

Chem. Ber. 118, 3805–3816 (1985)

## Azulene durch Vakuumpyrolyse von Halotricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]decadienen

*Eckehard V. Dehmlow\* und Dietmar Balschukat*Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstr. 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 6. November 1984

Doppelte Addition von Halogencarbenen bzw. -carbenoiden an Cyclooctatetraen liefert die Titelverbindungen **2**. Deren Pyrolyse bei etwa 700°C und 0.01 mbar führt zu Azulenen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern (**4**, **5**, **6** und/oder **7**), die in jedem Ring jeweils einen Substituenten tragen. Strukturzuordnungen ergeben sich auf Grund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, z.T. nach elektrophiler Substitution in 1- oder 3-Stellung mit dem Trifluoracetylrest. Nucleophile Substitutionen der Azulene mit zwei Halogenatomen zu den Verbindungen **8** oder **9** erfolgen ausschließlich im 7-Ring; allein **4b** und CuCN geben neben **10** wenig **11**.

### Azulenenes by Vacuum Pyrolysis of Halotricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]decadienes

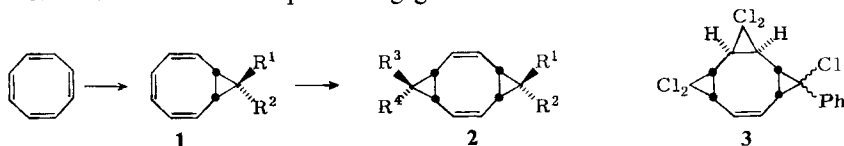
Double addition of halocarbenes or -carbenoids to cyclooctatetraene yields the title compounds **2**. Pyrolysis of these (700°C, 0.01 mbar) gives azulenenes of varying substitution patterns (**4**, **5**, **6**, and/or **7**) which carry one substituent in each ring. Structure assignments follow from <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, sometimes after electrophilic introduction of the trifluoroacetyl residue. Nucleophilic substitutions of azulenenes with two halogen atoms (giving compounds **8** or **9**) occur only in the 7-membered ring; only **4b** and CuCN yield some **11** in addition to **10**.

In einer Kurzmitteilung berichteten wir<sup>1)</sup>, daß die Vakuumpyrolyse von 5,5,10,10-Tetrachlortricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dien (**2a**) unter Dehydrochlorierung und Umlagerung 1,5-Dichlorazulen (**4a**) und 2,6-Dichlorazulen (**5a**) (sowie wenig 2,6-Dichlornaphthalin und weitere, nicht rein erhaltene Azulene) ergibt. Im folgenden wird diese neue Reaktion eingehender betrachtet und bezüglich der möglichen Substituentenvariation und der Gewinnung solcher Azulensubstituentenmuster untersucht, die bisher nur schwierig oder überhaupt nicht zugänglich waren. Über die Umlagerung der Dichlorazulene in Dichlornaphthaline durch nochmalige Thermolyse bei Drucken um 0.1 mbar und Temperaturen über 700°C haben wir bereits berichtet<sup>2)</sup>.

### Darstellung von Tricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dienen (**2**)

Zweifache Addition von Carbenen bzw. Carbenoiden an Cyclooctatetraen führte über die Bicyclen **1** zu den Verbindungen **2**, von denen **2a**<sup>3)</sup> und **2b**<sup>4)</sup> bekannt sind. Aus sterischen Gründen weisen offenbar alle Tricyclen **2** eine *syn*-Anordnung der Dreiringe auf. Bei der Darstellung der „gemischten“ Addukte **2**

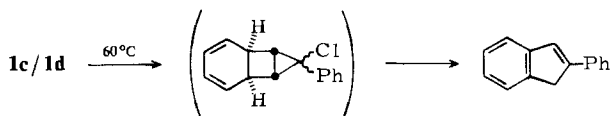
ergaben sich meist relativ geringe Ausbeuten, da die Zwischenprodukte **1** partiell desaktiviert und z.T. auch empfindlich gegen Basen waren.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>1a</b>	Cl	Cl	<b>2a</b>	Cl	Cl	Cl	Cl	<b>2c</b>	Cl	Cl	Cl	Ph
<b>b</b>	Br	Br	<b>b</b>	Br	Br	Br	Br	<b>f</b>	Br	Br	Ph	Cl
<b>c</b>	Ph	Cl	<b>c</b>	Cl	Cl	Br	Br	<b>g</b>	Br	Br	Cl	Ph
<b>d</b>	Cl	Ph	<b>d</b>	Cl	Cl	Ph	Cl	<b>h</b>	F	Cl	Cl	Cl
<b>e</b>	F	Cl										
<b>f</b>	Cl	F										

**1a**, **b** und **e** wurden durch Phasentransfer-Katalyse (50proz. NaOH/Haloform/Benzyltriethylammoniumchlorid [TEBA]) dargestellt. Insbesondere war diese Methode die einzig geeignete zur Gewinnung von **1e**, das dennoch nur mit 13% Ausbeute erhalten wurde. Keine Spur des Isomeren mit vertauschten Stellungen der Halogene (**1f**) konnte beobachtet werden. Die Zuordnung von **1e** als *exo*-Fluorverbindung erfolgte auf Grund der H-F-Kopplung von 17.5 Hz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Offenbar zersetzt sich **1f** bereits unter den Bedingungen der Herstellung; **1e** erwies sich gegen starke Basen, insbesondere Kalium-*tert*-butylat, ebenfalls als unbeständig<sup>5)</sup>.

Auch bei der Herstellung der Isomeren **1c**/**1d** zeigten sich Besonderheiten. Bei Erzeugung des Chlorphenylcarbenoids aus (Dichlormethyl)benzol (Benzalchlorid) mit Methyllithium erhielt man die genannten Verbindungen etwa im Verhältnis 1:1. Auf Grund der Anisotropie des Phenylrests ließen sich die Isomeren leicht zuordnen: die *endo*-Phenylverbindung **1d** zeigte die Cyclopropyl-Wasserstoffe bei  $\delta = 2.08$ , und das *exo*-Phenylisomere **1c** hatte das entsprechende Signal bei  $\delta = 2.42$ . Zur Erzeugung des Carbenoids mit Hilfe von Kalium-*tert*-butylat wird in der Literatur<sup>6)</sup> eine Temperatur von 70°C empfohlen, die sich wegen der Dimerisierungs- und Umlagerungsneigung im vorliegenden Falle verbietet. Dementsprechend wurde die Reaktion in Petrolether bei Raumtemperatur durchgeführt, erforderte dann aber eine Woche. Das Produkt war reines *endo*-Phenylisomeres **1d**. Rührte man das **1c**/**1d**-Gemisch mit Kalium-*tert*-butylat in Petrolether, so wurde **1c** innerhalb von 24 h vollständig zerstört, offenbar durch *trans*-Eliminierung von HCl und anschließende Verharzung. **1c** und **d** sind selbst thermolabil. Bei Temperaturen über 60°C entsteht aus dem *endo*/*exo*-Gemisch 2-Phenylinden. Die analoge Verwandlung von **1a** in ein Dichlordihydroinden ist wohlbekannt<sup>7)</sup>.

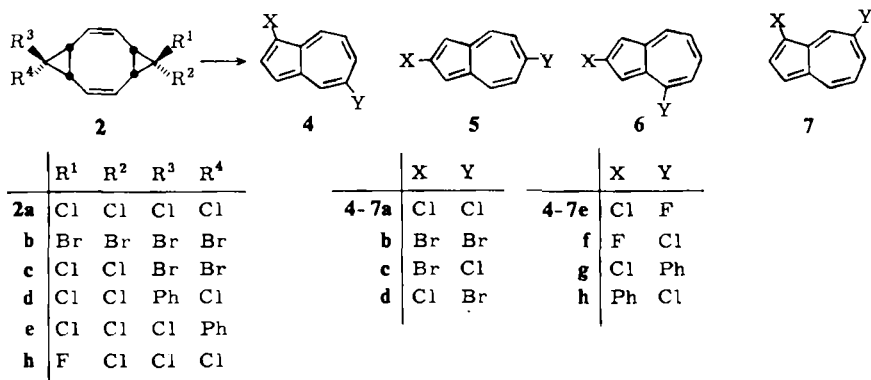


Die Verbindungen **2** wurden in prinzipiell ähnlicher Weise wie **1** erhalten, jedoch konnten Doppeladdukte von Chlorphenylcarbenoid bzw. von Chlorfluorcarben der allgemeinen Struktur **2** weder direkt noch beim erneuten Einsetzen der Verbindungen **1** rein dargestellt werden, obwohl geringe Mengen solcher Verbindungen in den Rohgemischen vorzuliegen schienen. Ebenfalls vergeblich waren Versuche zur Herstellung von 10-Cyan- sowie 10-Methoxy-5,5,10-trichlortricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dienen aus **1a** und Dichloracetonitril bzw. Methyl(trichlor-methyl)ether/Base.

Bei der Reaktion des **1c/1d**-Gemisches mit  $\text{CCl}_2$  wurden neben **2d/2e** 3% eines Gemisches der Tetracyclen **3** gefunden. **2d** geht bereits bei der chromatographischen Abtrennung des **2**-Gemisches partiell in ein Azulen (**6g**) über.

### Vakuumthermolyse der Tricyclodecadiene **2**

Die Thermolyse bei etwa  $700^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  mbar erfolgte in der Apparatur nach Seybold<sup>8)</sup>. Aus **2a** entstanden 74% Gesamtausbeute an Dichlorazulenen und 14% an Naphthalinen (hauptsächlich 2,6-Dichlor-, daneben Chlornaphthalin, Naphthalin). Zusätzlich zu den schon bekannten<sup>1)</sup> 1,5- (**4a**) und 2,6-Dichlorazulenen (**5a**) wurden jetzt noch 2,4-Dichlorazulene (**6a**) und Spuren 1,7-Dichlorazulene (**7a**) rein isoliert. Das Verhältnis der Isomeren war etwa 50:18:32: <1. Über die Strukturzuordnung wird unten berichtet.



Bemerkenswerterweise liefert **2b** in ähnlicher Gesamtausbeute überwiegend **4b** mit **5b** als einzigem isoliertem Nebenprodukt (Verhältnis 95:5). **2c** verhält sich analog; es entstehen die Verbindungstypen **4** und **5** etwa im Verhältnis 70:30, wobei jeweils die (nicht getrennten) Isomerengemische mit vertauschten Halogenen, also **4c** neben **4d** und **5c** neben **5d** vorliegen. An Hand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren läßt sich feststellen, daß in beiden Fällen die Verbindungen mit dem Brom im Fünfring, **4c** bzw. **5c**, etwa 3:1 begünstigt sind.

Die Brom-substituierten Azulene vom 1,5-Typ (**4b**, **4c/4d**) erwiesen sich als wesentlich thermolabiler als **4a**, woraus sich erklärt, daß bei den **2b**- und **2c**-Pyrolysen neben 2,6- auch 1,5-disubstituierte Naphthaline entstehen. Die Bromazulene waren auch gegenüber Säure labiler als die Chlorverbindungen. Diese

Empfindlichkeit machte sich bei den Fluor-haltigen Verbindungen, die aus **2h** entstanden, noch stärker bemerkbar<sup>5)</sup>. Sie wurden in so geringer Menge erhalten, daß sie nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Neben den Standardtypen **4e** und **5e** trat ein Isomeres auf, dessen Daten am besten mit der Struktur **7f** vereinbar sind. Das Verhältnis der in deutlich geringerer Gesamtausbeute zugänglichen Isomeren war etwa 1:1:1. Es fällt auf, daß **4e** und **5e** das Fluor im Siebenring enthalten, **7f** es aber im Fünfring trägt. Eine Vertauschung der Halogene wie bei **4c/4d** und **5c/5d** tritt nicht auf.

Bei der Pyrolyse des **2d/2e**-Gemisches schließlich wurden ausschließlich Azulene der Struktur **6** mit 65% Ausbeute erhalten, wobei **6g** und **h** in etwa gleicher Menge anfielen. Wie schon erwähnt, entstehen geringe Mengen von **6g** bereits beim Chromatographieren von **2d/2e** aus **2d**. Da kein reines **2d** vorlag, konnte nicht geprüft werden, ob diese Reaktion unter Thermolysebedingungen spezifisch verläuft.

Ursprünglich hatten wir angenommen<sup>1)</sup>, daß der Abstand der substituierten Kohlenstoffatome bei der Umlagerung erhalten bleibt. Es zeigte sich nun aber, daß das durchaus nicht der Fall ist, daß vielmehr unterschiedliche Stellungsmuster im Azulen in Abhängigkeit von der Art der Substituenten entstehen können (Tab. 1). Deshalb kann auch kein einfaches mechanistisches Bild für die Umlagerungen entworfen werden. Neben Vinylcyclopropan → Cyclopenten- und Cope-Umlagerungen sind vermutlich Prozesse des Typs Dehydrochlorierung zum Cyclopropan → Umlagerung zum Vinylcarben → erneuter Ringschluß beteiligt.

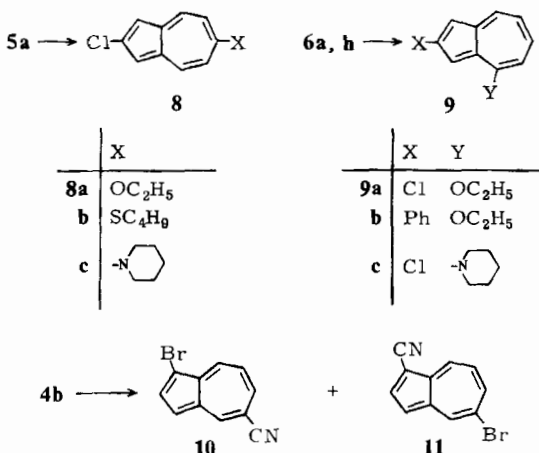
Tab. 1. Gebildete Azulensubstitutionsmuster aus den Tricyclodecadienen **2**

Substituenten im Ausgangsmaterial      Produkt			Azulentyp (rel. Menge)			
<b>2a</b>	Tetrachlor-	Dichlor-	<b>4a</b> (50)	<b>5a</b> (18)	<b>6a</b> (32)	<b>7a</b> (Spuren)
<b>2b</b>	Tetrabrom-	Dibrom-	<b>4b</b> (95)	<b>5b</b> (5)		
<b>2c</b>	Dibromdichlor-	Bromchlor-	<b>4c/4d</b> (70)	<b>5c/5d</b> (30)		
<b>2d/2e</b>	Trichlorphenyl-	Chlorphenyl-			<b>6g/6h</b> (100)	
<b>2h</b>	Trichlorfluor-	Chlorfluor-	<b>4e</b> (33)	<b>5e</b> (33)		<b>7f</b> (33)

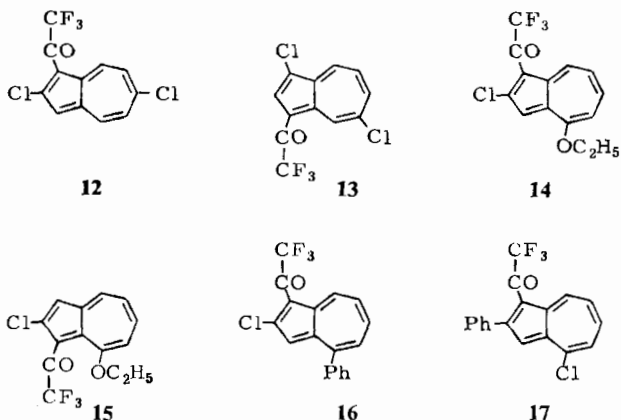
## Reaktionen der Dihalogenazulene

Ohne Schwierigkeiten ließen sich die Halogenreste im 7-Ring nucleophil gegen Alkoxy-, Alkylthio- oder Aminogruppen substituieren, während die 2-Chlorreste inert blieben. So wurden **8a–c** und **9a–c** zugänglich.

Auf diese direkte Weise konnte keine Umsetzung mit Phenolat oder Cyanid erreicht werden, jedoch reagierte 1,5-Dibromazulen (**4b**) in siedendem Pyridin mit Kupfercyanid, wobei 25% **10** und 4% **11** entstanden. Die Chlorverbindungen waren unter diesen Bedingungen inert. Eine Verwandlung von **8a** in die Grignardverbindungen erwies sich als unmöglich, selbst bei Anwendung der Mitführungsmethode. In letztem Falle trat — offenbar durch Addition des fremden Grignardreagens an das Azulen (vgl. Lit.<sup>9)</sup>) — Verharzung ein.



Elektrophile Reaktionen wurden an Hand der Trifluoracetylierung mit (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O untersucht. Die erhaltenen Derivate waren auch bezüglich der Zuordnung bestimmter Strukturen durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (s.u.) von Interesse. In allen Fällen ging die Trifluoracetylgruppe in 1- (bzw. 3-) Stellung. **12–17** wurden erhalten, wobei nur aus **9a** zwei Isomere, viel **14** und wenig **15**, entstanden.



### Strukturzuordnung der Azulene; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie erlaubt die eindeutige Strukturzuordnung der pyrolytisch gebildeten Verbindungen vom Typ **4** und **5** aus Lagen und Kopplungskonstanten ( $J_{2,3} \approx 4.5$ ;  $J_{4,5} \approx J_{6,7} \approx J_{7,8} \approx 9-10.5$ ;  $J_{4,6} \approx 2$  Hz), wie man aus Tab. 2 ersehen kann. Auch die Spektren der Pyrolyseprodukte **6g** und **7a** und der Substitutionsprodukte **8a–c**, **10** und **11** erlauben feste Aussagen. Bei **7f** dagegen treten gewisse Schwierigkeiten dadurch auf, daß man — bei der angenommenen Struktur — eine ungewöhnlich starke Hochfeldverschiebung des Signals für 2-H (0.61 ppm gegenüber dem Cl-Analogon **7a**) und eine 2-H,F-Kopplung

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der neuen Azulene

Ver- bin- dung	Substituenten	1-H	2-H	3-H	Signallagen (δ)			7-H	8-H	Kopplungen (Hz)	
					4-H	5-H	6-H				
<b>Azulene</b>											
4a	1-Cl, 5-Cl	7.39	7.92	=1-H	8.32	7.11	7.57	=5-H	=4-H	$J_{2,3} = 4.2; J_{4,6} = 2.2; J_{6,7} = 10.0; J_{7,8} = 10.0$	
4b	1-Br, 5-Br	—	7.80	7.27	8.34	—	7.75	7.05	8.30	$J_{2,3} = 4.0; J_{4,6} = 2.1; J_{6,7} = 10.3; J_{7,8} = 9.9$	
4c	1-Br, 5-Cl	—	7.85	7.28	8.49	—	7.94	6.98	8.26	$J_{2,3} = 4.1; J_{4,6} = 2.1; J_{6,7} = 10.2; J_{7,8} = 9.8$	
4d	1-Cl, 5-Br	—	7.77	7.27	8.29	—	7.73	7.02	8.23	$J_{2,3} = 4.2; J_{4,6} = 2.1; J_{6,7} = 10.2; J_{7,8} = 9.8$	
4e	1-Cl, 5-F	—	7.80	7.27	8.46	—	7.89	6.92	8.27	$J_{2,3} = 4.0; J_{4,6} = 3.0; J_{6,7} = 10.7; J_{7,8} = 10.5$	
5a	2-Cl, 6-Cl	7.24	—	=1-H	8.00	7.34	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 11.0$	$J_{4,F} = 15.7; J_{6,F} = 18.0; J_{7,F} = 3.8$
5b	2-Br, 6-Br	7.35	—	=1-H	7.95	7.55	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 10.9$	
5c	2-Br, 6-Cl	7.23	—	=1-H	8.04	7.35	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 10.9$	
5d	2-Cl, 6-Br	7.23	—	=1-H	7.91	7.56	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 10.8$	
5e	2-Cl, 6-F	7.27	—	=1-H	8.15	7.07	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 10.9; J_{5,F} = 17.0; J_{4,7} = 1.35$	
6a	2-Cl, 4-Cl	Zuordnung unsicher				—	—	—	8.22	$J_{4,5} = 9.3$	
6g	2-Cl, 4-Ph	7.20	—	6.89	—	7.15	7.50	7.11	8.17	$J_{1,3} = 1.7; J_{5,6} = 10.5; J_{6,7} = 9.7; J_{7,8} = 9.5$	
6h	2-Ph, 4-Cl	Zuordnung unsicher				8.09	6.95	7.66	8.29	$J_{1,3} = 9.5$	
7a	1-Cl, 7-Cl	—	7.72	7.21	8.09	—	—	—	8.41	$J_{2,3} = 4.2; J_{4,5} = 9.4; J_{5,6} = 10.9; J_{6,8} = 2.2$	
7f	1-F, 7-Cl	—	7.11	7.54	8.16	6.84	7.65	—	8.26	$J_{2,3} = 4.5; J_{6,8} = 2.2; J_{4,5} = 10.0; J_{5,F} = 4.5$	$J_{8,F} = 2.2$
8a	2-Cl, 6-OEt	7.11	—	=1-H	8.05	6.84	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 11.1$	
8b	2-Cl, 6-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.13	—	=1-H	7.95	7.13	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 10.9$	
8c	2-Cl, 6-NC <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	6.93	—	=1-H	7.89	6.71	—	=5-H	=4-H	$J_{4,5} = 11.3$	
9a	2-Cl, 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.09	—	7.41	—	6.88	7.46	6.96	8.09	$J_{1,3} = 2.0; J_{5,6} = 2.0; J_{6,7} = 11.0; J_{6,7} = 9.7; J_{7,8} = 9.5$	
9b	2-Ph, 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.57	—	7.92	—	6.93	7.47	6.96	8.24	$J_{1,3} = 2.0; J_{5,6} = 2.0; J_{6,7} = 11.0; J_{6,7} = 9.7; J_{7,8} = 9.5$	
9c	2-Cl, 4-NC <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	7.16	—	7.05	—	7.01	7.41	6.91	8.05	$J_{1,3} = 2.0; J_{5,6} = 2.0; J_{6,7} = 11.0; J_{6,7} = 9.7; J_{7,8} = 9.5$	
10	1-Br, 5-CN	—	7.98	7.57	8.42	—	7.83	7.26	8.45	$J_{2,3} = 4.1; J_{4,6} = 1.3; J_{6,7} = 10.4; J_{7,8} = 9.6$	
11	1-CN, 5-Br	—	8.12	7.31	8.76	—	8.17	7.32	8.60	$J_{2,3} = 4.2; J_{4,6} = 2.1; J_{6,7} = 10.6; J_{7,8} = 9.6$	
12	1-COCF <sub>3</sub> , 2-Cl, 6-Cl	—	—	7.25	8.17	7.80	—	7.68	9.12	$J_{4,5} = 11.2; J_{7,8} = 10.9$	
13	1-Cl, 3-COCF <sub>3</sub> , 5-Cl	—	8.27	—	9.99	—	8.13	7.56	8.55	$J_{4,5} = 2.0; J_{6,7} = 9.8; J_{7,8} = 10.4$	
14	1-COCF <sub>3</sub> , 2-Cl, 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	7.43	—	7.28	7.78	7.43	9.34	$J_{5,6} = 10.3; J_{6,7} = 9.7; J_{6,8} = 1.3; J_{7,8} = 9.8$	
15	2-Cl, 3-COCF <sub>3</sub> , 4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.13	—	—	—	7.13	7.71	7.20	8.22	$J_{5,6} = 10.3; J_{6,7} = 9.8; J_{6,8} = 1.3; J_{7,8} = 9.4$	
16	1-COCF <sub>3</sub> , 2-Cl, 4-Ph	—	—	6.98	—	7.65	7.90	7.71	9.43	$J_{5,6} = 10.0; J_{6,7} = 10.0; J_{7,8} = 10.0$	
17	1-COCF <sub>3</sub> , 2-Ph, 4-Cl	—	—	7.71	—	7.81	7.71	7.62	8.95	$J_{4,5} = 10.5; J_{5,6} = 9.7; J_{6,7} = 9.8$	

von nur 4.5 Hz beobachtet. Andererseits gibt es keine andere Struktur, die mit dem Spektrum besser vereinbar wäre. Eine Zuordnung von **6a** und **h** war zunächst gar nicht möglich, weswegen eine Derivatisierung durchgeführt wurde.

Hierbei erwies sich die Trifluoracetylierung als sehr geeignet. Das bekannte 1-(Trifluoracetyl)azulen<sup>10)</sup> weist gegenüber dem Grundkörper folgende Unterschiede der chemischen Verschiebungen ( $\Delta\delta$ ) auf: 2-H +0.45, 3-H -0.06, 4-H +0.25, 5-H +0.76, 6-H +0.33, 7-H +0.55, 8-H +1.58 ppm. Man erkennt, daß die 3-H-Resonanz praktisch nicht, das 8-H-Signal aber sehr stark zu niederem Feld verschoben wird, und die meisten Signale eine Verschiebung um 0.3–0.75 ppm erfahren. Eine entsprechende Spreizung und Vereinfachung findet sich in den Spektren von **12** und **13**. Die hohe Lage des Signals für 3-H in **16** und die tiefe Lage des entsprechenden Singulets in **17** beweist die gezeigte Substituentenverteilung in den beiden Isomeren und damit auch in **6g** und **h**. Die Struktur von **6a** erschließt sich bereits aus den einfachen Substitutionsprodukten **9a** und **c**, bei denen übersichtliche Spektren auftreten, besonders eindeutig aber aus den aus **9a** zugänglichen zwei Trifluoracetylierungssubstanzen **14** und **15**.

### Absorptionsspektren

Die Plattnersche Regel<sup>11)</sup> dient seit langem als Hilfsmittel der Strukturzuordnung von Azulenen<sup>12)</sup>; Donatoren in 1-, 3-, 5- und 7-Stellung bewirken batho-

Tab. 3. Absorptionsspektren der neuen Azulene (in Petrolether)

	max.	$\Delta^a)$	Feinstruktur Einzelmaxima (log $\epsilon$ )
Azulen	579	0	699 (2.13); 661 (2.08); 634 (2.49); 605 (2.36); 582 (2.49); 558 (2.31); 540 (2.22); 356 (2.91); 344 (3.51); 330 (3.37); 298 (3.43); 279.5 (4.65); 278 (4.61); 275 (4.61); 241 (4.14); 208 (4.02)
<b>4a</b>	632	+53	779 (2.22); 736 (2.18); 698 (2.51); 662 (2.48); 635 (2.53); 610 (2.45); 583 (2.36); 368 (3.90); 360 (3.49); 350 (3.81); 344 (3.55); 304 (3.83); 280 (4.65); 206 (4.14)
<b>4b</b>	625	+46	767 (2.24); 745 (2.02); 723 (2.23); 686 (2.56); 653 (2.53); 625 (2.58); 604 (2.50); 370 (4.24); 360 (3.73); 352 (3.99); 343 (3.76); 306 (4.00); 286 (4.78); 208 (4.35)
<b>4c</b>	641	+62	788 (2.16); 755 (2.04); 739 (2.14); 703 (2.44); 665.5 (2.43); 641 (2.50); 590 (2.40); 361.5 (3.27); 343.5 (3.37); 336.5 (3.19); 281.5 (4.24); 272 (4.31); 238.5 (3.82)
<b>5a</b>	551	-25	653 (2.06); 640 (2.05); 593 (2.46); 551 (2.51); 369 (3.93); 352 (3.81); 342 (3.66); 312 (3.79); 292 (4.98); 283 (4.93); 239 (4.19); 208 (4.19)
<b>5b</b>	556	-23	651 (2.10); 597 (2.48); 556 (2.52); 372 (4.04); 358 (3.86); 346 (3.68); 294 (4.92); 280 (4.84); 238 (4.11); 208 (4.11)
<b>5c</b>	533.5	-45.5	623.5 (2.14); 610 (2.12); 570.5 (2.34); 533.5 (2.35); 363.5 (3.08); 350 (3.31); 335.5 (3.25); 310 (3.45); 285.5 (4.48); 276 (4.44); 229.5 (3.80)
<b>6a</b>	547.5	-31.5	645.5 (2.15); 630 (2.21); 582 (2.50); 547.5 (2.54); 364 (3.41); 349.5 (3.71); 335 (3.59); 311.5 (3.65); 288 (4.80); 279.5 (4.76); 250 (4.49); 208 (4.42)

Tab. 3 (Fortsetzung)

	max.	$\Delta^a)$	Feinstruktur Einzelmaxima (log $\epsilon$ )
<b>6g</b>	557	−22	650 (2.21); 636 (2.24); 591 (2.58); 554 (2.61); 367.5 (3.32); 351 (3.54); 337 (3.45); 289.5 (4.53); 278 (4.54); 237 (4.19); 206.5 (4.12)
<b>6h</b>	570	−19	678 (2.21); 666 (2.21); 616 (2.58); 570 (2.59); 396.5 (4.20); 376.5 (4.07); 309 (4.33); 300 (4.75); 258 (4.39); 215 (4.39)
<b>7a</b>	633	+56	777.5 (2.18); 742 (2.10); 694.5 (2.46); 663 (2.42); 633 (2.49); 606 (2.34); 584 (2.32); 367.5 (3.69); 350 (3.69); 342.5 (3.45); 335 (3.45); 281 (4.59); 243 (4.17); 219 (4.17)
<b>7f</b>	650	+71	805 (2.29); 758.5 (2.29); 716.5 (2.57); 681.5 (2.54); 650 (2.59); 620.5 (2.51); 598 (2.42); 362.5 (3.33); 346.5 (3.43); 339 (3.16); 331.5 (3.16); 272.4 (4.40)
<b>8a</b>	506	−73	593 (1.80); 540 (2.30); 506 (2.38); 376 (3.94); 367 (3.66); 358 (3.47); 349 (3.64); 317 (3.86); 294 (4.84); 286 (4.82); 224 (4.07); 209 (4.36)
<b>8b</b>	540	−39	630 (2.03); 565 (2.51); 540 (2.57); 395 (4.40); 375 (4.13); 313.5 (4.75); 283 (4.67); 208 (4.38)
<b>8c</b>	487	−92	487 (2.72); 405 (4.31); 316.5 (4.67); 281.5 (4.35); 209 (4.32)
<b>9a</b>	525	−54	615.5 (2.30); 600.5 (2.38); 560 (2.75); 525 (2.83); 375 (3.74); 366 (3.57); 356.5 (3.64); 340 (3.61); 312.5 (3.99); 288 (4.79); 255.5 (4.64); 208 (4.77)
<b>9b</b>	549.5	−29.5	633; 589; 549.5; 547; 405.5; 396; 384; 299; 262 <sup>b)</sup>
<b>9c</b>	534	−45	534 (2.91); 387 (3.85); 313.5 (4.25); 279.5 (4.82); 233 (4.13); 215 (4.12)
<b>10</b>	608	+29	741 (2.24); 698.5 (2.22); 664.5 (2.55); 632 (2.51); 608 (2.57); 586 (2.49); 560 (2.41); 381.5 (4.22); 375 (3.85); 362.5 (3.99); 348 (3.61); 312 (3.81); 294 (4.73); 283 (4.69); 246 (4.24); 207 (4.34)
<b>11</b>	579.5	+0.5	701 (2.32); 666 (2.27); 633 (2.60); 604.5 (2.57); 579.5 (2.61); 370.5 (4.14); 361 (3.80); 352.5 (3.90); 306.5 (4.07); 295.5 (4.64); 292.5 (4.64); 285.5 (4.66); 241.5 (4.16); 214 (4.21)
<b>12</b>	508	−71	579.5 (2.34); 530 (2.78); 508 (2.83); 423 (2.27); 392.5 (3.43); 328 (4.84); 317 (4.83); 274 (4.48); 233.5 (4.69)
<b>13</b>	578	−1	699 (1.97); 627 (2.44); 578 (2.53); 423.5 (4.07); 400 (4.03); 315.5 (4.49); 252 (4.38); 215.5 (4.33)
<b>14</b>	510.5	−68.5	510.5 (3.39); 387 (3.66); 359 (3.99); 315 (4.47); 247 (4.50); 223 (4.22); 206 (4.14)
<b>15</b>	506	−73	506 (2.76); 374 (3.56); 310 (4.12); 284 (4.35); 252 (4.33); 228 (4.13)
<b>16</b>	515	−64	538 (2.99); 515 (2.99); 394 (3.67); 325 (4.56); 268 (4.34); 217 (4.40)
<b>17</b>	531	−48	585.5; 531; 369; 325; 297; 289; 267.5; 231 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Differenz gegenüber Azulen. — <sup>b)</sup> Aus Substanzmangel Extinktion nicht bestimmt.

chrome, Akzeptoren hypsochrome Effekte. Analoges gilt für die 2-, 4- und 6-Substituenten mit umgekehrtem Vorzeichen. Tab. 3 faßt die beobachteten Absorptionsspektren zusammen. Man erkennt, daß sich die Substituenteneffekte addieren.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Lösungen in CDCl<sub>3</sub>, Bruker-Geräte AM 300 bzw. WP 80, TMS interner Standard. — Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. — Ausbeuten sind bezogen auf umgesetztes Edukt. — TEBA = Benzyltriethylammoniumchlorid.

*5,5-Dibrom-10,10-dichlortricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dien (2c)*: 28 g 9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1a**) (0.15 mol) und 0.34 g (1.5 mmol) TEBA in 113 g (0.45 mol) Bromoform wurden mit 36 g (0.45 mol) 50proz. Natronlauge 3 d unter Luftausschluß gerührt. Es wurde in Wasser gegossen, neutralisiert, getrennt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i. Vak. eingedampft. Kugelrohrdestillation bei 60°C/0.05 Torr trennte 43% unumgesetztes **1a** ab. Filtrieren des Rückstandes mit Petrolether (Sdp. 40–60°C) über Kieselgel und anschließende Kristallisation aus Petrolether lieferte 9.7 g (18%) **2c**, Schmp. 150–151°C.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (385.9) Ber. C 33.47 H 2.23 Gef. C 33.71 H 2.43

*9-Chlor-9-phenylbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien, Isomergemisch (1c/1d)*: Unter Rühren wurden zu einem Gemisch von 24.1 g (0.15 mol) (Dichlormethyl)benzol (Benzalchlorid) und 31.2 g (0.30 mol) Cyclooctatetraen in 75 ml absol. Ether unter N<sub>2</sub> bei 0°C 100 ml 1.6 M Methyllithiumlösung in Ether getropft. Nach 1 h weiterem Rühren wurde in Wasser gegossen, ausgeethert, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingeeengt. Das unumgesetzte Edukt wurde i. Vak. unter 60°C abdestilliert, und der Rückstand wurde über Kieselgel in Petrolether (Sdp. 40–60°C) filtriert. Einengen und Kristallisieren lieferte 6.5 g (24%) Kristalle, Schmp. 72°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.33 (m, 5H); 5.8–6.1 (m, 6H); 2.42 und 2.08 (s und s, zusammen 2H).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Cl (228.7) Ber. C 78.77 H 5.73 Gef. C 78.46 H 6.03

*exo-9-Chlor-endo-9-phenylbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1d)*: Darstellung aus 15 g Cyclooctatetraen, 60 g Kalium-*tert*-butylat und 64.4 g (Dichlormethyl)benzol durch einwöchiges Rühren in 200 ml Petrolether. Aufarbeitung wie zuvor. Ausb. 1.1 g (12%); Schmp. 76–78°C. — <sup>1</sup>H-NMR: nur das Singulett δ = 2.08 im Hochfeldbereich.

*Dichlorcarben-Umsetzung von 1c/1d*: 6.0 g (26 mmol) **1c/1d**-Gemisch wurden in 16.6 g (0.10 mol) Chloroform mit 0.40 mmol TEBA und 8.4 g (0.10 mol) 50proz. Natronlauge 3 d gerührt, dann wurde wie bei **2c** aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (Sdp. 40–65°C) lieferte als erste Fraktion

*3,3,6,6,11-Pentachlor-11-phenyltetracyclo[8.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]undec-8-en (3)*: Ausb. 150 mg (2.9%), Schmp. 135–136°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.25 (m, 5H); um 5.75 (m, 2H); 1.5–2.3 (m, 6H).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>5</sub> (394.5) Ber. C 51.75 H 3.32 Gef. C 51.61 H 3.50

Danach wurde *5,5,10-Trichlor-10-phenyltricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dien (2d/2e)*-Isomergemisch eluiert: 900 mg (22%), Schmp. 94–95°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.30 (m, 5H), 5.28–6.25 (m, 4H); 1.50–2.50 (m, 4H).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub> (311.6) Ber. C 61.66 H 4.20 Gef. C 61.67 H 4.28

Als letzte Fraktion wurden 3.0 g (50%) unumgesetztes **1c/1d** erhalten.

*5,5-Dibrom-10-chlor-10-phenyltricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dien-Isomerenmischung (2f und Stereoisomeres):* Analog **2d/2e**, 16% Ausb., Schmp. 115–116°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.30 (m, 5H), 5.20–6.20 (m, 4H), 1.5–2.6 (m, 4H).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>Cl (400.5) Ber. C 47.98 H 3.27 Gef. C 48.12 H 3.50

*endo-9-Chlor-exo-9-fluorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1e):* Darstellung durch Rühren von 22.0 ml (195 mmol) Cyclooctatetraen und 1.6 g (7.0 mmol) TEBA in 75 ml Frigen 21 (Dichlorfluormethan) mit 180 ml 60proz. Kalilauge (20 h bei 0°C und 24 h bei Raumtemp.) und anschließendes Gießen in Wasser, Ausschütteln mit Dichlormethan, Trocknen, Einengen und Fraktionieren aus dem Kugelrohr. Ausb. 4.3 g (13%), Sdp. 55–60°C/0.1 Torr;  $n_D^{20} = 1.5305$ . — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 5.95 (m, 6H); 2.35 (d, 2H, *J* = 17.5 Hz).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ClF (170.6) Ber. C 63.36 H 4.72 Gef. C 63.45 H 4.75

*5,5,10-Trichlor-exo-10-fluortricyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7-dien (2h):* Aus **1e** analog **2d/2e**, Ausb. 4.6%, Schmp. 121–122°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 5.52 (s, 4H), 2.43 (s, 2H), 2.37 (d, 2H, *J* = 17 Hz).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>F (253.5) Ber. C 47.37 H 3.18 Gef. C 47.32 H 3.31

*Allgemeine Vorschrift zu den Pyrolysen:* Die Apparatur von Seybold<sup>8)</sup> wurde mit einem Quarzpyrolyserohr von 2 cm Durchmesser und 30 cm Länge ausgestattet. Die Temperatur in der Mitte des Rohres wurde auf ca. 700°C eingestellt, wobei zu den Enden hin ein Temperaturabfall auf ca. 500°C eintrat. Der Druck betrug etwa 10<sup>−2</sup> mbar, und die Substanzen wurden innerhalb von 1–3 h bei einer Vorlagentemp. von 80–110°C in die Apparatur hineinverdampft. Das in der Kühlfalle abgeschiedene Produktgemisch wurde in Petrolether aufgenommen, mit 20proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und ausgewogen. Sodann wurde in O<sub>2</sub>-freier konz. Schwefelsäure gelöst und mehrfach mit O<sub>2</sub>-freiem Dichlormethan extrahiert (Abtrennung der Naphthaline). Man ließ dann in Eiswasser einfließen und extrahierte mehrfach mit Petrolether. Nach Waschen wie oben, Trocknen und Abziehen wurde eine GC-Analyse zur Bestimmung der relativen Ausbeuten (3-m-Säule mit 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb WHP 80/100; 190°C Ofentemp.) durchgeführt. Die Auftrennung erfolgte durch Säulenchromatographie mit Petrolether (Sdp. 40–65°C) als Elutionsmittel an Kieselgel.

*Pyrolyse von 2a:* 1. chromatographische Fraktion: *1,5-Dichlorazulen (4a)*, Schmp. 93°C (Lit.<sup>1)</sup> 89°C), dunkelblaue Blättchen; 35.6%.

2. Fraktion: *2,6-Dichlorazulen (5a)*, Schmp. 141°C (Lit.<sup>1)</sup> 139–140°C), violette Nadeln, 13.7%.

3. Fraktion: *1,7-Dichlorazulen (7a)*, Schmp. 80–81°C, grüne Nadeln, 0.3%.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (197.1) Ber. C 60.95 H 3.07 Gef. C 60.80 H 3.10

4. Fraktion: *2,4-Dichlorazulen (6a)*, Schmp. 93°C, violette Kristalle, 24.6%.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (197.1) Ber. C 60.95 H 3.07 Gef. C 61.29 H 3.24

*Pyrolyse von 2b:* 1. Fraktion: *1,5-Dibromazulen (4b)*, Schmp. 77–78°C, grüne Blättchen, 66.5%.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> (286.0) Ber. C 42.00 H 2.12 **4b:** Gef. C 42.43 H 2.22

**5b:** Gef. C 41.57 H 2.28

2. Fraktion: *2,6-Dibromazulen (5b)*, Schmp. 149–150°C, violette Nadeln, 3.5%.

*Pyrolyse von 2c:* 1. Fraktion: *1-Brom-5-chlorazulen (4c)* und *5-Brom-1-chlorazulen (4d)* als 3:1-Gemisch, Schmp. 93–94°C, dunkelblaue Blättchen, 45%.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrCl (241.5) Ber. C 49.73 H 2.51 **4c/4d:** Gef. C 50.16 H 2.95

**5c/5d:** Gef. C 49.66 H 2.43

2. Fraktion: 2-Brom-6-chlorazulen (**5c**) und 6-Brom-2-chlorazulen (**5d**) als 3:1-Gemisch, Schmp. 144–145°C, violette Nadeln, 18%.

Pyrolyse von **2d/2e**: Aus 200 mg; 1. Fraktion: 2-Chlor-4-phenylazulen (**6g**), violettes Öl, 48 mg (33.5%). — MS:  $m/e$  = 238 ( $M^+$ ), 202 ( $M - HCl$ ), 101.

$C_{16}H_{11}Cl$  (238.7) Ber. C 80.50 H 4.64 **6g**: Gef. C 80.61 H 4.77

**6h**: Gef. C 80.50 H 4.97

2. Fraktion: 4-Chlor-2-phenylazulen (**6h**), 45 mg (31%), Schmp. 106°C, blaue Blättchen. — MS:  $m/e$  = 238 ( $M^+$ ), 202 ( $M - HCl$ ), 101.

Pyrolyse von **2h**: 1. Fraktion: 7-Chlor-1-fluorazulen (**7f**), Schmp. 50–50.5°C, dunkelblaue Kristalle, ca. 10%. — MS:  $m/e$  = 180 ( $M^+$ ), 145 ( $M - Cl$ ), 125 ( $M - Cl - F$ ).

2. Fraktion: 1-Chlor-5-fluorazulen (**4e**), Schmp. 41–43°C, hellblaue Kristalle, ca. 10%. — MS:  $m/e$  = 180 ( $M^+$ ), 145 ( $M - Cl$ ), 125 ( $M - Cl - F$ ).

3. Fraktion: 2-Chlor-6-fluorazulen (**5e**), Schmp. 63.5–64.5°C, ca. 10%. — MS:  $m/e$  = 180 ( $M^+$ ), 145 ( $M - Cl$ ), 125 ( $M - Cl - F$ ).

2-Chlor-6-ethoxyazulen (**8a**): Die Lösung von 100 mg **5a** in 3.5 ml 1 M Natriumethanolat in Ethanol wurde 6 h gekocht, dann in Wasser gegossen. Es wurde mit HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Einengen und Kristallisation aus Petrolether lieferte 104 mg (99%) roter Nadeln, Schmp. 120–121°C.

$C_{12}H_{11}ClO$  (206.7) Ber. C 69.74 H 5.37 **8a**: Gef. C 69.92 H 5.37

**9a**: Gef. C 69.70 H 5.47

2-Chlor-4-ethoxyazulen (**9a**): Analog **8a** aus **6a**, 95%, Schmp. 40–42°C, rote Kristalle.

4-Ethoxy-2-phenylazulen (**9b**): Analog **8a** aus 2 mg **6h**, rotviolett Öl. — MS ( $Cl$ ):  $m/e$  = 249 ( $M + H$ ).

2-Chlor-6-(butylthio)azulen (**8b**): Aus 100 mg **5a** durch 5 h Kochen mit einer 0.5 M Lösung von Natrium-1-butanthiolat in 1-Butanthiol und Aufarbeiten wie oben. Ausb. 106 mg (97%), Schmp. 110°C, violette Kristalle. — MS ( $Cl$ ):  $m/e$  = 251 ( $M + H$ ).

2-Chlor-6-(1-piperidinyl)azulen (**8c**): 100 mg **5a** wurden mit 3.0 g Piperidin 30 min gekocht. Man goß in Wasser, extrahierte mit Ether, wusch mit 2 N Essigsäure und Wasser, trocknete, engte ein und kristallisierte. Ausb. 118 mg (94%), Schmp. 200–205°C, rote Blättchen.

$C_{15}H_{16}ClN$  (245.7) Ber. C 73.31 H 6.56 N 5.70 **8c**: Gef. C 73.21 H 7.19 N 5.36

**9c**: Gef. C 73.53 H 7.10 N 5.24

2-Chlor-4-(1-piperidinyl)azulen (**9c**): Aus 100 mg **6a** analog **8c** 115 mg (94%) eines roten Öls.

Umsetzung von **4b** mit CuCN: 285 mg **4b**, 2 mg CuI und 340 mg CuCN wurden 14 h in 5 ml Pyridin gekocht. Das Pyridin wurde abgezogen, der Rückstand mit Toluol extrahiert und sodann an Aluminiumoxid (neutral, Akt. I) mit Toluol chromatographiert.

1. Fraktion: 43 mg unumgesetztes **4b**.

2. Fraktion: 1-Brom-5-azulencarbonitril (**10**), 43 mg (25%), Schmp. 127–129°C, grüne Kristalle.

$C_{11}H_6BrN$  (232.1) Ber. C 56.92 H 2.61 N 6.04 Gef. C 57.17 H 2.89 N 5.98

3. Fraktion: 5-Brom-1-azulencarbonitril (**11**), 7 mg (4%), Schmp. 146–147°C, schwarze Kristalle. — MS:  $m/e$  = 233 ( $M^+$ ), 152 ( $M - Br$ ).

**Allgemeine Vorschrift zu den Trifluoracetylierungen:** Eine Mischung von 0.75 mmol Azulen, 0.25 ml Trifluoressigsäureanhydrid und 3.5 ml CCl<sub>4</sub> wird 6 h unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, wobei meist ein Farbumschlag eintritt. Man versetzt mit 20 ml 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, extrahiert zweimal mit je 20 ml Ether, trocknet über Natriumsulfat, zieht im Rotationsverdampfer ab und kristallisiert aus Petrolether.

**2,6-Dichlor-1-(trifluoracetyl)azulen (12):** 99%, Schmp. 116–117°C, rote Nadeln.

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>O (293.1) Ber. C 49.18 H 1.72 12: Gef. C 49.14 H 1.84

13: Gef. C 49.28 H 1.95

**1,5-Dichlor-3-(trifluoracetyl)azulen (13):** 99%, Schmp. 130–131°C, braune Nadeln.

**2-Chlor-4-ethoxy-1-(trifluoracetyl)azulen (14):** Aus **9a** als 2. Fraktion der Chromatographie, 82%, rote Nadeln, Schmp. 143°C.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ClF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (302.7) Ber. C 55.55 H 3.33 14: Gef. C 55.27 H 3.40

15: Gef. C 55.82 H 3.49

**2-Chlor-4-ethoxy-3-(trifluoracetyl)azulen (15):** Aus **9a** als 1. Fraktion der Chromatographie, 4%, rote Kristalle, Schmp. 91°C.

**2-Chlor-4-phenyl-1-(trifluoracetyl)azulen (16):** 95%, Schmp. 131–132°C.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>ClF<sub>3</sub>O (334.7) Ber. C 64.59 H 3.01 Gef. C 64.63 H 3.23

**4-Chlor-2-phenyl-1-(trifluoracetyl)azulen (17):** Aus 2 mg **6h**, 95%, rote Kristalle. Schmp. aus Substanzmangel nicht ermittelt. — MS (CI): *m/e* = 335 (M + H).

<sup>1)</sup> E. V. Dehmlow und M. Slopianka, *Angew. Chem.* **94**, 461 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 444 (1982).

<sup>2)</sup> E. V. Dehmlow, D. Balschukat, R. Kramer und K. Drechsler, *J. Chem. Res. (S)* **1983**, 268.

<sup>3)</sup> E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, *Liebigs Ann. Chem.* **744**, 42 (1971).

<sup>4)</sup> E. V. Dehmlow und G. C. Ezimora, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4047.

<sup>5)</sup> Die Versuche mit Fluor-haltigen Verbindungen erfolgten unter teilweiser Mitarbeit von cand. chem. G. Wolf.

<sup>6)</sup> R. A. Moss, *J. Org. Chem.* **27**, 2683 (1962).

<sup>7)</sup> E. Vogel, *Angew. Chem.* **73**, 548 (1961).

<sup>8)</sup> G. Seybold, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 365 (1977).

<sup>9)</sup> K. Hafner und H. Weldes, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 90 (1957).

<sup>10)</sup> A. G. Anderson und R. G. Anderson, *J. Org. Chem.* **27**, 3578 (1962).

<sup>11)</sup> P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **24**, 283 E (1941).

<sup>12)</sup> K. Hafner, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958).

[338/84]