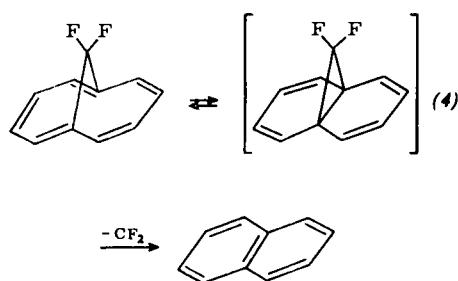


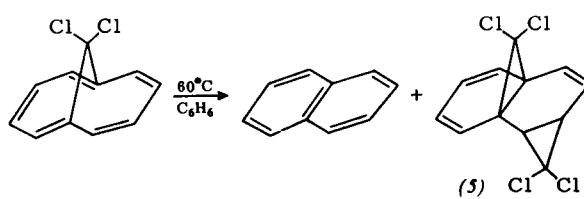
abfall dadurch verursacht, daß (3b) mit einer nennenswerten Konzentration der entsprechenden Norcaradienform im schnellen Gleichgewicht vorliegt.

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.

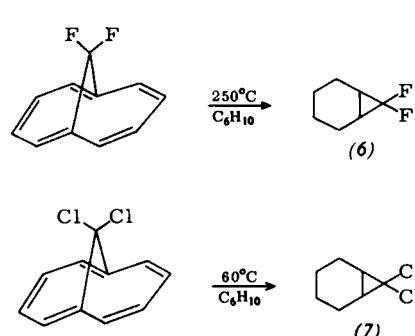
11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen (3a) ergab bei kurzer Pyrolyse ($450^\circ\text{C}/0,5$ Torr) praktisch quantitativ Naphthalin, das sehr wahrscheinlich über (4) entstanden ist^[8]. Erhitzte man (3a) in überschüssigem Cyclohexen auf 250°C (4 Std.), so bildete sich 7,7-Difluornorcaran (6), Ausbeute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

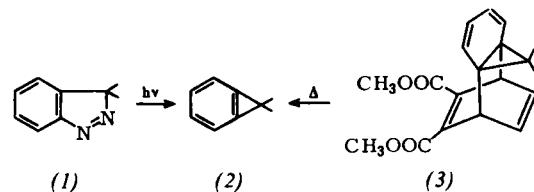
[10] In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das Norcaradienderivat 10,10-Dichlortricyclo[4.3.1.0]deca-2,4-dien ebenfalls Dichlorcarben auf Olefine zu übertragen vermag, wenn auch erst oberhalb 150°C .

[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

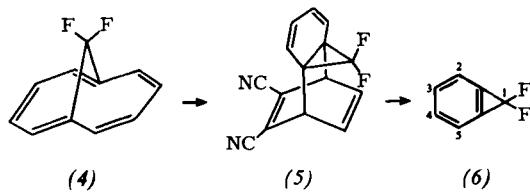
Von E. Vogel, S. Korte, W. Grimme und H. Günther [*]

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.

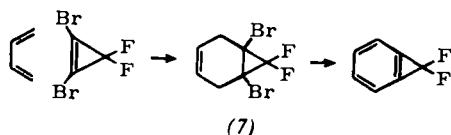
11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen (4)^[4] liefert mit Di-cyanacetylen bei 100–110 °C (24 Std.) ein 1:1-Addukt vom $F_p = 154$ °C [Ausbeute 37 % bezogen auf umgesetztes (4)], dem aufgrund seiner spektralen Analogien mit dem 1,6-Methano-[10]annulen - Acetylendicarbonsäureester - Addukt die Struktur (5) zukommt. Das Addukt (5) unterliegt einheitlicher und praktisch vollständiger Alder-Rickert-Spaltung, wenn es im Hochvakuum (ca. 10⁻⁴ Torr) durch ein auf 380 °C erhitztes Pyrolyserohr geleitet wird. Als Fragmentierungsprodukt entsteht neben Phthalodinitril eine beständige farblose Flüssigkeit vom $K_p = 33$ °C/14 Torr, $n_D^{20} = 1,4688$, die das gesuchte 1,1-Difluorbenzocyclopropen (6) ist.



$\tau_{2,5} = 2,52$, $\tau_{3,4} = 2,4$; $J_{23} = 6,7$ Hz,
 $J_{34} = 5,0$, $J_{24} = 0,9$, $J_{25} = 1,1$ Hz

Für das Vorliegen von (6) sprechen vor allem die spektroskopischen Daten. Das UV-Spektrum [Maxima bei 242 ($\epsilon = 310$), 246 (565), 252 (955), 258 (1230) und 264 nm (895) in Cyclohexan] besitzt den gleichen Habitus wie das des Benzocyclopropens, ist jedoch um ca. 13 nm nach kürzeren Wellen verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) findet sich ein bei $\tau = 2,46$ zentriertes AA'BB'-System, in dessen BB'-Teil sämtliche Linien eine durch Fernkopplung mit den Fluoratomen hervorgerufene Triplettaufspaltung ($J_{H_2,F} = J_{H_5,F} = 3,4$ Hz) aufweisen. Korrespondierend mit dem ¹H-NMR-Spektrum zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum^[5] bei +80,4 ppm (bezogen auf CCl₃F, extern) ein auf zwei magnetisch äquivalente Fluoratome zurückzuführendes Triplet, ebenfalls mit einer Aufspaltung von 3,4 Hz. Aus der Äquivalenz der Fluoratome geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das Benzocyclopropen-Skelett von (6) planar ist. Die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums unter Berücksichtigung der H,F-Kopplung als Störung erster Ordnung ergab für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten die unter der Formel aufgeführten Werte^[6]. Der Befund, daß einerseits die vicinalen Kopplungen im Sinne $J_{23} > J_{34}$ beträchtlich differieren und andererseits J_{para} , entgegen der üblichen Folge, größer als J_{meta} ist, deutet darauf hin, daß im 1,1-Difluorbenzocyclopropen-Resonanzhybrid die Kekulé-Struktur (6) besonderes Gewicht besitzt^[7]. In den relativ zur ortho-Kopplung des Benzols (7,54 Hz)^[8] kleinen vicinalen Kopplungen bei (6) spiegelt sich offenbar eine Aufweitung der H-C-C-Winkel wider^[9], wie sie die Angliederung eines Dreirings an einen Benzolkern voraussehen läßt.

Als chemischer Strukturbeweis für (6) ist die Bildung von Cycloheptan (85 % der Hydrierungsprodukte) bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessig (Zusatz von Natriumacetat) zu werten.



Einen einfachen Zugang zum 1,1-Difluor- und möglicherweise zu anderen 1,1-Dihalogenbenzocyclopropen versprechen die nach Tobey^[10] aus Dienen und Tetrahalogenbenzocyclopropen relativ leicht zugänglichen 1,6,7,7-Tetrahalogenbicyclo[4.1.0]hept-3-ene, z.B. (7). In der Tat fanden wir^[11], daß (7) bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid in Triäthylenglykol (bei 80 °C und 14 Torr) mit ca. 40 % Ausbeute

eine flüssige Verbindung liefert, die sich als mit (6) identisch erwies.

Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 702b]

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. S. Korte, Dr. W. Grimme und Dr. H. Günther
 Institut für Organische Chemie der Universität
 5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] R. Anet u. F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 86, 525 (1964);
 G. L. Closs, Adv. alicyclic Chem. 1, 64 (1966); G. L. Closs, L. Riemenschneider-Kaplan u. V. I. Bendall, J. Amer. chem. Soc. 89, 3376 (1967).

[2] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

[3] E. Vogel in: Aromaticity. Special Publ. Nr. 21, 113 (1967), Chemical Society, London.

[4] V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl u. E. Vogel, Angew. Chem. 80, 278 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[5] Herrn P. Junkes danken wir für die Aufnahme dieses Spektrums.

[6] Die Zuordnung der H,F-Kopplung sowie der Resonanzfrequenzen basiert auf der Annahme, daß $J_{H_2,F} > J_{H_5,F}$ ist.

[7] H. Günther, Tetrahedron Letters 1967, 2967.

[8] J. M. Read, R. E. Mayo u. J. H. Goldstein, J. mol. Spectroscopy 22, 419 (1967).

[9] M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. 85, 2870 (1963).

[10] S. W. Tobey, Vortrag auf dem Symposium International sur la Chimie des Petits Cycles et ses Applications, Löwen, Belgien, 12.–15. September 1967; D. C. F. Law u. S. W. Tobey, J. Amer. chem. Soc., im Druck. Wir danken Herrn Dr. Tobey, The Dow Chemical Company, Wayland, Massachusetts, für die Zusage eines Vordrucks dieser Arbeit.

[11] Nach Versuchen mit Herrn D. Schäpel.

Elektrochemische Oxidation von Diphenyldiazomethan^[1]

Von W. Jugelt und F. Pragst^[*]

Radikalische Reaktionsweisen aliphatischer Diazoverbindungen sind bisher nur durch wenige Beispiele belegt. Für die Reaktion von 9-Diazofluoren mit Diacetylperoxiden wurde das Auftreten einer radikalischen Zwischenstufe (2), R/R = Fluoren-Rest, angenommen^[2]. Die von uns untersuchte elektrochemische Oxidation von Diphenyldiazomethan (1) beweist die Existenz solcher Radikal-Kationen (2), R = C₆H₅.

Diphenyldiazomethan wird an einer rotierenden Pt-Scheiben-elektrode in 0,1 M LiClO₄/Acetonitril-Lösung unter Sauerstoffausschluß bei $E_{1/2} = +0,95$ V (GKE) in einem reversiblen, diffusionsbegrenzten, einelektronigen Vorgang oxidiert (20 °C, c = 0,05 bis 0,5 mmol/Liter, $\omega = 34$ bis 118 sec⁻¹)^[3]. Die Reversibilität des Redoxprozesses wurde mit einem Kalousek-Umschalter^[4] (Umschaltfrequenz 12 Hz) an der rotierenden Pt-Elektrode ($\omega = 63$ sec⁻¹) bewiesen. Aus der Neigung $dE/d[\lg (i/i_0 - i)] = 60$ mV kann auf einen einelektronigen Redoxvorgang geschlossen werden. Die an einer ruhenden Pt-Elektrode aufgenommene cyclische Strom-Spannungskurve (Potentialänderungsgeschwindigkeit 400 mV/min) weist im kathodischen Ast kein der anodischen Stufe entsprechendes Strommaximum auf. Daher ist anzunehmen, daß die Lebensdauer der als primäre Oxidationsprodukte von (1) gebildeten Radikal-Kationen (2) infolge anschließender irreversibler Reaktionen relativ gering ist.

Zur Untersuchung dieser Folgereaktionen wurde die Elektrolyse von (1) bei konstantem Potential (+0,95 V) an einer großflächigen rotierenden Pt-Elektrode unter gleichen Bedingungen coulometrisch verfolgt^[5]. Dabei zeigte sich, daß zu der unter N₂-Entwicklung verlaufenden quantitativen Zersetzung der Diazoverbindung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration (c = 4 bis 50 mmol/Liter) nur 15 bis 4 % der für einen einelektronigen Vorgang benötigten Strommenge erforderlich sind. Mit 80 % Ausbeute entsteht Tetraphenyl-