

Herbert Röttle\*, Peter Nikoloff\*, Jean F. M. Oth\*\* und Gerhard Schröder\*

## Darstellung und NMR-spektroskopisches Verhalten von Fluor-chlor-bullvalen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe\* und den Union Carbide European Research Associates, Brüssel\*\*

(Eingegangen am 24. April 1969)

Bei der UV-Bestrahlung von 9-Fluor-10-chlor-*cis*-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.9) (2) entstehen u. a. zwei Fluor-chlor-bicyclo[4.2.2]decatetraene (3 und 4), die bei erneuter Photolyse Fluor-chlor-bullvalen (21) bilden.

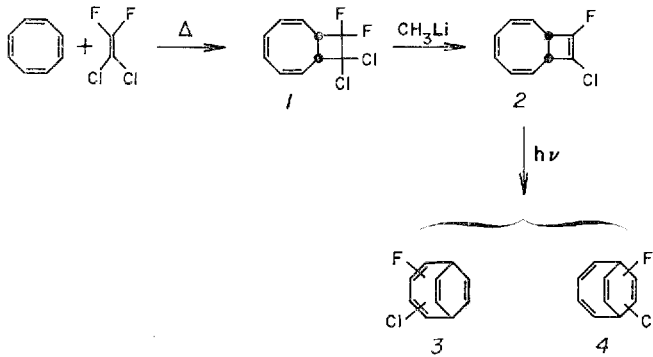
Bullvalen und substituierte Bullvalene lassen sich in Gegenwart von Schwermetallsalzen in Bicyclo[4.2.2]decatetraene-(2.4.7.9) umlagern<sup>2,3)</sup>. Die rückläufige Reaktion wird durch UV-Licht induziert<sup>4)</sup>. Dieses Syntheseprinzip machten wir uns zur Darstellung des ersten disubstituierten Bullvalens mit zwei *verschiedenen* Substituenten<sup>5)</sup> zunutze. Für ein solches Bullvalen kommen insgesamt 21 verschiedene Positionisomere in Betracht, die alle nach dem von *Doering*<sup>6)</sup> erläuterten Bullvalenprinzip ineinander umwandelbar sein sollten.

Wir berichten über Darstellung und NMR-spektroskopisches Verhalten von Fluor-chlor-bullvalen (21).

### Synthese von zwei Fluor-chlor-bicyclo[4.2.2]decatetraenen 3 und 4

Ausgangssubstanz zur Synthese von 3 und 4 ist das thermolabile 9-Fluor-10-chlor-*cis*-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.9) (2), das bei der Enthaloxygenierung des aus Cyclooctatetraen und Difluordichloräthylen leicht zugänglichen Cycloadduktes 1 anfällt<sup>7)</sup>.

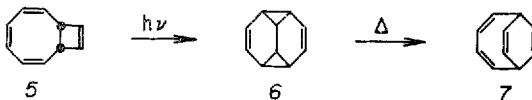
- 1) 17. Mitteil. über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen. Vorgetragen am 10. 9. 68 in Karlsruhe anlässlich der IUPAC-Tagung über Valenzisomerisierung. — 16. Mitteil.: J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle und G. Schröder, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 3941.
- 2) E. Vedejs, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4751 (1968).
- 3) H.-P. Löffler und G. Schröder, *Angew. Chem.* **80**, 758 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 736 (1968).
- 4a) M. Jones, Jr. und L. T. Scott, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 150 (1967); 4b) W. v. E. Doering und J. W. Rosenthal, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 349; 4c) U. Krüerke, *Angew. Chem.* **79**, 55 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 79 (1967).
- 5) Disubstituierte Bullvalene mit zwei gleichen Substituenten s.: J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel und G. Schröder, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3377.
- 6) W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 115 (1963); *Tetrahedron* [London] **19**, 715 (1963).
- 7) G. Schröder und Th. Martini, *Angew. Chem.* **79**, 820 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 806 (1967).



Bei der Bestrahlung von **2** mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei ca.  $-40^\circ$  entsteht ein im wesentlichen fünf Komponenten enthaltendes Gemisch, das durch präparative Gaschromatographie zerlegt wird. Identifiziert wurden  $\alpha$ -Chlor- (52%)<sup>8,9)</sup> und  $\alpha$ -Fluor-naphthalin (5%)<sup>8,9)</sup> sowie zwei Fluor-chlor-bicyclo[4.2.2]decatetraene (**3** und **4**, je 18%)<sup>9)</sup>. Die Struktur der 5. Komponente (5%)<sup>9)</sup> ist noch nicht gesichert.

Aufmerksamkeit verdienen die beiden disubstituierten Bicyclo[4.2.2]decatetraene **3** und **4**. Ihre NMR- und insbesondere UV-Spektren entsprechen denen des Bicyclo[4.2.2]decatetraens (**7**)<sup>4a)</sup> und mehrerer monosubstituierter Bicyclo[4.2.2]decatetraene<sup>3)</sup>.

Hieraus und aus dem Ergebnis der Arbeiten von Masamune und Mitarbb.<sup>10)</sup> über die Photolyse von Bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.9) (**5**) (dabei entsteht über die Zwischenstufe des Tetracyclus **6** Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**7**)) leiten wir für die beiden Photoisomeren das Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9)-Gerüst ab. **3** und **4** unterscheiden sich nur durch die Position der beiden Halogene.



Die UV-Spektren von **3** ( $\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 5750$ ); 272.5 (6300); 283.5 (4400)) und **4** ( $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ m}\mu$  (3800); 261.5 (4100); 272 (3400)) zeigen die drei für Bicyclo[4.2.2]decatetraene-(2.4.7.9)<sup>3,4a)</sup> und Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7)-Derivate<sup>11)</sup> charakteristischen Absorptionsmaxima.

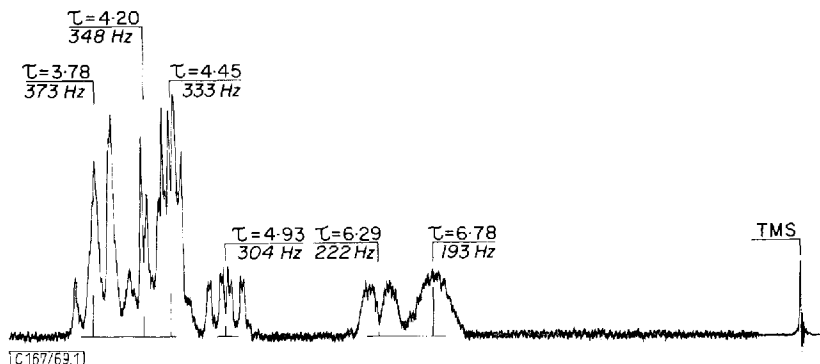
Die NMR-Spektren von **3** (Abbild. 1) und **4** (Abbild. 2) sind relativ komplex und in den Einzelheiten schwierig zu deuten. Man erkennt jedoch folgende Merkmale:

<sup>8)</sup> Durch Vergleich der IR-Spektren und Retentionszeiten mit authentischem Material<sup>1</sup> identifiziert.

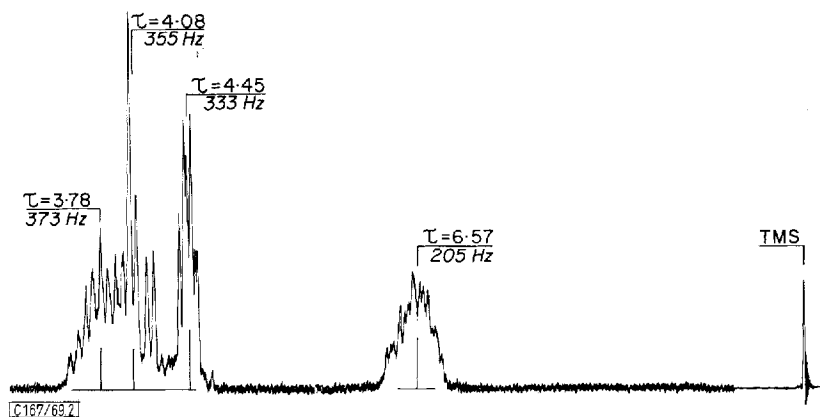
<sup>9)</sup> Die Prozentzahlen in Klammern geben die gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten wieder (bezogen auf destillierten Bestrahlungsrückstand; Näheres s. Versuchsteil).

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5286 (1968); <sup>10b)</sup> S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo und R. T. Seidner, ebenda **89**, 4804 (1967).

<sup>11)</sup> G. Schröder und W. Martin, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 130 (1966).

Abbild. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{CCl}_4$ 

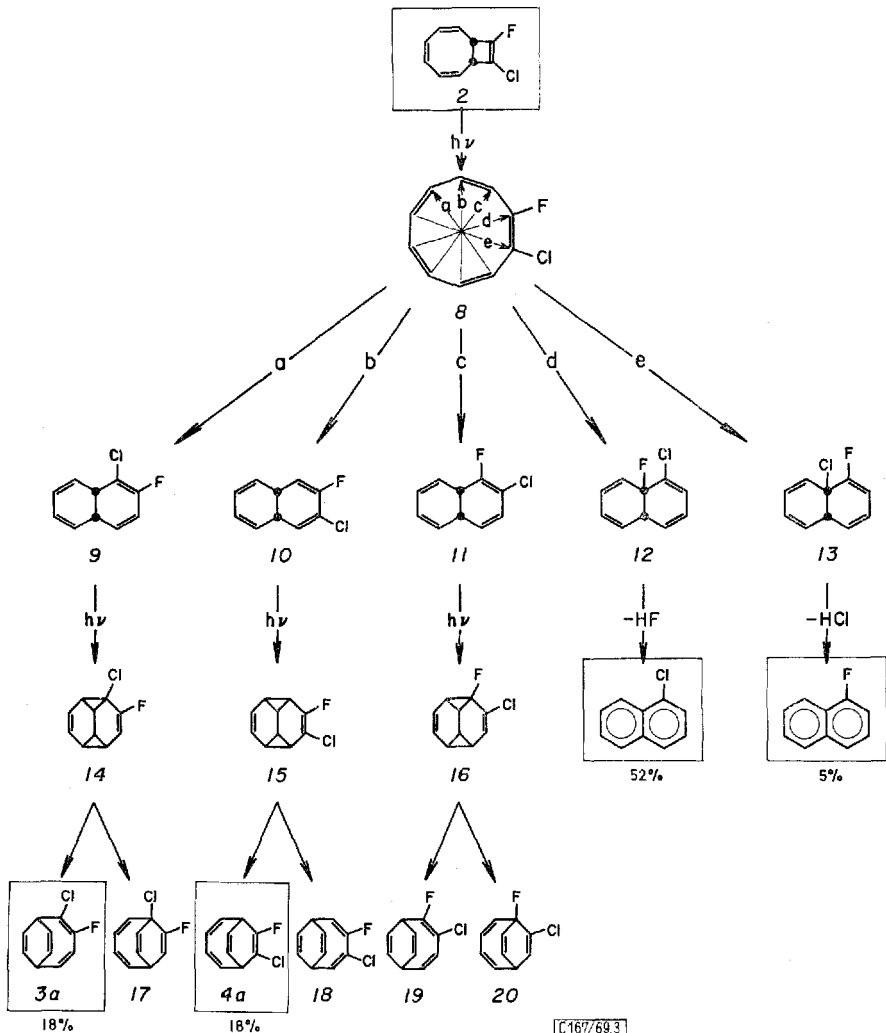
Im NMR-Spektrum von **3** erscheinen 6 olefinische Protonen als komplexes Signal von  $\tau$  3.6 bis 5.1. Im aliphatischen Bereich findet man bei  $\tau$  6.29 ein Pseudodoublett und bei  $\tau$  6.78 ein Multiplett mit den relativen Intensitäten 1 : 1, die zwei Methinprotonen zuzuordnen sind. Das NMR-Spektrum von **3** gibt keine eindeutige Auskunft darüber, an welchen  $\text{sp}^2$ -C-Atomen die beiden Substituenten stehen. Wir meinen (s. mechanistische Betrachtung), daß Chlor die 2- und Fluor die 3-Position im Bicyclo-[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9) besetzen (**3a**). Damit nicht in direktem Widerspruch stehen: a) Die chemischen Verschiebungen der beiden Brückenkopfprotonen sind verschieden. Das durch benachbartes Chlor nach tieferem Feld verschobene Brückenkopfproton erscheint als Pseudodoublett mit  $J_{\text{HF}} \approx 12$  Hz bei  $\tau$  6.29. b) Das olefinische Proton in Nachbarstellung zum Fluor erscheint bei  $\tau$  4.93 als Doublett eines Doubletts ( $J_{\text{HF}} \approx 14$  Hz,  $J_{\text{HH}} \approx 7$  Hz), wobei jedes der vier Signale durch das nächstliegende Brückenkopfproton nochmals aufgespalten wird.

Abbild. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** in  $\text{CCl}_4$ 

Das NMR-Spektrum von **4** ist etwas einfacher als das von **3**. Zentriert um  $\tau$  3.9 erscheint ein breites, bei  $\tau$  4.45 ein schmales Multiplett mit den relativen Intensitäten 4 : 2. Beide Signale liegen im olefinischen Bereich, wobei das erste den vier Protonen

der Butadienbrücke und das zweite (Habitus und chemische Verschiebung sind analog denen von  $7^{4a}$ ) den beiden Protonen einer Äthylenbrücke zugeordnet werden können. Um  $\tau$  6.57 zeigt ein komplexes Signal mit der relativen Intensität 2 die beiden aliphatischen Protonen an. Das Photoisomere **4** ist somit mit großer Wahrscheinlichkeit 8-Fluor-7-chlor-bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9) (**4a**).

Die Annahme dieser Strukturen wird durch die folgenden mechanistischen Betrachtungen gestützt, die auf Untersuchungen verschiedener Arbeitskreise<sup>10a,12,13</sup>) an analogen Systemen sowie auf den *Woodward-Hoffmann*-Regeln für electrocyclische Reaktionen<sup>14</sup>) und Cycloadditionen<sup>15</sup>) fußen.



Abbild. 3. Mechanistische Deutung der Entstehung von  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Fluor-naphthalin sowie von **3a** und **4a** bei der Photolyse von **2**

Wir postulieren — und wählen dabei die übersichtlichste Möglichkeit —, daß bei dem photochemisch induzierten Bindungsbruch mit disrotatorischem Charakter<sup>14)</sup> aus **2** ein 2-Fluor-1-chlor-*all-cis*-[10]annulen (**8**) entsteht. Eine nun folgende thermisch ausgelöste disrotatorische electrocyclische Reaktion<sup>14)</sup> unter Beteiligung von sechs  $\pi$ -Elektronen muß für die fünf verschiedenen Triensysteme in **8** diskutiert werden. Die Möglichkeiten a, b, c, d und e führen zu fünf Fluor-chlor-dihydronaphthalinen **9**–**13** (Abbild. 3).

1) Die gemäß den Reaktionswegen d und e entstehenden Verbindungen **12** und **13** bilden unter HF- bzw. HCl-Abspaltung  $\alpha$ -Chlor- bzw.  $\alpha$ -Fluor-naphthalin.

Der folgende Kontrollversuch schließt die ebenfalls denkbare Möglichkeit aus, daß **12** und **13** durch thermischen Zerfall<sup>7)</sup> von unumgesetztem Ausgangsmaterial **2** anfallen. Die thermische Stabilität von **2** ist bei 0° ausreichend (Halbwertszeit bei 20°: 8 Stdn.<sup>7)</sup>). Die bei –35° bestrahlte Reaktionslösung von **2** wird sorgfältig aufgearbeitet, wobei bei diesen Operationen die Temperatur niemals über 0° ansteigt. Das vom Rohprodukt bei 0° aufgenommene NMR-Spektrum weist bereits ca. 60%  $\alpha$ -Halogen-naphthaline auf. Offensichtlich entziehen sich **12** und **13** einer photochemischen 4:4-Cycloaddition durch HF- bzw. HCl-Abspaltung zu den  $\alpha$ -Halogen-naphthalinen.

$\alpha$ -Chlor-naphthalin läßt sich bei der Photo-Reaktion von **2** in einer Ausbeute von 52% isolieren. Weg d ist offensichtlich bevorzugt, da dabei das an ein sp<sup>2</sup>-C-Atom gebundene Fluor in eine Bindung an ein sp<sup>3</sup>-C-Atom überwechselt, ein energetisch begünstigter Vorgang<sup>16)</sup>.

2) Die übrigen drei Dihalogendihydronaphthaline **9**, **10** und **11**, deren Entstehung gemäß a, b und c vorstellbar ist, können sich in Analogie zum 4a.8a-Dihydro-naphthalin<sup>4b,10)</sup> sowie verschiedener seiner Derivate<sup>12,13,17)</sup> in Gegenwart von UV-Licht grundsätzlich zu den Dihalogen-bicyclo[4.2.2]decatetraenen-(2.4.7.9) **3a**, **4a** und **17**–**20** isomerisieren. Der photochemische Übergang von **9**–**11** zu den von uns nicht gefaßten disubstituierten Tetracyclo[4.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>5,7</sup>]decadienen-(3.8) **14**–**16** ist eine intramolekulare 4:4-Cycloaddition, die nach Hoffmann und Woodward<sup>15)</sup> erlaubt ist.

Die Synthesen von **6**<sup>10a)</sup> und einigen disubstituierten Derivaten<sup>12)</sup> wurden unlängst beschrieben. Diese tetracyclischen Ringsysteme sind thermolabil und isomerisieren sich leicht und glatt im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Verbindungen mit dem Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9)-Gerüst.

Für die Retro-Diels-Alder-Reaktionen der Tetracyclen **14**–**16** gibt es jeweils zwei Möglichkeiten:

<sup>12)</sup> E. Babad, D. Ginsburg und M. B. Rubin, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 236; J. Altman, E. Babad, M. B. Rubin und D. Ginsburg, ebenda **1969**, 1125; J. S. McConaghy, Jr. und J. J. Bloomfield, ebenda **1969**, 1121.

<sup>13)</sup> W. Grimme, H. J. Riebel und E. Vogel, Angew. Chem. **80**, 803 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 823 (1968).

<sup>14)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

<sup>15)</sup> R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

<sup>16)</sup> Siehe z. B.: J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttle und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3941.

<sup>17)</sup> E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H. J. Riebel und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **78**, 599 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 590 (1966).

$\alpha$ ) Weg a) bringt Chlor letztlich in die 2- und/oder 1-Position, d. h. es entstehen **3a** bzw. **17**. Die Entstehung von **3a** ist anscheinend deshalb bevorzugt, weil Chlor eine olefinische Position besetzt hält. Struktur **17** ist auszuschließen, da das NMR-Spektrum ein Verhältnis von 6 olefinischen zu 2 aliphatischen Protonen anzeigt.

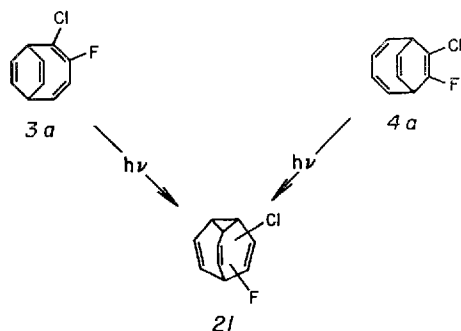
$\beta$ ) Weg b) führt über **10** und **15** nach **4a** und/oder **18**. Da das NMR-Spektrum des Photoisomeren **4** für die Äthylenprotonen lediglich die Intensität 2 (und nicht 4) aufweist, geben wir **4a** gegenüber **18** den Vorzug. Die größere thermodynamische Stabilität von **4a** dürfte ihre Ursache in sterischen (geringere Spannung) und eventuell elektronischen Effekten<sup>18)</sup> haben.

$\gamma$ ) Weg c) bringt Fluor über die Zwischenstufen **11** und **16** entweder an ein  $sp^2$ - oder  $sp^3$ -hybridisiertes C-Atom: **19** oder **20**. Die zweite Möglichkeit sollte gegenüber der ersten bevorzugt sein, da das Fluoratom die Bindung an ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-Atom anstrebt<sup>16)</sup>. Würde Weg c) beschritten, so sollte **20** anfallen. Dem widersprechen aber die NMR-Spektren der beiden Photoisomeren mit jeweils 6 olefinischen und 2 aliphatischen Protonen. Offensichtlich spielt Weg c) keine Rolle; vielleicht ist **16** mit Fluor am Cyclopropanring zu energiereich<sup>16)</sup>.

Nach neueren Untersuchungen<sup>13,19)</sup> zeigen Bicyclo[4.2.2]decatetraene-(2.4.7.9) beim Erwärmen intramolekulare Dien-/Retrodien-Reaktionen, bei denen das tetra-cyclische System **6** als Zwischenstufe durchlaufen wird. Dieses Reaktionsverhalten macht einen Übergang von **3a** nach **17** und von **4a** nach **18** möglich. Erhitzt man jedes der beiden Isomeren **3a** und **4a** 12 Std. auf ca. 160°, so tritt keine Isomerisierung ein. Es entsteht lediglich in beiden Fällen etwas  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Fluor-naphthalin. Offensichtlich beherrschen **3a** bzw. **4a** das jeweilige Gleichgewichtsgemisch.

### Synthese von Fluor-chlor-bullvalen (**21**)

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht<sup>20)</sup> entsteht aus Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9) (**7**)<sup>4a,4b)</sup> und Diphenyl-bicyclo[4.2.2]decatetraen<sup>4c)</sup> Bullvalen bzw. Diphenyl-bullvalen. In Analogie dazu bringt die UV-Bestrahlung der beiden disubstituierten Bicyclo[4.2.2]decatetraene **3a** und **4a** Fluor-chlor-bullvalen (**21**) hervor. Nach dem analytischen Gaschromatogramm sind die Rohprodukte der beiden Ansätze bis auf



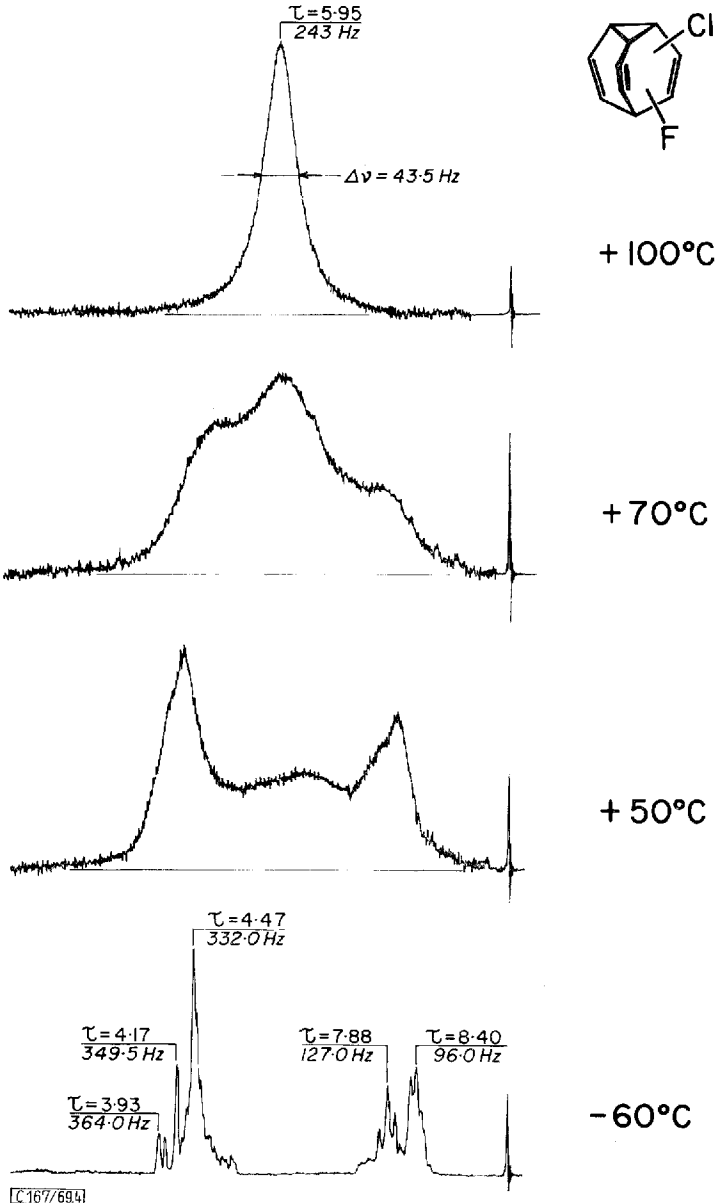
<sup>18)</sup> Eine Stabilisierung *cis*-ständiger Halogene an einer Doppelbindung steht durchaus zur Diskussion, s. z. B.: *H. G. Viehe*, Chem. Ber. **93**, 1697 (1960).

<sup>19)</sup> *M. Jones, Jr.* und *B. Fairless*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4881.

<sup>20)</sup> Zum Mechanismus dieser Photolyse s.: *H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens* und *M. A. Sherwin*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3932 (1967).

eine Komponente, die Hauptmenge, verschieden. Diese gemeinsame Komponente wird mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt und aufgrund ihrer NMR-Spektren als Fluor-chlor-bullvalen (**21**) identifiziert.

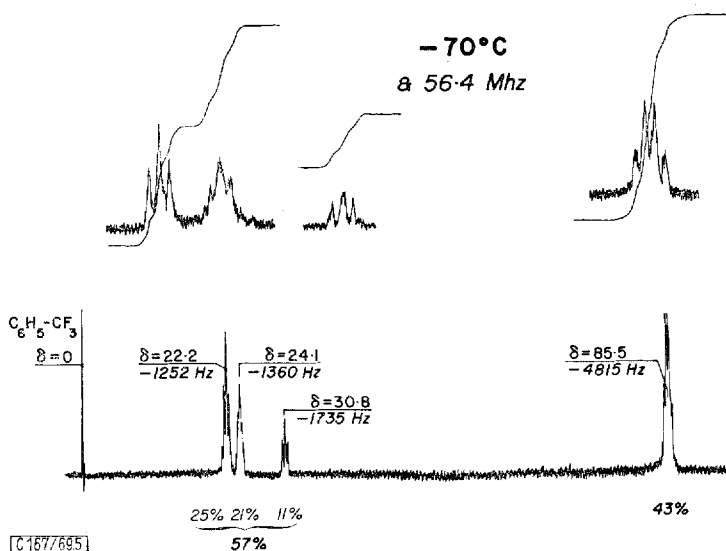
### NMR-Spektroskopisches Verhalten von **21**



Abbild. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **21** in  $\text{CS}_2$  bei vier verschiedenen Temperaturen

Die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **21** (Abbild. 4) lassen folgende Aussagen zu: 1) Bei höheren Temperaturen ( $100^\circ$ ) fallen alle acht Protonen von **21** in einem Resonanzsignal bei  $\tau$  5.95 zusammen, d. h. NMR-spektroskopisch werden diese acht Protonen äquivalent. Dieser Befund beweist das Bullvalengerüst.

2) Im Tieftemperaturspektrum ( $-60^\circ$ ) finden sich 4.5 olefinische Protonen zentriert um  $\tau$  4.4, und 3.5 aliphatische Protonen besitzen bei  $\tau$  7.88 und 8.40 ihre Absorptionszentren.



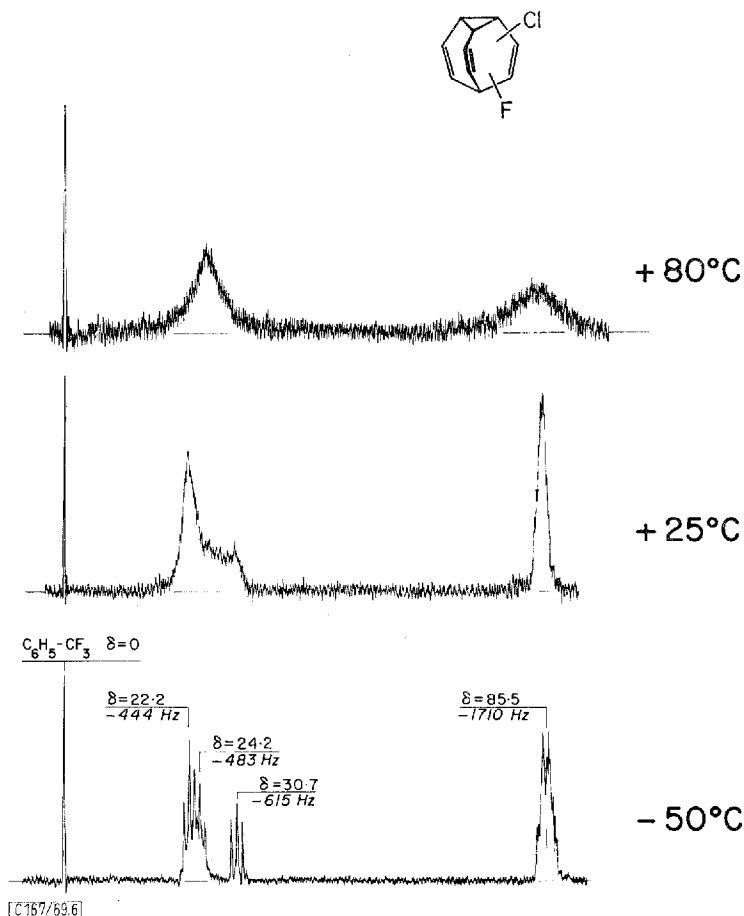
Abbild. 5.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **21** bei 56.4 MHz und  $-70^\circ$  in Toluol- $d_8$  und mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$  als innerem Standard

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **21** (Abbild. 5) erscheinen bei 56.4 MHz und  $-70^\circ$  Signale bei  $\delta$  22.2, 24.1, 30.8 und 85.5 mit den relativen Intensitäten von 0.25 : 0.21 : 0.11 : 0.43 ( $\delta = 0$  für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ ). Die drei Signale bei tieferem Feld sind olefinisch gebundenem Fluor zuzuordnen. Das beweist drei verschiedene Positionsisomere mit  $\text{sp}^2\text{-C}-\text{F}$ -Bindungen. Das Signal bei  $\delta$  85.5 zeigt ein viertes Positionsisomeres mit einer  $\text{sp}^3\text{-C}-\text{F}$ -Bindung an.

Die temperaturabhängigen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **21** bei 20 MHz spiegeln ebenfalls das Bullvalen-Skelett wider, da die drei olefinischen Fluorsignale bei  $25^\circ$  zusammenfließen (Abbild. 6). Das Spektrum bei  $80^\circ$  deutet einen beginnenden Austausch auf der NMR-Zeitskala zwischen olefinisch und aliphatisch gebundenen Fluoratom an.

Aus dem Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Bullvalenyl-Protonen und von olefinischen zu aliphatischen Bullvalenyl- $^{19}\text{F}$ -Kernen kann der Schluß gezogen werden, daß der Chlorsubstituent in **21** die olefinische Position eindeutig bevorzugt. Diese Aussage deckt sich mit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen des Chlorbullvalens<sup>16)</sup>.





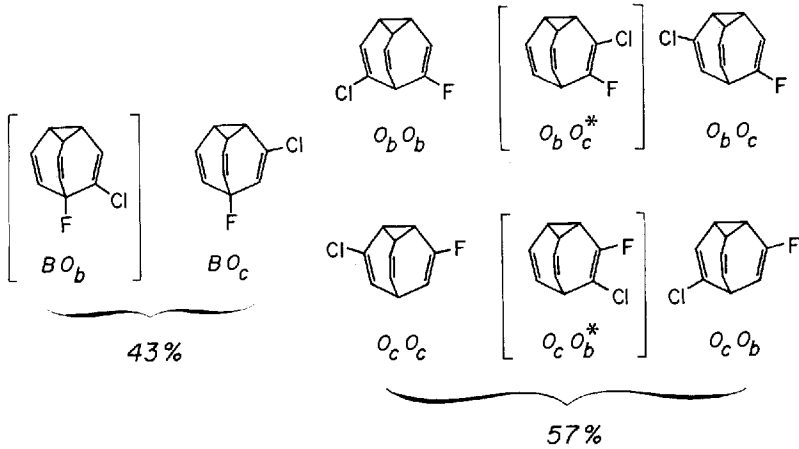
Abbild. 6.  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von **21** bei 20 MHz und drei Temperaturen in Toluol- $d_8$  und mit  $C_6H_5-CF_3$  als innerem Standard

Das Gleichgewichtsgemisch besteht bei  $-60^\circ$  zu 43% aus F-B/Cl-O-<sup>21)</sup> und zu 57% aus F-O/Cl-O-Isomeren<sup>21)</sup>.

Von den beiden möglichen F-B/Cl-O-Isomeren kann nur eines dominieren, da für aliphatisch gebundenes Fluor lediglich ein Resonanzsignal erscheint, dessen Quartettstruktur das F-B/Cl-O<sub>c</sub>-Isomere beweist (Fluor koppelt mit drei nachbarständigen olefinischen Protonen,  $J_{HF} \approx 19\text{ Hz}$ ). Von den sechs möglichen O,O-Strukturen scheidet die beiden O,O\*-Strukturen<sup>22)</sup> aus, da die drei Resonanzsignale für olefinisch gebundenes Fluor (s. Abbild. 5) als symmetrische Triplets erscheinen. Von den vier übrig bleibenden O,O-Isomeren (O<sub>b</sub>O<sub>b</sub>; O<sub>b</sub>O<sub>c</sub>; O<sub>c</sub>O<sub>b</sub>; O<sub>c</sub>O<sub>c</sub>) muß noch eines eliminiert werden. Welches, vermögen wir nicht zu entscheiden (Abbild. 7).

<sup>21)</sup> F-B/Cl-O bedeutet Fluor am Brückenkopf (B), Chlor in olefinischer Position (O); F-O/Cl-O bedeutet Fluor und Chlor beide in olefinischer Position.

<sup>22)</sup> \* heißt, die beiden Substituenten stehen am gleichen Arm des Bullvalen-Systems<sup>5)</sup>.



Abbild. 7. Die 8 möglichen Positionsisomeren des Fluor-chlor-bullvalens

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG danken wir (H. Röttele, P. Nikoloff, G. Schröder) für großzügige Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK-2 in Cyclohexan, die NMR-Spektren mit dem Varian A-60A, Varian A-56/60A oder Varian DP 60 und — sofern nicht anders angegeben — in Tetrachlorkohlenstoff- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung und mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Varian Aerograph A-90 P3 zur Verfügung. Bedingungen für die analytische Gaschromatographie: Carbowax, 140°; für präparative Gaschromatographie: Carbowax, 160°.

Für Belichtungen bei tiefen Temperaturen (0° bis -50°) wurde eine besondere Apparatur konstruiert<sup>23)</sup>. Die zu bestrahlende Lösung befindet sich in einem Quarzzyylinder, der mit einem bis dicht über den Boden des Gefäßes reichenden Kühlfinger ausgerüstet ist. Die Bestrahlung erfolgt von außen durch eine im Abstand von ca. 8 cm angebrachte Niederdruck-UV-Lampe (200 mA, 500 V; Fa. Grätzel Karlsruhe). UV-Lampe und Quarzzyylinder sind in einen mit Sichtscheibe und Tür versehenen Metallkasten versenkt. Die Lösung wird mittels eines Magnetrührers durchmischt (Aluminiumbodenplatte). P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Spülung mit getrocknetem Reinststickstoff verhindern die Abscheidung von Eis auf dem Belichtungsgefäß und die Ozonbildung.

**UV-Bestrahlung von 2:** 6.0 g **2** werden in 220 ccm absol. Äther bei ca. -40° 50 Stdn. bestrahlt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert, wobei bei 50°/0.05 Torr 4.8 g eines braungelben Gemisches übergehen, das sich laut Gaschromatogramm aus 5 Substanzen zusammensetzt, die durch präparative Gaschromatographie zerlegt werden. Es lassen sich isolieren: 0.57 g **3a**; 0.17 g **4a** und 1.5 g  $\alpha$ -Chlor-naphthalin.

<sup>23)</sup> W. Martin, Dissertat., Univ. (Techn. Hochschule) Karlsruhe, 1968.

$C_{10}H_8ClF$  (182.6) Ber. C 65.77 H 4.42

**3a** Gef. C 66.03 H 4.99

**4a** Gef. C 66.20 H 4.80

*Thermische Stabilität der beiden Photoisomeren:* Ca. 50 mg **3a** bzw. **4a** werden jeweils für sich in 1 ccm Benzol in einer Ampulle 12 Stdn. auf 165° erhitzt. Anschließend wird Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

	$\alpha$ -Fluor-naphthalin	$\alpha$ -Chlor-naphthalin	Ausgangsprodukt
<b>3a</b>	11%	35%	54%
<b>4a</b>	4%	16%	80%

(Gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten; Bandenzuordnung durch Vergleich mit authent. Material)

*Photolyse von 3a und 4a*

1) 0.67 g **3a** werden in 220 ccm absol. Äther bei  $-20^\circ$  6 Stdn. mit einer Niederdruck-UV-Lampe bestrahlt. Anschließend wird der Äther vorsichtig über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wird nach Destillation in einer Kurzwegapparatur gaschromatographisch aufgetrennt. Das dabei erhaltene Fluor-chlor-bullvalen (**21**) wird redestilliert, Ausb. 0.29 g **21**, das noch ca. 3%  $\alpha$ -Chlor-naphthalin enthält.

$C_{10}H_8ClF$  (182.6) Ber. C 65.77 H 4.42 Gef. C 65.80 H 4.59

2) Es wird wie unter 1) verfahren. Ca. 0.2 g **4a** werden in 220 ccm absol. Äther bei  $-20^\circ$  5 Stdn. bestrahlt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 0.08 g **21**, noch ca. 14%  $\alpha$ -Chlor-naphthalin enthaltend.

[167/69]