

Gerhard Schröder, Gerald Kirsch¹⁾, Jean F. M. Oth, Rolf Huisgen,
Will Elmar Konz²⁾ und Ulrich Schnegg³⁾

Zur Darstellung und Valenztautomerie des Fluor-cyclooctatetraens

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, der ETH Zürich und
der Universität München

(Eingegangen am 20. April 1971)

Die Umsetzung des Brom-cyclooctatetraens mit Silberfluorid in Pyridin liefert 67% Fluor-cyclooctatetraen, dessen Diels-Alder-Reaktionen über die valenztautomere Bicyclo[4.2.0]-octatrien-Stufe stattfinden. Das Tetracyanäthylen-Addukt leitet sich vom 7-Fluor-bicyclo-octatrien ab, während mit Azodicarbonsäure-phenylimid und -methylimid ausschließlich das 1-Fluor-bicyclooctatrien abgefangen wird.

Preparation and Valence Tautomerism of Fluorocyclooctatetraene

Treatment of bromocyclooctatetraene with silver fluoride in pyridine yields 67% fluorocyclooctatetraene. Its Diels-Alder reactions take place *via* the valence-tautomeric bicyclo[4.2.0]-octatriene structure. While the tetracyanoethylene adduct is derived from 7-fluorobicyclooctatriene, azodicarboxylic acid phenylimide and methylimide intercepts exclusively with 1-fluorobicyclooctatriene.

Die Codimerisation von Cyclooctatetraen (COT) mit monosubstituiertem COT bietet einen Zugang zu monosubstituierten [16]Annulenen⁴⁾. In diesem Zusammenhang interessierte eine ergiebige Synthese des Fluor-COT (**2**), das von Gwynn, Whitesides und Roberts⁵⁾ aus Cyclooctatetraenyl-lithium und Perchlorylfluorid bei -75° in 10proz. Ausbeute erstmalig erhalten wurde.

A) Darstellung

Wie wir fanden, reagierte Brom-COT (**1**) mit in Pyridin suspendiertem Silberfluorid bei Raumtemperatur und lieferte in 6 Tagen Fluor-COT (**2**) in 67proz. Ausbeute. Das Fluor-COT war leicht gaschromatographisch und analysenrein erhältlich.

¹⁾ Aus der Dissertation G. Kirsch, Univ. (TH) Karlsruhe 1970.

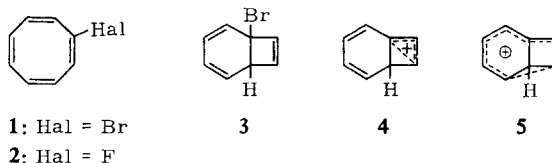
²⁾ Versuche von W. E. Konz, München 1970.

³⁾ Aus der Diplomarbeit U. Schnegg, Univ. München 1971.

⁴⁾ G. Schröder, G. Kirsch und J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4575.

⁵⁾ D. E. Gwynn, G. M. Whitesides und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2862 (1965).

Vinylbromide pflegen reaktionsträger zu sein als Alkylbromide. Allerdings ermöglichen α -Aryl⁶⁾ oder α -Cyclopropyl-Gruppen⁷⁾ das Auftreten von Vinylkationen. Das nicht aktivierte β -Brom-styrol spaltet mit Silbernitrat in Acetonitril bei erhöhter Temperatur Silberbromid ab, nicht aber mit Silberfluoroborat⁸⁾.



Die Münchener Arbeitsgruppe bewies jüngst^{9,10)}, daß die quantitative Umlagerung von Brom-COT (**1**) in *trans*- β -Brom-styrol bei 80–100°¹¹⁾ über das Valenztautomere **3**, das seinerseits zum Homocyclopropenium-Ion **4** ionisiert, erfolgt. Es ist nahelegend, das Kation **4** — man kann es auch als Homotropylium-Ion **5** formulieren — als Zwischenstufe des Bromid/Fluorid-Austauschs anzunehmen. Dem stehen jedoch kinetische Befunde entgegen. Aus den *Eyring*-Parametern $1 \rightarrow 3$ ⁹⁾ berechnet man für die Valenzisomerisierung eine Halbreaktionszeit von 31 Tagen bei 20°.

Es verbleiben somit folgende Reaktionswege: Entweder tritt **1** selbst in die Vinylsubstitution mit Silberfluorid ein oder es wird unter der aktiven Mitwirkung des Silberions unmittelbar **4** bzw. **5** aus **1** gebildet.

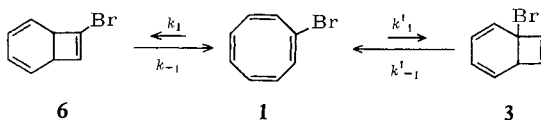
Fluor-COT zeigt ein temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum¹²⁾. Daraus kann die Geschwindigkeit der Doppelbindungsverschiebung abgeschätzt werden: $\Delta G^\ddagger(-25^\circ) \sim 13$ kcal/Mol. Dieser Wert wurde auch aus den ¹⁹F-NMR-Spektren abgeleitet^{5,12)}; die Werte anderer substituierter Cyclooctatetraene liegen in gleicher Größenordnung^{13,14)}.

B) Diels-Alder-Reaktionen

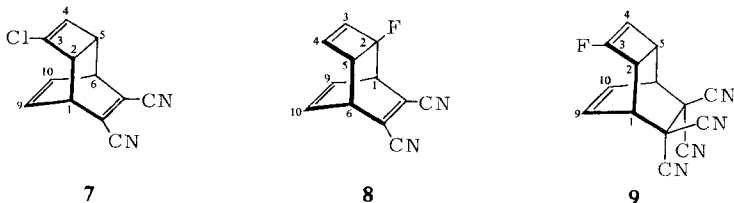
Der Diels-Alder-Reaktion zwischen COT und Dienophilen geht bekanntlich die Valenztautomerisierung zum Bicyclo[4.2.0]octatrien, einem annähernd planaren Cyclohexadien-Derivat, voraus^{15,16)}; die Wannenform des COT bietet kein Diensystem ausreichender Planarität.

- ⁶⁾ Siehe z. B. C. A. Grob und R. Spaar, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 1439; Z. Rapport und A. Gal, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5246 (1969).
- ⁷⁾ S. A. Sherrod und R. G. Bergman, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2115 (1969); D. R. Kelsey und R. G. Bergman, ebenda **92**, 228 (1970).
- ⁸⁾ D. Kaufman und L. L. Miller, *J. org. Chemistry* **34**, 1495 (1969).
- ⁹⁾ R. Huisgen und W. E. Konz, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4102 (1970).
- ¹⁰⁾ W. E. Konz, W. Hechtl und R. Huisgen, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4104 (1970).
- ¹¹⁾ A. C. Cope und M. Burg, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 168 (1952).
- ¹²⁾ J. F. M. Oth und J. M. Gilles, unveröffentlicht.
- ¹³⁾ Siehe z. B. F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn und Y. S. Lin, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3576 (1964); F. A. L. Anet und L. A. Bock, ebenda **90**, 7130 (1968); P. Ganis, A. Musco und P. A. Temussi, *J. phys. Chem.* **73**, 3201 (1969).
- ¹⁴⁾ J. F. M. Oth, R. Merényi, Th. Martini und G. Schröder, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3087.
- ¹⁵⁾ R. Huisgen und F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 83 (1964); R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche und H. Seidl, *Organic Reaction Mechanisms*, Chem. Soc. [London], Spec. Publ. **19**, 3 (1965).
- ¹⁶⁾ E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 442 (1964).

Obwohl monosubstituierte Cyclooctatetraene vier isomere Bicyclo[4.2.0]octatrien-Abkömmlinge erwarten lassen, leiteten sich die Diels-Alder-Addukte mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen zu 92–100% von demjenigen bicyclischen Valenztautomeren ab, das den Substituenten an der Cyclobuten-Doppelbindung trägt; COT-Derivate mit C_2H_5 , C_6H_5 , CO_2CH_3 , OAc, Br, Cl wurden untersucht^{15,17)}. Im Falle des Brom- und Chlor-COT ließ sich zeigen, daß das bicyclische Tautomere vom Typ **6** *rascher* mit dem Dienophil zusammentritt als die anderen drei Stellungsisomeren. Erst mit dem äußerst aktiven Azodicarbonsäure-phenylimid wurden die bicyclischen Tautomeren **6** und **3** — entsprechendes gilt für die Tautomeren des Chlor-COT — in vergleichbarem Ausmaß abgefangen¹⁸⁾. Eine kinetische Analyse ergab sogar $k_1 : k'_1 = 35 : 65$.



Chlor-COT vereinigte sich mit *Dicyan-acetylen* zu 9% des Addukts **7**. Bei τ 4.1 tritt das Singulett des Cyclobuten-protons 4-H auf. Aus Fluor-COT und Dicyan-acetylen erhielt man — allerdings nur in 1proz. Ausbeute — das Addukt **8**. Das NMR-Spektrum weist vier Vinyl-H auf; das 5-H erscheint als Doppeldublett bei 7.1; das Fluoratom muß sich somit in 2-Stellung befinden. Die geringen Ausbeuten machen einen mechanistischen Rückschluß unsicher.



Tetracyanäthylen reagierte in siedendem Äthylacetat mit **2** unter Bildung von 48% **9**. Im NMR-Spektrum (Abbild. 1) findet man das 4-H als Dublett bei τ 4.98 mit $J = 9.0$ Hz; es koppelt mit 3-F. Verglichen mit dem F-freien Grundkörper¹⁹⁾ zeigt das 4-H in **9** eine Hochfeldverschiebung um 0.96 ppm. Um den gleichen Betrag findet man das *cis-vic.*-H im Fluor-äthylen verschoben²⁰⁾.

Es ist bekannt, daß die olefinischen nicht mit gesättigten Cyclobuten-Protonen koppeln²¹⁾. Wohl existiert eine solche Kopplung zwischen F und H; die Kopplung quer durch den Ring ist auffallenderweise größer als die zwischen *vic.*-Positionen²²⁾. Auf dieser Grundlage wurden 2-H und 5-H in Abbild. 1 zugeordnet.

¹⁷⁾ R. Huisgen, G. E. Gream und E. W. Konz, unveröffentlicht.

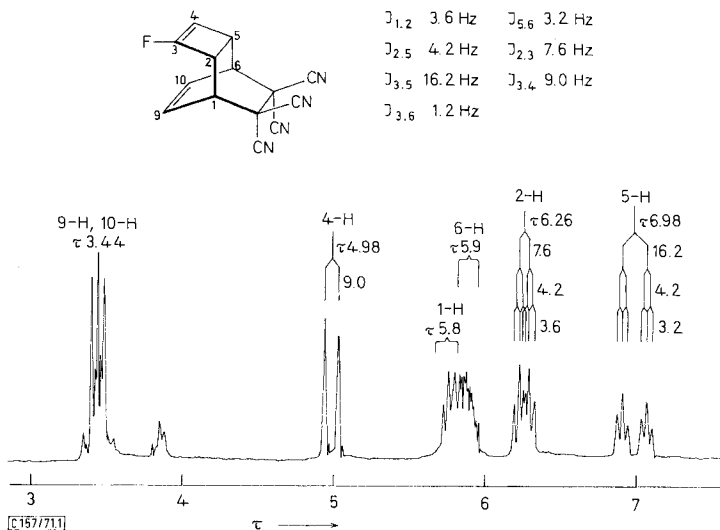
¹⁸⁾ R. Huisgen, W. E. Konz und G. E. Gream, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4105 (1970).

¹⁹⁾ Aus der Dissertation F. Mietzsch, Univ. München 1965, S. 13.

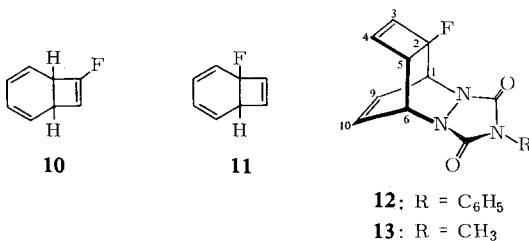
²⁰⁾ C. N. Banwell und N. Sheppard, Molecular Physics **3**, 351 (1960).

²¹⁾ K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1226 (1961).

²²⁾ C. M. Sharts und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1008 (1957).



Abbild. 1. NMR-Spektrum des 3-Fluor-7.7.8.8-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decadiens-(3.9) (**9**) bei 100 MHz in Aceton-d₆ mit TMS als innerem Standard. τ - und J -Werte durch Protonen-entkoppelung



Auch Fluor-COT vermag somit das an der Cyclobuten-Doppelbindung substituierte, bicyclische Tautomere **10** zu bilden. Eine bemerkenswerte Abweichung vom Verhalten des Chlor- und Brom-COT trat bei der Umsetzung des Fluor-COT (**2**) mit Azodicarbonsäure-phenylimid in siedendem Essigester zutage. Zu 95% isolierte man das Addukt **12**, das laut NMR-Spektrum über 4 Vinylprotonen verfügt. Das 5-H wird von 2-F und 6-H zum Doppeldublett bei τ 6.58 aufgespalten.

Azodicarbonsäure-methylimid reagierte mit **2** in Essigester bei 65°; neben 27% Hydrazintetracarbonsäure-bis-methylimid, einem Produkt der Eigenzersetzung des cyclischen Azokörpers, traten 62% **13** auf. Die NMR-spektrale Ähnlichkeit mit **12** lehrte, daß sich auch hier das Fluor in der 2-Stellung befindet.

Der Vergleich mit dem Verhalten des Chlor- und Brom-COT erlaubt den Schluß, daß unter den bicyclischen Valenztautomeren des Fluor-COT **11** in größerer Konzentration auftritt als **10**. Warum ist das so? Man weiß, daß Fluor an der CC-Doppelbindung eine π -Destabilisierung auslöst. So ist die Aktivierungsenergie für die *trans-cis*-Isomerisierung des Octafluor-butens-(2) um 6.4 kcal/Mol niedriger als die des

2-Butens²³⁾. Dies deckt sich auch mit den Erfahrungen der Karlsruher Arbeitsgruppe, nach denen im Fluor-²⁴⁾, Fluor-chlor-²⁵⁾ und Difluor-bullvalen²⁶⁾ der Fluorsubstituent bevorzugt die gesättigte Brückenkopfposition besetzt.

C) Thermische Umlagerung

Die quantitative thermische Umlagerung des Brom- und Chlor-COT zu *trans*- β -Halogen-styrol^{9,11)} wurde schon oben erwähnt. Zwar ließ sich nach 35stdg. Erhitzen des Fluor-COT auf 100° das *trans*- β -Fluor-styrol fassen, jedoch nur zu 12%. Unsere Bemühungen, die Ausbeute durch Arbeiten in geeigneten Solventien zu steigern und diese Aromatisierung einer kinetischen Untersuchung zugänglich zu machen, waren nicht erfolgreich.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die großzügige Unterstützung. Die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* stellte dankenswerterweise das Cyclooctatetraen zur Verfügung.

Beschreibung der Versuche

Fluor-cyclooctatetraen (**2**): 50.0 g (394 mMol) frisch dargestelltes *Silberfluorid*²⁷⁾ lösten sich nur zum Teil in 150 ccm absol. Pyridin. Der unter Reinstickstoff gerührten Suspension setzte man bei Raumtemp. 20.0 g (102 mMol) 93.6proz. *Brom-cyclooctatetraen*²⁸⁾ (**1**, Rest ist β -Brom-styrol) in 3 Min. zu. Nach 6tägigem Rühren wurde in 750 ccm Äther eingegossen und vom Silberhalogenid dekantiert. Die äther. Phase schüttelte man mit 1 l Wasser in 3 Portionen, mit 3 mal 50 ccm 2 *n* H₂SO₄ und nochmals mit 3 mal 50 ccm Wasser aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther über eine 60-cm-Füllkörperkolonne (Rücklaufverhältnis 3 : 1) abdestilliert. Aus dem 70°-Bad gingen unter 47 Torr 7.52 g **2** über, das noch etwas Pyridin enthält. Bei 30° (Bad)/0.01 Torr folgten 4.46 g eines Gemischs, das laut kombinierter IR- und NMR-Analyse 0.55 g **2**, 3.51 g **1** (also 19 mMol unverändert) und 0.40 g Brom-styrol enthielt.

Das noch pyridin-haltige **2** wusch man in 10 ccm Pentan mit 2 mal 5 ccm 2 *n* H₂SO₄ und mit 2 mal 5 ccm Wasser. Bei 55–57°/47 Torr gingen 6.23 g **1** über, das gaschromatographisch rein war (Apiezon L auf Kieselgur, 80°, 2.5 at N₂, 5.1 Min. Retentionszeit); *n*_D²⁵ 1.5070. Die 2-Ausb. von 50% des eingesetzten **1** erhöht sich auf 67%, wenn man auf umgesetztes **1** bezieht und den 2-Gehalt der höhersiedenden Fraktion berücksichtigt.

NMR- und IR-Spektren stimmen mit Lit.⁵⁾ überein.

UV (Äthanol): λ_{\max} 288 nm (lg ϵ 2.42), 280 (2.45), 270 (2.48).

C₈H₇F (122.1) Ber. C 78.66 H 5.77 Gef. C 78.61 H 5.74

Kommerzielles AgF (Ozark-Mahoning Comp., Tulsa, USA) ergab nach 10 Tagen bei 20° bei gleicher Aufarbeitung 50%, nach 4tägiger Reaktion bei 55° nur 38% **2**, bez. auf umgesetztes **1**. Ein 71proz. **1**-Präparat¹⁴⁾, das noch tert.-Butyloxy-COT und Bromstyrol enthielt, lieferte 44% **2** (Reinheit 95%), bez. auf eingesetztes **1**. Die Darstellung von AgF²⁷⁾ nahm man

²³⁾ E. W. Schlag und E. W. Kaiser, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1171 (1965).

²⁴⁾ J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3941.

²⁵⁾ H. Röttele, P. Nikoloff, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. **102**, 3367 (1969).

²⁶⁾ J. F. M. Oth, P. Nikoloff und G. Schröder, unveröffentlicht.

²⁷⁾ F. A. Anderson, B. Bak und A. Hillebert, Acta chem. scand. **7**, 236 (1953).

²⁸⁾ J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. **104**, 2412 (1971), nachstehend.

in Polyäthylen- statt Platingefäßen bei bestmöglichem Lichtausschluß vor. Der IR-Analyse in der 0.2-mm-Fixküvette (CS₂-Lösung) diente die Absorption von **2** bei 1116/cm. Das NMR-Spektrum mit Tetramethyl-cyclobutandion als zugewogenem Standard ergab die Ausb. an Bromstyrol und die Summe von **1** und **3**.

3-Chlor-7.8-dicyan-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decatrien-(3.7.9) (7): 3.45 g (25 mMol) *Chlor-cyclooctatetraen*¹¹⁾ und 2.0 g (26 mMol) *Dicyan-acetylen*²⁹⁾ erhitzte man in einer Ampulle 48 Stdn. auf 90°, wobei teilweise Verkohlungen eintrat. Man destillierte, entfernte Flüchtiges bis 80° (Bad)/0.1 Torr und chromatographierte den Rückstand (3 g) an Kieselgel mit Benzol/Äther (3 : 1). Aus der gelben Zone isolierte man nach Umkristallisieren aus Benzol 0.50 g (9%) **7** mit Schmp. 144–145°.

IR (KBr): C≡N 2220; starke Banden bei 1580, 1250, 950, 800/cm.

NMR (CDCl₃): 4-H s τ 4.1, 9- und 10-H ~3.8 als AB-Teil eines ABXY-Spektrums; das m des 1- und 6-H bei ~6.0 läßt 6 Linien erkennen; 2- und 5-H als t 7.0 und 7.2.

UV (Äthanol): λ_{max} 269 (lg ε 3.18), 229 (3.78).

C₁₂H₇ClN₂ (214.7) Ber. C 67.14 H 3.29 Gef. C 67.51 H 3.46

2-Fluor-7.8-dicyan-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decatrien-(3.7.9) (8): 4.0 g (33 mMol) **2** und 2.0 g (39 mMol) *Dicyan-acetylen* in 10 ccm Äther wurden 1 Woche bei Raumtemp. verschlossen aufbewahrt. Man filtrierte die rotviolette Lösung von kohleartigem Rückstand ab und destillierte Flüchtiges bis 30° (Bad)/0.01 Torr ab. Durch Chromatographie mit Äther an Kieselgel erhielt man 110 mg unreine Kristalle; die erneute Chromatographie mit Benzol/Äther (3 : 1) gab 57 mg (0.9%) **8** mit Schmp. 120° (Äther).

IR (KBr): C≡N 2220; Absorptionen bei 1280, 1150, 1020, 785/cm.

NMR (CDCl₃): 4 Vinyl-H m τ 3.4–4.0, 1- und 6-H m 5.75–6.15, 5-H dd 7.1.

UV (Äthanol): λ_{max} 248 nm (lg ε 3.49), 224 (3.71).

C₁₂H₇FN₂ (198.2) Ber. C 72.72 H 3.56 Gef. C 72.31 H 3.54

3-Fluor-7.7.8.8-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadien-(3.9) (9): 1.22 g (10 mMol) **2** reagierten mit 1.7 g (13 mMol) *Tetracyanäthylen* 2 Tage in 20 ccm siedendem Essigester, wobei sich die anfangs tiefrote Lösung braunschwarz färbte. Die mit 100 ccm Benzol verdünnte Lösung schüttelte man mit 5 mal 20 ccm 5proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung aus zur Entfernung des überschüss. Dienophils. Nach Trocknen über MgSO₄ und Abrotieren des Solvens löste man 2 mal aus Essigester um: 0.50 g mit Zers.-P. 236–238° und aus der Mutterlauge 0.70 g mit Zers.-P. 210–220°, die im NMR übereinstimmen; Ausb. 48%.

C₁₄H₇FN₄ (250.2) Ber. C 67.20 H 2.82 N 22.39 Gef. C 67.47 H 2.90 N 21.97

2-Fluor-7.8-diaza-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadien-(3.9)-dicarbonsäure-(7.8)-phenylimid (12): Die Lösung von 2.10 g (12 mMol) *4-Phenyl-1.2.4-triazolindion-(3.5)*³⁰⁾ in 30 ccm Essigester kochte man mit 1.22 g (10 mMol) **2** unter Rückfluß; nach 8 Stdn. war die rote Farbe des Azokörpers verschwunden. Nach Abrotieren des Essigesters wurde aus Chloroform/Benzol fraktioniert kristallisiert. Die schwerstlösliche Komponente waren 115 mg *Hydrazintetracarbonsäure-bis-phenylimid*³¹⁾ mit Zers.-P. >360°. 9 weitere Fraktionen zeigten das NMR-Spektrum von **12** und wurden gemeinsam aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert: 2.82 g (95%), Zers.-P. 204–205°.

²⁹⁾ A. J. Saggiomo, J. org. Chemistry **22**, 1171 (1957).

³⁰⁾ R. C. Cookson, S. S. H. Gilani und I. D. R. Stevens, J. chem. Soc. [London] **C** 1967, 1905.

³¹⁾ R. Stollé, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 273 (1912); E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. **104**, 1562 (1971).

NMR (CDCl_3): 5 arom. H s τ 2.56, 4 Vinyl-H m 3.34–4.05, 1- und 6-H m 4.69–5.08, 5-H dd 6.58 mit $J_{5,6} = 4.0$ und $J_{5,F} = 5.5$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FN}_3\text{O}_2$ (297.3) Ber. C 64.64 H 4.07 N 14.14 Gef. C 64.26 H 4.05 N 14.01

2-Fluor-7.8-diaza-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadien-(3.9)-dicarbonsäure-(7.8)-methylimid (**13**): 1.36 g (12 mMol) 4-Methyl-1.2.4-triazolindion-(3.5)³² und 1.22 g (10 mMol) **2** wurden in 30 ccm Essigester 10 Stdn. rückfließend gekocht (Entfärbung). Nach Entfernen des Flüchtigen bis 60° i. Hochvak. unterwarf man den Rückstand der frakt. Kristallisation aus Benzol/ CCl_4 ; lediglich die zweite Fraktion (688 mg, Schmp. 122–125°, 29%) bestand aus Addukt **13**. Die übrigen Fraktionen enthielten *Hydrazintetracarbonsäure-bis-methylimid* (Rein-Schmp. 298°) als Produkt der Eigenzersetzung des cyclischen Azokörpers. Das aus Methanol umgelöste Addukt **13** schmolz bei 123–125°.

NMR (CDCl_3): 4 Vinyl-H m τ 3.4–4.1, 1- und 6-H m 4.8–5.1, 5-H dd 6.64 mit $J_{2,5} = 6.0$ und $J_{5,6} = 4.2$ Hz; $\text{N}-\text{CH}_3$ 6.98.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_2$ (235.1) Ber. C 56.17 H 4.29 N 17.87 Gef. C 55.94 H 4.29 N 18.18

In einem zweiten Versuch setzte man 0.56 g (5.0 mMol) des cyclischen Azokörpers mit 0.61 g (5.0 mMol) **2** in 5 ccm Essigester im 65°-Bad um; die Eigenzersetzung trat unter diesen Bedingungen zurück. Nach Eindampfen bis 60°/0.01 Torr wog man den kristallinen Rückstand Tetramethyl-cyclobutandion-(1.3) als NMR-Standard zu, löste in 1.5 ccm Dimethylsulfoxid- d_6 und analysierte anhand des Brückenkopfprotonen-Multipletts bei τ 4.8–5.1 3.08 mMol (62%) Addukt **13** und 0.68 mMol (27%) des oben erwähnten *Bis-methylimids*.

Thermolyse von 2: 1.4 g **2** wurden in einer Ampulle 35 Stdn. auf 100° erhitzt; beim Öffnen entwich HF. Der verkohlte Inhalt wurde mit Äther ausgezogen, dessen Rückstand der Kurzweg-Destillation (50°-Bad/3 Torr) unterworfen: 167 mg (12%) gaschromatographisch reines *trans*- β -Fluor-styrol. Die IR- und NMR-Spektren (^1H und ^{19}F) stimmten mit Lit.-Angaben^{33,34} überein.

³² Aus *N*-Methyl-urazol durch Dehydrierung mit Brom dargestellt.

³³ F. Bergmann, A. Kalmus und E. Breuer, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4540 (1958).

³⁴ N. M. Sergeev, N. N. Shapet'ko und G. V. Timofeyuk, Russ. J. strukt. Chem. (Engl.) **8**, 34 (1967); E. Elzik und C. Francesch, Bull. Soc. chim. France **1968**, 1371.