. Packard, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3252.
- ⁶) E. V. Dehmlow, R. Thieser, Y. Sasson, E. Pross, *Tetrahedron* **41** (1985) 2927; E. V. Dehmlow, R. Thieser, Y. Sasson, R. Neumann, *ibid.* **42** (1986) 3569.
- ⁷) Die Elementarzellen-Dimensionen wurden bei 21°C aus der Verfeinerung der Winkelpositionen von 15 Reflexen (18° < 2θ < 30°) ermittelt. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden angewendet. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Schweratommethoden (SHELTEX-Programmpaket, Revision 5.1, Dezember 1985, Nicolet XRD Corp.). Nach der Ermittlung der Positionsparameter der schweren Atome wurden die Positionen der restlichen Nichtwasserstoffatome durch aufeinanderfolgende Differenz-Fourier-Synthesen und „Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen“ bestimmt. Die abschließenden Verfeinerungen konvergierten zu den in Tab. 2 angegebenen Werten. Während der letzten Verfeinerungszyklen variierte kein Parameter um mehr als 0.1σ (σ = Standardabweichung des Parameters). Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine signifikanten Maxima. Die Atomstreuafaktoren wurden Standardquellen entnommen. Anomale Dispersionskorrekturen wurden für alle Atome vorgenommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52686, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfragt werden.

[262/87]