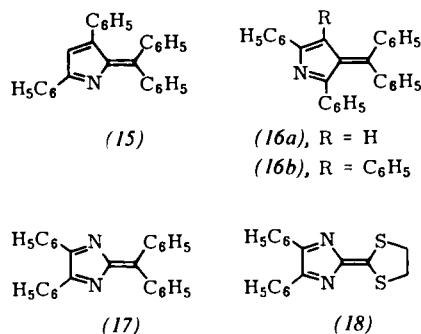


Di- und Triphenylpyrrole setzen sich mit Benzophenon-dichlorid in Acetonitril bei Raumtemperatur zu den Azafulvenen (15) und (16) um, die als Perchlorate isoliert werden

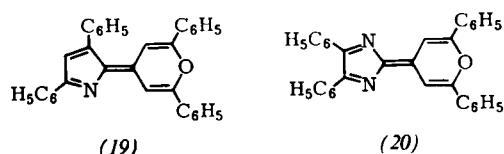


und sich mit Hünig-Base deprotonieren lassen. In Gegenwart von zwei Äquivalenten NaH reagiert auch 4,5-Diphenylimidazol in siedendem Benzol mit Benzophenondichlorid zum Tetraphenyldiazafulven (17), das schon auf anderem Weg synthetisiert worden ist^[3], und mit 2-Methylthio-1,3-dithiolylium-methylsulfat zum 6,6-Dithiodiazafulven (18).

Verb. [a]	Ausb. (%)	Fp (°C)	λ_{\max} [b] (nm)	log ε
(15)			380	4,20
(15 ⁺)	62	265 [c]	300–500 [d]	
(16a)		187	466	3,60
			347	4,12
(16a ⁺)	80	226 [c]	550	3,76
			374	4,21
(16b)	55	208	300–450 [d]	ca. 4
(17)	30	174	410	4,52
(18)	30	235		

[a] (X⁺) = Perchlorat. [b] In Acetonitril. [c] Unter Zersetzung.
[d] Breite Bande.

Durch Erhitzen in Benzol mit 4-Methylthio-2,6-diphenylpyrylium-perchlorat in Gegenwart von einem Äquivalent NaH lässt sich 2,4-Diphenylpyrrol in das O-Analogon (19) eines Sesquifulvalens umwandeln [Fp = 173 °C; $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} =$



490 nm, log ε = 4,64; Ausbeute 69 %. Perchlorat: Fp = 306 °C (Zers.); $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 499$ nm, log ε = 4,78]. Auf dieselbe Weise erhält man (20) aus 4,5-Diphenylimidazol [Fp = 227 bis 228 °C; $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 550, 518$ nm. Perchlorat: Fp = 277 °C (Zers.); $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 507$ nm. Dikation: $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4}$ 450 nm].

Eingegangen am 22. Januar 1968 [Z 715]

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. R. Weiß
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).

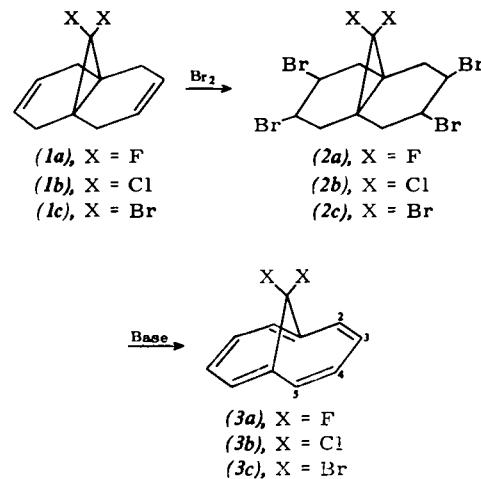
[2] Vgl. W. Rohr u. H. A. Staab, Angew. Chem. 77, 1077 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1073 (1965); U. Mayer, H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 303 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 311 (1966); Tetrahedron Letters 1966, 5221; H. Behringer u. U. Türck, Chem. Ber. 99, 1815 (1966).

[3] J. H. M. Hill, J. org. Chemistry 32, 3214 (1967).

11,11-Dihalogen-1,6-methano-[10]annulene als Dihalogencarben-Überträger

Von V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl und E. Voge/[*]

Brückensubstituierte 1,6-Methano-[10]annulene beanspruchen Interesse als potentielle Generatoren für Carbene (thermische Fragmentierung in Naphthalin und Carben) und als Ausgangsverbindungen für die Präparierung von Benzocyclopropen mit Substituenten am Methylen-Kohlenstoffatom^[1]. Eine Carben-Fragmentierung von 1,6-Methano-[10]annulenen^[2] scheint am ehesten möglich, wenn das zu bildende Carben durch zwei Halogenatome stabilisiert ist. Diese Mitteilung befasst sich mit der Synthese und dem thermischen Verhalten von 11,11-Difluor-, 11,11-Dichlor- und 11,11-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (3a)–(3c).



Die genannten 11,11-Dihalogen-1,6-methano-[10]annulene wurden erhalten, indem die jeweiligen Addukte (1a)–(1c) von Dihalogencarbenen^[3] an die zentrale Doppelbindung von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin bromiert und die hierbei gebildeten Tetrabromide (2a)–(2c) (vermutlich Gemische von Stereoisomeren) der Einwirkung von Basen unterworfen wurden.

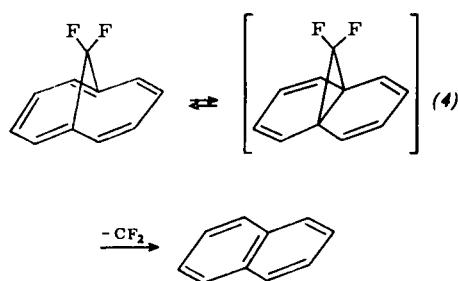
Das Tetrabromid (2a) ließ sich durch Erhitzen mit methanolischem Kaliumhydroxid glatt dehydrobromieren, wobei 11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen (3a) mit 80 % Ausbeute als stabile gelbe Verbindung vom Fp = 122–123 °C anfiel. Die Struktur von (3a) folgt aus den spektralen Daten. Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) findet sich erwartungsgemäß ein AA'BB'-System bei relativ tiefem Feld, zentriert bei $\tau = 2,92$ ($\tau_{2,5} = 2,83$, $\tau_{3,4} = 3,02$; $J_{23} = 9,8$, $J_{34} = 8,9$, $J_{24} = -0,2$ und $J_{25} = 1,3$ Hz)^[4], während im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Signal bei +126,2 ppm (bezogen auf CCl₃F, extern) erscheint^[5]. Das UV-Spektrum [Maxima bei 253 ($\epsilon = 64000$), 293 (5850), 380 (590), 389 (790), 398 (850) und 409 nm (535), in Cyclohexan] ist bis auf die Feinstruktur besitzende längstwellige Bande, die erhöhte Extinktion aufweist, nahezu deckungsgleich mit dem Dreibanden-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulens^[6]. (3a) zeigt nur geringe Bereitschaft zu Diels-Alder-Reaktionen, ein Indiz dafür, daß die Energieschwelle, die (3a) von der valenzisomeren Norcaradienform (4) trennt, verhältnismäßig hoch ist.

Dehydrobromierungsversuche an (2b) ergaben 11,11-Dichlor-1,6-methano-[10]annulen (3b), gelbe Kristalle vom Fp = 104–107 °C (Zers.), mit ca. 6 % Ausbeute, wenn als Base 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en^[7] (0 °C) verwendet wurde. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) von (3b) zeigt ein nur schwach aufgelöstes AA'BB'-System bei $\tau = 3,06$, das nicht analysierbar ist. Im UV-Spektrum [Maxima bei 256 ($\epsilon = 33900$), 280 (4720) und 388 nm (570), in Cyclohexan] beobachtet man analoge Banden wie im Spektrum von (3a), doch ist die Extinktion der beiden kürzerwelligen Banden beträchtlich reduziert. Möglicherweise ist dieser Extinktions-

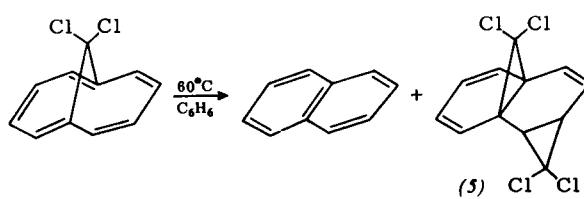
abfall dadurch verursacht, daß (3b) mit einer nennenswerten Konzentration der entsprechenden Norcaradienform im schnellen Gleichgewicht vorliegt.

Die Dehydrobromierung von (2c), die wie bei (2b) erfolgte, lieferte mit geringer Ausbeute (2 %) eine unbeständige gelbe Substanz vom $F_p = 86-90^\circ\text{C}$ (Zers.), die nach NMR-Spektrum (Signal bei $\tau = 3,25$, in CDCl_3) und UV-Spektrum [Maxima bei 259 ($\epsilon = 23800$), 283 (5110) und 390 nm (450), in Cyclohexan] (3c) ist.

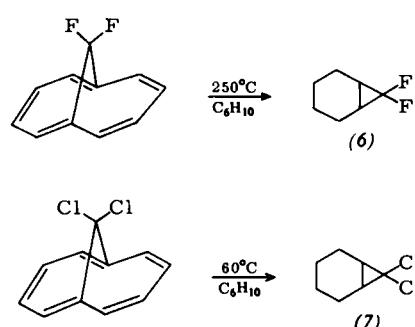
11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen (3a) ergab bei kurzer Pyrolyse ($450^\circ\text{C}/0,5$ Torr) praktisch quantitativ Naphthalin, das sehr wahrscheinlich über (4) entstanden ist^[8]. Erhitzte man (3a) in überschüssigem Cyclohexen auf 250°C (4 Std.), so bildete sich 7,7-Difluornorcaran (6), Ausbeute 95 %, bezogen auf umgesetztes (3a).



Die Pyrolyse von (3b) wurde wegen des ungünstigen thermischen Verhaltens der Verbindung (teilweise Zersetzung und Polymerisation) statt in der Gasphase in verdünnter benzolischer Lösung [ca. 0,1 M an (3b)] vorgenommen. Bei



60°C war nach 24 Std. vollständige Umsetzung eingetreten. Das Produkt bestand im wesentlichen aus zwei Substanzen (Mengenverhältnis 60:40), die sich als Naphthalin (Hauptmenge) und ein Addukt von CCl_2 an (3b) erwiesen. Dem Produkt der CCl_2 -Übertragung, einer farblosen Verbindung vom $F_p = 124-125^\circ\text{C}$, kommt sehr wahrscheinlich die Norcaradien-Struktur (5) zu. Die Bildung von (5) läßt sich völlig unterdrücken, wenn die Thermolyse von (3b) in Benzol (wiederum 0,1 M Lösung)^[9] in Gegenwart eines 10-fachen



molaren Überschusses an Cyclohexen und unter sonst gleichen Bedingungen wie im obigen Versuch durchgeführt wird. Anstelle von (5) isolierte man 7,7-Dichlornorcaran (7) (Ausbeute 97 %). Daß die CCl_2 -Übertragung stereospezifisch verläuft, lehrte die Umsetzung mit *cis*- und *trans*-2-Buten; Produkte waren reines *cis*- bzw. *trans*-3,3-Dichlor-1,2-dimethylcyclopropan^[10]. Ebenso wie (3b) vermag (3c) die

Brücke mit hoher Ausbeute auf Cyclohexen zu übertragen (Bildung von 7,7-Dibromnorcaran)^[11].

Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 702a]

[*] Dr. V. Rautenstrauch, Dipl.-Chem. H.-J. Scholl und

Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] E. Vogel, S. Korte, W. Grimme u. H. Günther, Angew. Chem. 80, 279 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[2] 1,6-Methano-[10]annulen liefert bei kurzer Pyrolyse ($500^\circ\text{C}/0,5$ Torr) nahezu quantitativ Benzocyclohepta-1,3,5-trien, dessen Entstehung sich durch eine Berson-Willcott-Umlagerung [J. A. Berson u. M. R. Willcott III, J. Amer. chem. Soc. 88, 2494 (1966)] erklärt.

[3] Das bisher nicht beschriebene (1a), $F_p = 62-63^\circ\text{C}$, wurde durch Umsetzung von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin mit Natrium-chlortdifluoracetat gewonnen.

[4] Das Spektrum analysierte Herr W. Bremser.

[5] Herrn P. Junkes danken wir für die Aufnahme des ^{19}F -NMR-Spektrums.

[6] H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohneicher, E. Vogel u. J.-P. Weber, Helv. chim. Acta 49, 2017 (1966).

[7] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966). Wir danken Herrn Dr. K. Eiter, Farbenfabriken Bayer, für diese Base.

[8] Zur Bildung von Difluorcarben durch Pyrolyse von *gem*-Difluorcyclopropanen siehe B. Atkinson u. D. McKeagan, Chem. Commun. 1966, 189; J. M. Birchall, R. N. Haszeldine u. D. W. Roberts, ibid. 1967, 287.

[9] Benzol mußte als Reaktionsmedium verwendet werden, da (3b) in Cyclohexen sehr schwer löslich ist.

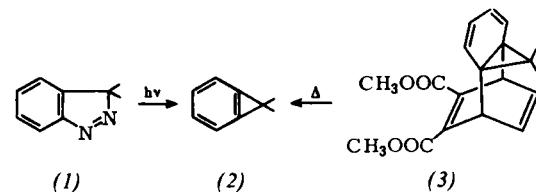
[10] In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das Norcaradienderivat 10,10-Dichlortricyclo[4.3.1.0]deca-2,4-dien ebenfalls Dichlorcarben auf Olefine zu übertragen vermag, wenn auch erst oberhalb 150°C .

[11] Über den Zerfall eines Cycloheptatriens in Aromat und Carben berichteten kürzlich A. P. Ter Borg, E. Razenberg u. H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 774 (1966).

1,1-Difluorbenzocyclopropen

Von E. Vogel, S. Korte, W. Grimme und H. Günther [*]

Für Benzocyclopropene (2) kennt man bis heute zwei Darstellungsmethoden, nämlich die Photolyse von 3*H*-Indazolinen (1) und die Pyrolyse von Acetylenedicarbonsäureester-Addukten an 1,6-Methano-[10]annulene (3). Während nach der ersten Methode einige 1,1-disubstituierte Benzocyclopropene präpariert werden konnten^[11], ist es auf dem zweiten Wege gelungen, den Stammkörper selbst zu synthetisieren^[12].



Die Verfügbarkeit einer größeren Anzahl von 1,6-Methano-[10]annulenen^[2, 3] mit einem oder zwei Substituenten an der Brücke legte es nahe, den Anwendungsbereich des zweiten Verfahrens systematisch zu untersuchen. Von den meisten der inzwischen geprüften brückensubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen (insbesondere 11-Methyl-, 11-Brom- und 11-Cyan-1,6-methano-[10]annulen) ließen sich zwar Diels-Alder-Addukte von Typ (3) gewinnen, doch führte die Pyrolyse dieser Addukte nicht zu den gewünschten Benzocyclopropenen. Mit dem hier beschriebenen 1,1-Difluorbenzocyclopropen konnte nunmehr auch auf diesem Wege ein an der CH_2 -Gruppe substituiertes Benzocyclopropen erhalten werden.