

*Gerhard Schröder, Gerald Kirsch<sup>1)</sup>, Jean F. M. Oth, Rolf Huisgen,  
Will Elmar Konz<sup>2)</sup> und Ulrich Schnegg<sup>3)</sup>*

## **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-bicyclooctatrien 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]Annulenen<sup>4)</sup>. In diesem Zusammenhang interessierte eine ergiebige Synthese des Fluor-COT (**2**), das von *Gwynn, Whitesides* und *Roberts*<sup>5)</sup> aus Cyclooctatetraenyl-lithium und Perchlorylfluorid bei  $-75^\circ$  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.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation *G. Kirsch*, Univ. (TH) Karlsruhe 1970.

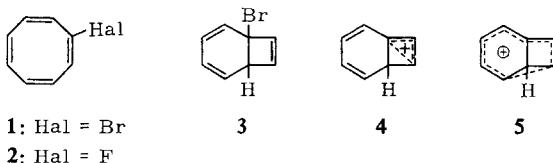
<sup>2)</sup> Versuche von *W. E. Konz*, München 1970.

<sup>3)</sup> Aus der Diplomarbeit *U. Schnegg*, Univ. München 1971.

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

<sup>5)</sup> *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  $\alpha$ -Aryl<sup>6)</sup> oder  $\alpha$ -Cyclopropyl-Gruppen<sup>7)</sup> das Auftreten von Vinylkationen. Das nicht aktivierte  $\beta$ -Brom-styrol spaltet mit Silbernitrat in Acetonitril bei erhöhter Temperatur Silberbromid ab, nicht aber mit Silberfluoroborat<sup>8)</sup>.



Die Münchener Arbeitsgruppe bewies jüngst<sup>9,10)</sup>, daß die quantitative Umlagerung von Brom-COT (**1**) in *trans*- $\beta$ -Brom-styrol bei 80–100°<sup>11)</sup> über das Valenztautomere **3**, das seinerseits zum Homocyclopropenium-Ion **4** ionisiert, erfolgt. Es ist naheliegend, 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** → **3**<sup>9)</sup> 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.

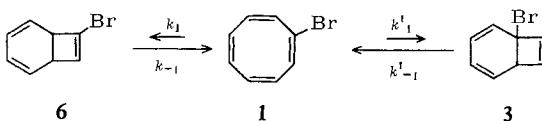
Fluor-COT zeigt ein temperaturabhängiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>12)</sup>. Daraus kann die Geschwindigkeit der Doppelbindungsverschiebung abgeschätzt werden:  $\Delta G^\ddagger(-25^\circ) \sim 13 \text{ kcal/Mol}$ . Dieser Wert wurde auch aus den  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren abgeleitet<sup>5,12)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

## B) Diels-Alder-Reaktionen

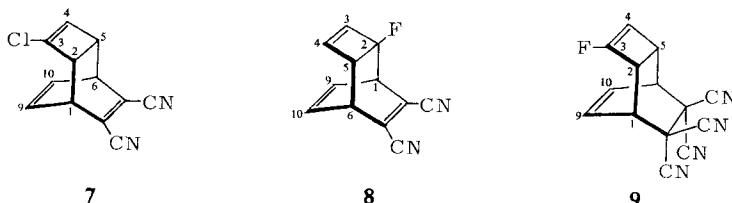
Der Diels-Alder-Reaktion zwischen COT und Dienophilen geht bekanntlich die Valenztautomerisierung zum Bicyclo[4.2.0]octatrien, einem annähernd planaren Cyclohexadien-Derivat, voraus<sup>15,16)</sup>; die Wannenform des COT bietet kein Dienssystem ausreichender Planarität.

- 6) Siehe z. B. *C. A. Grob* und *R. Spaar*, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 1439; *Z. Rappoport* 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. Hecht* 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. physic. 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. Kieser* 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<sup>15,17</sup>. 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 Stellungs-isomeren. 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 abgefangen<sup>18</sup>. Eine kinetische Analyse ergab sogar  $k_1 : k'_1 = 35 : 65$ .



Chlor-COT vereinigte sich mit *Dicyan-acetylen* zu 9% des Addukts **7**. Bei  $\tau$  4.1 tritt das Singulett des Cyclobuten-protons 4-H auf. Aus Fluor-COT und Dicyan-acetylen erhielt man — allerdings nur in 1 proz. 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  $\tau$  4.98 mit  $J = 9.0$  Hz; es koppelt mit 3-F. Verglichen mit dem F-freien Grundkörper<sup>19</sup> 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 verschoben<sup>20</sup>.

Es ist bekannt, daß die olefinischen nicht mit gesättigten Cyclobuten-Protonen koppeln<sup>21</sup>. Wohl existiert eine solche Kopplung zwischen F und H; die Kopplung quer durch den Ring ist auffallenderweise größer als die zwischen *vic*-Positionen<sup>22</sup>. Auf dieser Grundlage wurden 2-H und 5-H in Abbild. 1 zugeordnet.

<sup>17)</sup> R. Huisgen, G. E. Gream und E. W. Konz, unveröffentlicht.

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

<sup>19)</sup> Aus der Dissertation F. Mietzsch, Univ. München 1965, S. 13.

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

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

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

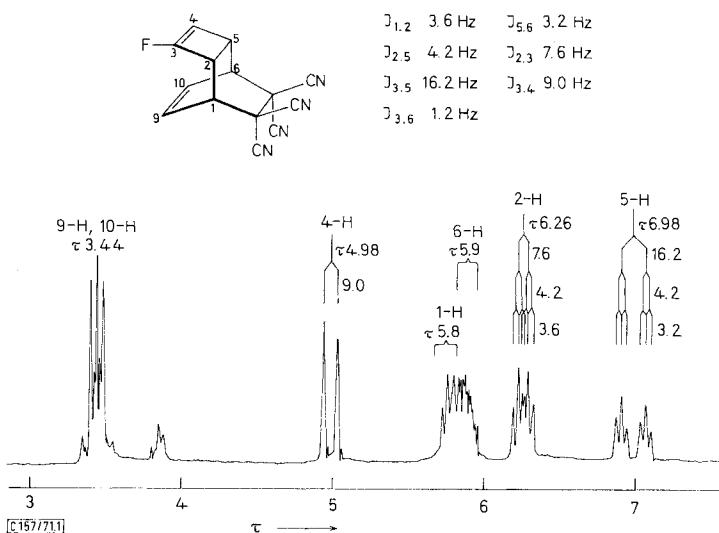
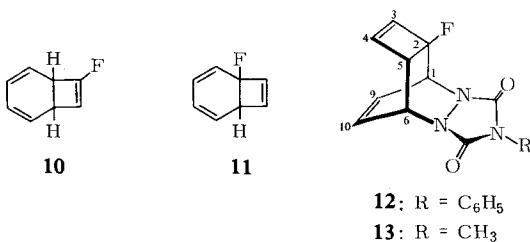


Abbildung 1. NMR-Spektrum des 3-Fluor-7.7.8.8-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]decadiens-(3.9) (**9**) bei 100 MHz in Aceton-d<sub>6</sub> mit TMS als innerem Standard.  $\tau$ - und  $J$ -Werte durch Protonenentkoppelung



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 Doppeldoublett bei  $\tau$  6.58 aufgespalten.

*Azodicarbonsäure-methylimid* reagierte mit **2** in Essigester bei 65°; neben 27% Hydrazintetracarbonsäure-bis-methylimid, einem Produkt der Eigenersetzung 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  $\pi$ -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-Butens<sup>23)</sup>. Dies deckt sich auch mit den Erfahrungen der Karlsruher Arbeitsgruppe, nach denen im Fluor-<sup>24)</sup>, Fluor-chlor-<sup>25)</sup> und Difluor-bullvalen<sup>26)</sup> der Fluorsubstuent bevorzugt die gesättigte Brückenkopfposition besetzt.

### C) Thermische Umlagerung

Die quantitative thermische Umlagerung des Brom- und Chlor-COT zu *trans*- $\beta$ -Halogen-styrol<sup>9,11)</sup> wurde schon oben erwähnt. Zwar ließ sich nach 35 stdg. Erhitzen des Fluor-COT auf 100° das *trans*- $\beta$ -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*<sup>27)</sup> lösten sich nur zum Teil in 150 ccm absol. Pyridin. Der unter Reinstickstoff gerührten Suspension setzte man bei Raumtemp. 20.0 g (102 mMol) 93.6 proz. *Brom-cyclooctatetraen*<sup>28)</sup> (**1**, Rest ist  $\beta$ -Brom-styrol) in 3 Min. zu. Nach 6tätigem 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 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 enthielt. 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 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 N<sub>2</sub>, 5.1 Min. Retentionszeit);  $n_D^{25}$  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.<sup>5)</sup> überein.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  288 nm (lg  $\epsilon$  2.42), 280 (2.45), 270 (2.48).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F (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 71 proz. **1**-Präparat<sup>14)</sup>, das noch tert.-Butyloxy-COT und Bromstyrol enthielt, lieferte 44% **2** (Reinheit 95%), bez. auf eingesetztes **1**. Die Darstellung von AgF<sup>27)</sup> nahm man

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

<sup>24)</sup> J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Rötteler und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3941.

<sup>25)</sup> H. Rötteler, P. Nikoloff, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. **102**, 3367 (1969).

<sup>26)</sup> J. F. M. Oth, P. Nikoloff und G. Schröder, unveröffentlicht.

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

<sup>28)</sup> 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 ( $\text{CS}_2$ -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<sup>2,5</sup>]decatrien-(3.7.9) (7):* 3.45 g (25 mMol) *Chlor-cyclooctatetraen*<sup>11)</sup> und 2.0 g (26 mMol) *Dicyan-acetylen*<sup>29)</sup> erhielt man in einer Ampulle 48 Stdn. auf 90°, wobei teilweise Verkohlung 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):  $\text{C}\equiv\text{N}$  2220; starke Banden bei 1580, 1250, 950, 800/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4-H s  $\tau$  4.1, 9- und 10-H  $\sim$ 3.8 als AB-Teil eines ABXY-Spektrums; das m des 1- und 6-H bei  $\sim$ 6.0 läßt 6 Linien erkennen; 2- und 5-H als t 7.0 und 7.2.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  269 (lg  $\epsilon$  3.18), 229 (3.78).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClN}_2$  (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<sup>2,5</sup>]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):  $\text{C}\equiv\text{N}$  2220; Absorptionen bei 1280, 1150, 1020, 785/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4 Vinyl-H m  $\tau$  3.4–4.0, 1- und 6-H m 5.75–6.15, 5-H dd 7.1.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  248 nm (lg  $\epsilon$  3.49), 224 (3.71).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{FN}_2$  (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<sup>2,5</sup>]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. Natriumhydrogensulfit-Lösung aus zur Entfernung des überschüss. Dienophils. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  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%.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{FN}_4$  (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<sup>2,5</sup>]decadien-(3.9)-dicarbonsäure-(7,8)-phenylimid (12):* Die Lösung von 2.10 g (12 mMol) *4-Phenyl-1,2,4-triazolindion-(3.5)*<sup>30)</sup> 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 schwerlösliche Komponente waren 115 mg *Hydrazintetracarbonsäure-bis-phenylimid*<sup>31)</sup> 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°.

<sup>29)</sup> A. J. Saggiomo, J. org. Chemistry **22**, 1171 (1957).

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

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

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5 aromat. H s  $\tau$  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.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (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<sup>2,5</sup>]decadien-(3.9)-dicarbonsäure-(7.8)-methylimid* (**13**): 1.36 g (12 mMol) *4-Methyl-1,2,4-triazolindion-(3.5)*<sup>32</sup> 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<sub>4</sub>; lediglich die zweite Fraktion (688 mg, Schmp. 122–125°, 29%) bestand aus Addukt **13**. Die übrigen Fraktionen enthielten *Hydrazintetraacidsäure-bis-methylimid* (Rein-Schmp. 298°) als Produkt der Eigenersetzung des cyclischen Azokörpers. Das aus Methanol umgelöste Addukt **13** schmolz bei 123–125°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4 Vinyl-H m  $\tau$  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; N—CH<sub>3</sub> 6.98.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (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 Eigenersetzung 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<sub>6</sub> und analysierte anhand des Brückenkopfprotonen-Multipletts bei  $\tau$  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 (<sup>1</sup>H und <sup>19</sup>F) stimmten mit Lit.-Angaben<sup>33,34</sup> überein.

<sup>32</sup>) Aus *N*-Methyl-urazol durch Dehydrierung mit Brom dargestellt.

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

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