

138. Elektrophile Substitutionsreaktionen des 1,1-Difluoro-1*H*-cyclopropabenzols

von Richard Neidlein* und Matthias Kohl

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

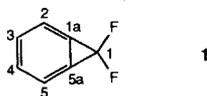
Herrn Prof. Dr. Dr. *h.c. mult.* Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

(1. VI. 90)

Electrophilic Substitution Reactions of 1,1-Difluoro-1*H*-cyclopropabenzene

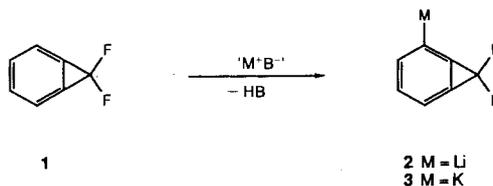
1,1-Difluoro-1*H*-cyclopropabenzene (**1**) can be deprotonated with strong bases at C(2). The resulting 1,1-difluoro-2-lithio-1*H*-cyclopropabenzene (**2**) reacts with electrophiles to form C(2)-substituted derivatives of **1**. The *Diels-Alder* reactions with electron-poor dienes, characteristic for 1*H*-cyclopropabenzene, do not occur with the 1,1-difluoro analogue **1**.

Über die Chemie des 1,1-Difluoro-1*H*-cyclopropabenzols (**1**) [1] ist bisher wenig bekannt. Ausnahmen bilden dessen Reaktionen mit reaktiven Ni(0)-Komplexen, die zur Bildung von 7-Metalla-8,8-difluorotricyclo[4.1.1.0]hepta-2,4-dienen [2] sowie 9-Nickela-10,10-difluorobicyclo[4.3.1^{1,6}]octa-1,3,5-trien [3] führen, und die Erzeugung des unterhalb -50° beständigen, aromatischen 1-Fluorocyclopropabenzene-1-yl-Kations [4]. Letzteres kann aus **1** mittels Fluorosulfonsäure bei tiefen Temperaturen erhalten werden.



Ausgehend von **1** beschreiben wir einen einfachen Syntheseweg zur Herstellung mono- und disubstituierter 1,1-Difluorocyclopropabenzol-Derivate. Entscheidender Schritt dieser Methode ist die regioselektive Metallierung an C(2) von **1**, die zu den Alkalimetallorganen **2** und **3** führt, welche nach unserem Wissen die bisher ersten am Benzol-Ring metallierten Cyclopropa-arene sind (*Schema 1*).

Schema 1



Als Folge des elektronenanziehenden Charakters der beiden F-Atome kann **1** bei tiefen Temperaturen sowohl mit starken C- als auch N-Basen an C(2) deprotoniert werden. Folgende Basen wurden verwendet: *a*) BuLi, TMEDA, THF (-90° , 2 h); *b*) BuLi, THF (-90° , 3,5 h); *c*) BuLi, KO(*t*-Bu), THF (-105° , 20 min); *d*) Lithium-diisopropylamid, THF, Et₂O (-80° bis -60° , 3,5 h); *e*) Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, THF, Et₂O (-90° bis -70° , 4 h).

Die Basizitäten von BuLi in Hexan und KO(*t*-Bu) in THF reichen hierfür nicht aus. Das nach *Methode c* aus **1** erzeugte, extrem thermolabile 1,1-Difluoro-2-kalium-1*H*-cyclopropabenzol (**3**) zersetzt sich bereits bei -105° , während die entsprechende lithiumorganische Verbindung sich unterhalb -60° als beständig erweist. Mit Elektrophilen (EX) führt das Lithiumorganyl **2** bei tiefen Temperaturen unter LiX-Abspaltung zu den an C(2)-substituierten 1,1-Difluorocyclopropabenzolen **4**. Die Ausbeuten an **4** betragen mit Ausnahme von **4f** 40 bis 72% (*Schema 2* und *Tab.*).

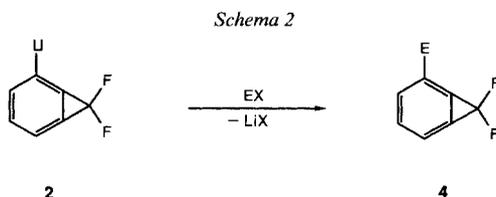
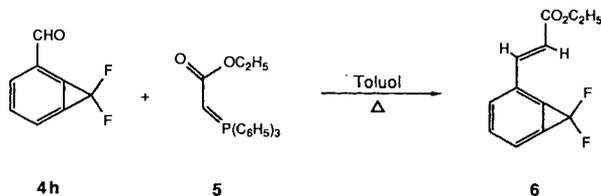


Tabelle. Ausbeuten der Umsetzungen von **2** mit Elektrophilen (EX)

Elektrophil (EX)	E	Produkt	Ausbeute [%]
I ₂	I	4a	58
(PhS) ₂	PhS	4b	50
CD ₃ OD	D	4c	48
PhN=C=O	PhNHCO	4d	66
PhN=C=S	PhNHCS	4e	72
PhCN	NC	4f	20
Ph ₂ C=O	Ph ₂ COH	4g	50
Me ₂ N-CHO	CHO	4h	63
1) MgBr ₂			
2) CO ₂	CO ₂ H	4i	40
Me ₃ SiCl	Me ₃ Si	4j	58
		4k	52

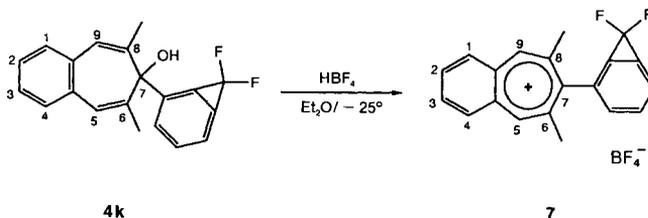
Das aus DMF und **2** synthetisierte, sich unterhalb 0° verfestigende 1,1-Difluoro-1*H*-cyclopropabenzol-2-carbaldehyd (**4h**) zeigt charakteristische Aldehyd-Eigenschaften. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird **4h** nahezu quantitativ ins entsprechende Hydrazon übergeführt und mit Phosphan **5** in Toluol (*Wittig*-Reaktion) erhält man in einer Ausbeute von 94% den sowohl thermisch als auch gegenüber Luft beständigen, (*E*)-konfigurierten Acrylsäure-ester **6** (*Schema 3*).

Schema 3



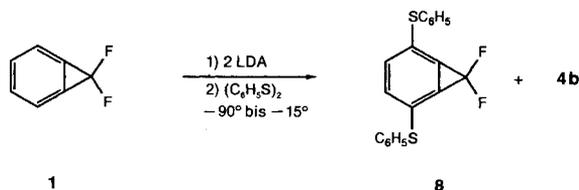
Die Überführung des Alkohols **4k** ins aromatische Benzotropylium-Salz **7** gelingt mit HBF_4 in Et_2O (Schema 4). Erwartungsgemäss kommt es in Folge des diamagnetischen Ringstromes zu einer Tieffeldverschiebung der ^1H -Resonanzen für H–C(5) und H–C(9) in **7** ($\delta = 9,71$ ppm) verglichen mit denen von **4k** ($\delta = 6,65$ ppm).

Schema 4



Mit einem Überschuss an Base und **1** sind auch 2,5-disubstituierte 1,1-Difluorocyclopropabenzole zugänglich. So kann, ausgehend von **1**, mit der zweifachen molaren Menge an Lithium-diisopropylamid und Diphenyl-disulfid, Bis(phenylthioether) **8** hergestellt werden (Schema 5).

Schema 5



Die Herstellung weiterer disubstituierter Derivate von **1** sowie die Möglichkeit der nukleophilen Substitution an C(3) des Cyclopropa-arens **1** via 2,3-Dehydro-1,1-difluorocyclopropabenzol ist Gegenstand momentaner Untersuchungen.

Der induktive oder möglicherweise auch hyperkonjugative Einfluss der beiden F-Atome spiegelt sich auch in der Cycloadditionsfähigkeit von **1** wider. So sind die am 1*H*-Cyclopropabenzol aufgefundenen *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf [5] der elektronenarmen Diene: *a*) 2,3,4,5-Tetrabromothiophen-1,1-dioxid, *b*) 2,3,4,5-Tetrachlorothiophen-1,1-dioxid, *c*) 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon,

d) 2-Oxo-4,5-diphenylcyclopenta-3,5-dien-1,3-dicarbonsäure-dimethylester, e) 3,4,5,6-Tetrachloro-*o*-benzochinon auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen nicht auf das 1,1-Difluoro-Analogon **1** übertragbar. Dies steht in guter Übereinstimmung mit PES-Untersuchungen von *Heilbronner* und Mitarbeitern [6]. Denen zur Folge führt der Ersatz der beiden CH₂-Protonen (H–C(1)) im 1*H*-Cyclopropabenzol gegen zwei F-Atome zu einer drastischen Absenkung der HOMO-Energie Lage des Cyclopropabenzol-Systems.

Der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. *W. Kramer*, Frau *A. Schormann* für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy*, *P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für Lieferungen von Chemikalien sowie der *Fa. ICN Biomedicals GmbH*, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Versuche wurden unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Schmp. auf einem *Reichert*-Schmelzpunkt-Mikroskop, Schmelzapparatur nach *Totoli* der *Fa. Büchi*, Zürich, nicht korrigiert. SC: Säulen gepackt mit Kieselgel der *Fa. ICN Biomedicals GmbH*, Eschwege (Korngrösse: 0,063–0,2 mm). UV/VIS: *Carl-Zeiss DMR4*. IR: *Perkin-Elmer*-Gerät 325. MS: *Varian MAT-311 A*. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: *Bruker WM 250*; chemische Verschiebungen in δ -Werten rel. zu TMS als internen Standard; ¹⁹F-NMR-Spektren: *Jeol FX-90Q*; externer Standard CFC₃; Unterscheidung der CH_n-Atome durch *J*-moduliertes Spin-Echo. Elementaranalysen: *Heraeus*, autom. C-, H- und N-Analysator.

1. *1,1-Difluoro-2-lithium-1H-cyclopropabenzol (2)*. Einer Lsg. von 473 mg (3,75 mmol) *1,1-Difluoro-1H-cyclopropabenzol (1)* in 10 ml H₂O-freiem THF wird unter Ar bei –95° innerhalb von 5 min 2,8 ml (4,48 mmol) BuLi in Hexan hinzugetropft. Nach 5 min bei –95° fügt man 0,7 ml (4,65 mmol) TMEDA zu und rührt 2 h bei –90°. Die tiefrote Lsg. wurde für nachfolgende Reaktionen verwendet.

2. *1,1-Difluoro-2-iodo-1H-cyclopropabenzol (4a)*. Zu der aus 0,473 mg (3,75 mmol) **1** hergestellten Lsg. von **2** tropft man bei –100° innerhalb von 2 min 1,18 g (4,65 mmol) I₂ in 10 ml H₂O-freiem THF. Nach 1 h bei –90° wird langsam auf –40° erwärmt, Et₂O/Hexan sowie wässr. Na₂S₂O₃-Lsg. zugegeben und die org. Phase i. V. eingedampft. Der Rückstand wird mittels SC (Kieselgel, Hexan) und nachfolgender Kugelrohrdestillation (100–110°/9 Torr) gereinigt: 0,548 mg (58%) **4a** als farbloses Öl. UV/VIS (MeCN): 244 (3,87). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 7,37 (*dd*, ³*J* = 7,5, 6,5, H–C(4)); 7,48 (*dt*, ³*J* = 6,5, ⁴*J*(H,F) = 3,4, H–C(5)); 8,00 (*d*, ³*J* = 7,5, H–C(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 78,8 (C(2)); 100,5 (*t*, ¹*J*(C,F) = 308, C(1)); 132,6 (*t*, ²*J*(C,F) = 20, C(1a) oder C(5a)); 135,8 (*t*, ²*J*(C,F) = 21, C(1a) oder C(5a)); 136,8 (C(4)); 144,4 (C(3)); Zuordnung mittels selektiver ¹³C{¹H}-Entkopplungsexperimente. ¹⁹F-NMR (84 MHz, CDCl₃): 81,1 (*d*, ⁴*J*(H,F) = 3,4). MS (80 eV): 252 (23, *M*⁺), 125 (100, [*M* – 1]⁺). Anal. ber. für C₇H₃F₂I: 251,9245; gef.: C 251,9244 (MS).

3. *1,1-Difluoro-2-(phenylthio)-1H-cyclopropabenzol (4b)*. Eine Lsg. von **2**, hergestellt aus 0,3 g (2,26 mmol) **1** und 7 ml H₂O-freiem THF analog *Exper. 1* (gleiche Mol-Verhältnisse), wird bei –105° innerhalb 1 min mit 0,57 g (2,6 mmol) (PhS)₂ in 4 ml H₂O-freiem THF versetzt. Nach 1 h bei –90° erwärmt man innerhalb von 3 h auf –40°, fügt H₂O, Hexan sowie Et₂O hinzu und trennt die Phasen. Die org. Phase wird i. V. eingeeengt und mit wenig THF, 20 ml MeOH, 10 ml H₂O, 10 ml 1*N* HCl und 5 g Zn-Pulver versetzt. Nach 20 min (DC-Kontrolle) filtriert man nicht umgesetztes Zn ab, extrahiert mit Hexan/Et₂O und wäscht die org. Phase mit wässr. Na₂CO₃-Lsg. Das Lsgm. wird i. V. abgedampft und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan) gereinigt: 0,264 g (50%) **4b**, farbloses Öl. UV/VIS (MeCN): 270 (4,22), 330 (3,29, sh). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 7,17 (*dt*, ³*J* = 6,5, ⁴*J*(H, F) = 3,5, H–C(5)); 7,35 (*d*, ³*J* = 7,9, H–C(3)); 7,43–7,5 (*m*, H–C(4), H–C(3'), H–C(4'), H–C(5')); 7,57 (*mc*, H–C(2'), H–C(6')). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 99,8 (*t*, ¹*J*(C,F) = 304, C(1)); 111,4 (C(5)); 126,2 (*t*, ²*J*(C,F) = 20, C(1a) oder C(5a)); 130,3 (*t*, ²*J*(C,F) = 18, C(1a) oder C(5a)); 129,6, 129,8, 130,6, 135,8 (tert. C-Atome); 130,6 (C(2)); 133,1 (C(1')). MS (80 eV): 234 (100, *M*⁺). Anal. ber. für C₁₃H₈F₂S: 234,0314; gef. 234,0313 (MS). Sulfon; farblose Kristalle, Schmp. 84° (Hexan/Et₂O). Anal. ber. für C₁₃H₈F₂O₂S (266,267): C 58,64, H 3,03; gef.: C 58,51, H 3,04.

4. *1,1-Difluoro-N-phenyl-1H-cyclopropabenzol-2-carboxamid (4d)*. Zu einer Lsg. von **2** in 10 ml H₂O-freiem THF, hergestellt aus 0,5 g (3,96 mmol) **1** analog *Exper. 1* (gleiche Mol-Verhältnisse), gibt man in 4 min unterhalb –100°, 0,505 g (4,24 mmol) Phenyl-isocyanat in 5 ml H₂O-freiem THF. Nach 2 h bei –90° erwärmt man innerhalb von 2 h auf –45°, fügt Et₂O und 1N HCl hinzu und trennt die Phasen bei RT. Die org. Phase wird mehrfach mit wässr. NH₄Cl-Lsg. gewaschen, das Lsgm. i. V. abgezogen und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/Et₂O 1:1) gereinigt: 0,642 g (66%) **4d**, farblose Kristalle. Schmp. 115° (Et₂O/Hexan). UV/VIS (MeCN): 226 (4,29), 272 (3,98), 288 (3,95 sh). IR (KBr): 1653 (C=O). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 7,16 (t, ³J = 7,5, H–C(4'')); 7,36 (t, ³J = 7,5, H–C(3''), H–C(5'')); 7,62–7,71 (m, H–C(2''), H–C(6''), H–C(5'')); 7,82 (t, ³J = 7,25, H–C(4'')); 8,24 (br. s, NH); 8,38 (d, ³J = 7,25, H–C(3'')). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 100,0 (t, ¹J(C,F) = 305, C(1)); 119,3 (C(5)); 120,4 (C(2''), C(6'')); 123,3 (C(2)); 125,1 (C(4'')); 125,3 (t, ²J(C,F) = 21, C(1a) oder C(5a)); 129,0 (C(3''), C(5'')); 129,2 (t, ²J(C,F) = 20, C(1a) oder C(5a)); 135,3 (C(3)); 136,3 (C(4)); 137,1 (C(1'')); 160,3 (CO); Zuordnung mittels selektiver ¹³C{¹H}-Entkopplungsexperimente. ¹⁹F-NMR (84 MHz, CDCl₃): 80,3 (d, ⁴J(H,F) = 2,9). MS (80 eV): 245 (90, M⁺), 126 (100, [M – C₆H₅NCO]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₉F₂NO (245,231): C 68,57, H 3,70, N 5,71; gef.: C 68,35, H 3,50, N 5,63.

5. *1,1-Difluoro-N-phenyl-1H-cyclopropabenzol-2-carbothioamid (4e)*. Zu einer Lsg. von **2** in 10 ml H₂O-freiem THF, hergestellt aus 0,47 g (3,75 mmol) **1** in 10 ml H₂O-freiem THF analog *Exper. 1*, gibt man in 5 min bei –100° 0,56 g (4,15 mmol) Phenyl-isothiocyanat in 4 ml H₂O-freiem THF. Nach 1 h bei –100° und 1 h bei –85° wird innerhalb 2 h auf –50° erwärmt und mit Et₂O sowie 1N HCl versetzt. Aufarbeitung analog *Exper. 4*. Nach SC (Kieselgel, Hexan/Et₂O) erhält man 0,704 g (72%) **4e**, dunkelgelbe Kristalle. Schmp. 133–134° (Zers., Et₂O/THF). UV/VIS (MeCN): 236 (4,17), 261 (4,12, sh), 274 (4,07, sh), 332 (3,75). ¹H-NMR (250,13 MHz, (D₆)DMSO): 7,32 (t, ³J = 7,4, H–C(4'')); 7,47 (t, ³J = 7,4, H–C(3''), H–C(5'')); 7,87 (dd, ³J = 7,5, ⁴J = 1,3, H–C(2''), H–C(6'')); 7,93 (dt, ³J = 7,3, H–C(4)); 8,38 (d, ³J = 7,3, H–C(3'')); 12,12 (br. s., NH, mit D₂O austauschbar). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)DMSO): 100,3 (t, ¹J(C,F) = 303, C(1)); 118,7 (C(5)); 124,2, 126,5, 128,7, 132,7, 136,7 (tert. C-Atome); 127,6 (t, ²J(C,F) = 20, C(1a) oder C(5a)); 129,0 (t, ²J(C,F) = 20, C(1a) oder C(5a)); 131,4 (C(2)); 139,5 (C(1'')); 190,3 (C=S). MS (80 eV): 261 (100, M⁺). Anal. ber. für C₁₄H₉F₂NS (261,295): C 64,36, H 3,47, N 5,36; gef.: C 64,44, H 3,37, N 5,32.

6. *1,1-Difluoro-1H-cyclopropabenzol-2-carbonitril (4f)*. Zu einer Lsg. von **2** in 10 ml H₂O-freiem THF, hergestellt aus 0,3 g (2,26 mmol) **1** analog *Exper. 1* (gleiche Mol-Verhältnisse), gibt man bei –105° in 13 min 0,3 g (2,52 mmol) PhCN in 4 ml H₂O-freiem THF. Nach 1 h bei –90° wird auf RT. erwärmt und die dunkelbraune Lsg. mit wässr. NaCl-Lsg., Hexan sowie Et₂O versetzt. Die org. Phase wird mehrfach mit wässr. NH₄Cl-Lsg. und 0,5N NaOH gewaschen, das Lsgm. i. V. abgedampft und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/Et₂O 3:2) gereinigt: 68 mg (20%) **4f**, farblose Kristalle. Schmp. 51° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 226 (4,15), 267 (3,29). IR (KBr): 2243 (CN). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 7,82 (m, H–C(5)); 7,84 (t, ³J = 7,0, H–C(4)); 8,02 (dd, ³J = 7,0, ⁴J = 1,1, H–C(3)). MS (80 eV): 151 (100, M⁺). Anal. ber. für C₈H₃F₂N (151,106): C 63,59, H 2,50, N 9,27; gef.: C 63,62, H 2,62, N 9,40.

7. *(1,1-Difluoro-1H-cyclopropabenzol-2-yl)diphenylmethanol (4g)*. Zu einer Lsg. von **2** in THF, hergestellt aus 0,51 g (4,05 mmol) **1** in 10 ml H₂O-freiem THF analog *Exper. 1* (gleiche Mol-Verhältnisse), gibt man bei –100° in 5 min 1 g (5,5 mmol) Benzophenon in 7 ml H₂O-freiem THF. Nach 2 h bei –85° taut man auf RT. auf, fügt Hexan, Et₂O sowie ges., wässr. NH₄Cl-Lsg. hinzu und engt die org. Phase i. V. ein. Der Rückstand wird mittels SC (Kieselgel, Hexan/Et₂O 6:1) gereinigt: 0,624 g (50%) **4g**, farblose Kristalle. Schmp. 55° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 260 (3,31). IR (KBr): 3598 (OH). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 2,86 (s, OH, mit D₂O austauschbar); 7,31 (s, 2 Ph); 7,41 (dt, ³J = 6,6, ⁴J(H,F) = 3,5, H–C(5)); 7,65 (dd, ³J = 7,5, ³J = 6,6, H–C(4)); 7,76 (d, ³J = 7,5, H–C(3)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 80,0 (C–OH); 100,4 (t, ¹J(C,F) = 303, C(1)); 114,8 (C(5)); 127,3, 127,9, 128,3, 132,5, 135,7 (tert. C-Atome); 129,1 (t, ²J(C,F) = 19, C(1a) oder C(5a)); 138,2, 145,7 (quart. C-Atome); C(1a) oder C(5a) verdeckt. MS (80 eV): 308 (9, M⁺), 105 (100, C₆H₅CO⁺). Anal. ber. für C₂₀H₁₄F₂O (308,329): C 77,91, H 4,57; gef.: C 77,73, H 4,64.

8. *1,1-Difluoro-1H-cyclopropabenzol-2-carbaldehyd (4h)*. Zu einer Lsg. von **2** in THF, hergestellt aus 0,65 g (5,16 mmol) **1** in 10 ml H₂O-freiem THF analog *Exper. 1* (gleiche Mol-Verhältnisse), gibt man bei –100° innerhalb 2 min 0,57 g (7,8 mmol) DMF in 2 ml H₂O-freiem THF. Nach 1 h bei –90° wird innerhalb von 2,5 h auf –40° erwärmt und mit verd. HCl hydrolysiert. Man extrahiert mehrfach mit Et₂O, dampft die org. Phase i. V. ein und reinigt den Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Et₂O 2,5:1; 0,5 g (63%) **4h**, braun-gelbes Öl. UV/VIS (MeCN): 240 (4,08), 270 (310). IR (Film): 1710 (C=O). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 7,71 (dt, ³J = 7,25, ⁴J(H,F) = 3,1, H–C(5)); 7,81 (t, ³J = 7,25, H–C(4)); 8,1 (d, ³J = 7,25, H–C(3)); 10,03 (s, CHO). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 99,7 (t, ¹J(C,F) = 304, C(1)); 121,5 (C(5)); 125,5 (C(2)); 129,0 (t, ²J(C,F) = 21,3, C(1a) oder C(5a)); 130,9

(t , $^2J(\text{C},\text{F}) = 20,2$, C(1a) oder C(5a)); 135,8 (C(3), C(4)); 188,0 (CHO); Zuordnung mittels selektiver $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimente. ^{19}F -NMR (84 MHz, CDCl_3): 81,5 (d , $^4J(\text{H},\text{F}) = 3,1$). MS (80 eV): 154 (35, M^+), 126 (100, $[M - \text{CO}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_2\text{O}$ (154,118): C 62,35, H 2,62; gef.: C 62,40, H 2,74. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: orange Kristalle vom Schmp.: 233–235° (EtOH/THF).

9. 3-(I' , I' -Difluoro- I' -H-cyclopropabenzol-2-yl)prop-2-ensäure-ethylester (6). Verbindung **4h** (90 mg, 0,584 mmol) und 360 mg (1,04 mmol) (Ethoxycarbonylmethyliden)triphenylphosphoran (**5**) in 20 ml H_2O -freiem Toluol werden 10 h auf 80° anschliessend 8 h auf 100° erhitzt. Nach Abdampfen des Lsgsm. i. V. wird der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/ Et_2O 6:4) gereinigt: 123 mg (94%) **6**, farblose Kristalle. Schmp. 76–77°. UV/VIS (MeCN): 270 (4,40). IR (KBr): 1721 (C=O). ^1H -NMR (250,13 MHz, CDCl_3): 1,36 (t , $^3J = 7,1$, CH_3); 4,29 (q , $^3J = 7,1$, CH_2CH_2); 6,64 (d , $^3J = 15,7$, H-C(2)); 7,51 (dt , $^3J = 6,4$, $^4J(\text{H},\text{F}) = 3,5$, H-C(5')); 7,65 (d , $^3J = 15,7$, H-C(3)); 7,65–7,73 (m , H-C(3'), H-C(4')). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, CDCl_3): 14,2 (CH_3); 60,9 (CH_2); 100,0 (t , $^1J(\text{C},\text{F}) = 304$, C(1')); 117,0 (C(5')); 125,2, 135,2, 135,8, 138,4 (tert. C-Atome); 126,1 (C(2')); 126,8 (t , $^2J(\text{C},\text{F}) = 19,8$, C(1'a) oder C(5'a)); 130,2 (t , $^2J(\text{C},\text{F}) = 19,8$ C(1'a) oder C(5'a)); 166,1 (C=O). MS (80 eV): 224 (10, M^+), 151 (100, $[M - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{O}_2$ (224,210): C 64,43, H 4,50; gef.: C 64,07, H 4,56.

10. 1,1-Difluoro-1H-cyclopropabenzol-2-carbonsäure (**4i**). Eine Lsg. von **2** in 5 ml H_2O -freiem THF, hergestellt aus 0,2 g (1,59 mmol) **1** analog *Exper. 1* (gleiche Mol-Verhältnisse), wird unterhalb –90° portionsweise mit 0,593 g (2,3 mmol) $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Nach 45 min bei –90°, 35 min bei –75° leitet man unterhalb –100° CO_2 ein und fügt 5 ml H_2O -freies THF hinzu. Innerhalb 1 h wird auf –78° erwärmt, 3 h bei dieser Temp. gerührt und anschliessend langsam auf RT. erwärmt. Nach Versetzen der Suspension mit Et_2O und eiskalter 1N HCl wird die org. Phase i. V. eingengt und der Rückstand aus Hexan/ Et_2O kristallisiert: 0,108 g (40%) **4i**, farblose Kristalle, die sich auch bei tiefen Temp. rasch versetzen. UV/VIS (MeCN): 235 (4,09), 264 (3,13). IR (KBr): 3250–2450 (OH); 1710 (C=O). ^1H -NMR (250,13 MHz, CDCl_3): 7,81 (m , H-C(5)); 7,86 (t , $^3J = 7,1$, H-C(4)); 8,37 (d , $^3J = 7,1$, H-C(3)); 14,49 (br. s, CO_2H). MS (80 eV): 150 (92, $M - \text{HF}]^+$), 142 (68, $[M - \text{CO}]^+$), 141 (49, $[M - \text{CHO}]^+$), 125 (34, $[M - \text{CO}_2\text{H}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_2\text{O}_2$ (170,117): C 56,53, H 2,39; gef.: C 56,48, H 2,37.

11. 1,1-Difluoro-2-(trimethylsilyl)-1H-cyclopropabenzol (**4j**). Zu einer Lsg. von **2** in 10 ml H_2O -freiem THF, hergestellt aus 0,56 g (4,4 mmol) **1** analog *Exper. 1* (gleiche Mol-Verhältnisse), tropft man unterhalb –90° in 1 min 0,7 g (6,45 mmol) Me_3SiCl in 4,1 ml H_2O -freiem THF. Nach 1 h bei –90° erwärmt man langsam auf RT., zieht das Lsgm. i. V. ab und destilliert das zurückbleibende Öl mehrfach (Kugelrohrdestillation: 105–110°/8–9 Torr): 0,51 g (58%) **4j**, farbloses Öl. UV/VIS (MeCN): 217, 262. ^1H -NMR (250,13 MHz, CDCl_3): 0,33 (s, 3 CH_3); 7,47 (dt , $^3J = 6,9$, $^4J(\text{H},\text{F}) = 3,9$, H-C(5)); 7,59 (t , eigentlich dd , H-C(4)); 7,81 (d , $^3J = 7,1$, H-C(3)). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, CDCl_3): –2,2 (CH_3); 101,3 (t , $^1J(\text{C},\text{F}) = 305$, C(1)); 115,8 (C(5)); 127,8 (t , $^2J(\text{C},\text{F}) = 21$, C(1a) oder C(5a)); 131,6 (C(2)); 134,4 (t , $^2J(\text{C},\text{F}) = 19$, C(1a) oder C(5a)); 133,8, 140,2 (tert. C-Atome). MS (80 eV): 198 (6, M^+), 183 (18, $[M - \text{CH}_3]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{Si}$ (198,290): C 60,57, H 6,10; gef.: C 60,46, H 6,05.

12. 7-(I' , I' -Difluoro- I' -H-cyclopropabenzol-2-yl)-7-hydroxy-6,8-dimethyl-7H-benzocyclohepten (**4k**). Zu einer Lsg. von **2** in 14 ml H_2O -freiem THF (Herstellung analog *Exper. 1* aus 0,473 g (3,75 mmol) **1**) tropft man bei –105° in 8 min 0,64 g (3,48 mmol) 7H-Benzocyclohepten-7-on in 5 ml H_2O -freiem THF. Nach 2 h bei –85° taut man auf –40° auf, hydrolysiert mit 30 ml ges., wässr. NH_4Cl -Lsg. und trennt die Phasen bei RT. Die org. Phase wird mehrfach mit obiger NH_4Cl -Lsg. gewaschen, i. V. eingengt und der Rückstand mittels SC (Al_2O_3 NII-III, Hexan/ Et_2O 2:1) gereinigt: 0,604 g (52%) **4k**, farblose Kristalle. Schmp. 116–117°. UV/VIS (MeCN): 229 (4,55). IR (KBr): 3598, 3430 (O–H), 1670, 1635 (C=C). ^1H -NMR (250,13 MHz, CDCl_3): 2,15 (s, OH, mit D_2O austauschbar); 2,27 (s, 2 CH_3); 6,65 (s, H-C(5), H-C(9)); 6,94 (m , H-C(1), H-C(4) oder H-C(2), H-C(3)); 7,0–7,1 (m , 3 H, H-C(1), H-C(4) oder H-C(2), H-C(3), und H-C(5)); 7,25 (dd , $^3J = 7,5$, $^2J = 6,5$, H-C(4)); 7,34 (d , $^3J = 7,5$, H-C(3')). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, CDCl_3): 21,8 (CH_3); 100,2 (t , $^1J(\text{C},\text{F}) = 304$, C(1')); 115,0 (C(5')); 125,4, 125,5, 129,2, 131,6, 134,9 (tert. C-Atome); 126,7 (t , $^2J(\text{C},\text{F}) = 20$, C(1a') oder C(5a')); 128,8, 129,4 (quart. C-Atome, teilweise verdeckt); 135,0 (C(4a), C(9a)); 135,9 (C(7)); 141,9 (C(6), C(8)). ^{19}F -NMR (84 MHz, CDCl_3): 82,9 (d , $^4J(\text{H},\text{F}) = 3,6$). MS (80 eV): 310 (2, M^+), 185 (10, $[M - \text{C}_7\text{H}_5\text{F}_2]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}$ (310,347): C 77,41, H 5,20; gef.: C 77,34, H 5,05.

13. 7-(I' , I' -Difluoro- I' -H-cyclopropabenzol-2-yl)-6,8-dimethylbenzotrop-7-ylum-tetrafluoroborat (**7**). Verbindung **4k** (0,21 g, 0,677 mmol) in 6 ml abs. Et_2O wird bei –25° innerhalb 8 min mit 88 ml (0,64 mmol) 54% HBF_4 in Et_2O versetzt. Nach 30 min bei –25° saugt man ab, wäscht sofort mit viel H_2O -freiem Et_2O nach und kristallisiert aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ um: 0,134 g (55%) **7**, gelbe Kristalle. Schmp. 145° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 225 (4,23), 2,44 (4,19, sh), 285 (4,56), 343 (3,66), 365 (3,40), 434 (3,33). IR (KBr): 1665, 1570, 1535 (C=C). ^1H -NMR (250,13 MHz,

CD₂Cl₂): 2,72 (s, 2 CH₃); 7,72 (d, ³J = 7,5, H–C(3′)); 7,83 (dt, ³J = 6,8, ⁴J(H,F) = 3,3, H–C(5′)); 8,04 (t, eigentlich dd, H–C(4′)); 8,53 (mc, 2 H); 8,75 (mc, 2 H), H–C(1), H–C(2), H–C(3), H–C(4); 9,71 (s, H–C(5), H–C(9)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CD₂Cl₂): 29,7 (2 CH₃); 100,0 (t, ¹J(C,F) = 305, C(1′)); 117,9 (C(5′)); 126,5 (t, ²J(C,F) = 19, C(1a′) oder C(5a′)); 128,7 (C(2′)); 131,2 (t, ²J(C,F) = 18, C(1a′) oder C(5a′)); 133,1 136,9, 137,1, 138,5 (tert. C-Atome); 143,3 (C(4a), C(9a)); 153,3 (C(6), C(8)); 160,3 (C(5), C(9)); 166,7 (C(7)). ¹⁹F-NMR (84 MHz, CD₂Cl₂): 81,0 (d, ⁴J(H,F) = 3,3, CF₂); 150,4 (s, BF₄). Anal. ber. für C₂₀H₁₅BF₆ (380,144): C 63,19, H 3,98; gef.: C 63,02, H 3,82.

14. 2,5-Bis(phenylthio)-1,1-difluoro-1H-cyclopropabenzol (**8**). Eine Lsg. von 0,856 g (8 mmol) LiN(i-Pr)₂ in 15 ml abs. Et₂O wird bei –90° innerhalb von 10 min mit 0,5 g (3,97 mmol) **1** in 6,5 ml H₂O-freiem THF versetzt. Nach 3,5 h bei –75° kühlt man die tiefblaue Lsg. auf –95° ab, tropft 2 g (9,17 mmol) (PhS)₂ in 8 ml H₂O-freiem THF zu, taut innerhalb von 4 h auf –15° auf und fügt Hexan, Et₂O sowie H₂O hinzu. Die org. Phase wird abgetrennt, mehrfach mit wässr. Na₂CO₃- und NH₄Cl-Lsg. gewaschen und i. V. eingeeengt. Nach SC (Kieselgel, Hexan) erhält man 0,325 (35%) **4b** sowie 0,108 (8%) **8**, farblose Kristalle. Schmp. 100–103°. UV/VIS (MeCN): 302 (4,26). ¹H-NMR (250,13 MHz, CDCl₃): 7,36–7,57 (m). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 99,2 (t, ¹J(C,F) = 304, C(1)); 127,6 (t, ²J(C,F) = 19,9, C(1a), C(5a)); 127,8 (C(2), C(5)); 131,1 (C(1′), C(1′′)); 129,2, 129,7, 132,4, 132,5 (tert. C-Atome). MS (80 eV): 342 (100, M⁺). Anal. ber. für C₁₉H₁₂F₂S₂ (342,420): C 66,65, H 3,53; gef.: C 66,54, H 3,30.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) E. Vogel, S. Korte, W. Grimme, H. Günther, *Angew. Chem.* **1968**, *98*, 374; *ibid. Int. Ed.* **1968**, *7*, 289; b) C. Glück, V. Poignée, H. Schwager, *Synthesis* **1987**, 260.
- [2] a) H. Schwager, C. Krüger, R. Neidlein, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 72; *ibid. Int. Ed.* **1987**, *26*, 65; b) H. Schwager, R. Benn, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 73; *ibid. Int. Ed.* **1987**, *26*, 67.
- [3] R. Benn, H. Schwager, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 229.
- [4] a) U. Burger, P. Müller, L. Zuiderna, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1881; b) B. Halton, A. D. Woolhouse, H. M. Hügel, D. P. Kelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 247; c) B. Halton, H. M. Hügel, D. P. Kelly, P. Müller, U. Berger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 258.
- [5] a) R. Neidlein, M. Kohl, W. Kramer, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1311; b) M. Kohl, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.
- [6] J. Lecultre, E. Heilbronner, P. Müller, D. Rodriguez, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 2385.