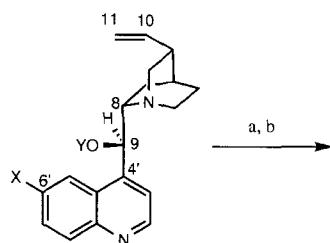


$C2/c$ (Nr. 15), $a = 20.723(2)$, $b = 9.967(1)$, $c = 20.626(2)$ Å, $\beta = 91.50(1)^\circ$; $V = 4258.8(1.3)$ Å 3 ; $Z = 16$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.221 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 44.3 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 1640$. Insgesamt wurden 3479 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 120.0^\circ$ gesammelt; davon wurden 668 als nicht beobachtet ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$) eingestuft. 2811 Reflexe wurden für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet. Direkte Methoden ergaben eine Lösung für alle Atome. Die NH-Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Methyl- und Benzolwasserstoffatome wurden als auf ihren Bindungspartnern reitend in die letzten Iterationszyklen der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingeschlossen, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren benutzt wurden. Ein Nicht-Poisson-Gewichtungsschema mit einem p -Faktor von 0.08 wurde benutzt. Die abschließenden Übereinstimmungsfaktoren betragen $R = 0.039$, $R_w = 0.081$, G.O.F. = 1.81. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-74“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tccched@chemcrys.cam.ac.uk).

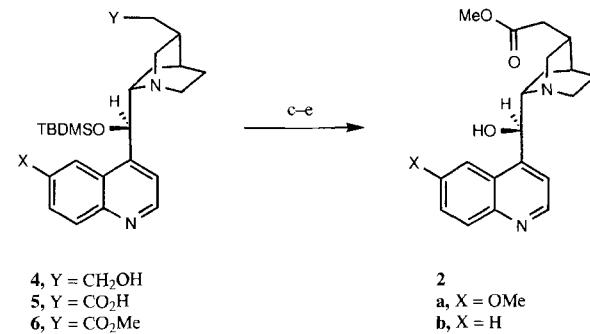
- [5] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 258–286.
- [6] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 1987, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 59.
- [7] Abbildung 1 wurde mit ORTEP-III (Oak Ridge Thermal E1-lipsoïd Plot Program) von Carroll K. Johnson und Michael N. Burnett, Oak Ridge National Laboratory, erstellt.

supramolekularen Verbindungen oder von Makrocyclen genutzt. Erwähnenswerte Ausnahmen sind seine Verwendung zur Racematspaltung (Chinin bildet einen Einschlußkomplex mit Binaphtholen)^[6] und ein auf Chinin basierender Makrocyclus, der von Corey und Noe^[7] als konformativ stark eingeschränkter Ligand für die Sharpless-Dihydroxylierung hergestellt wurde.

Chinin ist wegen seiner Größe, seiner konkaven Form und seiner Funktionalität für die Synthese von Makrocyclen sehr interessant. Für die thermodynamisch kontrollierte Cyclisierung durch Umesterung^[3] sind eine Hydroxygruppe an einem Ende des Moleküls und eine Estergruppe am anderen erforderlich. Beim Chinin ist an der 9-Position bereits eine endständige Hydroxygruppe vorhanden, eine Estergruppe muß hingegen erst noch eingeführt werden. Dies wurde durch Modifizierung der Vinylgruppe unter Bildung des Methylesters **2a** in fünf Stufen erreicht (Schema 1)^[8]: Ausgehend vom Naturstoff **1a**



1, $Y = H$
3, $Y = \text{TBDMS}$



Schema 1. a) $\text{TBDMSCl}, \text{Et}_3\text{N}$, DMAP, DMF, Raumtemperatur; b) 1. 5 Äquiv. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, Diglyme, 0°C ; 2. Me_3NO , 100°C ; c) Jones-Reagens, Aceton, Raumtemperatur; d) $\text{MeOH}, \text{HCl}_{\text{konz.}}$, Raumtemperatur; e) TBAF, THF, Raumtemperatur.

wurde die Hydroxygruppe an C9 mit *tert*-Butyldimethylsilyl-(TBDMS)-Chlorid in Gegenwart von Et_3N und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) geschützt, wobei **3a** in 99% Ausbeute anfiel. Hydroborierung der Vinylgruppe mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in Diglyme und anschließende Oxidation mit $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[9] lieferten den terminalen Alkohol **4a** in 87% Ausbeute^[10]. Dieser wurde mit dem Jones-Reagens zur Säure **5a** in 62% Ausbeute oxidiert, die mit $\text{MeOH}/\text{HCl}_{\text{konz.}}$ zu **6a** in 97% Ausbeute verestert wurde. Die TBDMS-Gruppe wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF unter Bildung von **2a** in 66% Ausbeute abgespalten, das damit ausgehend vom Naturstoff in einer Gesamtausbeute von 34% erhalten wurde. Das Cinchonidin-Monomer **2b** wurde analog aus natürlichem Cinchonidin **1b** hergestellt.

Thermodynamisch kontrollierte Cyclisierungen von **2a** wurden nach einer kürzlich veröffentlichten Vorschrift^[3] durchgeführt (Schema 2): Der Katalysator (5% KOMe/[18]Krone-6)

Strukturgerichtete Synthese unter thermodynamischer Kontrolle: makrocyclische Trimere aus China-Alkaloiden**

Stuart J. Rowan, Paul A. Brady und Jeremy K. M. Sanders*

Kovalente organische Verbindungen werden traditionell durch kinetisch kontrollierte, irreversible Reaktionen hergestellt, während beim Aufbau nichtkovaler supramolekularer Assoziate im allgemeinen thermodynamisch kontrollierte, reversible Wechselwirkungen genutzt werden^[1, 2]. Bei irreversiblen Reaktionen ist eine Korrektur nicht möglich, da „falsch“ gebildete Bindungen nicht wieder gelöst werden können, während es supramolekularen Assoziaten gewöhnlich an der durch kovalente Bindungen vermittelten Robustheit fehlt. Wir haben uns deshalb der Untersuchung der Chemie und des Synthesepotentials von Verbindungen mit kovalenten Bindungen zugewendet, die reversibel gebildet werden^[3], und berichten hier über die außergewöhnlich effiziente, thermodynamisch kontrollierte Synthese von makrocyclischen Trimeren aus neuartigen supramolekularen Bausteinen, die sich von den China-Alkaloiden Chinin **1a** und Cinchonidin **1b** ableiten.

China-Alkaloiden galt in jüngster Zeit im Hinblick auf asymmetrische Synthesen große Aufmerksamkeit^[4]. Beispielsweise sind Chinin und dessen Derivate vielfach in der Sharpless-Dihydroxylierung eingesetzt worden^[5]. Trotz dieses großen Interesses wurde dieser Baustein aber nur wenig zur Synthese von

[*] Prof. Dr. J. K. M. Sanders, Dr. S. J. Rowan, P. A. Brady

Cambridge Centre for Molecular Recognition

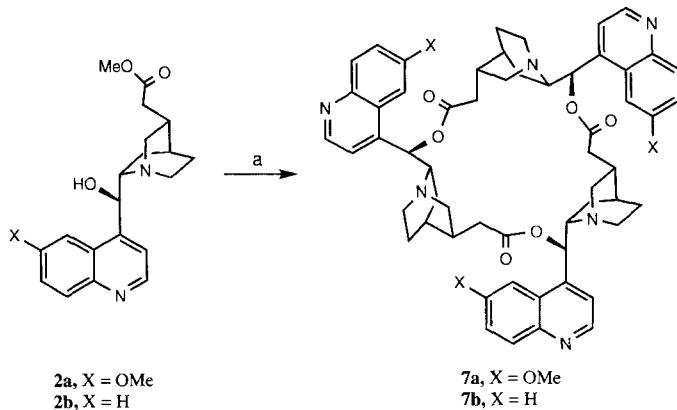
University Chemical Laboratory

Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)

Telefax: Int. +1223/336-017

E-mail: jkms@cam.ac.uk

[**] Wir danken dem Engineering and Physical Science Research Council, Merck Sharp and Dohme sowie Rhône-Poulenc-Rorer für die finanzielle Unterstützung und dem EPSRC-Massenspektrometrie-Service, Swansea (Großbritannien), für die Aufnahme von Massenspektren.



Schema 2. a) KOMe, [18]Krone-6, Toluol, Rückfluß.

wurde zu einer unter Rückfluß erhitzten Lösung von **2a** (5 mm) in Toluol gegeben, wobei das gebildete Methanol azeotrop entfernt wurde. Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Reaktionsverlauf HPL-chromatographisch untersucht^[11], kürzlich erwies sich die Elektrospray-Massenspektrometrie (ES-MS) als wesentlich effektivere Methode zur Verfolgung der Oligomerisation. Bemerkenswerterweise gab die Cyclisierung von **2a** nahezu ausschließlich nur ein Produkt: das cyclische Trimer **7a** (ca. 90% Ausbeute (NMR), 84% Ausbeute (isoliertes Produkt)). Die Reaktion war nach 20 min beendet; in den folgenden 160 min änderte sich die Produktverteilung nicht mehr signifikant. Analog lieferte die Cyclisierung von **2b** das Trimer **7b** in hervorragender Ausbeute.

Um nachzuweisen, daß tatsächlich nur das Trimer und nicht ein Gemisch aus cyclischen Oligomeren mit gleichen NMR-, MS- und HPLC-Charakteristika vorlag, wurden die linearen Di-, Tri- und Tetramere über unabhängige Synthesewege hergestellt und kinetisch kontrolliert nach Yamaguchi cyclisiert. Das lineare Dimer und das lineare Tetramer gaben jeweils das cyclische Tetramer, das sich spektroskopisch vom cyclischen Trimer eindeutig unterscheidet^[12]; daß das cyclischen Dimer unter kinetischer Kontrolle nicht zugänglich ist, wird daran deutlich, daß es nicht gelingt, CPK-Modelle des cyclischen Dimers zu bauen. Die kinetisch kontrollierte Cyclisierung^[13] der monomeren Hydroxsäure, die durch Entschützen aus **5** erhalten wurde, lieferte ein Gemisch aus dem cyclischen Trimer, dem cyclischen Tetramer und höheren Oligomeren in 37, 23 bzw. zusammen 40% Ausbeute (¹H-NMR). Dies zeigt, daß zwar das cyclische Dimer kinetisch nicht zugänglich ist, höhere Oligomere aber gebildet werden können. Die enge Produktverteilung bei der thermodynamischen Reaktion resultiert demnach nicht daraus, daß die anderen cyclischen Oligomere kinetisch nicht zugänglich wären.

Um die Reversibilität der Cyclisierung eindeutig nachzuweisen, wurde ein Gemisch aus **7a** und **7b** den Reaktionsbedingungen der Cyclisierung unterworfen^[14] und die resultierende Lösung nach Abbruch der Reaktion mit wäßriger Pufferlösung (pH = 7) und Extraktion mit Ethylacetat durch ES-MS^[15] untersucht (Abb. 1). Nach der Reaktion liegen alle vier möglichen Trimere (mit keiner oder ein bis drei Methoxygruppen) vor, was nur mit einem reversiblen Bruch und der Neubildung der Trimeren erklärt werden kann. Die Heterotrimere bilden sich spontan (nach 20 s). Nach nur 2 min beträgt das Heterotrimer:Homotrimer-Verhältnis 2:1; das statistisch erwartete Verhältnis von 3:1 wird nach 10 min erreicht und ändert sich danach nicht mehr.

Im Vergleich mit den Produktverteilungen bei den beschriebenen China-Alkaloid-Cyclisierungen sind die bei der Cyclisie-

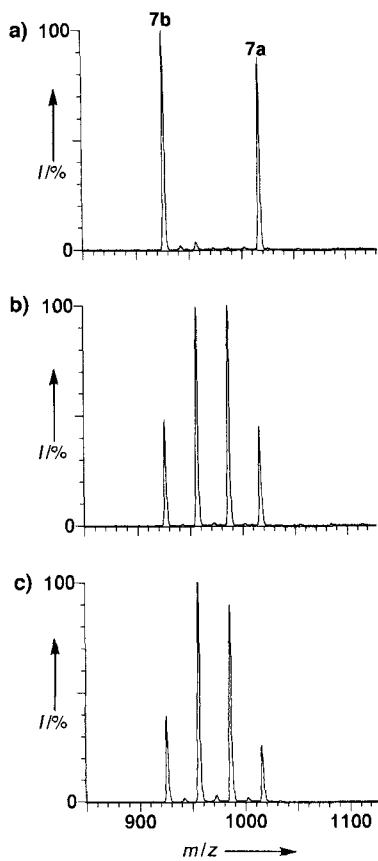


Abb. 1. ES-Massenspektren im Molekülionenbereich vor (a), während (nach 2 min, b) und nach der KOMe-[18]Krone-6-katalysierten Reaktion zwischen **7a** und **7b** (nach 10 min, c). Die Signale entsprechen den MH^+ -Ionen der Trimere ohne (**7b**: m/z 925), mit einer (m/z 955), mit zwei (m/z 985) und mit drei OMe-Gruppen (**7a**: m/z 1015) an C6'. Die Abweichung von den erwarteten Signalintensitäten von 1:1 und 1:3:3:1 in (a) bzw. (c) ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß **7b** in geringfügigem Überschuß eingesetzt wurde (9.5 mg, 1.03×10^{-5} mol **7b**; 9.8 mg, 9.7×10^{-6} mol **7a**).

rung von Cholsäureestern^[3] unter den gleichen Bedingungen breiter. Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Gewichtungen der statistischen und enthalpischen Faktoren bei den beiden Verbindungsklassen zurückzuführen. Bei den Cholsäureesteroligomeren sind die Steroid-Grundkörper über flexible C₄-Einheiten verbunden, die offensichtlich eine beträchtliche Breite in der Ringgrößenverteilung zulassen (hauptsächlich Di-, Tri-, Tetra- und Pentamer). Bei den China-Alkaloid-Oligomeren sind die starren Chinuclidin-Grundkörper über eine flexible C₂-Einheit (C10 und C11) verbunden und Rotationen um die C8-C9- und die C9-C4'-Bindung möglich. Die Rotation um die C9-C4'-Bindung ist allerdings – vermutlich wegen der sperrigen Chinolin-Einheit – gehindert: Die ¹H-NMR-Spektren von **3a**–**6a** zeigen jeweils eine Aufspaltung des $(CH_3)_3CSi$ - und des CH_3Si -Protonensignals. Dies wurde auch bei den Cinchonidin-Verbindungen **3b**–**6b** festgestellt, allerdings spricht die Verbreiterung der Signale hier für eine schnellere Rotation als Folge des Fehlens der 6'-OMe-Gruppe. So ist bei dieser Reaktion das Trimer das Hauptprodukt, und höhere Oligomere entstehen nur in Spuren, das Dimer wird hingegen nicht gebildet.

Wir haben damit gezeigt, daß die thermodynamisch kontrollierte Umesterung nicht nur mit Cholsäureestern, sondern auch mit Verbindungen einer anderen Klasse gelingt und daß unsere neuartigen, von Alkaloiden abgeleiteten Synthesebausteine trotz ihrer vielen Rotationsfreiheitsgrade für die Bildung cyclischer Trimere hinreichend präorganisiert sind^[16]. Derzeit untersuchen wir die Cyclisierung mit Gemischen aus Synthesebausteinen und den Einfluß von Templatverbindungen.

Experimentelles

KOMe-[18]Krone-6 [17]: Eine frisch aus Kalium und Methanol bereitete Lösung von KOMe in Methanol (0.513 mL, 0.78 M, 0.04 mmol) wurde zu [18]Krone-6 (106 mg, 0.04 mmol) gegeben. Danach wurde wasserfreies Toluol (1 mL) zugesetzt und das Gemisch unter verminderter Druck auf ca. 0.5 mL eingedampft, um das

Methanol azeotrop zu entfernen. Nach Zugabe von weiterem Toluol (1 mL) wurde das Gemisch nochmals unter verminderter Druck auf 0.5 mL eingengeht. Dies wurde wiederholt, um sicherzustellen, daß die Lösung methanolfrei war. Das Katalysatorgemisch wurde dann mit Toluol (ca. 1.5 mL) verdünnt und die Lösung unter Inertgas filtriert. Die resultierende KOMe-[18]Krone-6-Lösung in Toluol war 0.015–0.03 M, wie titrimetrisch bestimmt wurde.

7a: Eine Lösung von **2a** (10 mg, 2.703×10^{-5} mol) in Toluol (5.4 mL) wurde zur Entfernung letzter Wasserspuren 30 min in eine Soxhlet-Apparatur, deren Extraktionshülse mit 4-Å-Molekularsieb gefüllt war, unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die KOMe-[18]Krone-6-Lösung (45 µL, 0.03 M, 1.35×10^{-6} mol) zugesetzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in wäßrige Pufferlösung (pH = 7) gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die Verbindung **7a** wurde säulenchromatographisch gereinigt (Stufengradientenelution: EtOAc/MeOH, 10/0, 9/1, 8/2 etc.). Ausbeute 7.7 mg (84%). DC(EtOAc/MeOH, 1/1): R_f = 0.17. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (dd, J = 13.4, 7.9 Hz, 3H), 1.57 (m, 3H), 1.76 (m, 3H), 1.90 (br. s, 3H), 1.97–2.18 (m, 9H), 2.24 (m, 3H), 2.62 (m, 6H), 2.99 (dd, J = 11.2, 14.7 Hz, 3H), 3.11 (dd, J = 14.7, 11.2 Hz, 3H), 3.43 (dd, J = 18.4, 9.0 Hz, 3H), 3.97 (s, 9H), 6.53 (d, J = 10.6, 3H), 7.37 (m, 6H), 7.53 (d, J = 2.6 Hz, 3H), 8.01 (d, J = 9.2 Hz, 3H), 8.76 (d, J = 4.5 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.39, 25.79, 28.17, 31.96, 38.50, 41.77, 55.71, 56.65, 59.42, 72.09, 102.26, 119.63, 121.24, 127.78, 131.88, 143.69, 144.88, 147.55, 157.88, 171.88; FAB-MS: m/z : 1015 (MH^+); ES-MS: m/z : 1015 (MH^+), 508 (MH_2^+), 339 (MH_3^+).

Eingegangen am 18. März,
veränderte Fassung am 3. Juni 1996 [Z8941]

Stichworte: Alkaloide · Cyclisierungen · Makrocyclen · Massenspektrometrie

- [1] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1079–1081.
- [2] a) P. Bacter, J. M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72; b) P. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, M. T. Younin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284–2287; c) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2563–2566, 2567–2569; d) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650; e) P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8793–8797.
- [3] P. A. Brady, R. P. Bonar-Law, S. J. Rowan, C. J. Suckling, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1996**, 319–320.
- [4] H. Wynberg in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 16 (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen, N. L. Allinger), Interscience, New York, 1986, S. 87–129.
- [5] a) H. C. Kolb, M. S. Van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547; b) H. Becker, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 448–451.
- [6] J. Reeder, P. P. Castro, C. B. Knobler, E. Martinborough, L. Owens, F. Diedrich, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3151–3160.
- [7] E. J. Corey, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12579–12580.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert.
- [9] a) G. W. Kabalka, S. W. Slayden, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 273–280; b) G. W. Kabalka, H. C. Hedgecock, Jr., *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1776–1779.
- [10] Die Ausbeute ist hinsichtlich des Chiningehalts der von Aldrich oder Lancaster bezogenen Präparate korrigiert, die zu 10% Dihydrochlorin enthalten.
- [11] Dichlormethan/Methanol +1% Triethylamin, Hewlett-Packard-1050-HPLC-System, Spherisorb-S5W-Normalphase (25 cm × 4 mm), Hewlett-Packard-HP1050-Diodenarray-UV-Detektor.
- [12] Ausgewählte spektroskopische Daten des cyclischen Tetramers: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.45 (d, J = 9.3 Hz, 4H); ES-MS: m/z : 1353 (MH^+), 677 (MH_2^+), 452 (MH_3^+), 339 (MH_4^+). Die vollständigen experimentellen und spektroskopischen Details werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [13] S. J. Rowan, P. A. Brady, J. K. M. Sanders, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6013–6016.
- [14] Die Reaktionsvorschrift ist identisch mit der zur Cyclisierung, statt 5 wurden allerdings 15 Mol-% Katalysator bezüglich der Trimere verwendet, was 5 Mol-% pro Monomereinheit entspricht.
- [15] Die Positiv-Ionen-ES-Massenspektren wurden auf einem VG-BioQ-Dreifach-Quadropol-Gerät (VG Bio Tech Ltd., Altrincham, Großbritannien) im Bereich $m/z \leq 4000$ gemessen. Die Elektrosprayquelle wurde auf 70 °C geheizt. Die Konusspannung betrug 105 V, um den Anteil an mehrfach geladenen Ionen zu senken. Die Proben wurden mit einer Shimadzu-LC-9A-LC-Pumpe mit einer Fließgeschwindigkeit von 4 µL min⁻¹ (Acetonitril/Wasser, 1/1) in das Massenspektrometer injiziert. Die Kalibrierung wurde mit protoniertem Pferde-Myoglobin vorgenommen. Der Bereich m/z : 200–1500 wurde in 10 s durchfahren. Die Daten wurden im Multikanal-Modus gesammelt, und mehrere Scans wurden für das Endspektrum summiert. Zur Probenpräparation für die ES-MS wurden dem Reaktionsgemisch Aliquote entnommen, in wäßrigen Puffer (pH = 7) gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde über

MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril/Wasser (1/1) gelöst.

- [16] Eine ähnlich enge Produktverteilung wurde kürzlich von Shea und Mitarbeitern bei der Cyclisierung von Spirocatecholen mit Phenyltriethoxysilan unter Bildung von starren cyclischen Tetrameren festgestellt. Die Ursache der Selektivität wird von diesen Autoren allerdings nicht diskutiert: J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11588–11589.
- [17] Dies ist eine Modifizierung der Pederson-Methode: C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.

Dibrommonoxid, Br₂O, und Bromdioxid, OBrO: spektroskopische Eigenschaften, Molekülstrukturen und harmonische Kraftfelder**

Holger S. P. Müller*, Charles E. Miller und Edward A. Cohen

Halogenoxide zeigen eine große Schwankungsbreite in ihren Strukturparametern sowie in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Mehr als ein Dutzend Chloroxide sind bekannt, viele von ihnen gut charakterisiert. Bromoxide sind bei Raumtemperatur instabil, daher sind nur wenige bekannt^[11]. Noch weniger sind strukturell untersucht worden, und wenn, dann in der Regel im festen Zustand. Strukturbestimmungen der freien Moleküle beschränkten sich auf das BrO-Radikal^[21].

Kürzlich haben Chlor- und Bromoxide beträchtliches Interesse erregt wegen ihrer Beteiligung in Reaktionsscyclen, die zur Zerstörung von atmosphärischem Ozon führen. Von besonderer Bedeutung sind katalytische Kreisläufe, die ClO und BrO beinhalten. Bromdioxid, OBrO, wurde kürzlich in der Brom-verstärkten Photolyse von O₃ beobachtet^[3,4].

Dibrommonoxid, Br₂O, wurde in geringen Ausbeuten bei der Reaktion von Br₂ mit HgO^[5] erhalten. Über Bromdioxid wurde erstmals von Schwarz und Schmeißer berichtet. Danach entsteht diese Verbindung als eigelber Festkörper bei einer Br₂/O₂-Entladung^[6]. Die Zusammensetzung des Oxids wurde durch eine quantitative Analyse ermittelt. Bei dessen kontrollierter Zersetzung unterhalb 0 °C erhielten Schmeißer und Wiele reines Br₂O^[7]. Später berichteten Schmeißer und Jörger, daß die Ozonolyse von Br₂ in gekühlter CCl₃F-Lösung OBrO ergäbe^[8]. Dagegen wurden von Seppelt et al. bei dieser Reaktion Einkristalle von orangem Br₂O₃^[9] und farblosem Br₂O₅^[10] erhalten, jedoch keine Hinweise auf molekulares OBrO. OBrO wurde während massenspektrometrischer Untersuchungen des Reaktionssystems O + Br₂^[11], ESR-Studien an röntgenbestrahlten Perbromaten^[12], und UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen des Reaktionssystems Br + O₃^[3,4] gefunden. In Ar-Matrizes wurden die v_1 ^[13]- und v_3 ^[13,14]-Streckschwingungen des Oxids beobachtet.

Studien an Br₂O beinhalteten die Bestimmung des Schmelzpunktes^[7], des UV/Vis-Spektrums in Lösung^[5c] und in der Gasphase^[15], des Festkörper-Raman-Spektrums^[16], der Kristall-

[*] Dr. H. S. P. Müller, Dr. C. E. Miller, Dr. E. A. Cohen
Jet Propulsion Laboratory
California Institute of Technology
Mail Stop 183–301
4800 Oak Grove Drive, Pasadena, CA 91109-8099 (USA)
E-mail: hspm@spec.jpl.nasa.gov
Fax: 001-818-354-8460

[**] H. S. P. M. und C. E. M. danken dem National Research Council für NRC-NASA Resident Research Associateships. Die Forschung wurde am Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, im Rahmen eines Vertrages mit der National Aeronautics and Space Administration durchgeführt.