

silber ($K_p = 47^\circ C/0,1$ Torr) und 5,1 g (66 %) Atrolactinsäure-diäthylamid ($K_p = 115-118^\circ C/0,3$ Torr, $F_p = 90^\circ C$ aus Petroläther vom $K_p = 70-80^\circ C$).

Eingegangen am 11. Juli 1967 [Z 555]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Über Versuche zur Einführung der Carboxylgruppe mit metallierten Orthothioameisensäureestern siehe D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 442 (1967).

[2] Vgl. J. C. Powers, R. Seidner u. T. G. Parsons, Tetrahedron Letters 1965, 1713. Bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf N,N -disubstituierte Formamide sind Folgeprodukte intermedierärer Carbamoyl-Metall-Verbindungen nachweisbar: H. Bredereck, F. Effenberger u. R. Gleiter, Angew. Chem. 77, 964 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 951 (1965).

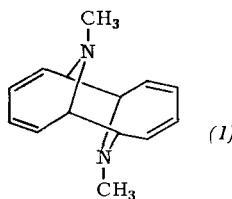
[3] Über Metall-Carben-Komplexe siehe E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967); U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 578 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 560 (1967); P. W. Yolly u. R. W. Petitt, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[4] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

Röntgenstrukturanalyse eines Dimeren des *N*-Methylazepins

Von G. Habermehl und S. Göttlicher [*]

Hafner und Mondt [1] erhielten bei der Reduktion von Azepin-1-carbonsäureestern mit Lithiummalanat *N*-Methylazepin. Dieses dimerisiert oberhalb $0^\circ C$ sehr rasch. Es entstehen zwei Isomere, von denen eines bei $171^\circ C$, das andere bei $66^\circ C$ schmilzt. Auf Grund spektroskopischer Daten und des Dipolmoments wurde der bei $171^\circ C$ schmelzenden Verbindung die Struktur eines *N,N*-Dimethyl-13,14-diazatricyclo-[6.4.1.12.7]tetradeca-3,5,9,11-tetraens (1) zugeordnet.



Zur Sicherung der angegebenen Konstitution und Konfiguration haben wir eine röntgenographische Strukturuntersuchung des Bishydrobromids dieser Verbindung ($F_p = 240^\circ C$) durchgeführt.

Das Bishydrobromid kristallisiert aus 50-proz. Äthanol triklin mit zwei Molekülen Wasser. Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$; die Gitterkonstanten sind $a = 8,14$ Å; $b = 8,77$ Å; $c = 7,15$ Å; $\alpha = 94,5^\circ$; $\beta = 94,0^\circ$; $\gamma = 125,0^\circ$. Die Elementarzelle enthält ein zentrosymmetrisches Molekül.

Zwei- und dreidimensionale Elektronendichtheberechnungen nach der Schweratommethode ergaben, daß die von Hafner und Mondt angegebene Struktur richtig ist. Die Verfeinerungen wurden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen sowie mit Hilfe von Kleinst-Quadrat-Rechnungen durchgeführt. Bindungsabstände und Winkel befinden sich in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Eingegangen am 7. Juli 1967 [Z 556]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Habermehl und Dr. S. Göttlicher
Institut für Organische Chemie und Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] K. Hafner u. J. Mondt, Angew. Chem. 78, 823 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 839 (1966).

10-Chlor-9-fluorobicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen und 3-Chlor-2-fluorobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien

Von G. Schröder und Th. Martini [*]

Wir untersuchen das Verhalten von Cyclooctatetraen gegenüber Reagentien, die zur 1,2-Cycloaddition fähig sind, und berichten hier über die Reaktion mit 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen.

Erhitzt man in einer Ampulle 30 g Cyclooctatetraen mit 40 g 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen 70 Std. auf ca. $115^\circ C$, so entstehen 4,7 g des Cycloadduktes $C_{10}H_8F_2Cl_2$ (1) [1], $K_p = 53^\circ C/0,05$ Torr, das durch fraktionierende Destillation von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abgetrennt werden kann. Die spektralen Daten [2] von (1) sind: UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 246 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1800$); NMR-Spektrum: zwei Multiplets zentriert bei $\tau = 4,2$ und $6,3$ (relative Intensitäten 3:1).

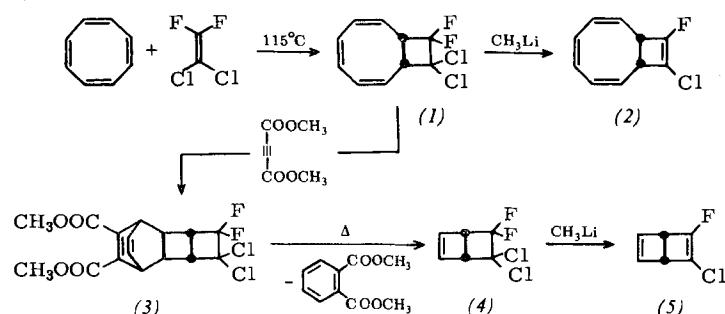
(1) reagiert analog anderen Derivaten des Cyclooctatriens [3] glatt mit Dienophilen. Dieses Verhalten sowie die allgemeinen Vorstellungen über 1,2/1,2-Cycloadditionen [4] sprechen für *cis*-Konfiguration der beiden Brückenkopf-H-Atome.

6,5 g (1) reagiert mit CH_3Li (aus 15 g CH_3J und 1,5 g Li) in 250 ml Äther bei ca. $-20^\circ C$ glatt zu 10-Chlor-9-fluorobicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (2). Das Gemisch wird bei $0^\circ C$ mit wässrigem NH_4Cl zersetzt, die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet, und der Äther am Rotationsverdampfer bei maximal $0^\circ C$ und einem Druck von ca. 1 Torr abdestilliert [Rohausbeute an (2) 70 %]. Durch Säulenchromatographie (bas. Al_2O_3 , Petroläther $K_p = 30-35^\circ C$) bei $0^\circ C$ erhält man (2) in reiner Form (Ausbeute ca. 30 %). Die Konstitution von (2) folgt aus der Annahme, daß das C-Skelett von (1) bei der Enthalogenierung mit CH_3Li intakt bleibt, und aus den spektralen Daten [2]. UV-Spektrum: ausgeprägte Schulter bei $246 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2400$); NMR-Spektrum: wenig strukturiertes Multiplett bei $\tau = 4,3$ sowie breites, gut strukturiertes Multiplett zwischen $\tau = 6,1$ und $\tau = 7,1$ (relative Intensitäten 3:1).

Die Verbindung (2) ist eine flüssige, farblose Substanz und thermolabil. Ihre Halbwertszeit läßt sich NMR-spektroskopisch ermitteln und beträgt bei $20^\circ C$ in CCl_4 ca. 8 Std. In Substanz lagern sich 1-2 g (2) beim Stehen bei Raumtemperatur unter Halogenwasserstoffabspaltung fast explosionsartig in α -Chlor- und α -Fluornaphthalin um [5]. In Lösung (z.B. CCl_4) erhält man beim gelindem Erwärmen die gleichen Endprodukte in etwa gleicher Zusammensetzung (8 Teile α -Chlor- und 1 Teil α -Fluornaphthalin, gaschromatographische Analyse). Wir vermuten, daß über 2-Chlor-1-fluor-[10]annulene [6] 1,9-Dihalogen-9,10-dihydronaphthaline entstehen, die unter HF- bzw. HCl -Eliminierung die Endprodukte bilden.

Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester setzt sich (1) im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion um.

3,8 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in einer Ampulle mit 5 g (1) in 40 ml Benzol 45 Std. auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther/Tetrahydrofuran hat das Addukt die Zusammensetzung C₁₆H₁₄O₄F₂Cl₂^[1]



(80 % Ausbeute, Fp = 82–83 °C). Die spektralen Daten (NMR, IR, UV) sind mit der Struktur (3) in Einklang. Bei 150–160 °C zerfällt (3) nach dem Alder-Rickert-Schema in Phthalsäuredimethylester^[5] und das Derivat (4) des Bicyclo-[2.2.0]hexens^[1] (Ausbeute an gaschromatographisch gereinigtem (4): 65 %). Das NMR-Spektrum^[2] von (4) zeigt ein nur wenig aufgespaltetes Signal bei τ = 3,65 sowie ein Triplet mit Feinstruktur bei τ = 6,3 (relative Intensitäten 1:1).

Mit CH₃Li (aus 8,5 g CH₃J und 0,6 g Li) erhält man aus 2,5 g (4) in 150 ml Äther bei ca. –20 °C das 3-Chlor-2-fluor-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (5). Das Gemisch wird bei ca. 0 °C mit wäßrigem NH₄Cl zersetzt, die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet und im Vakuum über eine Kolonne unter Rücklauf auf ca. 1/10 des ursprünglichen Volumens eingengt. Die an (5) angereicherte Ätherlösung wird durch präparativen Gaschromatographie zerlegt (Ausbeute an reinem (5): 70 %). Im NMR-Spektrum^[2] findet man für (5) eine nur wenig aufgespaltene Bande bei τ = 3,50 (relative Intensität 1) und zwei Dubletts von Dubletts (relative Intensität 1) zentriert bei τ = 6,30 und τ = 6,45. Beim Erwärmen entsteht aus (5), dessen NMR-spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit bei 20 °C in CCl₄ drei Wochen beträgt^[7], reines *o*-Chlorfluorbenzol^[5].

Der Reaktionsweg (1) → (3) → (4) → (5) beweist nicht nur die Konstitution von (1), sondern erschließt gleichzeitig ausgehend vom Cyclooctatetraen einen bequemen Zugang zum „Dewar-Benzol“ (5). Reines (5) ist eine flüssige, farblose Substanz. Es ist schlagempfindlich, explodiert heftig beim gelinden Erwärmen, ja selbst schon beim Stehen bei 20 °C. Es ist ratsam, diese Substanz unverdünnt nur in kleinen Mengen (ca. 50 mg) zu handhaben.

Eingegangen am 15. Juni und 11. Juli 1967 [Z 557]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. Th. Martini
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[1] Von dieser Verbindung liegen zufriedenstellende C, H-Analysenwerte vor.

[2] Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2-Gerät und in n-Hexan oder Cyclohexan, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Gerät in CCl₄ oder CS₂ sowie mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

[3] Der Diels-Alder-Reaktion geht eine Valenzisomerisierung im Cyclooctatetraen voraus; siehe z.B. G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 130 (1966); A. C. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

[4] J. D. Roberts u. C. M. Sharts, Organic Reactions 12, 1 (1962).

[5] Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der IR- und UV-Spektren mit authentischem Material.

[6] Das unsubstituierte [10]Annulen wurde vor kurzem als eine nur bei tiefen Temperaturen existenzfähige Spezies beschrieben: E. E. van Tamelen u. T. L. Burkoth, J. Amer. chem. Soc. 89, 151 (1967).

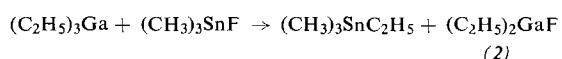
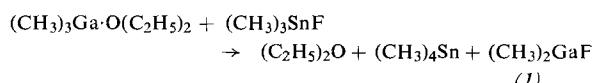
[7] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963), geben für das unsubstituierte „Dewar-Benzol“ eine Halbwertszeit bei Raumtemperatur und in Pyridin von 2 Tagen an.

Synthese und Struktur von Dialkylgalliumfluoriden

Von H. Schmidbaur, H. F. Klein und K. Eiglmeier [*]

Die Sonderstellung der Dialkylaluminiumfluoride^[1–4] unter den Dialkylaluminiumhalogeniden ließ Untersuchungen an den entsprechenden Galliumverbindungen wünschenswert erscheinen^[5–7].

In der Umsetzung von Trimethylzinnfluorid mit Trialkylgallium oder Trialkylgallium-Äther fanden wir ein Verfahren, das die gewünschten Verbindungen mit guten Ausbeuten (85–95 %) und in hoher Reinheit zugänglich macht. Als Nebenprodukt entsteht nur leicht abtrennbares Tetraalkyl-



zinn. Trimethylsiliciumfluorid reagiert nicht mit Trialkylgallium (2), wohl aber mit Trialkylaluminium^[3].

Die Verbindungen (1) und (2) sind farblose, viscose Flüssigkeiten, die beim Abkühlen kristallisieren (Fp = 20–22 °C bzw. –19 bis –18 °C) und sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen (Kp = 75 °C/20 Torr bzw. 92–94 °C/1 Torr). Sie sind in Diäthyläther, Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Methylenchlorid und Wasser (!) sehr gut und ohne Zersetzung löslich. In Benzol findet man kryoskopisch jeweils das dreifache Formelgewicht.

Sowohl die benzolischen als auch die wässrigen Lösungen von (1) zeigen im ¹H-NMR-Spektrum für alle Methylgruppen nur ein Singulettsignal (δ CH₃ = +37 bzw. +17,5 Hz gegen Tetramethylsilan als äußeren Standard). Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) in den gleichen Solventen und gegen den gleichen Standard weist ein A₃B₂-Multiplett mit J(HCCH) = 7 Hz und δ CH₃ = +37,5, δ CH₂ = –3 bzw. δ CH₃ = –66, δ CH₂ = –25 Hz auf.

Die IR-Spektren sind im Bereich von 4000–400 cm^{–1} sehr bandenarm und zeigen für (1) u.a. folgende Linien: 613 st, 552 s, 538 m (νGaC₂) und 490 st, 420 st (νGaF) cm^{–1}. Die entsprechenden Absorptionen liegen für (2) bei 597 Sch, 582 sst, 525 m (νGaC₂) bzw. 487 st, 425 st (νGaF) cm^{–1}^[8].

