

$\nu = 2720, 1695 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.30$ (2CHO), 9.22 (H⁴, H⁵), 8.3–7.8 (H¹, H², H⁷, H⁸, H⁹, H¹⁰); UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 258$ (35100), 327 nm (11700). Die Struktur von (6) wird durch die spektralen Daten und das Ergebnis der Elementaranalyse gestützt.

Die Leichtigkeit der oxidativen Photocyclisierung von 4,4'-Stilbendicarbaldehyd (5) zu 3,6-Phenanthrendicarbaldehyd (6) verglichen mit dem Mißlingen der Photocyclisierung von 4-Acetylstilben^[21] zeigt, daß kleine Strukturänderungen (in diesem Fall Ersatz von CH₃ durch H und von einem H durch CHO) beträchtlichen Einfluß auf die Energieniveaus des n- π^* -Übergangs der Carbonylgruppe oder die Geschwindigkeit der Spinumkehr („intersystem crossing“) haben können. Damit ist wieder einmal bewiesen worden, wie gefährlich es ist, das Ergebnis einer chemischen Reaktion anhand der Reaktion ähnlicher chemischer Spezies vorherzusagen.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 77]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52760-63-1 / (2): 52760-62-0 / (3): 52760-61-9 /
(4): 52760-60-8 / (5): 4720-99-4 / (6): 52760-59-5

[1] Die Anwendung unlöslicher Polymerträger bei organischen Synthesen, 4. Mitteilung; Photocyclisierungen von Acylpolyenen, 8. Mitteilung, 3. Mitteilung: [4]. 7. Mitteilung: C. C. Leznoff, W. Lilie u. C. Manning, Can. J. Chem. 52, 132 (1974).

[2] F. B. Mallory, C. S. Wood u. J. T. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3094 (1964).

[3] E. V. Blackburn u. C. J. Timmons, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 482 (1969).

[4] C. C. Leznoff u. J. Y. Wong, Can. J. Chem. 51, 3756 (1973).

[5] C. C. Leznoff, Chem. Soc. Rev. 3, 65 (1974).

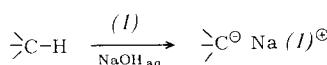
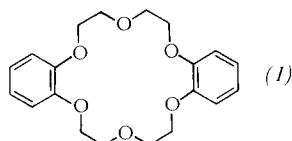
[6] G. Drefahl u. G. Plötner, Chem. Ber. 91, 1274 (1958).

Kronenäther als Katalysatoren bei Reaktionen von Carbanionen und Halogencarbenen^[1]

Von M. Mąkosza und M. Ludwikow^[1]

Katalytische Reaktionen von Carbanionen und Halogencarbenen in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen haben in den letzten Jahren Bedeutung erlangt. Als Katalysatoren eignen sich quartäre Ammonium-^[2,3] und Phosphoniumverbindungen^[4]. Entscheidender Reaktionsschritt ist die Bildung von Ionenpaaren des Typs $\text{N}^\oplus \text{A}^\ominus$ (A^\ominus = Carbanion), die sich in der organischen Phase lösen und dort unter Freisetzung der quartären Ammonium-Ionen reagieren^[5]. Die organischen „Onium“-Ionen können dabei zum Teil durch anorganische Kationen (Na⁺ oder K⁺) ersetzt werden, wenn diese stark solvatisiert oder komplexiert sind.

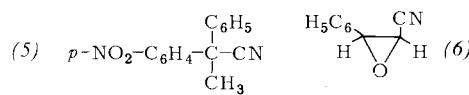
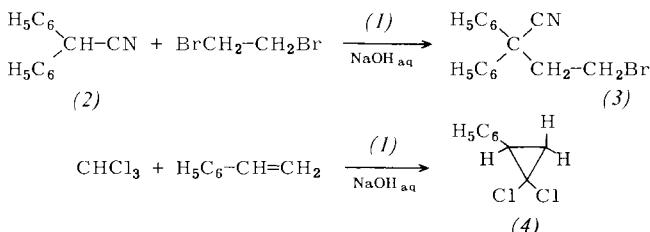
Zu den stärksten Komplexbildungsmitteln für Alkalimetall-Ionen gehören Kronenäther^[6]. Wie wir fanden, werden viele Zweiphasenreaktionen von Carbanionen und Halogencarbenen durch Kronenäther, speziell Dibenzo[18]kronen-6 (1), katalysiert. Bereits ein Zusatz von 1 Mol-% (1) zu einem Zweiphasensystem aus C—H-Säure (mit oder ohne organisches Lösungsmittel) und konzentrierter wäßriger NaOH-Lösung



[*] Doz. Dr. M. Mąkosza und Dipl.-Chem. M. Ludwikow
Institute of Organic Chemistry and Technology,
Technical University (Politechnika)
PL 00-662 Warszawa 10, Koszykowa 75 (Polen)

bewirkt die Bildung von Ionenpaaren $\text{Na}[\text{Kronenäther}]^\oplus \text{Carbanion}^\ominus$, die sich in der organischen Phase lösen und dort umsetzen.

Wir untersuchten a) die Alkylierung von C—H-Säuren, b) Reaktionen des Trichlormethyl-Anions und des Dichlorcarbens, c) Reaktionen von Carbanionen mit aromatischen Nitroverbindungen, d) Darzens-Kondensationen in Systemen mit (1). Es folgen Beispiele.



a) Bei Zusatz von 1 Mol-% (1) zu einer Mischung aus Phenylacetonitril oder Diphenylacetonitril (2), Alkylbromid oder -chlorid und 50proz. wäßriger NaOH trat eine exotherme Reaktion ein. Phenylacetonitril und Äthylbromid ergaben 2-Phenylbutyronitril^[21] ($K_p = 120^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, 85% Ausb.); aus (2) und 1,2-Dibromäthan entstand 4-Brom-2,2-diphenylbutyronitril (3)^[21] ($F_p = 69^\circ\text{C}$, 75% Ausb.).

b) In einer schwach exothermen Reaktion zwischen Chloroform, Styrol und 50proz. wäßriger NaOH in Gegenwart von 1 Mol-% (1) erhielten wir 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan (4) ($K_p = 110^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, 87% Ausb.). Andere Alkene ließen sich ebenfalls in hohen Ausbeuten in die Dichlorcyclopropane überführen. Acrylnitril ergab 4,4,4-Trichlorbutyronitril ($F_p = 41^\circ\text{C}$, ca. 40% Ausb.)^[17].

c) Bei der Umsetzung von 2-Phenylpropionitril, 1-Chlor-4-nitrobenzol und 50proz. wäßriger NaOH in Gegenwart von (1) entsteht 2-(4-Nitrophenyl)-2-phenylpropionitril (5) (Bedingungen siehe^[2b]) ($F_p = 76^\circ\text{C}$, 81% Ausb.). 4-Nitrobenzophenon wird in 2-(4-Benzoylphenyl)-2-phenylpropionitril^[2c] ($F_p = 63^\circ\text{C}$, 67% Ausb.) überführt.

d) Durch Darzens-Kondensation von Benzaldehyd und Chloracetonitril in wäßriger NaOH in Gegenwart von (1) erhielten wir 3-Phenyloxiran-2-carbonitril (6) als Isomerengemisch ($K_p = 137\text{--}140^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, 78% Ausb.) (vgl. ^[2d]).

Eingegangen am 6. Juni 1974, ergänzt am 15. Juli 1974 [Z 75]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14187-32-7 / (2): 86-29-5 / (3): 39186-58-8 / (4): 2415-80-7 /
(5): 22156-51-0 / (6): 33863-75-1 / Phenylacetonitril: 140-29-4 /
Äthylbromid: 74-96-4 / 1,2-Dibromäthan: 106-93-4 / Chloroform:
67-66-3 / Styrol: 100-42-5 / Dichlorcyclopropan: 2088-35-9 /
Acrylnitril: 107-13-1 / 2-Phenylpropionitril: 1823-91-2 /
1-Chlor-4-nitrobenzol: 100-00-5 / 4-Nitrobenzophenon: 1144-74-7 /
2-(4-Benzoylphenyl)-2-phenylpropionitril: 33092-22-7 /
4,4,4-Trichlorbutyronitril: 19376-56-8

[1] Reaktionen organischer Anionen, 54. Mitteilung. – 53. Mitteilung: Roczn. Chem., im Druck.

[2] a) M. Mąkosza u. B. Serafin, Roczn. Chem. 39, 1407, 1595 (1965); 40, 1839 (1966); b) M. Mąkosza, Tetrahedron Lett. 1969, 673; c) M. Mąkosza u. M. Ludwikow, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 19, 231 (1971); d) A. Józefczyk, M. Fedoryński u. M. Mąkosza, Tetrahedron Lett. 1972, 2394.

[3] M. Mąkosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[4] a) C. Starks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 175 (1971); b) W. P. Weber u. J. P. Shepherd, Tetrahedron Lett. 1972, 4907.

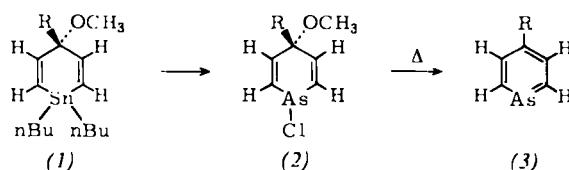
- [5] Zusammenfassung siehe E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 170 (1974).
- [6] C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7017 (1967); C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972); D. J. Sam u. H. F. Simmons, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4024 (1972).
- [7] M. Mąkosza u. J. Gajos, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 20, 33 (1972); E. V. Dehmlow, Lichigs Ann. Chem. 758, 148 (1972).

4-Alkoxyarsabenzole

Von Gottfried Märkl und Fritz Kneidl^[*]

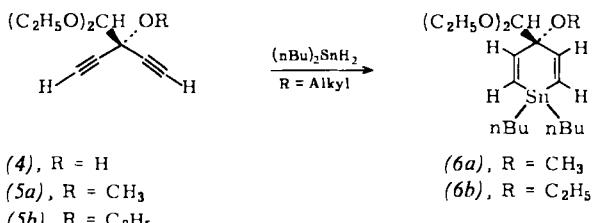
Arsa- und Phosphabenzoate^[1] mit funktionellen Gruppen sind bislang nicht bekannt. Die Frage nach der Reaktivität dieser Gruppen unter dem Einfluß des heteroaromatischen Ringes und umgekehrt läßt ihre Synthese besonders wünschenswert erscheinen.

Die von uns kürzlich beschriebene^[2] Darstellung der in 4-Stellung alkyl- und aryl-substituierten Arsa-(und Phospha)benzole (3) aus den 1,4-Dihydrostannabenzolen (1) über die Dihydroarsa(phospha)benzol-Zwischenstufen (2) sollte den Zu-

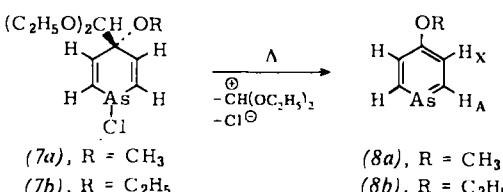


gang zu Arsa(phospha)benzolen mit funktioneller Gruppe in 4-Stellung erlauben, wenn es gelingt, entsprechende Vorstufen (1) mit funktioneller Gruppe R darzustellen.

Äthyl-2,2-diäthoxyacetat^[3] reagiert mit Äthynilmagnesiumbromid glatt zu 3-(Diäthoxymethyl)-1,4-pentadien-3-ol (4), R = H (Tabelle 1). Die Verätherung von (4) nach der Phasentransfermethode^[4] mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat erlaubt einen einfachen Zugang zu den alkoxy-substituierten Pentadienen (5a) bzw. (5b) (Tabelle 1).



Die Pentadiine (5) cycloaddieren glatt Di-n-butylzinn-dihydrid zu den 4-(diäthoxymethyl)-4-alkoxy-substituierten 1,4-Dihydrostannabenzolen (6) (Tabelle 1). Die Dihydroverbindungen (6) reagieren mit AsCl_3 in Tetrahydrofuran bei 75°C zu den 1-Chlor-1,4-dihydroarsabenzolen (7), die sich durch Chromatographie an Silicagel mit Chloroform in reiner Form isolieren lassen (das Dibutylzinn-dichlorid wird zuvor mit Benzol eluiert) (Tabelle 1).



[*] Prof. Dr. G. Märkl und F. Kneidl
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Die Thermolyse der Dihydroarsabenzole (7) verläuft unerwartet. Während die Thermolyse der Dihydroarsabenzole (2) die 4-substituierten Arsabenzole (3) ergibt, wobei ungeklärt ist, ob die 1,4-Eliminierung des Methoxyrestes und des Chlors radikalisch oder ionisch abläuft und welche Substituenten in letzterem Fall als Nucleofuge oder Elektrofuge Abgangsgruppe fungieren, ist in den Dihydroarsabenzolen (7) der Formylacetalrest die bessere – offenbar kationische – Abgangsgruppe; die Zersetzung bei 140°C liefert ausschließlich die 4-Alkoxyarsabenzole (4-Alkoxyarsenine) (8) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (4)–(8).

(4), R = H, Fp = 57–58°C, hellgelbe Nadeln, Ausb. 90%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{CH}_3$: τ = 8.74 (T), J = 7 Hz, 6H; $-\text{OCH}_2-$: τ = 6.17 (Q), J = 7 Hz, 2H; τ = 6.20 (Q), J = 7 Hz, 2H; $\equiv\text{CH}$: τ = 7.44 (S), 2H; $\geq\text{CH}$: τ = 5.5 (S), 1H; IR (kap. Schicht): $\gamma_{\text{C}=\text{C}}$ 2110 cm^{-1} ; $\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ 3260 cm^{-1} , γ_{OH} 3400 cm^{-1}

(5a), R = CH_3 , hellgelbes Öl, chromat. Reinigung (bas. Al_2O_3), Ausb. 78–89%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{CH}_3$: τ = 8.8 (T), J = 7 Hz, 6H; $-\text{OCH}_2-$: τ = 6.2 (Q), J = 7 Hz, 4H; $-\text{OCH}_3$: τ = 6.5 (S); $\equiv\text{CH}$: τ = 7.40 (S), 2H; $\geq\text{CH}$: τ = 5.5 (S), 1H; IR (kap. Schicht): $\gamma_{\text{C}=\text{C}}$ 2120 cm^{-1} ; $\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ 3270 cm^{-1} ; Stretschwiegung Acetal: 1085, 1120 cm^{-1}

(5b), R = C_2H_5 , hellgelbes Öl, Ausb. 77%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{CH}_3$: τ = 8.77 (T), 8.80 (T), J = 7 Hz, 9H; $-\text{OCH}_2-$: τ = 6.24 (Q); J = 7 Hz, 6H; $\equiv\text{CH}$: τ = 7.45 (S), 2H; $\geq\text{CH}$: τ = 5.55 (S), 1H; IR (kap. Schicht): $\gamma_{\text{C}=\text{C}}$ 2125 cm^{-1} ; $\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ 3270 cm^{-1}

(6a), R = CH_3 , hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl, Reinigung durch Kugelrohrdestillation, Ausb. 59%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$: τ = 8.20–9.20 (M), 24H; $-\text{OCH}_3$: τ = 6.80 (S); $-\text{OCH}_2-$: τ = 6.28 (Q), 2H; τ = 6.34 (Q), 2H, J = 7 Hz; $\geq\text{CH}$: τ = 5.77 (S), 1H; Ring-H: τ = 3.54 (S); 2.7H; $^{117,119}\text{Sn}$ -Satelliten: 109 Hz, 90 Hz, 54 Hz, ca. 1.3H; IR (kap. Schicht): $\gamma_{\text{C}=\text{C}}$ 1600 cm^{-1} ; Stretschwiegung Acetal 1115, 1080, 1065, 1050 cm^{-1}

(6b), R = C_2H_5 , hellgelbes Öl, Kugelrohrdestillation, Ausb. 56%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$: τ = 8.20–9.20 (M), 27H; $-\text{OCH}_2-$: τ = 6.25 (Q), 2H; τ = 6.77 (Q), 4H; $\geq\text{CH}$: τ = 5.77 (S), 1H; Ring-H: τ = 3.56 (S); 2.6H; $^{117,119}\text{Sn}$ -Satelliten: 104 Hz, 84 Hz, 52 Hz, ca. 1.4H

(7a), R = CH_3 , hellgelbes Öl, Ausb. 55%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{CH}_3$: τ = 8.80 (T), J = 7 Hz, 6H; $-\text{OCH}_2-$: τ = 6.34 (Q), 2H; τ = 6.38 (Q), 2H, J = 7 Hz; $-\text{OCH}_3$: τ = 6.64 (S); $\geq\text{CH}$: τ = 5.79 (S); Ring-H: AB-Spektrum, H_A : τ = 2.98, H_B : τ = 3.60, J_{AB} = 11 Hz

(7b), R = C_2H_5 , hellgelbes Öl, Ausb. 57%; gleiches AB-Spektrum der Ringprotonen wie (7a)

(7a), R = CH_3 , hellgelbes Öl, Ausb. 52%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{OCH}_3$: τ = 6.17 (S); Ringprotonen, A_2X_2 -Spektrum, H_A : τ = 0.37 (D), H_X : τ = 2.40 (D), J = 12 Hz [im 4-Methoxypyridin liegen die Signale der Ringprotonen bei deutlich höherem Feld: A_2X_2 -Spektrum, H_A : τ = 1.68, H_X : τ = 3.29, J = 6 Hz; $-\text{OCH}_3$: τ = 6.27 (S)]; IR (kap. Schicht): $=\text{CH}$ -Valenz: 3050, 3020 cm^{-1} ; Ringvalenz: 1550, 1470, 1400 cm^{-1} ; $C=\text{O}$ -Valenz: 1245, 1030 cm^{-1} [im 4-Methoxypyridin liegen die $=\text{CH}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbanden bei deutlich höheren Wellenzahlen: $=\text{CH}$ -Valenz 3070, 3040 cm^{-1} ; Ringvalenz 1590, 1570 cm^{-1}]; UV (Äthanol): λ_{max} 223 nm (ϵ 8900); 287 nm (ϵ 11000) [gegenüber unsubstituiertem Arsenin (λ_{max} 219, 268 nm) deutlich bathochrom verschoben]; Massenspektrum (70 eV): M^+ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$) 170 (100%); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ 155 (8%); $[\text{M} - \text{CH}_2\text{O}]^+$ 140 (13%); $[\text{M} - \text{CO}]^+$ 127 (35%); $[\text{M} - \text{As}]^+$ 95 (34%)

(7b), R = C_2H_5 , hellgelbes Öl, Ausb. 44%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $-\text{CH}_3$: τ = 8.60 (T), J = 7 Hz; $-\text{OCH}_2-$: τ = 5.94 (Q), J = 7 Hz; Ringprotonen, A_2X_2 -Spektrum, H_A : τ = 0.34 (D), H_X : τ = 2.40 (D), J = 11 Hz; IR (kap. Schicht): $=\text{CH}$ -Valenz: 3060, 3020 cm^{-1} ; Ringvalenz: 1540, 1470, 1395 cm^{-1} ; $C=\text{O}$ -Valenz: 1230, 1035 cm^{-1} ; UV (Äthanol): λ_{max} 226 nm (ϵ 15100), 291 nm (ϵ 18000); Massenspektrum (70 eV): M^+ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$) 184 (91%); $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ 156 (100%); $[\text{M} - \text{CO}]^+$ 128 (38%); $[\text{M} - \text{As}]^+$ 81 (93%)

Die Zerfallsschemata in den Massenspektren entsprechen völlig denen der Phenoläther. Das im Spektrum von (8b) zu beobachtende 4-Hydroxyarsabenzol- („Arsaphenol“)-Kation zerfällt analog den Phenolen unter CO-Abgabe. Versuche, die 4-Alkoxyarsabenzole (8) über eine Ätherspaltung in das