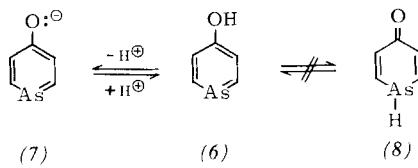


drohalogeniert wird. Da sich das Produktverhältnis (4)/(5) sowohl bei säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel^[**] als auch bei destillativer Trennung nicht ändert, ist anzunehmen, daß von den möglichen *cis/trans*-Isomeren (4) eines [wahrscheinlich (4a)] spontan HCl eliminiert; das andere 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 (CDCl_3): —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) in Benzol aufgenommen und nach dem Abziehen des Solvens bei 60°C/0.1 Torr sublimiert. (6), $F_p = 102-105^\circ\text{C}$ (Zers.), bildet stark lichtbrechende, kompakte Prismen (nach Sublimation) von intensivem Phenolgeruch; eine deutliche FeCl_3 -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*) (CDCl_3): —OH: 7.23 ppm (s); Ring-H: A_2X_2 -Spektrum, H_x 7.56 ppm (d mit Feinstruktur) $J(\text{H}_a/\text{H}_x)$ 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%); [$\text{M} - \text{As}]^+$, m/e = 81 (18%); das Fragmentierungsschema zeigt die für Phenole charakteristischen Bruchstücke [$\text{M} - \text{CO}$] und [$\text{M} - \text{CHO}$]. Auch das IR-Spektrum [(KBr); $\nu(\text{OH})$ 3180 cm^{-1} , $\nu(=\text{CH})$ 3020, 3070 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1500, 1560 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1220 cm^{-1} ; $\delta(\text{OH})$ 1320, 1380 (?) cm^{-1}] ist weitgehend vergleichbar mit dem des Phenols. Das UV-Spektrum [(Äthanol), $\lambda_{\max} = 229$ ($\epsilon = 17000$); 290 nm (30300)] ist dem des 4-Äthoxyarsabenzols^[1a] sehr ähnlich; (*6*) zeigt gegenüber Phenol [$\lambda_{\max} = 211$ ($\epsilon = 6200$); 273 nm (2400)] den bei allen Arsa- 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, $\lambda_{\max} = 233$ ($\epsilon = 13600$); 332 nm (34200), die wesentlich ausgeprägter ist als bei Na-Phenolat [$\lambda_{\max} = 238$ ($\epsilon = 11300$); 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-zinndichloro-

[**] 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-Spektron); 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^[1] (siehe Tabelle 1). Die Cyclotrimerisierung terminaler Diine mit diesem Katalysator ist bekannt^[1 a].

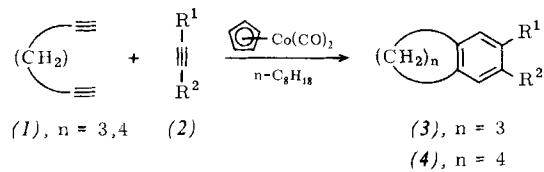


Tabelle 1. Dargestellte Indane (3) und Tetraline (4) [2].

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].

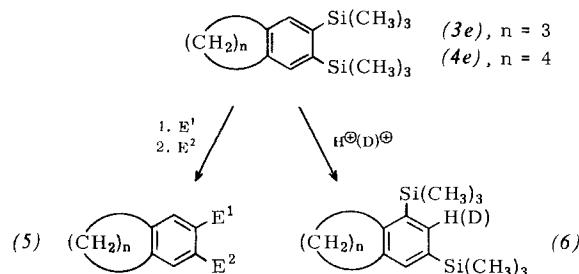
Besonders interessant sind die Synthesen der *o*-Bis(trimethylsilyl)-Derivate (3e) und (4e). Trotz ihrer Spannung bilden sie sich in vergleichsweise hohen Ausbeuten, weil Bis(trimethylsilyl)acetylen unter den Reaktionsbedingungen nicht trimerisiert^[1d, 9]. Langsame Zugabe des Diins (1) zum Alkin (2)

[*] 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) vorgetragen.

fördert in diesem Fall die Cocyclisierung, unterdrückt die Nebenreaktionen aber nicht völlig.



Die Verbindungen (3e) und (4e) sind wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese anderer funktionalisierter Indane bzw. Tetraline. Derivate des Typs (5) entstehen in hoher Ausbeute durch schrittweise Abspaltung der Trimethylsilylgruppen mit Elektrophilen^[10], (6) durch Behandlung mit verdünnter Säure^[11].

5,6-Bis(trimethylsilyl)indan (3e)

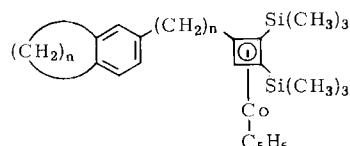
5 g siedendes (2), R¹=R²=Si(CH₃)₃ (großer Überschuß) in 70 ml wasserfreiem und entgastem n-Octan wurden unter N₂ in 36 h (Einspritzpumpe) mit einer Lösung von 0.46 g (5 mmol) (1), n=3 und 20 µl (C₅H₅)Co(CO)₂ in 10 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, des überschüssigen (2) (wiederverwendbar) und des Katalysators im Vakuum hinterblieb ein dunkler, öliger Rückstand, der an 150 g SiO₂ chromatographiert wurde. Mit Petroläther (40–60 °C; 200-ml-Fraktionen) konnte in Fraktion 2–4 ein farbloses Öl eluiert werden, das bei der Kristallisation aus Äther 650 mg (3e) (farblose Kristalle) ergab.

Eingegangen am 14. Juli 1975 [Z 291]

CAS-Registry-Nummern:

- (1). n=3: 2396-63-6 / (1). n=4: 871-84-1. / (2a): 762-42-5 /
- (2b): 536-74-3 / (2c): 501-65-5 / (2d): 629-05-0 /
- (2e): 14630-40-1 / (2f): 6224-91-5 / (3a): 56598-67-5 /
- (3b): 56598-68-6 / (3c): 56598-69-7 / (3d): 54889-55-3 /
- (3e): 56598-70-0 / (4a): 51510-78-2 / (4b): 41284-88-2 /
- (4c): 56598-71-1 / (4d): 56598-72-2 / (4e): 56598-73-3 /
- (4f): 56598-74-4 / (6). (n=3): 56598-75-5 / (6). (n=4): 56598-76-6 /
- Dicarbonylcyclopentadienylkobalt: 12078-23-8.

- [1] a) K. P. C. Vollhardt u. R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 96, 4996 (1974); b) K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw u. R. G. Bergman, ibid. 96, 4998 (1974); c) Die Verwendung von Carbonyl(phosphoran)nickel-Katalysatoren zur Copolymerisation von terminalen, unkonjugierten Diinen mit Alkylacetylenen ist bekannt; es scheinen u. a. schwier abtrennbare 5-Alkyldiane in niedriger Ausbeute zu entstehen; E. C. Colthup u. L. S. Meriwether, J. Org. Chem. 26, 5169 (1961); d) W. G. L. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III u. K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [2] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte analytische und spektroskopische Daten.
- [3] K. Alder, R. Maders, W. Krane u. P. Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 627, 59 (1959).
- [4] N. Barbulescu u. M. Govela, An. Univ. C. I. Parhon, Ser. Stiint. Nat. 10, 151 (1961); Chem. Abstr. 59, 1506b (1963).
- [5] J. P. Wibaut u. B. Paulis, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 792 (1958).
- [6] Je. S. Pokrowskaja u. R. Ja. Ssuschtschik, Zh. Obshch. Khim. 11, 170 (1941).
- [7] Bei Reaktionen mit (2), R¹=R²=C₆H₅, entsteht auch Stilben. Bei Reaktionen mit (2), R¹=R²=Si(CH₃)₃, bildet sich der folgende Kobaltkomplex (n=3 oder 4) [2]:



[8] Siehe z.B. E. Müller, Synthesis 1974, 761; E. Müller, A. Scheller, W. Winter, F. Wagner u. H. Meier, Chem.-Ztg. 99, 155 (1975).

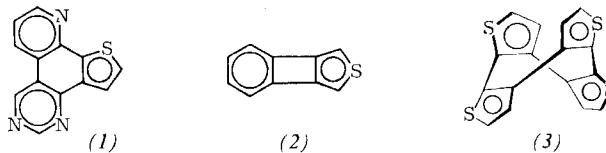
[9] H. Sakurai u. J. Hayashi, J. Organometal. Chem. 70, 85 (1974).

- [10] a) Die gute Ausbeute bei der schrittweisen Desilylierung ist auf die sterische Beschleunigung des ersten Schritts zurückzuführen [1d, 10b]. Kinetische Messungen der Deuteriodesisilylierung von (3e) und (4e) in CF₃CO₂D/CD₃CO₂D/CCl₄ (56:27:17) ergaben, daß die erste Silylgruppe 37- bzw. 36mal schneller als die zweite abgespalten wird; b) C. Eaborn, D. R. M. Walton u. D. J. Young, J. Chem. Soc. B 1969, 15; c) beispielweise ergibt die Behandlung von (3e) oder (4e) mit Brom und danach mit JCl >90% (5), n=2 bzw. 3; E¹=Br, E²=J. [11] D. Seyereth u. D. L. White, J. Am. Chem. Soc. 94, 3132 (1972).

Synthese heterocyclischer Cyclopolyaromaten mit gleichartigen aromatischen Ringgliedern^[1]

Von Thomas Kauffmann, Bernd Greving, Johann König, Alfred Mitschker und Annegret Woltermann^[*]

Aufgrund der Vielzahl bekannter carbo- und heterocyclischer Aromaten sind Tausende von cyclischen Aromaten-Kombinationen (Cyclopolyaromaten^[2]) denkbar. Was solche mit heterocyclischen Ringgliedern betrifft, sind unsere Kenntnisse äußerst dürftig, wenn man von Dreierkombinationen wie z. B. (1)^[3] absieht, die den kondensierten Aromaten zuordnen sind: Zweierkombinationen, z. B. (2)^[4], sind nur wenige bekannt, und von entsprechenden Verbindungen mit vier und mehr Ringgliedern ist bisher allein Cyclotetrathiophen (3)^[5] beschrieben worden.



Wir haben nun auf relativ breiter Front Zugang zu den heterocyclischen Cyclopolyaromaten gefunden und berichten über einige Synthesen, deren Ausbeute allerdings noch wenig befriedigt.

Nucleophile Heteroaromatien: Die oxidative Kupplung von Acetylenen via Organokupfer-Derivate hat sich als Schlüsselreaktion bei der Synthese von Annulenen erwiesen. Es zeichnet sich schon jetzt ab, daß bei der Synthese von carbo-^[6] und heterocyclischen Cyclopolyaromaten der entsprechenden Kupplung aromatischer Systeme eine ähnliche Rolle zukommen wird. Ausgehend von (4)^[7], (6)^[8] bzw. (8)^[9] wurden durch Anwendung dieser Reaktion die Cyclotetraaromatene (5) (Fp=233 °C), (7) (Fp=300–301 °C) und (9) (Zers. 421–424 °C) erhalten.

Bei der Synthese von (3)^[5] wurde als Nebenprodukt in geringer Menge (und noch nicht völlig rein) ein Cyclohexathiophen (Zers. ab 420 °C) gewonnen. Da sein ¹H-NMR-Spektrum mit dem von (3) nahezu übereinstimmt, kommt ihm zweifellos die zentrosymmetrische Struktur (10) und nicht eine schraubenförmige Struktur zu^[6].

Elektrophile Heteroaromatien: Um cyclische Kombinationen solcher Systeme kennenzulernen, haben wir zunächst das noch nicht beschriebene 5,5'-Bipyrimidinyl (11) (Fp=196–197 °C) dargestellt^[11] und mit Lithiumdiisopropylamid^[10] umgesetzt. Es entstand als Nebenprodukt das Cyclotetrapyrimidin (13) (Zers. 362–365 °C); das als Hauptprodukt erhaltene Tetrapyrimidin (12) (Fp=250–252 °C) wurde durch erneute Reaktion

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. B. Greving, Dipl.-Chem. J. König, Dr. A. Mitschker und A. Woltermann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23