

129. Ein einfacher und allgemeiner Zugang zu 2-Fluor-1,3-dienen¹⁾

von Bojana Spahić, Truong Thi My Thu und Manfred Schlosser

Institut de chimie organique de l'Université, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

(21.IV.80)

A Ready and General Access to 2-Fluoro-1,3-dienes

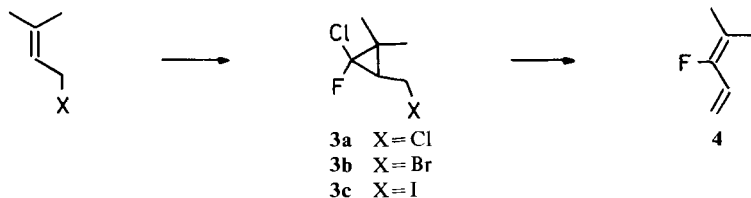
Summary

Upon treatment of 1-chloro-1-fluoro-2-halomethylcyclopropanes with zinc, fluorodienes are formed in high yield. The general applicability of this method is illustrated by examples using model compounds of the acyclic and cyclic type.

Fluordiene sind nur ganz vereinzelt beschrieben; eine allgemein gültige Methode zu ihrer Herstellung fehlte bislang. Wir haben deshalb geprüft, ob die fragmentierende Enthalo-genierung des 1-Chlor-1-fluor-2-jodmethyl-2-methylcyclopropanes (**1**²⁾), quantitativ zum «3-Fluorisopren» (2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien; **2**) führend [1], auch auf andere Beispiele übertragen werden kann. Zugleich wollten wir erkunden, ob sich die elektrofuge Abgangsgruppe I-Atom, das nur auf einem Umweg einzuführen ist, ohne Nachteile durch ein Br- oder Cl-Atom ersetzen lässt.



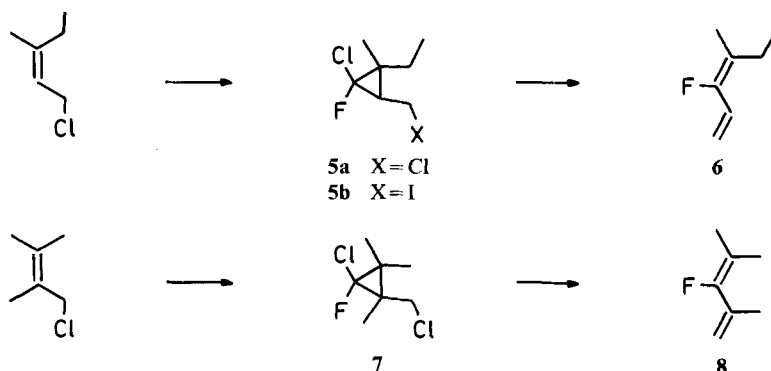
3-Methyl-2-butenyl-chlorid und -bromid (Prenyl-chlorid bzw. -bromid) gaben bei Einwirkung von Dichlorfluormethan und KOH-Lösung im Zweiphasensystem [2] leicht die Chlorfluorcyclopropane **3a** und **3b** (70 bzw. 56%). Das Bromid **3b** lieferte, mit einer Aufschlammung von Zinkpulver in Diäthylenglycoldimethyläther (DGME, Bis(2-methoxyäthyl)äther, Diglyme) bei 130° behandelt, das 3-Fluor-4-methyl-1,3-pentadien (**4**; 80%). Das reaktionsträgere Chlorid **3a** (130° → 38%) liess sich durch *Finkelstein*-Reaktion leicht in das Jodid **3c** verwandeln, welches bereits bei 25° und mit hoher Ausbeute (82%) in das Fluordien **4** überging.



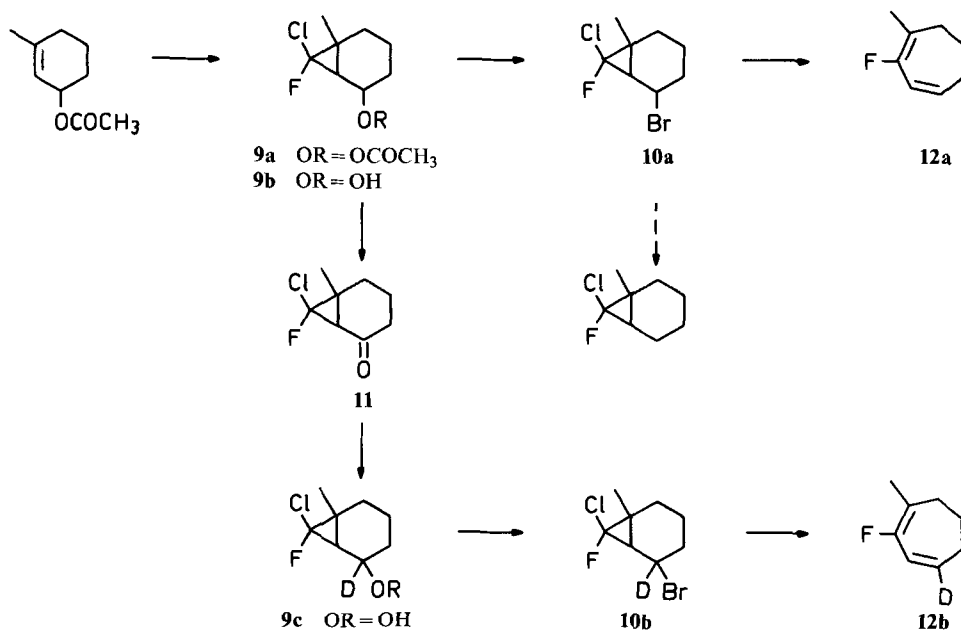
¹⁾ Teil X der Reihe «Fluororganische Verbindungen»; vorausgehende Mitt.: s. [1].

²⁾ Diese Verbindung und alle anderen Chlorfluorcyclopropane lagen als *cis/trans*-Stereoisomeren-gemisch vor, vgl. Fussnote 2 in [1].

Entsprechend gelang es, ausgehend von 3-Methyl-2-pentenyl-chlorid und 2,3-Dimethyl-2-butenyl-bromid über die Cyclopropan-Zwischenprodukte **5a** und **5b** bzw. **7** das 3-Fluor-4-methyl-1,3-hexadien³⁾ (**6**; 70%) und das 3-Fluor-2,4-dimethyl-1,3-pentadien (**8**; 52%) herzustellen.



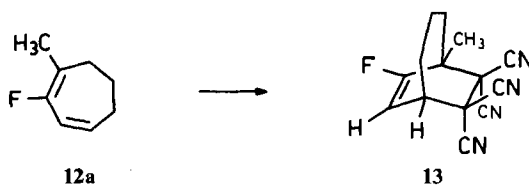
Als Vertreter eines bicyclischen Systems wurde schliesslich das 5-Brom-7-chlor-7-fluor-1-methyl-8,9,10-trinorcaran (**10a**) in die Untersuchung mit einbezogen. Da **10a** nicht unmittelbar aus 3-Bromcyclohexen erhältlich war, musste es auf umständlichere Weise aus Essigsäure-(3-methyl-2-cyclohexenyl)ester über das Chlorfluorocyclopropan **9a** und sein Verseifungsprodukt **9b** hergestellt werden. Die



³⁾ Wenn auch die Formelbilder jeweils nur ein Isomer des Reaktanten und Produktes zeigen, handelt es sich bei beiden um ein (*Z/E*)-Gemisch.

reduktive Ringöffnung des Bromids **10a** führte dann zum erwarteten 2-Fluor-1-methyl-1,3-cycloheptadien (**12a**; 50%), wenn in DGME gearbeitet wurde. In Diäthylenglycol hingegen entstand hauptsächlich 7-Chlor-7-fluor-1-methyl-8,9,10-trinorcaran; das Bromatom wird hier also ohne Ringöffnung reaktiv abgelöst.

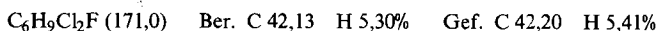
Eine 1,5-sigmatrope H-Verschiebung sollte in Siebenring-Verbindungen erst oberhalb der von uns gewählten Reaktionstemperaturen stattfinden können [3] [4]. Mit dem Auftreten von Stellungsisomeren des 2-Fluor-1-methyl-1,3-cycloheptadiens war somit kaum zu rechnen. Um bei der Strukturzuordnung jedoch ganz sicher zu gehen, wurde noch das über das Cyclohexanon **11** und das Cyclohexanol **9c** hergestellte α -deuterierte Bromid **10b** der Ringöffnung zum 2-Fluor-1-methyl-[4-²H]-1,3-cycloheptadien (**12b**) unterworfen. Ausserdem gab die Siebenring-Verbindung **12a** mit Äthylentetracarbonitril ein *Diels/Alder*-Addukt **13**, dessen NMR.-Spektren jeden möglichen Zweifel an der getroffenen Strukturzuordnung ausräumten.



Experimenteller Teil

1. Allgemeine Angaben. S. [1].

Herstellung der Chlorfluorocyclopropane²⁾. - a) *1-Chlor-3-chlormethyl-1-fluor-2,2-dimethylcyclopropan (3a)⁴⁾*. Die 2phasige Mischung aus 23 g (0,20 mol) 3-Methyl-2-butenyl-chlorid, 55 g (0,53 mol) Dichlorfluormethan, 150 ml 55proz. KOH-Lösung und 0,8 g (3,0 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan wurde 1 Std. kräftig gerührt, wobei Eisbad und Trockeneiskühler das Entweichen des Dichlorfluormethans verhinderten. Nach Abtrennen der organischen Schicht wurde die wässrige Phase mit 3mal 40 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen (3mal 40 ml gesättigte NaCl-Lösung), Trocknen und Eindampfen gingen bei der Destillation 24,1 g (70%) über, Sdp. 40-43°/20 Torr. Die Diastereomeren zeigten keine Trennung durch GC. (2 m, 15% SE-30, 100°; 1 m, 15% C-20M, 100°). - ¹H-NMR.: 3,6 (m, 2 H); 1,6 (m, 1 H); 1,31 (d, J=2, 3 H); 1,21 (d, J=2, 3 H). - ¹⁹F-NMR.: -61 (d, J=18) und -77 (s) mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1. - MS. (150°): 174/172/170 (6,5, 3,9 bzw. 0,7, M⁺), 137/135 (33 bzw. 100).



b) *3-Bromomethyl-1-chlor-1-fluor-2,2-dimethylcyclopropan (3b)*. Auf gleiche Weise wurden 56% **3b** erhalten, Sdp. 63-64°/20 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 3,4 (m, 2 H); 1,5 (m, 1 H); 1,2 (m, 6 H). - MS. (190°): 218/216/214 (0,02, 0,07 bzw. 0,07, M⁺), 137/135 (33 bzw. 100).

c) *1-Chlor-1-fluor-3-jodmethyl-2,2-dimethylcyclopropan (3c)⁴⁾*. Eine Mischung aus 17 g (0,10 mol) **3a**, 15 g (0,10 mol) Natriumjodid und 100 ml getrocknetem Aceton kochte 66 Std. unter Rückfluss. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgeschlämmt. Dann wurde filtriert, mit 2mal 10 ml wässriger Thiosulfat-Lösung und 3mal 10 ml Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und destilliert: 20,9 g (80%) **3c**, Sdp. 60-65°/15 Torr. - ¹H-NMR.: 3,1 (m, 2 H); 1,7 (m, 1 H); einschliesslich 1,75, d x t, J=18 und 8; *cis-3c*: 1,28 (d, J=2, 3 H); 1,16 (d, J=2, 3 H). - ¹⁹F-NMR.: -60 (d, J=18) und -77 (s) im Verhältnis 4:1. - MS. (150°): 264/262 (0,05 bzw. 0,16, M⁺), 227 (8), 137/135 (33 bzw. 100).



⁴⁾ Mitbearbeitet von Dr. J. Kramář.

d) *1-Äthyl-2-chlor-3-chlormethyl-2-fluor-1-methylcyclopropan (5a)*. Wie in Kap. 1a) beschrieben, wurden aus 3-Methyl-2-pentenyl-chlorid [5] 70% **5a** hergestellt, Sdp. 68–70°/30 Torr. - ¹H-NMR.: 3,70 (*t*, *J* = 7, 3 H); 2,22 (*r* × *d*, *J* = 7 und 2, 1 H); 1,81 (*qa*, *J* = 7, 2 H); 1,55 (*s*, 3 H); 1,00 (*t*, *J* = 7, 3 H). - ¹⁹F-NMR.: -53 (*d*, *J* = 16), -54 (*d*, *J* = 18), -68 (*s*) und -74 (*s*) im Verhältnis 14:58:22:6. - MS.: 186/184 (15 bzw. 45, *M*⁺), 149 (100).

e) *1-Äthyl-2-chlor-2-fluor-3-jodmethyl-1-methylcyclopropan (5b)*. Unter den gleichen Bedingungen, wie in Kap. 1c) beschrieben, wurde **5a** nahezu vollständig in **5b** übergeführt; 64% Ausbeute, Sdp. 98–105°/100 Torr. - ¹H-NMR.: 3,2 (*m*, 2 H); 1,9 (*m*, 2 H); 1,6 (*m*, 1 H); 1,15 (*d*, *J* = 1, 3 H); 1,1 (*m*, 3 H). - ¹⁹F-NMR.: -53 (*d*, *J* = 18), -55 (*d*, *J* = 18), -69 (*s*) und -73 (*s*) im Verhältnis 26:55:14:5. - MS.: 149 (13, *M*⁺ - 1), 94 (100).

C₇H₁₁ClFI (276,5) Ber. C 30,41 H 4,01% Gef. C 31,02 H 4,25%

f) *1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2,3,3-trimethylcyclopropan (7)*. Wie in Kap. 1a) beschrieben wurden aus 2,3-Dimethyl-2-butenyl-chlorid 59% **7** erhalten, Sdp. 64–65°/Torr. Laut GC. (2,5 m, 20% SE-30*, 100°) handelte es sich um ein Diastereomergemisch im Verhältnis von ca. 2:1. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 3,6 (*m*, 2 H); 1,2 (*m*, 9 H). - MS. (200°): 188/186/184 (0,05, 0,4 bzw. 0,7, *M*⁺), 151/149 (14 bzw. 46), 113 (53), 41 (100).

g) *Essigsäure-[7-chlor-7-fluor-6-methylbicyclo[4.1.0]hept-2-yl]ester (9a)*. Eine Mischung aus 6,0 g (54 mmol) 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol [6], 15 g (0,15 mol) Acetanhydrid und 10 g (0,13 mol) Pyridin blieben 12 Std. bei 25° stehen. Nach Zugabe von 25 g NaHCO₃ wurde mit 3mal 20 ml Äther ausgeschüttelt, gewaschen (3mal 20 ml 10proz. Salzsäure, 2mal 20 ml 5proz. NaHCO₃-Lösung und 2mal 20 ml Wasser), getrocknet und eingedampft. Es destillierten 7,2 g (88%) Essigsäure-[3-methyl-2-cyclohexenyl]ester bei 58–59°/1 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 5,5 (*m*, 1 H); 5,2 (*m*, 1 H); 1,97 (*s*, 3 H); 1,7 (*m*, schmal, 6 H).

Ein Gemisch von 6,9 g (45 mmol) Essigsäure-[3-methyl-2-cyclohexenyl]ester, 15 g (0,15 mol) Dichlorfluormethan, 0,2 g (0,7 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 30 ml 55proz. KOH-Lösung lieferte nach 1 Std. kräftigem Rühren 6,0 g (61%) **9a**, Sdp. 94–95°/1 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 5,1 (*br. m*, 1 H); 2,02 und 1,95 (2 *s*, im Verhältnis von ca. 1:1, 3 H); 2,0–1,2 (*m*, 7 H); 1,32 (*d*, *J* = 2, 3 H).

C₁₀H₁₄ClFO₂ (220,7) Ber. C 54,43 H 6,40% Gef. C 54,52 H 6,59%

h) *7-Chlor-7-fluor-6-methylbicyclo[4.1.0]heptan-2-ol (9b)*. Eine Lösung von 4,4 g (20 mmol) **9a** und 0,5 g (3,6 mmol) K₂CO₃ in 22 ml Methanol/Wasser 10:1 wurde 3 Std. bei 25° gehalten, dann das Methanol abgezogen und der Rückstand mit 3mal 20 ml Äther extrahiert. Waschen, Trocknen, Eindampfen und Destillieren lieferten 2,9 g (80%) **9b**, Sdp. 94–95°/2 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 4,0 (*m*, 1 H); 3,09 (*s*, 1 H); 2,1–1,2 (*m*, 7 H); 1,32 (*d*, *J* = 2, 3 H). - ¹⁹F-NMR.⁵⁾: -56 (*d*, *J* = 18, *syn/exo-9b*) und -71 (*s*, *anti/exo-9b*) im Verhältnis 78:22. - MS.: 143 (26), 125 (100).

C₈H₁₂ClFO (178,6) Ber. C 53,79 H 6,77% Gef. C 53,95 H 6,87%

i) *5-Brom-7-chlor-7-fluor-1-methylbicyclo[4.1.0]heptan (10a)*. Zu einer eiskalten Mischung aus 2,7 g (10 mmol) Phosphortribromid und wenigen Tropfen Pyridin wurden 2,0 g (11 mmol) **9b** gegeben. Nach 3 Std. bei 0° wurden durch Destillation 2,0 g (77%) **10a** isoliert, Sdp. 119–120°/0,5 Torr. Gemäss GC. (2 m, 5% C-20M, 120°) lag ein Gemisch bestehend aus wenigstens zwei Produkten vor. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 4,4 (*m*, 1 H); 2,5–1,2 (*m*, 7 H); 1,3 (*m*, 3 H). - ¹⁹F-NMR.⁵⁾: -54 (*d*, *J* = 21, *syn/endo-10a*), -55 (*d*, *J* = 18, *syn/exo-10a*), -69 (*s*, *anti/endo-10a*) und -71 (*s*, *anti/exo-10a*) im Verhältnis 42:31:10:17. - MS. (150°): 244/242/240 (0,2, 0,9 bzw. 0,8, *M*⁺), 207/205 (22 bzw. 25), 125 (100).

C₈H₁₁BrClF (241,54) Ber. C 39,78 H 4,59% Gef. C 39,73 H 4,93%

j) *7-Chlor-7-fluor-6-methylbicyclo[4.1.0]heptan-2-on (11)*. In 240 ml trockenes Pyridin wurden bei 15° und unter N₂ während 20 Min. 24,0 g (0,24 mol) Chromtrioxid eingetragen und dann bei 25° 10,0 g (60 mmol) **9b** in 20 ml Petroläther zugefügt. Nach 17 Std. wurde in 0,5 l Wasser gegossen,

5) Die Begriffe *syn* und *anti* bezeichnen die nahe bzw. ferne Stellung des Cl-Atoms zum sechsgliedrigen Ring, *endo* und *exo* die nahe bzw. ferne Lage des Hetero-Substituenten in 2-Stellung bezüglich des dreigliedrigen Ringes.

mit 2mal 250 ml Äther ausgeschüttelt, getrocknet und destilliert: 8,2 g (76%) **11**, Sdp. 75–80°/0,2 Torr. - IR.: 2800s, 1700s. - ¹H-NMR.: 2,0 (*m*, 7 H); 1,30 (*d*, *J*=3, 3 H). - ¹⁹F-NMR.: -53 (*d*, *J*=18); -63 (*s*). - MS.: 176 (41, *M*⁺), 120 (50), 74 (100).

C₈H₁₀ClFO (176,6) Ber. C 54,41 H 5,70% Gef. C 54,47 H 5,93%

k) 7-Chlor-7-fluor-6-methyl[2-²H]bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol (**9c**). Eine Suspension von 0,25 g (6,0 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 20 ml Äther wurde bei 0° mit 2,1 g (12 mmol) **11** versetzt. Nach 1 Std. Rühren im Eisbad wurde hydrolysiert, ausgeschüttelt, getrocknet und destilliert: 1,9 g (80%) **9c**, Sdp. 110–115°/0,2 Torr. - ¹H-NMR.: 5,50 (*s*, 1H); 2,3 (*s*, verbreitert, 1H); 1,7 (*m*, 6 H); 1,30 (*d*, *J*=2, 3 H). - ¹⁹F-NMR.⁵): -54 (*d*, *J*=18, *syn/endo-9c*), -57 (*d*, *J*=21, *syn/exo-9c*), -69 (*s*, *anti/endo-9c*) und -71 (*s*, *anti/exo-9c*) im Verhältnis 71:15:11:3. - MS.: 144 (26), 128 (100).

C₈H₁₁²HClFO (179,0) Ber. C 53,67 H 6,82% Gef. C 53,62 H 6,86%

l) 5-Brom-7-chlor-7-fluor-1-methyl[5-²H]bicyclo[4.1.0]heptan (**10b**). Wie in Kap. 2i) beschrieben, wurde **9b** in **10b** (50%) übergeführt. - ¹H-NMR.: 2,3 (*s*, verbreitert, 1H); 1,7 (*m*, 6 H); 1,30 (*d*, *J*=2, 3 H). - ¹⁹F-NMR.⁵): -54 (*d*, *J*=18, *syn/endo-10b*), -56 (*d*, *J*=18, *syn/exo-10b*), -70 (*s*, *anti/endo-10b*) und -72 (*s*, *anti/exo-10b*) im Verhältnis 17:67:11:5. - MS.: 162 (8, *M*⁺ - Br), 126 (59), 59 (100).

m) 7-Chlor-7-fluor-1-methylbicyclo[4.1.0]heptan. Wie in Kap. 2a) beschrieben, wurde 1-Methylcyclohexen in das bicyclische Produkt (80%) übergeführt, Sdp. 29–30°/0,2 Torr. - ¹H-NMR.: 1,7 (*m*, 4 H); 1,42 (*d*, *J*=2, 1H); 1,3 (*m*, 4 H); 1,25 (*d*, *J*=2, 3 H). - ¹⁹F-NMR.: -57 (*d*, *J*=19) und -71 (*s*) im Verhältnis 4:1. - MS. (150°): 164/162 (6 bzw. 22, *M*⁺), 127 (100).

C₈H₁₂ClF (126,6) Ber. C 59,08 H 7,44% Gef. C 59,17 H 7,39%

3. Herstellung der Fluordiene. - Alle Fluordiene sind äusserst polymerisationsempfindlich, lassen sich jedoch unter Argon in der Kühltruhe (-30°) tagelang unverändert lagern.

a) 3-Fluor-4-methyl-1,3-pentadien (**4**). Eine Lösung von 10,8 g (50 mmol) **1b** in 75 ml Diäthylenglycoldimethyläther wurde unter N₂ und unter kräftigem Rühren 24 Std. bei 100° mit 5,0 g (77 mmol) Zink, durch Säurewaschung aktiviert [1], behandelt. Das Produkt destillierte dabei fortwährend im schwachen N₂-Strom ab. In einer tiefgekühlten Falle sammelten sich 4,0 g (80%) **2b**, Sdp. 59–60° bei erneuter Destillation. - IR. (CCl₄): 1283*m*, 1195*s*, 1120*m*, 1025*m*, 980*m*, 915*s*, 720*m*. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 6,41 (*d*×*d*×*d*, *J*=27, 17 und 11, 1H); 5,37 (*d*, verbreitert, *J*=17, 1H); 5,04 (*d*, verbreitert, *J*=11, 1H); 1,7 (*m*, schmal, 6 H). - ¹⁹F-NMR.: -51 (*d*, *J*=29). - MS. (200°): 100 (66, *M*⁺), 85 (100).

C₆H₉F (100,1) Ber. C 71,97 H 9,06% Gef. C 72,22 H 8,58%

b) 3-Fluor-4-methyl-1,3-hexadien (**6**). Entsprechend wurde **5b** mit Zink behandelt. Nach 1 Std. Rühren bei 25° wurde das Produkt **6** unmittelbar aus dem Ansatz abdestilliert. Nach neuerlicher Destillation bei 80–82° war **6** rein (GC.: 2 *m*, 10% *Ap-L*, 90°; 2 *m*, 10% *C-20M*, 90°); 70% Ausbeute. - ¹H-NMR.: 6,50 (*d*×*d*×*d*, *J*=32, 17 und 11, 1H); 5,40 (*d*, *J*=17, 1H); 5,02 (*d*, *J*=11, 1H); 2,1 (*m*, 2 H); 1,75 (*t*, verzerrt, *J*=2, 3 H); 1,00 (*t*, *J*=7, 3 H). - ¹⁹F-NMR.: -51 (*d*, *J*=30) und -52 (*d*, *J*=30) im Verhältnis 4:6. - MS.: 114 (10, *M*⁺), 79 (100).

C₇H₁₁F (114,1) Ber. C 73,65 H 9,71% Gef. C 73,57 H 9,62%

c) 3-Fluor-2,4-dimethyl-1,3-pentadien (**8**). Bei gleichartiger Behandlung (ausgenommen 24 Std. Erhitzen auf 130°) lieferten 9,3 g (50 mmol) **1c** 2,95 g (52%) **2c** vom Sdp. 97–98°. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 5,1 (*m*, 2 H); 1,7 (*m*, 9 H). - MS. (200°): 114 (84, *M*⁺), 99 (100).

C₇H₁₁F (114,2) Ber. C 73,65 H 9,71% Gef. C 73,46 H 9,89%

d) 2-Fluor-1-methyl-1,3-cycloheptadien (**12a**). Bei 60° wurden 6,0 g (25 mmol) **3c**, 2,5 g (38 mmol) säure-aktiviertes Zink und 25 ml Diäthylenglycoldimethyläther 1 Std. kräftig gerührt. Das Produkt wurde zusammen mit einem Grossteil des Lösungsmittels bei 60–70°/20 Torr abdestilliert, dann in 100 ml Wasser gegossen, mit 5mal 15 ml Petroläther ausgeschüttelt und 3mal 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Einengen (20-cm-Widmer-Kolonnen) blieben 1,51 g (48%) Rückstand, der mittels präp. GC. (6 *m*, 20% *Ap-L**, 100°) nachgereinigt wurde, Sdp. 30–33°/0,2 Torr. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 5,8 (*m*, *d*-artig, 2 H); 2,2 (*m*, 4 H); 1,9 (*m*, 2 H); 1,76 (*d*, *J*=4, 3 H).

$^1\text{H-NMR}$. (360 MHz): 5,8 (*m*, 2 H); 2,28 (*qa*, $J=4$, 2 H); 2,21 (*qa*, $J=5$, 2 H); 1,82 (*qi*, $J=5$, 2 H); 1,74 (*d*, $J=3$, 3 H). - $^{19}\text{F-NMR}$.: - 30 (*m*). - MS. (150°): 126 (94, M^+), 111 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}$ (126,2) Ber. C 76,16 H 8,79% Gef. C 76,06 H 8,92%

e) 2-Fluor-1-methyl[4- ^2H]-1,3-cycloheptadien (**12b**). Entsprechend entstanden aus 5,0 mmol **10b** 50% **12b**. - $^1\text{H-NMR}$.: 5,85 (*d*, $J=14$, 1 H); 2,3 (*m*, 4 H); 1,8 (*m*, 5 H). - $^{19}\text{F-NMR}$.: - 30 (*m*). - MS. (150°): 127 (62, M^+), 55 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{10}^2\text{HF}$ (127,2) Ber. C 75,55 H 8,81% Gef. C 75,31 H 8,78%

f) 8-Fluor-1-methyl-8-bicyclo[3.2.2]hepten-6,6,7,7-tetracarbonitril (**13**). Eine Mischung aus 0,32 g (2,5 mmol) **12a**, 0,33 g (2,5 mmol) Äthylentetracarbonitril und 5 ml Tetrahydrofuran siedete 1 Std. unter Rückfluss. Der Rückstand gab nach Abdunsten des Lösungsmittels und Kristallisieren aus Petroläther/Aceton 1:1 0,38 g (63%) farbloses Produkt **13**, Smp. 135-137° (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$. (Aceton- d_6): 6,10 (*t*, $J=8$, 1 H); 4,0 (*m*, 1 H); 2,0 (*m*, 6 H); 1,85 (*d*, $J=3$, 3 H). - $^{19}\text{F-NMR}$. (Aceton- d_6): - 14 (*m*). - MS. (150°): 256 (8, $M^+ + 2$), 254 (12, M^+), 128 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FN}_4$ (254,2) Ber. C 66,13 H 4,36% Gef. C 66,24 H 4,48%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schlosser & B. Spahić, *Helv.* 63, 1223 (1980).
- [2] M. Schlosser & Le Van Chau, *Synthesis* 1973, 112; *idem*, *Helv.* 58, 2594 (1975).
- [3] A. P. ter Borg & A. F. Bickel, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 80, 1229 (1961); D. G. Lindsay & C. B. Reese, *Tetrahedron* 21, 1673 (1965).
- [4] Übersicht: G. Maier, «Valenzisomerisierungen», Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 111-121.
- [5] R. Stroh, in Houben/Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Herausg. E. Müller, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1962, Band 5/3, S. 864.
- [6] O. P. Vig, J. P. Salota, M. P. Sharma & S. D. Sharma, *Indian J. Chemistry* 6, 188 (1968); *Chem. Abstr.* 69, 87195p (1968).