

Stereochemie und reaktives Verhalten tetrahalogenierter 2,3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-2-ene und Bicyclo[2.1.0]pentane

Walter Ried*, Walter Kuhn¹⁾ und Arthur H. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt,
D-6000 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7/9

Eingegangen am 16. Juli 1973

Addition von Diazoalkanen an die tetrahalogenierten Cyclobutene 1–3 führt zu 6,6,7,7-Tetrahalogeno-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-enen 4–8, deren Konstitution und Stereochemie auf NMR-spektroskopischem Weg ermittelt wurde. Durch thermische Zersetzung der Bicyclen 4, 5 und 8 in siedendem Toluol erhält man in guten Ausbeuten Tetrahalogenobicyclo[2.1.0]pentane 9, 10 und 12. Unter gleichen Bedingungen entstehen aus 7 in stereospezifischer Reaktion 11 sowie geringe Mengen des Cyclobutens 13. Mittels Natriummethylat werden die Bicyclen 9–11 zu den Cyclobutenen 14, 15 abgebaut; unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure entsteht aus 10 je nach Reaktionsbedingungen das Cyclobutendion 16 bzw. ein Gemisch der Cyclopentenone 18 und 19.

Stereochemistry and Reactivity of Tetrahalogenated 2,3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-2-enes and Bicyclo[2.1.0]pentanes

The addition of diazoalkanes to tetrahalogenated cyclobutenes 1–3 leads to 6,6,7,7-tetrahalo-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-enes 4–8, the structure and stereochemistry of which are determined by means of n. m. r. spectroscopy. Thermal decomposition of 4, 5, and 8 in boiling toluene affords the tetrahalobicyclo[2.1.0]pentanes 9, 10, and 12 in good yields. Under the same conditions 7 decomposes in a stereospecific manner to form 11 and small amounts of 13. Sodium methoxide converts 9–11 into the cyclobutenes 14 and 15. Under the influence of sulfuric acid 10 forms the cyclobutenedione 16 or a mixture of cyclopentenones 18, 19 depending on the reaction conditions.

Die Addition von Diazoalkanen an Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme ist eine seit langem bekannte Methode zur Darstellung von Pyrazolinen und deren Folgeprodukten, insbesondere Cyclopropanen²⁾.

Die Verwendung von Cyclobutenen als ungesättigte Komponente führt zu Diazabicyclo[3.2.0]heptenen, bei deren thermischer und photochemischer Zersetzung³⁾ zumeist komplizierte Produktgemische entstehen. In allen literaturbekannten Fällen gelang der Nachweis eines Bicyclo[2.1.0]pentans unter den Zerfallsprodukten.

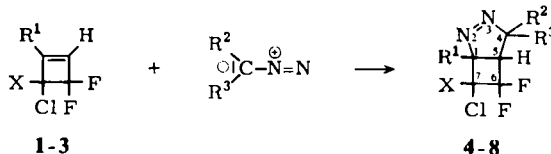
Ausgehend von tetrahalogenierten Cyclobutenen nahmen wir die Synthese bisher unbekannter 2,2,3,3-Tetrahalogenobicyclo[2.1.0]pentane nach obigem Schema in Angriff.

¹⁾ Teil der Dissertation W. Kuhn, Univ. Frankfurt 1973.

²⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall (Houben-Weyl-Müller), Methoden der Organischen Chemie, Bd. X/4, S. 804; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968; und weitere Literaturhinweise hierin.

1. 6,6,7,7-Tetrahalogeno-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-ene

Einwirken überschüssigen Diazomethans auf benzolische Lösungen der Cyclobutene **1**–**3** liefert nach 48 h Reaktionszeit die bicyclischen Pyrazoline **4** (96%), **5** (97%) und **6** (76%). Unter gleichen Bedingungen reagiert Diazoäthan glatt mit **1** zu **7** (68%). Das sterisch anspruchsvollere Dimethyldiazomethan läßt sich hingegen nur in geringerer Ausbeute an **2** addieren; auf die nähere Charakterisierung von **8** wurde verzichtet.

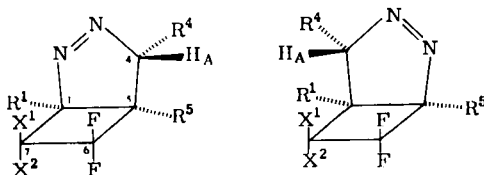


	R ¹	X
1	C ₆ H ₅	Cl
2	C ₆ H ₅	F
3	1-Cyclohexen-1-yl	Cl

	R ¹	R ²	R ³	X
4	C ₆ H ₅	H	H	Cl
5	C ₆ H ₅	H	H	F
6	1-Cyclohexen-1-yl	H	H	Cl
7	C ₆ H ₅	CH ₃	H	Cl
8	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	F

2. Konstitution und Stereochemie

Bei der Addition von Diazoverbindungen an unsymmetrische Doppelbindungssysteme, wie sie in den von uns umgesetzten Cyclobutenen vorliegen, sind zwei Orientierungsrichtungen möglich. Im Fall von **3** muß ferner eine Addition an die Doppelbindung des Cyclohexenylrestes in Betracht gezogen werden. Da Regeln für die Orientierungsrichtung von Diazoalkanen bei der Addition an Doppelbindungen von Ausnahmen durchbrochen werden²⁾, war eine eindeutige Festlegung von Konstitution und Stereochemie der Bicyclen **4**–**7** erforderlichlich.



	R ¹	R ⁴	R ⁵	X ¹	X ²	
4	C ₆ H ₅	H _B	H _C	Cl	Cl	4'
5a	C ₆ H ₅	H _B	H _C	Cl	F	5'a
5b	C ₆ H ₅	H _B	H _C	F	Cl	5'b
6	c-C ₆ H ₉	H _B	H _C	Cl	Cl	6'
7	C ₆ H ₅	CH ₃	H _B	Cl	Cl	7'

^{3a)} T. H. Kinsle, R. L. Welch und R. W. Exley, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3660 (1967). — ^{3b)} P. G. Gassman und K. T. Mansfield, J. Org. Chem. **32**, 915 (1967). — ^{3c)} M. Franck-Neumann, Tetrahedron Lett. **1968**, 2979. — ^{3d)} H. Prinzbach und H. D. Martin, Chimia **23**, 37 (1969). — ^{3e)} D. H. White, P. B. Condit und R. G. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1348 (1972). — ^{3f)} R. A. Keppel und R. G. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1350 (1972). — ^{3g)} D. H. White, P. B. Condit und R. G. Bergmann, ebenda **94**, 7931 (1972).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** erscheint H_A als Doppel-Dublett bei $\delta = 5.27$ ppm mit $J_{AB} = 18.5$ und $J_{AC} = 1$ Hz. Das Doppel-Dublett von H_B ($J_{BA} = 18.5$, $J_{BC} = 7$ Hz) bei $\delta = 4.62$ ppm erfährt weitere Aufspaltung (dd; $J_{BF} = J_{BF'} = 1$ Hz) durch die weittragende Kopplung mit den Fluoratomen (F , F'). Die Größe der Kopplung zwischen H_B und H_C fordert eine *cis-vic.* Anordnung dieser beiden Protonen und schließt eine alternative Konstitution **4'** aus.

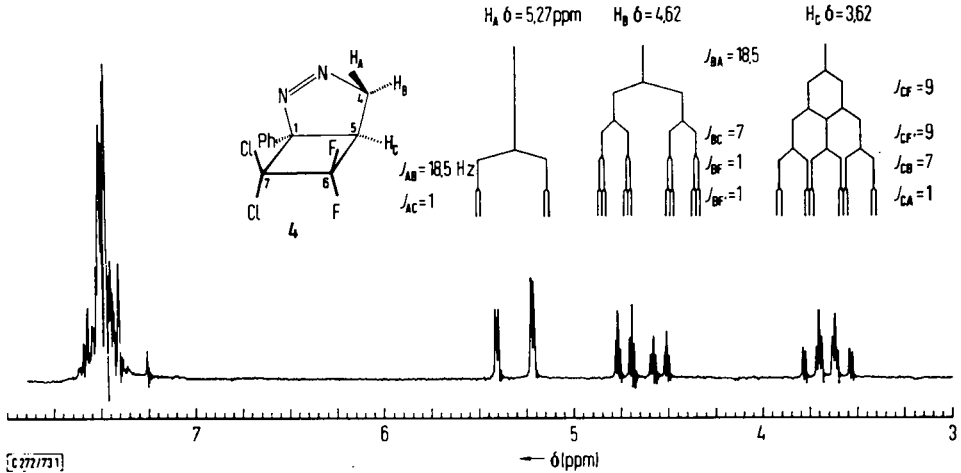


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 7,7-Dichlor-6,6-difluor-1 α -phenyl-(5 CH)-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-ens (**4**) bei 100 MHz, in CDCl_3 , mit TMS als inneren Standard. Sweep time: 1000; Sweep width 500

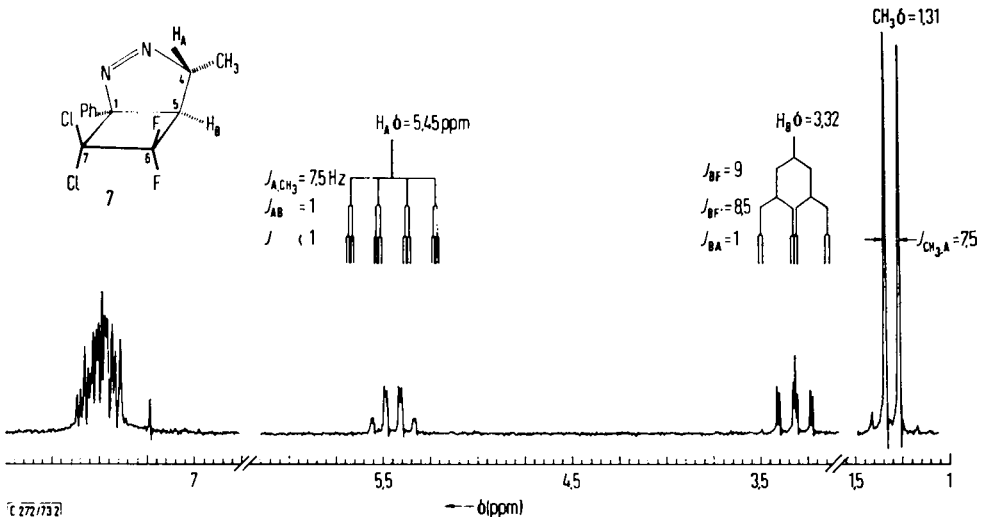


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7,7-Dichlor-6,6-difluor-4 α -methyl-1 α -phenyl-(5 CH)-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (**7**) bei 100 MHz, in CDCl_3 , mit TMS als inneren Standard. Sweep time: 1000; Sweep width 500

Die Resonanz von H_C ist als Multiplett (dddd; $J_{CF} = 9$, $J_{CF'} = 9$, $J_{CB} = 7$, $J_{CA} = 1$ Hz) bei $\delta = 3.62$ ppm zu beobachten und weist an Hand der Kopplungskonstanten $J_{AC} = 1$ Hz auf eine *trans*-Stellung der Protonen H_A und H_C hin. Entkopplungsexperimente bestätigen die Zuordnung.

Damit wird ersichtlich, daß die Anlagerung von Diazomethan an Phenylcyclobuten in β -Stellung der Doppelbindung erfolgt. Hiervon ausgehend darf **7** eine gleichartige Konstitution wie **4** zugeordnet werden. Sein 1H -NMR-Spektrum läßt ferner erkennen, daß **7** ausschließlich in der stereochemisch offensichtlich begünstigten *exo*-Form entsteht.

H_A erscheint als Quadruplett bei $\delta = 5.45$ ppm ($J_{A,CH_3} = 7.5$ Hz) mit einer Feinaufspaltung von $J_{AB} = 1$ Hz. H_B wird infolge Kopplung mit den geminalen Fluoratomen (F, F') als Triplet bei $\delta = 3.32$ ppm beobachtet ($J_{BF} = 9$, $J_{BF'} = 8.5$ Hz) und zeigt gleichfalls die erwartete Feinaufspaltung obiger Größe. Der Wert für J_{AB} läßt sich nur mit einer *trans*-Anordnung von H_A und H_B vereinbaren, woraus auf die *exo*-Konfiguration von **7** geschlossen werden muß. Die Resonanz der Methylgruppe wird bei $\delta = 1.31$ ppm in Form eines Dubletts ($J_{CH_3,A} = 7.5$ Hz) beobachtet, die der Phenylgruppe als Multiplett im Bereich von $\delta = 7.7-7.2$ ppm.

Da **2** als Racemat eingesetzt wurde, war davon auszugehen, daß **5** als Gemisch zweier epimerer Racemate vorliegt. In der Tat besitzt **5** im Gegensatz zu den scharf schmelzenden Pyrazolinen **4**, **6** und **7** ein weites Schmelzpunktsintervall ($74-84^\circ C$). Sein ^{19}F -NMR-Spektrum läßt zwei unabhängige ABX-Systeme im Verhältnis 10:1 erkennen.

Die höheranteilige Komponente zeigt Resonanzen bei $\delta = 20.3$, 42.2 sowie 47.7 ppm, während das in geringerem Ausmaß vorliegende Racemat bei $\delta = 29.9$, 33.3 und 42.5 ppm absorbiert. Tarrant et al.⁴⁾ beschreiben einen Fall, in dem die ABX-Systeme diastereomerer, fluorierter Vierringsysteme ebenfalls erhebliche Unterschiede in der Resonanzlage aufweisen. Infolge des größeren Raumbedarfs eines Chloratoms gegenüber einem Fluoratom erscheint es plausibel, **5b** als höheranteilige Komponente anzusehen.

Das 1H -NMR-Spektrum von **5** ist dem von **4** (Abb. 1) analog und erübrigt eine eingehende Diskussion.

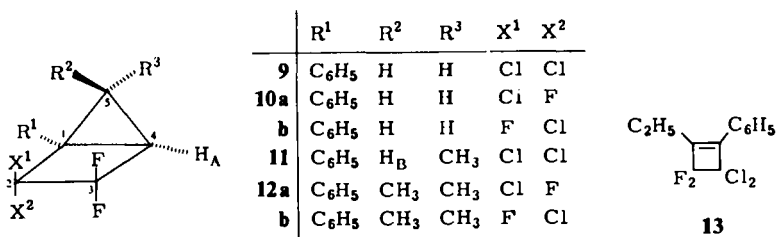
Die Anwendung eines Verschiebungsreagenzes erbrachte eine zusätzliche Bestätigung der für die Pyrazoline **4-7** festgelegten Konstitution. Im 1H -NMR-Spektrum eines Pyrazolins vom Typ **5** sollten nur zwei Protonen unter dem Einfluß von Tris-(dipivalomethanato)europium(III) verschoben werden, während in einem Pyrazolin **5'** alle Protonen — in direkter Nachbarschaft zur funktionellen Azogruppe angeordnet — bezüglich einer Verschiebung gleichwertig sein sollten. Man beobachtet eine Verschiebung von H_A und H_B nach niedrigerem Feld, die dreimal so groß ist wie die von H_C , was dem für **5** erwarteten Verhalten entspricht. Die Leichtigkeit, mit der sich Diazoalkane an ungesättigt carbocyclische Systeme anlagern, nimmt mit der Ringspannung zu²⁾. Folglich lag es nahe, dem Addukt aus Diazomethan und **3** Struktur **6** zuzuordnen. Eine Bestätigung bietet das 1H -NMR-Spektrum, das in den charakteristischen Resonanzen Analogie mit dem Spektrum von **4** aufweist. Struktur **6** wird ferner durch die Abwesenheit eines Cyclobutenprotons im 1H -NMR-Spektrum gestützt.

⁴⁾ P. Tarrant, R. W. Johnson und W. S. Brey, J. Org. Chem. 27, 602 (1962).

3. 2,2,3,3-Tetrahalogenobicyclo[2.1.0]pentane

Bergmann et al.^{3e)} beobachteten bei der thermischen Zersetzung von 2,3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en bei 251–389°C das Auftreten von 6 Zerfallsprodukten. Zu ca. 72% wurde 1,4-Pentadien ermittelt, während Bicyclo[2.1.0]pentan zu ca. 15% auftrat. Auch andere Arbeiten^{3a,3b,3g)} lassen erkennen, daß die thermische Zersetzung von 2,3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-2-enen drastische Bedingungen erfordert und Bicyclo[2.1.0]pentane nur in mäßiger Ausbeute anfallen.

Demgegenüber gelingt die Thermolyse der tetrahalogenierten 2,3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-2-ene **4**, **5**, **7** und **8** bereits in siedendem Toluol, wobei die Bicyclo[2.1.0]pentane **9** (84%), **10** (70%), **11** (79%) und **12** (30%) erhalten wurden.



Nur das Rohprodukt der thermischen Zersetzung von **7** wurde gaschromatographisch analysiert. Neben **11** tritt ein weiteres Zerfallsprodukt zu ca. 4% auf, es wurde isoliert und als Cyclobuten **13** charakterisiert.

Wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, fällt **11** nur in der *exo*-Form an und weist somit auf eine N₂-Abspaltung aus dem Diazabicyclohepten **7** unter Retention hin.

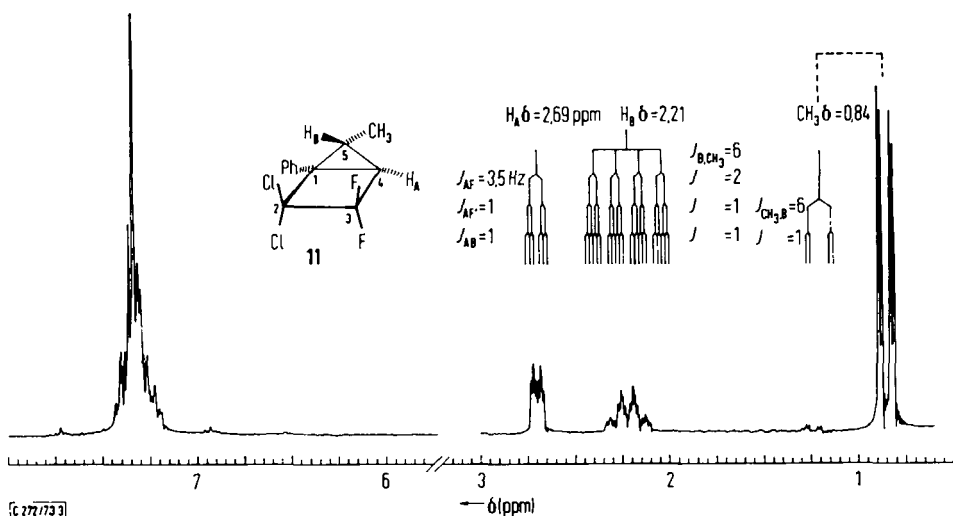


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum von 2,2-Dichlor-3,3-difluor-5c-methyl-1r-phenyl-(4cH)-bicyclo[2.1.0]pentan (**11**) bei 100 MHz, in CDCl₃, mit TMS als inneren Standard. Sweep time 1000; Sweep width 500

Neben dem Signal für die Phenylgruppe werden Resonanzen in dem für Cyclopropane charakteristischen Bereich beobachtet. Ein Quadruplett bei $\delta = 2.21$ ppm ($J_{B,CH_3} = 6$ Hz) mit einer weiteren Feinaufspaltung ($d, J = 2$; $d, J = 1$; $d, J = 1$ Hz) wird H_B zugeordnet. Ebenfalls mit $J_{B,CH_3} = 6$ Hz erscheint die CH_3 -Gruppe bei $\delta = 0.84$ ppm als Dublett von Dubletts ($J = 1$ Hz). Ein Dublett bei $\delta = 2.69$ ppm ($J_{AF} = 3.5$ Hz) von Triplets (J_{AF} und $J_{AB} = 1$ Hz) wird H_A zugeordnet.

Wird mit der Frequenz der CH_3 -Gruppe eingestrahlt, so nimmt das Quadruplett von H_B bei $\delta = 2.21$ ppm die Form eines breiten Singulets an. Entkoppeln von H_B überführt das Doppel-Dublett der CH_3 -Gruppe bei $\delta = 0.84$ ppm in ein Singulett und die Resonanz von H_A bei $\delta = 2.69$ ppm in ein Dublett ($J = 3.5$ Hz) von Dubletts ($J = 1$ Hz).

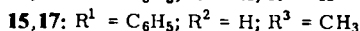
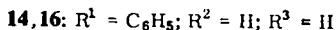
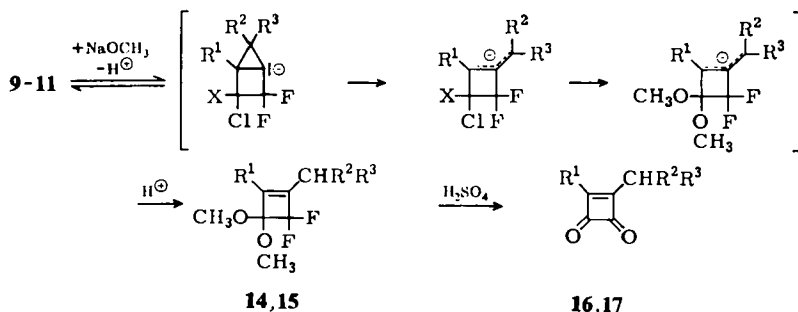
Diese Versuche bestätigen die Größe der Kopplungskonstante J_{AB} zu 1 Hz, so daß im Fall von **7** auf die *exo*-Stellung der CH_3 -Gruppe geschlossen werden muß.

Die 1H -NMR-Spektren der Bicyclopentane **9**, **10**, **12** erlauben eine Interpretation unter Rückgriff auf das Spektrum von **11**. Sie lassen ferner erkennen, daß **10** und **12** Isomerengemische darstellen.

Infolge Überlagerung der Resonanzen war ein Rückschluß auf die Isomerenverteilung in **10** nicht möglich. Hingegen wurde aus den Methyl-Signalen ein 1:2-Verhältnis **12a**:**12b** erschlossen. Bei $\delta = 1.51$ und 0.74 ppm erscheinen die *endo*- und *exo*-ständigen Methylgruppen des einen Isomeren, die des anderen bei $\delta = 1.24$ (*endo*) und 1.17 (*exo*) ppm^{5,3c}. Aufgrund gleicher Überlegungen wie im Fall von **5** wird **12b** als höheranteilige Komponente angenommen.

4. Behandlung der Bicyclo[2.1.0]pentane mit Natriummethylat

Beim Eintropfen der Bicyclopentane **9**–**11** in methanolische Na-Methylat-Lösung scheidet sich sofort NaCl bzw. ein Gemisch von NaCl und NaF ab. Die chromat-



graphische Aufarbeitung liefert 70–80% Ausgangsmaterial sowie ca. 20–30% eines einheitlichen Reaktionsproduktes; eine Weiterreaktion war selbst durch drastische Bedingungen nicht zu erzwingen. **9** und **10** führen zu einem identischen Produkt **14**; aus **11** entsteht **15**, das sich als Homologes von **14** erwies.

⁵⁾ M. Franck-Neumann, Angew. Chem. **81**, 189 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 210 (1969).

Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist eine Strukturzuordnung von **14** und **15** als Phenylalkylcyclobutene möglich. Für ihre Bildung nehmen wir einen Reaktionsverlauf an, der als entscheidende Schritte die Bildung des Carbanions sowie dessen Ringöffnung zum Allyl-Anion⁶⁾ einschließt. Ein ähnlicher Verlauf wurde bereits für die alkalische Behandlung von Tetrafluor(jodmethyl)(pentafluorpropyl)cyclobutan diskutiert⁷⁾.

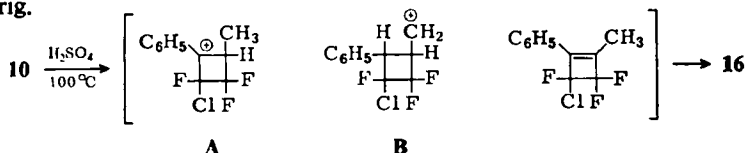
Die saure Hydrolyse von **14** und **15** führt zu den Cyclobutendionen **16** und **17** und dient als zusätzlicher Strukturbeweis.

5. Behandlung der Bicyclo[2.1.0]pentane mit Schwefelsäure

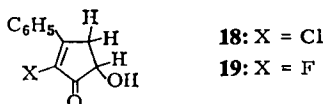
Wie die Bildung von **16** und **17** zeigt, können in halogenierten Cyclobutenen geminale Halogenatome leicht durch Sauerstoff ausgetauscht werden. Folglich kam einer Untersuchung des Verhaltens der tetrahalogenierten Bicyclopentane gegenüber Schwefelsäure besonderes Interesse zu.

Die Einwirkung heißer, konz. Schwefelsäure auf die Bicyclopentane **9–12** führt zu nicht identifizierten Teeren und gestattet nur im Fall von **10** die Isolierung von Methylphenylcyclobutendion (**16**). Diese Beobachtung unterstreicht die Säureempfindlichkeit des Cyclopropan-Systems. Seine Protonierung sollte zu einem Kation führen, das sich in Abwesenheit eines geeigneten Anions unter Ausbildung einer Doppelbindung stabilisiert.

Von den beiden denkbaren Kationen **A** und **B** besitzt zwar **A** in Nachbarschaft zur positiven Ladung eine stabilisierende Phenylgruppe, jedoch darf der Einfluß des positivierten C-Atoms mit den Substituenten Chlor und Fluor nicht außer Acht gelassen werden und macht eine Abschätzung der Stabilität der beiden Kationen schwierig.



In der Tat liefert die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf **10** bei Raumtemperatur Anhaltspunkte für das Auftreten eines Kations vom Typ **B**. Die Umsetzung führt zu einem Gemisch der Cyclopentenone **18** und **19**, deren Bildung als eine Ring-erweiterung des Kations gedeutet werden kann. Unter gleichartigen Reaktionsbedingungen führt die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf **9** zu **18**.



Wir danken den *Farbwerken Hoechst AG* für die Anfertigung von $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren sowie der spektroskopischen Abteilung des Hauses unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Fritz* für die Ausführung der $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren. — *W. Kuhn* dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

⁶⁾ *G. Boche* und *D. Martens*, *Angew. Chem.* **84**, 768 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 724 (1972).

⁷⁾ *P. Piccardi*, *M. Modena* und *L. Cavalli*, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3959.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert. — Die IR-Spektren sind in KBr aufgenommen, die der Flüssigkeiten als Film zwischen 2 KBr-Preßlingen (Perkin-Elmer, Modell 337). — Zur Aufzeichnung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden 60 MHz A 60- und 100 MHz HA 100-Spektrometer der Firma Varian benutzt. Als innerer Standard wurden Tetramethylsilan (TMS) und Hexamethyldisiloxan (HMDSO) eingesetzt. — Die Messung der $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren erfolgte mit einem 94.1 MHz-Spektrometer der Firma Varian, deren SM 1B-Spektrometer wir auch zur Aufnahme der Massenspektren verwendeten. — Bei säulenchromatographischen Trennungen benutzten wir eine Säule von 60 cm Höhe und 8 cm Weite; als Trägermaterial diente Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm.

1. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 6,6,7,7-Tetrahalogeno-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-ene 4, 5 und 7*: 0.1 mol des entsprechenden Cyclobutens⁸⁾ **1** bzw. **2** in 100 ml absol. Benzol werden mit 300 ml der getrockneten äther. Diazoalkan-Lösung (10 ml enthielten etwa 10 mmol Diazomethan bzw. Diazoäthan) versetzt. Nach 2 d unter Rühren bei Raumtemp. vernichtet man überschüss. Diazoverbindung mit Essigsäure, filtriert von etwas Polymethylen ab, engt zur Trockne ein und kristallisiert aus Petroläther (40–80°C) schnell um. **4**, **5** und **7** zersetzen sich im Verlauf von Wochen unter Braunfärbung.

*7,7-Dichlor-6,6-difluor-1*r*-phenyl-(5*c*H)-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (4)*: Farblose Nadeln, Schmp. 115–119°C (Zers.), Ausb. 96%. — IR: 3020 (CH), 1545 (N=N), 1490 (C=C), 735, 700 cm^{-1} (CH). — $^{19}\text{F-NMR}$ (94.1 MHz, CDCl_3 , CFCl_3 i. Standard): $\delta = 33.9$ ppm (d, $J = 187$; d, $J = 9$; d, $J = 1$ Hz; F); 29.4 (d, $J = 188$; d, $J = 9$; d, $J = 1$ Hz; F'). — MS: $m/e = 247$ (10% $\text{M}^+ - \text{N}_2$).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_2$ (277.1) Ber. C 47.67 H 2.91 Cl 25.59 N 10.11

Gef. C 47.75 H 3.07 Cl 25.67 N 10.38

Epimerengemisch der Racemate:

*7*t*-Chlor-6,6,7*c*-trifluor-1*r*-phenyl-(5*c*H)-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (5a) und 7*c*-Chlor-6,6,7*t*-trifluor-1*r*-phenyl-(5*c*H)-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (5b)*: Farblose Nadeln, Schmp. 74–84°C (Zers.), Ausb. 97%. — IR: 3100–3000 (CH), 1550 (N=N), 1500 (C=C), 740, 700 cm^{-1} (CH). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , HMDSO): $\delta = 7.8$ –7.2 ppm (m, C_6H_5); 5.16 (d, $J = 18.5$; t, $J = 1$ Hz; H_A); 4.61 (d, $J = 18.5$; d, $J = 7.5$ Hz; m; H_B); 3.36^q (q, $J = 8$ –9 Hz; m; H_C). — $^{19}\text{F-NMR}$ (94.1 MHz, CDCl_3 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ext. Standard): zwei ABX-Systeme im Verhältnis 10:1, höher Anteilige Komponente: $\delta = 20.3$ ppm (d, $J = 200$; d, $J = 10$; d, $J = 3$; d, $J = 1$ Hz, F_A); 42.2 (d, $J = 200$; t, $J = 7$ Hz; F_B); 47.7 (mc, F_X), geringer Anteilige Komponente: $\delta = 29.9$ ppm (d, $J = 204$; d, $J = 10$; d, $J = 7$ Hz; F_A'); 33.3 (d, $J = 204$; d, $J = 7$ Hz; F_B'); 42.5 (mc, F_X') (Zuordnung F_A , F_B bzw. F_A' , F_B' ist willkürlich vorgenommen worden). — MS: $m/e = 232$ (30%, $\text{M}^+ - \text{N}_2$).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClF}_3\text{N}_2$ (260.6) Ber. C 50.70 H 3.09 Cl 13.65 N 10.75

Gef. C 50.66 H 3.15 Cl 13.5 N 11.0

*7,7-Dichlor-6,6-difluor-4*c*-methyl-1*r*-phenyl-(5*c*H)-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (7)*: Farblose Nadeln, Schmp. 114°C (Zers.), Ausb. 68%. — IR: 3060, 3030, 2990–2870 (CH), 1540 (N=N), 1490 (C=C), 735, 695 cm^{-1} (CH). — $^{19}\text{F-NMR}$ (94.1 MHz, CDCl_3 , CFCl_3 i. Standard): $\delta = 31.1$ ppm (d, $J = 188$; d, $J = 9$ Hz); 34.4 (d, $J = 188$; d, $J = 9$ Hz). — MS: $m/e = 262$ (10%, $\text{M}^+ - \text{N}_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_2$ (291.2) Ber. C 49.49 H 3.46 Cl 24.35 N 9.65

Gef. C 49.81 H 3.66 Cl 24.26 N 10.21

⁸⁾ E. J. Smutny und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3420 (1955).

7,7-Dichlor-6,6-difluor-1r-(1-cyclohexen-1-yl)-(5cH)-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (6): Zu einer Lösung von 1.2 g (5 mmol) des Cyclobutens⁹⁾ 3 in 50 ml absol. Benzol gibt man 100 ml äther. Diazomethan. Nach 5 d unter Rühren bei Raumtemp. filtriert man, engt zur Trockne ein und trennt säulenchromatographisch mit CHCl_3 als Fließmittel; da 3 und 6 Feststoffe sind, empfiehlt sich diese Isolierung des zersetzlichen Pyrazolins 6. Das als zweite Fraktion auslaufende 6 ergibt nach Umkristallisieren aus n-Hexan 1.05 g (76%) farblose Nadeln. Nach 1 d hat sich 6 unter Schwarzfärbung zersetzt, so daß keine Analyse angefertigt werden konnte. In n-Hexan ist 6 dagegen wochenlang stabil. Schmp. 50°C (Zers.).

IR: 3000, 2940, 2920, 2850, 2830 (CH), 1530 (N=N), 1640 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , HMDSO): $\delta = 5.48$ ppm (mc, vinyliches Cyclohexen-H); 5.04 (d, $J = 18$; d, $J = 1$ Hz, H_A); 4.41 (d, $J = 18$; d, $J = 7$; t, $J = 1$ Hz; H_B); 3.19 (q, $J = 8-9$ Hz; m; H_C); 2.46 (mc, CH_2); 2.01 (mc, CH_2); 1.62 (mc, 2 CH_2). — MS $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_2$ (281.1): $m/e = 280$ (2–3% M^+), 252 (10%).

2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2,2,3,3-Tetrahalogenobicyclo[2.1.0]pentane: Mengen zwischen 50 und 100 mmol der entsprechenden bicyclischen Pyrazoline 4, 5 oder 7 werden in etwa 300 ml Toluol solange unter Rückfluß gekocht, bis mittels DC kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist (5–8 h). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man das verbleibende farblose Öl i. Vak. — 9, 10a + b, 11 und 12a + b nehmen nach mehrmonatigem Aufbewahren eine gelbliche Farbe an.

2,2-Dichlor-3,3-difluor-1r-phenyl-(4cH)-bicyclo[2.1.0]pentan (9): Sdp. 84°C/0.8 Torr. Erstarrt nach einiger Zeit zu groben Kristallen, Schmp. 57–59°C, Ausb. 84%. — IR: 3100, 3080, 3060, 3030 (CH), 1570, 1500 (C=C), 775, 730, 695 cm^{-1} (CH). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , HMDSO): $\delta = 7.7-6.9$ ppm (mc, C_6H_5); 2.92 (mc, CH); 1.92 (mc, CH-endo), 1.4 (mc, CH-exo)⁵⁾. — MS: $m/e = 248$ (20%, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_2$ (249.1) Ber. C 53.04 H 3.24 Cl 28.46 F 15.25
Gef. C 52.3 H 3.3 Cl 28.2 F 15.6

Epimerengemisch der Racemate:

2t-Chlor-2c,3,3-trifluor-1r-phenyl-(4cH)-bicyclo[2.1.0]pentan und 2c-Chlor-2t,3,3-trifluor-1r-phenyl-(4cH)-bicyclo[2.1.0]pentan (10a + b): Erstarrt unterhalb von 0°C zu groben Kristallen, Sdp. 113°C/14 Torr, Ausb. 70%. — IR: 3090, 3060, 3040 (CH), 1600, 1500 (C=C), 750, 695 cm^{-1} (CH). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , HMDSO): $\delta = 7.6-7$ ppm (mc, C_6H_5); 3.0–2.7 (m, CH); 2.1–1.85 (m, CH-endo); 1.6–1.25 (m, CH-exo)⁵⁾. — MS: $m/e = 232$ (60%, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClF}_3$ (232.7) Ber. C 56.79 H 3.47 Cl 15.24 F 24.50
Gef. C 57.2 H 3.5 Cl 15.4 F 24.3

Das bei der thermischen Zersetzung von 7 erhaltene Rohprodukt wurde destilliert und ergab nach der präparativen GC die beiden Produkte 11 und 13 im Verhältnis 90% : 4%.

Destilliertes Rohprodukt: Sdp. 84°C/0.06 Torr, Ausb. 79% nach 2maligem Destillieren.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_2$ (263.1) Ber. C 54.9 H 4.11 Cl 27.0 F 14.47
Gef. C 54.7 H 3.8 Cl 26.9 F 14.3

Zur Trennung wurde ein präparativer Gaschromatograph mit folgenden Kenndaten verwendet: Perkin Elmer F 20, Säulenlänge 3 m; Füllstoff Apiezon L; Säulen-Temp. 220°C; Injekt.-Temp. 300°C; Trägergas He; Einlaßdruck 1.7 kg/cm^2 .

⁹⁾ C. M. Sharts und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 83, 871 (1961).

2,2-Dichlor-3,3-difluor-5c-methyl-1r-phenyl-(4cH)-bicyclo[2.1.0]pentan (11): Ein Siedepunkt konnte nicht bestimmt werden, Ausb. 79%. — IR: 3060, 3030, 2970, 2940, 2880 (CH), 1600, 1580, 1500 (C=C), 740, 695 cm^{-1} (CH). — MS $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_2$ (263.1): $m/e = 262$ (30%, M^+).

1-Äthyl-3,3-dichlor-4,4-difluor-2-phenyl-1-cyclobuten (13): Ein Siedepunkt konnte nicht bestimmt werden, Ausb. ca. 4%. — IR: 3090, 3060, 3030, 2980, 2950, 2890 (CH), 1590, 1570 (C=C), 765–690 cm^{-1} (CH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.0\text{--}7.2$ ppm (m, C_6H_5); 2.56 (q, $J = 8$; d, $J = 1$ Hz, CH_2); 1.25 (t, $J = 8$ Hz). — MS $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_2$ (263.1): $m/e = 262$ (40%, M^+).

Epimerengemisch der Racemate:

2t-Chlor-2c,3,3-trifluor-5,5-dimethyl-1r-phenyl-(4cH)-bicyclo[2.1.0]pentan (12a) und 2c-Chlor-2t,3,3-trifluor-5,5-dimethyl-1r-phenyl-(4cH)-bicyclo[2.1.0]pentan (12b)

a) **Darstellung des Isomerengemisches 8:** In einer Vakuumdestillationsapparatur werden in einem 250-ml-Kolben 60 g (0.28 mol) HgO in 80 ml Xylol aufgeschlämmt und mit 20 g (0.28 mol) Acetonhydrazon versetzt. Dann wird sofort evakuiert. In der mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage befinden sich 2 g (9.2 mmol) **2**. Das rote Dimethyldiazomethan destilliert mit etwas Xylol unter Rühren über. Nach 4 h nimmt man die Vorlage ab und läßt das Gemisch bei Raumtemp. unter Lichtausschluß und Rühren solange reagieren, bis die Farbe der Diazoverbindung verschwunden ist.

b) **Thermische Zersetzung von 8 zu 12a + 12b:** Man kocht die gelbe Lösung von **8** nach Zusatz 50 ml Toluol 1 h unter Rückfluß. Das DC zeigt die Bildung einer Verbindung mit wesentlich größerem R_F -Wert an. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man i. Vak. **12a + 12b** destilliert nach Xylol und etwa 600 mg nichtumgesetztem **2** als dritte Fraktion. Nochmaliges Fraktionieren liefert ein farbloses Öl. Sdp. 119–121°C/12 Torr, Ausb. 850 mg (30%).

IR (CCl_4): 3070, 3050, 3020, 2950, 2920, 2860 (CH), 1600 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , HMDSO i. Standard): $\delta = 7.6\text{--}6.7$ ppm (m, C_6H_5); 3.1–2.45 (m, CH); die vier folgenden Singulets zeigen die Anwesenheit von je zwei nichtäquivalenten CH_3 -Gruppen an. Ihre relative Intensität I beweist das Vorliegen **12b**: **12a** 2:1. 1.51 (s, $I = 2.5$ *endo*- CH_3 **12b**), 0.74 (s, $I = 2.5$ *exo*- CH_3 **12b**), 1.24 (s, $I = 1$ *endo*- CH_3 **12a**), 1.17 (s, $I = 1$ *exo*- CH_3 **12a**). — MS: $m/e = 260$ (80% M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClF}_3$ (260.7) Ber. C 59.89 H 4.63 Gef. C 59.2 H 4.3

3. Behandlung der Bicyclo[2.1.0]pentane mit Natriummethylat

a) Mengen zwischen 30 und 50 mmol von **9**, **10a + b** und **11** werden jeweils unter Rühren zu einer Lösung von 0.3–0.5 mol Natriummethylat in 200 ml absol. Methanol getropft. Sofort tritt Trübung und Ausfällung von NaCl bzw. $\text{NaCl} + \text{NaF}$ auf.

Nach Abtrennung des anorganischen Niederschlages, nach 5 h sowie nach weiteren 2 Wochen Reaktionszeit, unter Rühren konnte keine Weiterreaktion festgestellt werden. Nach 5 h verdünnt man mit 300 ml Wasser, äthert aus, trocknet die äther. Phase und entfernt das Lösungsmittel. Fraktionierte Destillation unter Verwendung einer Vigreux-Kolonnen ergab keinen Trenneffekt. Zur Trennung chromatographiert man die erhaltenen Öle mittels einer Säule unter Verwendung von Cyclohexan als Fließmittel. (Wegen des ausgezeichneten Trenneffektes kann man Mengen von 10–13 g Öl an einer Säule, in der man normalerweise nur 3 g Gemisch einsetzt, chromatographieren.) Als erste Fraktion laufen mit Cyclohexan als Laufmittel jeweils die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen aus. Die Umsetzungsprodukte eluiert man jeweils mit Benzol. Es folgt Vakuumdestillation.

4,4-Difluor-3,3-dimethoxy-1-methyl-2-phenyl-1-cyclobuten (14): Sdp. 65–67°C/0.015 Torr, Ausb. 28% aus **9**, 19% aus **10a + b**. $n_D^{20} = 1.5076$ aus **9**, $n_D^{20} = 1.5078$ aus **10a + b**. – IR: 3100–3000, 2950, 2840 (CH), 1220–1000 (CO), 770, 690 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , HMDSO): $\delta = 7.7\text{--}7.4$ ppm (m, 2 Phenyl-H); 7.35–7.15 (m, 3 Phenyl-H); 3.33 (s, 2 OCH_3); 1.89 (t, $J = 1.5$ Hz, CH_3). – MS: $m/e = 240$ (100%, M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_2$ (240.3) Ber. C 65.00 H 5.87 Gef. C 65.17 H 6.04

1-Äthyl-4,4-difluor-3,3-dimethoxy-2-phenyl-1-cyclobuten (15): Sdp. 90°C/0.4 Torr, Ausb. 25%. – IR: 3100–3000, 2980, 2940, 2840 (CH), 1160–1000 (CO), 770, 695 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , HMDSO): $\delta = 7.7\text{--}7.0$ ppm (m, C_6H_5); 3.35 (s, 2 OCH_3); 2.4 (q, $J = 8$ Hz, CH_2); 1.15 (t, $J = 8$ Hz, CH_3). – MS: $m/e = 254$ (100%, M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_2$ (254.3) Ber. C 66.13 H 6.34 F 14.95 O 12.58
Gef. C 65.1 H 6.2 F 14.7 O 12.8

b) *Hydrolyse von 14 und 15 mit kalter konz. Schwefelsäure:* Man gießt 1.0 g (4.2 mmol) **14** bzw. 1.0 g (3.9 mmol) **15** unter Rühren zu 50 ml kalter konz. Schwefelsäure. Sofort tritt Farbumschlag nach rot bis schwarz ein. Beim Gießen der Lösung auf Eis fällt **3-Methyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (16)** feinkristallin aus und wird durch Umkristallisieren aus Äther/Petroläther (40–80°C) gereinigt. Schmp. 102°C (Lit.¹⁰ 102°C), Ausb. 270 mg (37%).

3-Äthyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (17) entsteht dagegen in Emulsion. Man extrahiert mit CHCl_3 und trennt das Gemisch säulenchromatographisch mit CHCl_3 als Laufmittel. **17** läuft als 2. Fraktion aus und ergibt nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther (40 bis 80°C) 240 mg (30%) gelbe Blättchen, Schmp. 58°C (Lit.¹¹ 62°C).

Da wir über keine authent. Probe verfügen, führen wir weitere Daten an: IR: 3060, 2980, 2940, 2890 (CH), 1770, 1750 (C=O), 1600, 1560 (C=C), 770, 690 cm^{-1} (CH). – MS: $m/e = 186$ (80%, M^+); 130 (100%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$).

4. Behandlung der Bicyclo[2.1.0]pentane mit konz. Schwefelsäure

a) *Mit heißer Schwefelsäure:* 1.0 g (4.3 mmol) **10a + b** wird unter Rühren zu 30 ml 100°C heißer konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 10 min hört die HF-Entwicklung auf; man gießt auf Eis, wobei eine hellgelbe Emulsion entsteht, extrahiert mit CHCl_3 , trocknet und entfernt das Lösungsmittel. Das braune Öl ergibt beim säulenchromatographischen Trennen mit CHCl_3 als Laufmittel **16** als zweite Fraktion. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther (40–80°C) erhält man 220 mg (31%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 102°C (Lit.¹⁰ 101°C, Misch-Schmp.).

b) *Mit kalter Schwefelsäure:* 1.0 g (4.3 mmol) **10a + b** bzw. 1.0 g (4 mmol) **9** werden jeweils in 50 ml kalter konz. Schwefelsäure suspendiert. Nach 1 h Rühren erwärmt man auf 50°C, bis die letzten Öltröpfchen verschwunden sind, und gießt die grün-schwarzen Lösungen auf Eis. Man nimmt in Äther auf, trocknet und engt ein. Die Öle kristallisieren aus CCl_4 .

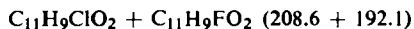
2-Chl or-5-hydroxy-3-phenyl-2-cyclopenten-1-on (18): Schmp. 135–137°C, Ausb. 400 mg (48%). – IR: 3440 (OH), 1700 (C=O), 2590, 1560 (C=C), 770, 690 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.1\text{--}7.8$ ppm (m, 2 Phenyl-H); 7.65–7.4 (m, 3 Phenyl-H); 4.51 (q, X-Teil eines ABX-Systems, $J = 10$, $J = 4$ Hz, 1 H); 3.24 (q, A-Teil eines ABX-Systems, $J_{AB} = 17$, $J_{AX} = 7.3$ Hz, $\bar{\nu}_1 = 324$ Hz; $\nu_A = 341$ Hz, 1 H); 3.19 (q, B-Teil eines ABX-Systems, $J_{AB} = 17$, $J_{BX} = 2.7$ Hz, $\bar{\nu}_2 = 319$ Hz; $\nu_B = 302$ Hz, 1 H); 3.55 (s, OH) austauschbar mit D_2O . – MS: $m/e = 208$ (80%, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_2$ (208.6) Ber. C 63.32 H 4.35 Cl 17.00 O 15.34
Gef. C 63.2 H 4.3 Cl 16.9 O 15.5

¹⁰) W. Ried und H. Kohl, *Synthesis* **1971**, 542.

¹¹) E. V. Dehmlov, *Chem. Ber.* **100**, 3829 (1967).

Isomergemisch aus 18 und 2-Fluor-5-hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-on (19): Schmp. 118–135°C, Ausb. 350 mg (38%). — IR: 3420 (OH), 1700 (C=O), 1620, 1590, 1560 (C=C), 770, 760, 690 cm^{-1} (CH). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , TMS): Das Spektrum ist weitgehend deckungsgleich mit dem von 18. Lediglich Signale bei $\delta = 7.8\text{--}7.65$ ppm (m) lassen sich als die beiden *ortho*-Phenylprotonen des Isomeren 19 interpretieren. Verhältnis der beiden *ortho*-Protonensysteme im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 18 + 19 zueinander etwa 4:1. Ein Singulett bei $\delta = 3.36$ ppm ist mit D_2O austauschbar. — MS: $m/e = 208$ (80%, M^+ von 18); 192 (40%, M^+ von 19).



Ber. C 63.3 H 4.3 Cl 17.0 bezogen auf 18

Gef. C 65.6 H 5.0 Cl 13.0

Aus dem Analysenwert von Cl kann auf folgendes Verhältnis geschlossen werden: 18 : 19
 $\sim 4 : 1$.

[272/73]