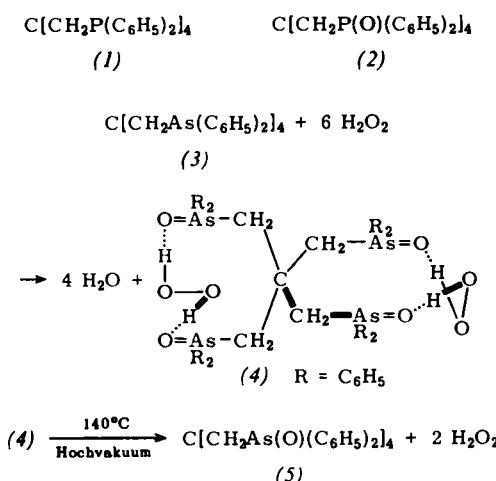


Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)methan - Wasserstoffperoxid-1:2-Addukt (4), das erst beim Erhitzen im Hochvakuum unter Abspaltung von H_2O_2 in das Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)methan (5) übergeht.



Zusammensetzung und monomerer Bau von (4) und (5) werden durch Elementaranalysen und osmotometrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 bewiesen. Nach Aufschlämmen von (4) in verdünnter H_2SO_4 läßt sich mit TiOSO_4 Wasserstoffperoxid nachweisen. Die Strukturen von (4) und (5) folgen aus den IR-Spektren. Diese zeigen neben den Absorptionen von (3)^[4] je eine breite Bande der ($\text{As}=\text{O}$)-Valenzschwingung^[5] bei 895 cm^{-1} (sst) sowie die zu erwartenden^[6] Verschiebungen von $\nu_{1,2}(\text{As}-\text{C}_6\text{H}_5)$ ^[4] und $\nu(\text{AsC}_3)$ ^[4] um ca. 10 bzw. 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Im IR-Spektrum von (4) erscheinen zusätzlich die Absorptionen des addierten Wasserstoffperoxids, sie entsprechen in ihrer Lage weitgehend denen des kristallinen H_2O_2 ^[7] (Tabelle 1) und stimmen hinsichtlich der ($\text{O}-\text{H}$)-Valenzschwingungen auch recht gut mit den für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ beobachteten^[8] überein. Aus der im Vergleich zum gasförmigen und flüssigen H_2O_2 ($\nu(\text{O}-\text{H})$ bei ca. 3600 bzw. 3400 cm^{-1})^[9] langwelligen Verschiebung von ν_{s} - und $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H})$ folgt, daß beide H_2O_2 -Moleküle, entsprechend den Erwartungen für (4), keine freien OH-Gruppen mehr besitzen und daher als *zweizähnige* Additionspartner starke Wasserstoffbrücken zu den arsengebundenen Sauerstoffatomen ausbilden. Ihre *intramolekulare*, zweizähnige Wirkungsweise ergibt sich aus der monomeren Moleküllstruktur von (4): Die elfgliedrigen spirocyclisch verknüpften Ringe ermöglichen den H_2O_2 -Molekülen weiterhin die energetisch bevorzugte^[10] *trans*-Anordnung der H-Atome beizubehalten. Für eine *trans*-Konfiguration der H-Atome spricht auch die geringe Intensität von $\nu(\text{O}-\text{O})$ (geringes Dipolmoment der $\text{O}-\text{O}$ -Gruppierung). Obwohl im Bereich der ($\text{O}-\text{O}$)-Valenzschwingungen^[11] die intensitätsstarke, breite Absorption der ($\text{As}=\text{O}$)-Valenzschwingung auftritt und es denkbar wäre, daß sie $\nu(\text{O}-\text{O})$ verdeckt, erscheint die Zuordnung zur Bande bei 920 cm^{-1} doch sicher, da diese bei (5) fehlt. Die den ($=\text{O}\cdots\text{H}-$)-Brücken entsprechende Valenzschwingung^[5] wird der breiten Bande bei 2820 cm^{-1} zugeordnet. Bis auf

Tabelle 1. IR-Absorptionen von (4) und kristallinem H_2O_2 [7] (cm^{-1}).

Zuordnung	(4)	H ₂ O ₂
$\nu_g(O-H)$	3270 Sch	3291
$\nu_{as}(O-H)$	3170 m-st	3208
$\nu(O \cdots H -)$	2820 m, breit	2732 [a]
$\delta_g(O-O-H)$	1403 s-m	1404
$\delta_{as}(O-O-H)$	1388 m-st	1380
$\nu(O-O)$	920 s-m	880
$\rho_t(O-O-H)$	640 s-m	635

[a] $\nu(-O\cdots H-)$ und/oder Ober- bzw. Kombinationen von δ_{1a} und $\delta_{1g}(O-O-H)$.

wenige Ausnahmen^[6] werden bei der Koordinierung von (As=O)-Gruppen an Metalle die $\nu(\text{As=O})$ -Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Daß bei (4) eine derartige Verschiebung praktisch nicht beobachtet wird, dürfte in der kleineren Masse und der geringeren Elektronenacceptorfähigkeit der Protonen des Wasserstoffperoxids begründet sein.

Arbeitsvorschrift:

700 mg (0,71 mmol) (3) werden in 50 ml Aceton unter Röhren und Erhitzen unter Rückfluß mit 1 ml 30-proz. (ca. 9 mmol) H_2O_2 versetzt. Hierbei geht (3) langsam in Lösung, und nach etwa 30 min liegt eine klare, farblose Lösung vor, die noch weitere 30 min erhitzt wird. Nach Entfernen von Aceton, Wasser und überschüssigem Wasserstoffperoxid im Vakuum bei 15 °C hinterbleibt eine farblose, ölige Flüssigkeit, die im Hochvakuum kristallin erstarrt. Der Rückstand wird nach ca. 30-min. Trocknen im Hochvakuum in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 50 ml Petroläther erneut gefällt. Das so analysenrein erhältliche (4) wird abfiltriert, viermal mit je 5 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. (4) ist in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ sehr gut löslich, in Aceton und Acetonitril gut und in Äther, Petroläther, CS_2 und Benzol nahezu unlöslich. Ausbeute 80%. Fp: ab 104 °C Abspaltung von H_2O_2 .

Erhitzt man (4) 5–6 Std. im Hochvakuum auf 130–140 °C, so entsteht unter Abdestillieren von H_2O_2 ein bräunliches Produkt, das in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 25 ml Petroläther gefällt wird. Das auf diese Weise farblos und kristallin anfallende (5) wird abfiltriert, mehrmals mit 5 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $\text{Fp} = 204\text{--}207^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 11. Juni 1968 [Z 841]

[*] Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. D. Schirmacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

- [1] 18. Mitteilung über spiroheterocyclische und heterobicyclische Verbindungen. — 17. Mitteilung: *J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch., im Druck.*

[2] *J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).*

[3] *J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967); und die dort zitierte Literatur.*

[4] *J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).*

[5] Die Schwingungen der vier (As=O)-Gruppen und (=O···H-)Brücken sowie der zwei addidierten H_2O_2 -Moleküle werden nur einfach beobachtet, da die einzelnen (As=O)-Gruppen in (4) weder bindungs- noch massenmäßig miteinander koppeln. Dies entspricht den Erwartungen nach der Methode der lokalen Symmetrie (vgl. *F. A. Cotton, A. Liehr u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 2, 141 (1956).*)

[6] *G. B. Deacon u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1965, 6107; und die dort zitierte Literatur.*

[7] *R. L. Miller u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 34, 265 (1961).*

[8] *G. V. Howell u. R. L. Williams, J. chem. Soc. (London) A 1968, 117.*

[9] *K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York 1963, S. 97.*

[10] *R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters u. K. T. Hecht, J. chem. Physics 42, 1931 (1965).*

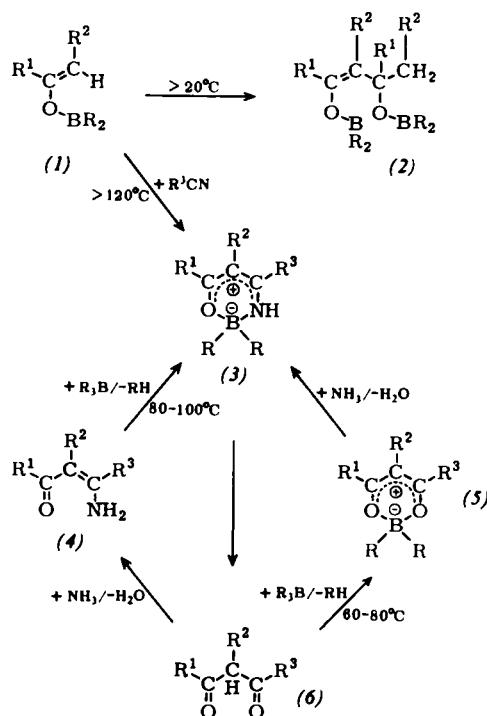
[11] *W. P. Griffith u. T. D. Wickins, J. chem. Soc. (London) A 1968, 397.*

Addition substituierter Vinyloxyborane an Nitrile

Von *R. Köster* und *W. Fenzl* [**]

Substituierte Vinyloxyborane vom Typ (1) dimerisieren bereits bei Raumtemperatur zu (2), während $R_2B-O-CH=CR_2^2$ und $R_2B-O-CR^1 = CR_2^2$ stabile, im allgemeinen unzersetzte destillierbare Verbindungen sind^[1]. Mit Nitriten bilden sich aus (1) in einer gezielten Reaktion die thermisch und hydrolytisch stabilen, meist gelben bis orangefarbenen Heterocyclen (3) (vgl. Tabelle 1) mit resonanzstabilisiertem π -System.

Ihre Struktur wurde vor allem durch $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, Hauptbruchstücke: $\text{M}-\text{Äthyl}$) bewiesen. (3d) (aus (4d) gewonnen) sowie einige Aryl-Derivate waren bereits bekannt^[2]. Wir stellten (3d) jetzt auch aus (6d) über (4d) und (5d)^[2a] her.



Die Addition von (1) an Nitrile zu (3) verläuft schnell oberhalb 120°C . Am besten wird (1) (Varianten A–F) in Gegenwart eines Nitrils erzeugt und nicht isoliert.

Substituierte Vinyloxyborane (1) bilden sich neben Äthan aus Triäthylboran und einer Carbonylverbindung mit der Teilstruktur $-\text{CH}_2\text{CO}-$ (Variante A). Mit Ketonen erhält man (1) in ca. 90 % Ausbeute, mit Aldehyden nur in Ausbeuten von etwa 40 %. Gleichzeitig werden unter Abspaltung von Äthylen Diäthyl-alkoxyborane gebildet^[3,4]. Mit Tripropylboran und höheren Trialkylboranen bilden auch Ketone keine wesentlichen Mengen an (1) oder (3) (ca. 7%). Aus Aldehyden CHR_2CHO und Triphenyl- oder Tribenzylboran erhält man infolge nahezu quantitativer Enolyse die thermisch stabilen Alkenyloxydiorganoborane $\text{R}_2\text{BOCH}=\text{CR}_2$. (1) kann auch wie Vinyloxymetallverbindungen^[5] durch 1,4-Addition von Triäthylboran an Methylvinylketon^[6] (Variante B) oder Acrolein^[7] (Variante C) erzeugt werden. Man erhält (1) ebenfalls aus enolisierbaren Aldehyden oder Ketonen mit Methoxy- (Variante D) oder Diäthylaminodialkylboranen (Variante E) sowie durch Addition von z.B. Chlordinäthylboran an enolisierbare Aldehyde oder Ketone unter anschließender HCl-Abspaltung (Variante F). Alkenyloxyborane sind ferner allgemein zugänglich durch Oxidation

Tabelle 1. 2,2-Diäthyl-2,3-dihydro-2H-1,3,2-oxazaborine (3).

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Kp (°C/Torr)	Ausb. (3) (%)	Bildung von (1), Variante
(3a)	C_6H_5	H	C_6H_5	168–169/0,13 [a]	70 (34)	A (E)
(3b)	CH_3	H	C_6H_5	94–96/0,09	10	A
(3c)	C_6H_5	H	CH_3	108–112/0,12 [b]	10	A
(3d)	CH_3	H	CH_3	101–103/10	10	A
(3e)	$-(\text{CH}_2)_3-$		C_6H_5	109–113/10 ⁻⁴ [c]	88	A
(3f)	$-(\text{CH}_2)_4-$		C_6H_5	138/0,13	80	A
(3g)	CH_3	C_3H_7	C_2H_5	98/0,2	37	B
(3h)	CH_3	C_3H_7	C_6H_5	114–116/0,13	57	B
(3i)	C_6H_5	H	C_2H_5	119–121/0,13	19	E
(3j)	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	124–126/10 ⁻⁴	66 (19)	A (E)

[a] Fp = 83–85 °C; [b] Fp = 61–63 °C; [c] Fp = 48–49 °C.

von Alkenyloxyboranen mit Trimethylamin-N-oxid^[8]. Die Ausbeuten an (3) bei der Addition von Nitrilen an nach Variante A, B, D oder E erzeugtes (1) sind wesentlich höher als beim Arbeiten nach Variante C und F.

Der Weg (1) \rightarrow (3) erlaubt gegenüber (6) \rightarrow (4) \rightarrow (3) größere Variationen (Bildung eines neuen C-Gerüsts). Trotz des vorgegebenen C-Gerüsts in (6) ist der Weg (6) \rightarrow (4) \rightarrow (3) nicht unbedingt gezielt gangbar: Bekanntlich sind aus NH_3 und (6) (mit $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Aryl}$ und Alkyl) nur (4) ($\text{R}^1 = \text{Aryl}$, $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$), nicht aber die isomeren (4) ($\text{R}^1 = \text{Alkyl}$, $\text{R}^3 = \text{Aryl}$) zugänglich. Bei ähnlichen R^1, R^3 (z.B. zwei Alkylgruppen) werden umgekehrt beim Weg (6) \rightarrow (3) sowohl über (4) als auch über (5) nicht trennbare Gemische beider Isomerer erhalten.

2,2-Diäthyl-4,6-diphenyl-2,3-dihydro-2H-1,3,2-oxazaborin (3a) über (1a) nach Variante A:

49 g Triäthylboran, 60 g Acetophenon (je 0,5 mol) und 103 g Benzonitril werden im 500-ml-Autoklaven 5 Std. bei 160°C geschüttelt. Nach Ablassen von 10,1 Nl Gas (84,2 % C_2H_6 , 12,8 % C_2H_4 und 3,0 % H_2) erhält man 196 g rotbraune Flüssigkeit, aus der man beim Destillieren im Vakuum nach 82 g Vorlauf (Nebenprodukte und Überschuss Benzonitril) 108 g (70 %) orangefarbenes, erstarrndes (3a) gewinnt. Nach Umkristallisieren aus Hexan schmilzt (3a) bei 83 bis 85 °C. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4): [τ = 2,13 (M), 2,54 (M)], 3,68 (S, breit), 4,05 (S), [9,12 (M), 9,48 (M)] im Verhältnis [2:(3 + 5)]:1:1:10.

2,2-Diäthyl-6-methyl-4-phenyl-5-propyl-2,3-dihydro-2H-1,3,2-oxazaborin (3h) über (1h) nach Variante B:

Bei 140°C tropft man zu 0,1–0,2 mol Benzonitril nach Zugebung von 1 ml Triäthylboran langsam äquivalente Mengen (je 0,1 mol) Methylvinylketon und Triäthylboran getrennt zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung darf nicht unter 120°C fallen. Anschließend wird noch 3–4 Std. bis 145°C erhitzt. Beim Destillieren im Vakuum erhält man nach einem Vorlauf (bis $K_p = 57^\circ\text{C}/10$ Torr) 15,4 g (57 %) orangegelbes (3h) (wenig Rückstand). – Falls Nitril und Triäthylboran vorgelegt werden, fällt die Ausbeute an (3h) auf ca. 24 %.

Die Methode gestattet die Darstellung von bisher teilweise schwer zugänglichen Verbindungen. Unter den derzeit bekannten Kondensierungen von Nitrilen mit Ketonen in Gegenwart unterschiedlichster Katalysatoren führt nämlich allein der Weg (1) über (3) (nach Hydrolyse) zu (6). Die Acylierung von Ketonen mit Carbonsäureanhydriden in Gegenwart von BF_3 ^[9] führt analog über (5) ($\text{R} = \text{F}$)^[10] zu (6). Möglicherweise fungiert auch dabei das (noch nicht isolierte) (1), $\text{R} = \text{F}$, als Zwischenprodukt. Die Addition von Vinyloxyboranen an Nitrile [(1) \rightarrow (3)] ist als neuer Typ einer Claisenkondensation^[11] anzusehen. Ähnlich wie bei den gezielten Aldolkondensationen^[12] ermöglicht ein geeignetes Zwischenprodukt, hier (1), gezielte Synthesen.

Eingegangen am 1. Juli 1968 [Z 835]

[*] Dr. R. Köster und Dr. W. Fenzl
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] W. Fenzl, unveröffentlicht.

[2] M. F. Hawthorne u. M. Reintjes, J. Amer. chem. Soc. 86, 5016 (1964); J. org. Chemistry 30, 3851 (1965). Weitere (3) mit $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ und/oder o-Tolyl siehe M. J. S. Dewar u. R. C. Dougherty, Tetrahedron Letters 1964, 907.

[2a] B. M. Michailow u. Ju. N. Bubnow, Izvest. Akad. Nauk SSSR 1960, 1883; Chem. Abstr. 55, 16416b (1961).

[3] H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert u. H. Sönke, J. prakt. Chem. 147, 226 (1936).

[4] Vgl. B. M. Michailow, W. G. Kiselew u. Ju. N. Bubnow, Izvest. Akad. Nauk SSSR 1965, 898; Chem. Abstr. 63, 5535b (1965); B. M. Michailow, Ju. N. Bubnow u. W. G. Kiselew, Ž. obšč. Chim. 36, 62 (1966); Chem. Abstr. 64, 15908d (1966).

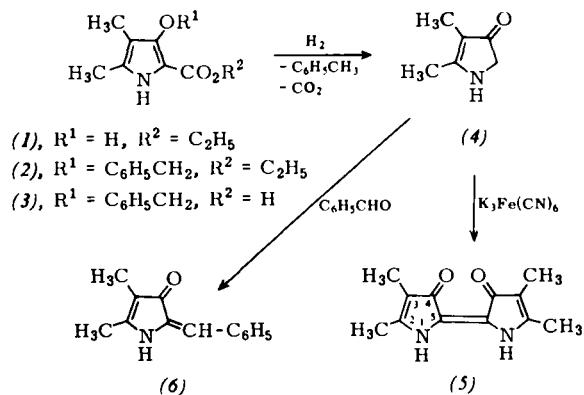
[5] R. H. Kirby, Iowa State Coll. J. Sci. 12, 137 (1937); Chem. Abstr. 32, 2902 (1938).

- [6] A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H. C. Brown, M. M. Rogić u. M. W. Rathke, J. Amer. chem. Soc. 89, 5708 (1967).
- [7] H. C. Brown, M. M. Rogić, M. W. Rathke u. G. W. Kabalka, J. Amer. chem. Soc. 89, 5709 (1967).
- [8] R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).
- [9] H. Meerwein u. D. Vossen, J. prakt. Chem. (2) 141, 149 (1934).
- [10] F. G. Young, F. C. Frostick, J. J. Sanderson u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 72, 3065 (1950); C. R. Hauser, F. C. Frostick u. E. H. Man, ibid. 74, 3231 (1952); A. N. Sagredos, Liebigs Ann. Chem. 700, 29 (1966).
- [11] C. R. Hauser, F. W. Swamer u. J. T. Adams, Org. Reactions 8, 59 (1954).
- [12] G. Wittig u. H. Reiff, Angew. Chem. 80, 8 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 7 (1968).

Tetramethyl-pyrrol-indigo

Von H. Bauer^[*]

Im Rahmen der Untersuchungen farbiger Oxidationsprodukte aus β -Hydroxy-pyrrol-Derivaten^[1] wurde ein alkylsubstituiertes β -Hydroxy-pyrrol (4) mit freier α -Stellung synthetisiert, dessen Oxidation zu einem indigoen Farbstoff (5)^[2] mit bis jetzt kleinstem konjugiertem System führte. An Pyrrol-indigo-Verbindungen gab es bislang nur die 2,2'-Diphenyl-^[3], 2,2'-Dimethyl-3,3'-bis(äthoxycarbonyl)-^[4] und 2,2'-Bis(methoxycarbonyl)-Verbindung^[5].



Zu 2,2',3,3'-Tetramethyl-5,5'-bipyrrolinyliden-4,4'-dion (Tetramethyl-pyrrol-indigo) (5) gelangt man wie folgt: 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-pyrrolcarbonsäure-äthylester (1)^[6] wird mit Benzylchlorid zur Benzoxo-Verbindung (2) umgesetzt (9–10 Std. in Aceton/K₂CO₃ unter Rückfluß), die durch Verseifung mit 2 n NaOH/CH₃OH die Carbonsäure (3) liefert. Durch hydrogenolytische Debenzylierung mit PdO/H₂ in Äthanol entsteht unter gleichzeitiger Decarboxylierung das Hydroxypyrrrol (4) (nach dem NMR-Spektrum in D₆-DMSO, τ = 2,63 (1H); τ = 4,62 (2H), D; τ = 7,95 (3H), S; τ = 8,48 (3H), S liegt (4) als Keton vor), das mit Benzaldehyd zu 2,3-Dimethyl-5-benzylidene-4-pyrrolinon (6) kondensiert [orangefarbene Prismen aus Äthanol/Wasser, Fp = 195 bis 198 °C, IR (KBr): 3250, 3045, 3010, 2915, 2855, 1673, 1650, 1560 cm⁻¹; UV/S (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 313$ nm (log ϵ = 4,28), 428 (3,81)]. Durch K₃Fe(CN)₆ in wäßrigem Äthanol wird (4) zu (5) oxidiert, das sich in Form rotbrauner Nadeln abscheidet (umkristallisierbar aus Nitrobenzol, Pyridin oder DMF, sublimiert bei 200 °C im Hochvakuum, kein Fp bis 340 °C, in den üblichen Lösungsmitteln wenig löslich). IR (KBr): 3250, 2910, 2850, 1628, 1560, 1550, 1537 cm⁻¹. UV/S (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 315$ nm (log ϵ = 4,07); 528 (3,85). NMR (CF₃COOH): τ = 0,1 (1H); τ = 7,48 (3H); τ = 8,03 (3H). Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 218.

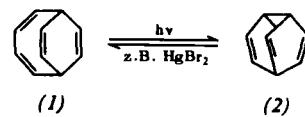
Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 833]

- [1] H. Bauer, Chem. Ber. 101, 1286 (1968).
[2] Zum Problem des Indigo-Chromophors siehe H. Hermann u. W. Lüttke, Chem. Ber. 101, 1715 (1968).
[3] W. Madelung u. L. Obermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2870 (1930).
[4] E. Benary u. B. Silbermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1363 (1913); R. S. Atkinson u. E. Bullock, Canad. J. Chem. 42, 1524 (1964).
[5] H. Bauer, Chem. Ber. 100, 1704 (1967).
[6] R. Chong u. P. S. Clezy, Austral. J. Chem. 20, 935 (1967).

Durch Schwermetallsalze induzierte Umlagerungen im Bullvalensystem

Von H.-P. Löffler und G. Schröder^[*]

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht entsteht aus Bicyclo[4.2.2]-decatetraen (1) in guten Ausbeuten Bullvalen (2)^[1, 2]. Wir berichten über die durch Schwermetallsalze induzierte Rückreaktion (2) \rightarrow (1).



Darstellung von (1) aus (2):

Ein Gemisch aus 5 g Bullvalen (2)^[3], 3 g HgBr₂ und 90 ml Äther wird 24 Std. bei 22 °C gerührt. Über eine Kolonne wird bei schwachem Vakuum der Äther abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert, die Pentanlösung über eine Kolonne eingengegnet und der verbleibende Rückstand im Vakuum sublimiert (Ausbeute 4,5 g).

Gemäß dem Gaschromatogramm (Säule: 20 % Carbowax auf Chromosorb W; 140 °C) ist das Reaktionsprodukt praktisch einheitlich (ca. 98 %). In geringen Anteilen liegen vor: ca. 0,5 % Bullvalen und ca. 1 % cis-9,10-Dihydronaphthalin^[**] (identifiziert durch Vergleich der Retentionszeiten bzw. der IR-Spektren der abgetrennten Komponenten mit denen von authentischem Material^[4]). Nach ihrem IR-, UV- und NMR-Spektrum ist die Hauptkomponente (Fp = 39–39,5 °C) eindeutig Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (1)^[1, 2]. Ausgehend von Bullvalen lässt sich (1) somit unter Verwendung von HgBr₂ leicht und in präparativ ergiebiger Weise synthetisieren. Die Umlagerung gelang bisher außer durch HgX₂ (X = Cl, Br, J) auch durch ZnBr₂ (in CH₃OH, 36 Std. bei 20 °C, 34 % Ausbeute) und SbBr₃ (in CS₂, 14 Std. bei 0 °C, 12 % Ausbeute). Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt.

Monosubstituierte Bullvalene (3)–(5) ergeben monosubstituierte Bicyclo[4.2.2]decatetraene (6)–(8), wobei die Stellung des Substituenten im bicyclischen Umlagerungsprodukt abhängig zu sein scheint von den das Gleichgewichtsgemisch beherrschenden Positionsisomeren des monosubstituierten Bullvalens.

Brom- (3)^[5], Methoxycarbonyl- (4)^[6] und Fluorbullvalen (5)^[7] lassen sich präparativ wie Bullvalen (2) umlagern. Die eingeengten Pentanextrakte der Umsetzungen von (3) (in CH₃OH, 24 Std. bei 20 °C) und (5) (in CH₃OH, 48 Std. bei 20 °C) werden gaschromatographisch analysiert (Ausbeute siehe Tabelle 1) und die Bicyclo[4.2.2]decatetraen-Derivate (6) und (8) durch präparative Gaschromatographie abgetrennt.

Aus dem eingeengten Pentanextrakt der Umsetzung von (4) (in CH₃OH, 40 Std. bei 20 °C) wird (7) durch Destillation und Umkristallisation rein erhalten, Fp = 45–45,5 °C. Die Verbindungen (5)–(8) wurden anhand ihrer Spektren (UV, IR, NMR) charakterisiert. Aus den bisher vorliegenden Daten ist es nicht möglich, in (8)_O das olefinisch gebundene Fluor-Atom einer der drei möglichen Positionen zuzuordnen.