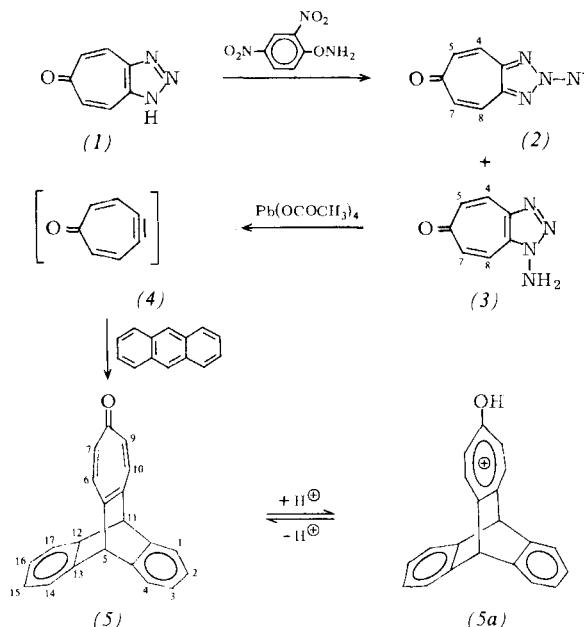


intermediäre Auftreten und Abspalten von 4,5-Didehydrotropo-*n* (4).

Durch Umsetzung des ausgehenden von Tropolon über mehrere Stufen zugänglichen 1*H*-Cycloheptatriazol-6-ons (1)^[4] mit *O*-(2,4-Dinitrophenyl)hydroxylamin^[5] gewinnt man 1-Amino-1*H*-cycloheptatriazol-6-on (3)^[6], schwach gelbe Nadeln vom Fp=220°C, und das 2-Amino-2*H*-Isomer (2)^[6], schwach gelbe Nadeln vom Fp=198–200°C (Zers.) im Verhältnis 1.7:1 in 75% Ausbeute.



In Analogie zur Bildung von Dehydrobenzol aus Benzotriazol^[7] wurde (3) mit Bleitetraacetat oxidiert. Da die Schwerlöslichkeit von (2) und (3) deren quantitative Trennung nicht erlaubte, versetzte man das Gemisch mit Bleitetraacetat in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur in Gegenwart von überschüssigem Anthracen als Abfangreagens, wobei sich Stickstoff entwickelte. Das Produktgemisch, das nach dem Auskristallisieren des Anthracens hinterbleibt, wird an basischem, mit 7.5% Wasser deaktiviertem Aluminiumoxid mit Dichlormethan chromatographiert. Dabei läßt sich das Abfangprodukt, 5,11-Dihydro-5,11-*o*-benzeno-cyclohepta[*b*]-naphthalin-8-on (5)^[6], in ca. 12% Ausbeute als schwach gelbe Nadeln (aus Benzol) vom Fp=260°C (Zers.) isolieren.

Das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) beweist die Struktur: δ =5.34 (s, H-5, H-11); AX-System bei δ =6.90 (d, H-7, H-9; $J_{6,7}=J_{9,10}=11.6$ Hz) und 7.39 (d, H-6, H-10); AA'XX'-Systeme bei δ =7.39 (m, H-1, -4, -14, -17) und 7.03 (m, H-2, -3, -15, -16). Das IR-Spektrum (KBr) enthält die charakteristischen $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ - und $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Banden der Troponreihe bei 1614 und 1563 cm⁻¹. Im UV-Spektrum beobachtet man ebenfalls die typischen Absorptionen von Tropon-Derivaten; λ_{max} (Cyclohexan)=230 nm (Sch, $\log \epsilon=4.32$), 243 (4.26), 280 (3.61), 314 (3.96) und 327 (3.93). Das Addukt (5) hat in Trifluoressigsäure die Hydroxytropylium-Form (5a)^[8]; die Protonierung ist reversibel. – Unter den angewandten Bedingungen läßt sich das denkbare Produkt, das aus (2) entsteht, nicht erhalten^[7, 9].

Eingegangen am 14. Juli 1975 [Z 292]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56598-78-8 / (2): 56598-79-9 / (3): 56598-81-3 /
(5): 56598-82-4 / (5a): 56598-80-2 /
O-(2,4-Dinitrophenyl)hydroxylamin: 17508-17-7.

[1] R. W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Academic Press, New York/Verlag Chemie, Weinheim 1967.

[2] T. Yamatani, M. Yasunami u. K. Takase, Tetrahedron Lett. 1970, 1725, und dort zit. Lit.

[3] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. U. Walter, Chem. Ber. 97, 1318 (1964).

[4] T. Nozoe, S. Ito u. K. Matsui, Proc. Jap. Acad. 30, 313 (1954).

[5] Y. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii u. M. Ikeda, J. Org. Chem. 38, 1239 (1973). Herrn Prof. Dr. Y. Tamura, Dr. M. Ikeda und Dr. J. Minamikawa danken wir für Hinweise zur Aminierung von (1).

[6] Alle beschriebenen Substanzen ergaben korrekte Analysendaten.

[7] C. D. Campbell u. C. W. Rees, Proc. Chem. Soc. 1964, 296; J. Chem. Soc. C 1969, 742, 748.

[8] (5a). 100-MHz-¹H-NMR (CF_3COOH): δ =8.17 (d, H-7, H-9; $J_{6,7}=J_{9,10}=11.3$ Hz); 8.76 (d, H-6, H-10); 7.57 (m, H-1, -4, -14, -17); 7.17 (m, H-2, -3, -15, -16); 5.92 (s, H-5, H-11); UV. λ_{max} (CF_3COOH)=303 nm ($\log \epsilon=3.95$), 343 (3.95).

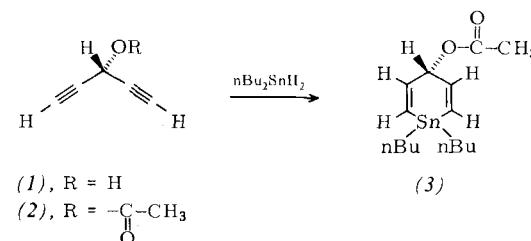
[9] C. D. Campbell u. C. W. Rees, Chem. Commun. 1965, 192.

4-Hydroxyarsabenzol – ein „Arsaphenol“

Von Gottfried Märkl, Horst Baier und Siegfried Heinrich^[*]

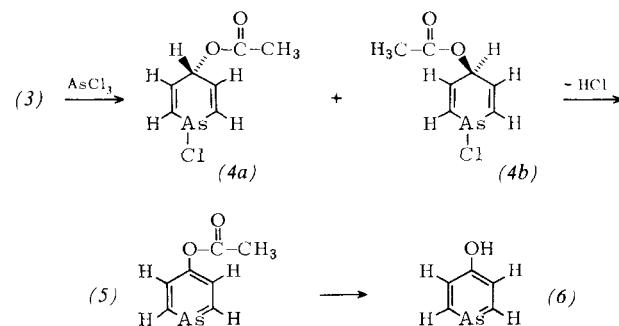
Im Gegensatz zur klassischen Aromatenchemie ist die Einführung funktioneller Gruppen in das Phospha- und Arsabenzolringsystem bisher weder durch elektrophile noch durch nucleophile Substitution möglich. Die Synthese von Arsabenzolen mit funktionellen Gruppen in 4-Stellung (OR, CH(OR)₂, CHO, COOR) gelingt indes durch Sn/As-Austauschreaktionen an entsprechend substituierten 1,4-Dihydrostannabenzolen^[11].

Wir berichten hier über die erstmalige Darstellung von 4-Hydroxyarsabenzol (6) aus 4-Acetoxy-1,1-di-n-butyl-1,4-dihydrostannabenzol (3). Das aus Äthynilmagnesiumbromid und Äthylformiat zugängliche 1,4-Pentadiin-3-ol (1)^[2] wird durch Acetanhydrid in Äther über gepulvertem Ätzkali^[3] glatt zu Essigsäure-(1-äthynil-2-propinyl)ester (3-Acetoxy-1,4-pentadiin) (2) acetyliert.



(2), $K_p=57^\circ\text{C}/14$ Torr, Ausbeute 82%, reagiert in siedendem, wasserfreiem Methylcyclohexan in Gegenwart von Azobisisobuttersäuredinitril stürmisch mit Di-n-butyl-zinndihydrid unter Cycloaddition zum 1,4-Dihydrostannabenzol-Derivat (3). (3) ist ein schwach gelbes Öl vom $K_p=140^\circ\text{C}/0.01$ Torr (im Kugelrohr); Ausbeute 40–50%.

Die Sn/As-Austauschreaktion von (3) mit AsCl₃ gelingt in siedendem Tetrahydrofuran (3 h). Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt, daß unter diesen Bedingungen das 1-Chlor-1,4-dihydroarsabenzol-Derivat (4) z. T. bereits zum 4-Acetoxyarsabenzol (5) dehy-

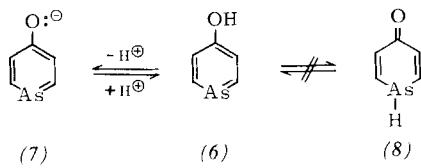


[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dr. H. Baier und S. Heinrich
Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

drohalogeniert wird. Da sich das Produktverhältnis (4)/(5) sowohl bei säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel [**] als auch bei destillativer Trennung nicht ändert, ist anzunehmen, daß von den möglichen *cis/trans*-Isomeren (4) eines [wahrscheinlich (4a)] spontan HCl eliminiert; das andere Isomer wird erst durch Einwirkung von Triäthylamin in Benzol in (5) umgewandelt. (5) läßt sich durch Kugelrohrdestillation bei 80°C/0.01 Torr reinigen; die Ausbeute [bezogen auf (3)] beträgt 20–25 %. ¹H-NMR (CDCl₃): —COCH₃: 2.16 ppm (s); Ring-H: A₂X₂-Spektrum H_x: 7.50 ppm (d) J(H_A/H_x) 12 Hz; H_A: 9.62 ppm (d)

Die Verseifung von (5) in wäßrig-methanolischer Natronlauge (Raumtemperatur, 36 h) führt zum 4-Hydroxyarsabenzol (6). (6) liegt nach dem Einengen zur Trockne als Na-Salz vor, das durch Digerieren mit Benzol gereinigt wird. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird das freie Arsaphenol (6) im Benzol aufgenommen und nach dem Abziehen des Solvens bei 60°C/0.1 Torr sublimiert. (6), Fp=102–105°C (Zers.), bildet stark lichtbrechende, kompakte Prismen (nach Sublimation) von intensivem Phenolgeruch; eine deutliche FeCl₃-Reaktion ist nicht zu beobachten. An der Luft ist (6) beständiger als die bisher bekannten, in 4-Stellung monosubstituierten Arsabenzole, zersetzt sich aber nach einiger Zeit zu braunen, undefinierten Produkten.

¹H-NMR (6) (CDCl₃): —OH: 7.23 ppm (s); Ring-H: A₂X₂-Spektrum, H_x 7.56 ppm (d mit Feinstruktur) J (H_A/H_x) 11 Hz; H_A 9.61 ppm (d mit Feinstruktur) [¹H-NMR Phenol (zum Vergleich); —OH: 6.11 ppm (s); Ring-H: 6.65–7.32 ppm (m)]; Massenspektrum, M⁺: m/e=156 (rel. Int. 100%); [M—As]⁺, m/e=81 (18%); das Fragmentierungsschema zeigt die für Phenole charakteristischen Bruchstücke [M—CO] und [M—CHO]. Auch das IR-Spektrum [(KBr); ν(OH) 3180 cm⁻¹, ν(=CH) 3020, 3070 cm⁻¹; ν(C=C) 1500, 1560 cm⁻¹; ν(C—O) 1220 cm⁻¹; δ(OH) 1320, 1380 (?) cm⁻¹] ist weitgehend vergleichbar mit dem des Phenols. Das UV-Spektrum [(Äthanol), λ_{max}=229 (ε=17000); 290 nm (30300)] ist dem des 4-Äthoxyarsabenzols^[1a] sehr ähnlich; (6) zeigt gegenüber Phenol [λ_{max}=211 (ε=6200); 273 nm (2400)] den bei allen Ars- und Phosphabenzolen beobachteten bathochromen Effekt. In Äthanol/1 N NaOH tritt bei (6) aufgrund der Phenolatbildung nochmals eine starke langwellige Verschiebung um 43 nm ein, λ_{max}=233 (ε=13600); 332 nm (34200), die wesentlich ausgeprägter ist als bei Na-Phenolat [λ_{max}=238 (ε=11300); 291 nm (3200)].



Die spektroskopischen Befunde zeigen also, daß 4-Hydroxyarsabenzol (6) in der Tat ein „Arsaphenol“ ist. Bereits mit verdünnten wäßrigen Alkalien bildet sich das Phenolat-Ion (7); im Gegensatz zum 4-Pyridinol, das in neutralen Lösungen praktisch ausschließlich als γ -Pyridon vorliegt^[4], ist ein Tautomeriegleichgewicht mit 1-Arsa-2,5-cyclohexadien-4-on (8) nicht zu beobachten.

Eingegangen am 14. Juli 1975 [Z 290]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56598-53-9 / (2): 56598-54-0 / (3): 56598-55-1 /
(4a): 56629-72-2 / (4b): 56598-59-5 / (5): 56598-56-2 /
(6): 56598-57-3 / (7): 56598-58-4 / Di-n-butyl-zinndichlorid: 1002-53-5.

[**] Mit Benzol wird Di-n-butyl-zinndichlorid, mit Chloroform ein Gemisch von (4) und (5) und schließlich reines (4) [(4b)?] eluiert.

[1] a) G. Märkl u. F. Kneidl, Angew. Chem. 86, 745, 746 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 667, 668 (1974); b) G. Märkl, H. Kellerer u. F. Kneidl, Tetrahedron Lett. 1975, 2411.

- [2] E. R. H. Jones, L. Skatteböl u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1956, 4765; E. R. H. Jones, H. H. Lee u. M. C. Whiting, ibid. 1960, 3483.
- [3] R. D. Dillard u. D. E. Pavey, J. Org. Chem. 36, 749 (1971); siehe auch K. G. Migliorese, Y. Tanaka u. S. I. Miller, ibid. 39, 739 (1974).
- [4] S. F. Mason, J. Chem. Soc. 1958, 1253 (UV-Spektrum); A. R. Katritzky u. R. A. Jones, ibid. 1960, 2947 (IR-Spektren); R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky u. J. M. Lagowski, Chem. Ind. (London) 1960, 870.

Übergangsmetall-katalysierte Acetylen-Cyclisierungen: Allgemeine Synthese von Indanen und Tetralinen^[*]

Von R. L. Hillard III und K. P. C. Vollhardt^[*]

Die Darstellung von Polycyclen mit funktionalisierten Benzolringen unter Substitutionskontrolle ist eine überaus schwierige Aufgabe. Wir beschreiben hier eine allgemeine Synthese für Indane (3) und Tetraline (4), welche dieses Problem löst und sich im Prinzip auf kompliziertere Polycyclen übertragen läßt. Schlüsselschritt ist die Cooligomerisation von 1,6-Heptadiin (1), n=3 oder 1,7-Octadiin (1), n=4 und substituierten Monoacetylenen (2) mit Dicarbonylcyclopentadienylkobalt als Katalysator^[11] (siehe Tabelle 1). Die Cyclotrimerisierung terminaler Diine mit diesem Katalysator ist bekannt^[1a].

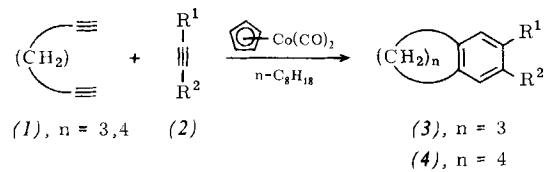


Tabelle 1. Dargestellte Indane (3) und Tetraline (4) [2].

Verb.	R ¹	R ²	Fp [°C] Kp [°C/Torr] [a]	Ausb. [%]	Lit.
(3a)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	67–68	20	[3]
(3b)	C ₆ H ₅	H	74–75	26	[4]
(3c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	119–120	24	
(3d)	n-C ₆ H ₁₃	H	43/0.2	14	[5]
(3e)	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	68–69	50	
(4a)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	115/0.05	26	[3]
(4b)	C ₆ H ₅	H	97/0.5	18	
(4c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	110.5–112	21	
(4d)	n-C ₆ H ₁₃	H	83/0.02	14	[6]
(4e)	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	45–46	49	
(4f)[b]	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃	90/0.15	34	

[a] Ölbadtemperatur.

[b] Wir danken Herrn C. P. Baskin für die Darstellung dieser Verbindung.

Neben (3) und (4) entstehen u. a. Cyclotrimerisations- und komplexe Oligomerisationsprodukte^[7], die jedoch durch Säulenchromatographie leicht abgetrennt werden können. – Die hier beschriebene Methode erweitert die Pionierarbeiten von E. Müller et al. über die „Diin-Reaktion“^[8].

Besonders interessant sind die Synthesen der o-Bis(trimethylsilyl)-Derivate (3e) und (4e). Trotz ihrer Spannung bilden sie sich in vergleichsweise hohen Ausbeuten, weil Bis(trimethylsilyl)acetylen unter den Reaktionsbedingungen nicht trimerisiert^[1d, 9]. Langsame Zugabe des Diins (1) zum Alkin (2)

[*] R. L. Hillard III und Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 (USA)

Diese Arbeit wurde durch den von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, die Research Corporation und das National Institute of Health (Biomedical Sciences Support Grant RR-7006) unterstützt.

[**] Zuerst beim Am. Chem. Soc. 30th Annual Northwest Regional Meeting (Honolulu, Hawaii, 12. und 13. Juli 1975) vorgelesen.