

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

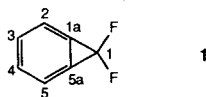
Herrn Prof. Dr. Dr. *h.c. mult.* Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

(1. VI. 90)

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

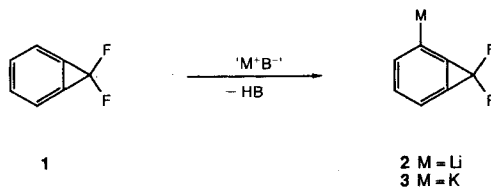
1,1-Difluoro-1*H*-cyclopropabenzene (**1**) can be deprotonated with strong bases at C(2). The resulting 1,1-difluoro-2-lithio-1*H*-cyclopropabenzene (**2**) reacts with electrophiles to form C(2)-substituted derivatives of **1**. The *Diels-Alder* reactions with electron-poor dienes, characteristic 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-Difluor-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.*).

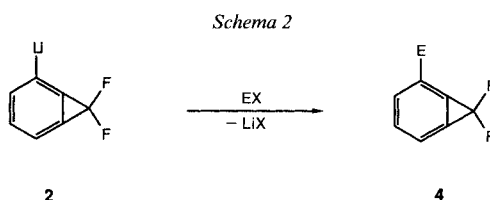
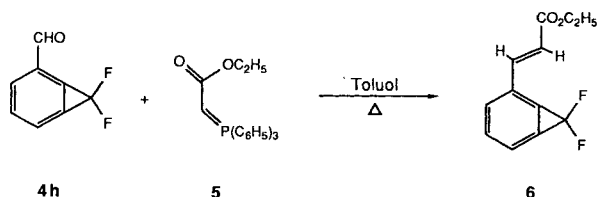


Tabelle. Ausbeuten der Umsetzungen von **2** mit Elektrophilen (EX)

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

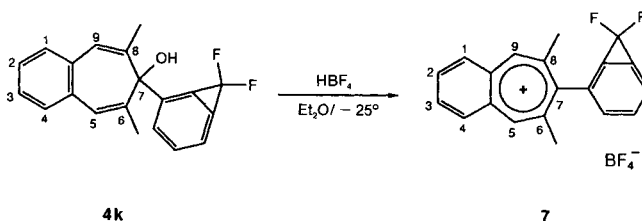
Das aus DMF und **2** synthetisierte, sich unterhalb 0° verfestigende 1,1-Difluor-1*H*-cyclopropabenzol-2-carbaldehyd (**4h**) zeigt charakteristische Aldehyd-Eigenschaften. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird **4h** nahezu quantitativ ins entsprechende Hydrazon übergeführt und mit Phosphan **5** in Toluol (*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



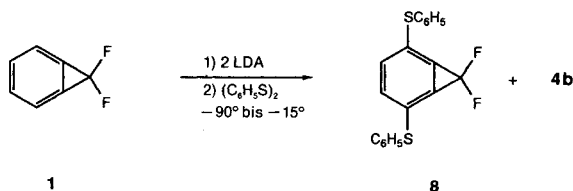
Die Überführung des Alkohols **4k** ins aromatische Benzotropylum-Salz **7** gelingt mit HBF_4 in Et_2O (Schema 4). Erwartungsgemäss kommt es in Folge des diamagnetischen Ringstromes zu einer Tieffeldverschiebung der ^1H -Resonanzen für H–C(5) und H–C(9) in **7** ($\delta = 9,71$ ppm) verglichen mit 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 1H-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 Tottoli 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 CFCl₃; Unterscheidung der CH_n-Atome durch *J*-moduliertes Spin-Echo. Elementaranalysen: Heraeus, autom. C-, H- und N-Analysator.

1. 1,1-Difluoro-2-lithium-1*H*-cyclopropabenzol (**2**). Einer Lsg. von 473 mg (3,75 mmol) 1,1-Difluoro-1*H*-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-1*H*-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* – I]⁺). Anal. ber. für C₇H₃F₂I: 251,9245; gef.: C 251,9244 (MS).

3. 1,1-Difluoro-2-(phenylthio)-1*H*-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 hydrolisiert. 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, $[\text{M} - \text{CO}]^+$). 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-(1',1'-Difluoro-1'-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_3); 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, $[\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$). 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 zersetzen. 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, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 141 (49, $[\text{M} - \text{CHO}]^+$), 125 (34, $[\text{M} - \text{CO}_2\text{H}]^+$). 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, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$). 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-(1',1'-Difluoro-1'-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, hydrolisiert 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 , $^3J = 7,5$, $^3J = 6,5$, 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, $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_5\text{F}_2]^+$). 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-(1',1'-Difluoro-1'-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,

CD_2Cl_2): 2,72 (*s*, 2 CH_3); 7,72 (*d*, $^3J = 7,5$, $\text{H}-\text{C}(3')$); 7,83 (*dt*, $^3J = 6,8$, $^4J(\text{H},\text{F}) = 3,3$, $\text{H}-\text{C}(5')$); 8,04 (*t*, eigentlich *dd*, $\text{H}-\text{C}(4')$); 8,53 (*mc*, 2 H); 8,75 (*mc*, 2 H), $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 9,71 (*s*, $\text{H}-\text{C}(5)$, $\text{H}-\text{C}(9)$). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, CD_2Cl_2): 29,7 (2 CH_3); 100,0 (*t*, $^1J(\text{C},\text{F}) = 305$, $\text{C}(1')$); 117,9 ($\text{C}(5')$); 126,5 (*t*, $^2J(\text{C},\text{F}) = 19$, $\text{C}(1\text{a}')$ oder $\text{C}(5\text{a}')$); 128,7 ($\text{C}(2')$); 131,2 (*t*, $^2J(\text{C},\text{F}) = 18$, $\text{C}(1\text{a}')$ oder $\text{C}(5\text{a}')$); 133,1 136,9, 137,1, 138,5 (tert. C-Atome); 143,3 ($\text{C}(4\text{a})$, $\text{C}(9\text{a})$); 153,3 ($\text{C}(6)$, $\text{C}(8)$); 160,3 ($\text{C}(5)$, $\text{C}(9)$); 166,7 ($\text{C}(7)$). ^{19}F -NMR (84 MHz, CD_2Cl_2): 81,0 (*d*, $^4J(\text{H},\text{F}) = 3,3$, CF_2); 150,4 (*s*, BF_4). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BF}_6$ (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) $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$ in 15 ml abs. Et_2O wird bei -90° innerhalb von 10 min mit 0,5 g (3,97 mmol) **1** in 6,5 ml H_2O -freiem THF versetzt. Nach 3,5 h bei -75° kühlt man die tiefblaue Lsg. auf -95° ab, tropft 2 g (9,17 mmol) $(\text{PhS})_2$ in 8 ml H_2O -freiem THF zu, taut innerhalb von 4 h auf -15° auf und fügt Hexan, Et_2O sowie H_2O hinzu. Die org. Phase wird abgetrennt, mehrfach mit wässr. Na_2CO_3 - und NH_4Cl -Lsg. gewaschen und i. V. eingeeengt. Nach SC (Kieselgel, Hexan) erhält man 0,325 (35%) **4b** sowie 0,108 (8%) **8**, farblose Kristalle. Schmp. $100\text{--}103^\circ$. UV/VIS (MeCN): 302 (4,26). ^1H -NMR (250,13 MHz, CDCl_3): 7,36–7,57 (*m*). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, CDCl_3): 99,2 (*t*, $^1J(\text{C},\text{F}) = 304$, $\text{C}(1)$); 127,6 (*t*, $^2J(\text{C},\text{F}) = 19,9$, $\text{C}(1\text{a})$, $\text{C}(5\text{a})$); 127,8 ($\text{C}(2)$, $\text{C}(5)$); 131,1 ($\text{C}(1')$, $\text{C}(1'')$); 129,2, 129,7, 132,4, 132,5 (tert. C-Atome). MS (80 eV): 342 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{S}_2$ (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.