

silber ( $K_p = 47^\circ C / 0,1 \text{ Torr}$ ) und  $5,1 \text{ g}$  (66 %) Atrolactinsäure-diäthylamid ( $K_p = 115-118^\circ C / 0,3 \text{ Torr}$ ,  $F_p = 90^\circ C$  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. Bredebeck, F. Effenberger u. R. Gleiter, Angew. Chem. 77, 964 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 951 (1965).

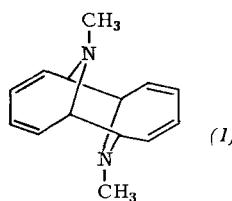
[3] Über Metall-Carben-Komplexe siehe E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967); U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 578 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 560 (1967); P. W. Yolly u. R. W. Petitt, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[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  $a = 8,14 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,77 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,15 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 94,5^\circ$ ;  $\beta = 94,0^\circ$ ;  $\gamma = 125,0^\circ$ . Die Elementarzelle enthält ein zentrosymmetrisches Molekül.

Zwei- und dreidimensionale 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],  $K_p = 53^\circ C / 0,05 \text{ Torr}$ , das durch fraktionierende Destillation von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abgetrennt werden kann. Die spektralen Daten [2] von (1) sind: UV-Spektrum:  $\lambda_{max} = 246 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 1800$ ); 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  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Fluornaphthalin um [5]. In Lösung (z.B.  $CCl_4$ ) erhält man beim gelindem Erwärmen die gleichen Endprodukte in etwa gleicher Zusammensetzung (8 Teile  $\alpha$ -Chlor- und 1 Teil  $\alpha$ -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.