

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

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 intermediärer Carbamoyl-Metall-Verbindungen nachweisbar: H. Brederick, F. Effenberger u. R. Gleiter, Angew. Chem. 77, 964 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 951 (1965).

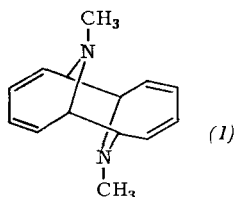
[3] Über Metall-Carben-Komplexe siehe E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967); U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 578 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 560 (1967); P. W. Yolly u. R. W. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[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 Lithiumalanat *N*-Methylazepin. Dieses dimerisiert oberhalb 0°C sehr rasch. Es entstehen zwei Isomere, von denen eines bei 171°C , das andere bei 66°C schmilzt. Auf Grund spektroskopischer Daten und des Dipolmoments wurde der bei 171°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 ($F_p = 240^\circ\text{C}$) durchgeführt.

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

Zwei- und dreidimensionale Elektronendichteberechnungen 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-Quadrate-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-fluorbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen und 3-Chlor-2-fluorbicyclo[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°C , so entstehen 4,7 g des Cycloadduktes $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_2\text{Cl}_2$ (1)^[1], $K_p = 53^\circ\text{C}/0,05$ 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 Multipletts 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) reagieren mit CH_3Li (aus 15 g CH_3J und 1,5 g Li) in 250 ml Äther bei ca. -20°C glatt zu 10-Chlor-9-fluorbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (2). Das Gemisch wird bei 0°C mit wäßrigem NH_4Cl zersetzt, die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet, und der Äther am Rotationsverdampfer bei maximal 0°C und einem Druck von ca. 1 Torr abdestilliert [Rohausbeute an (2) 70 %]. Durch Säulenchromatographie (bas. Al_2O_3 , Petroläther $K_p = 30\text{--}35^\circ\text{C}$) bei 0°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°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 gelinden 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.