

GEORG WITTIG und REINHARD W. HOFFMANN

Dehydrobenzol aus 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd¹⁾

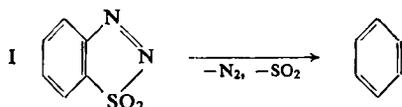
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 15. Mai 1962)

1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd (I) zersetzt sich in Lösung bei ca. 10°, in Substanz bei ca. 60° zu Dehydrobenzol, Stickstoff und Schwefeldioxyd. Ausgehend von I, ließ sich Dehydrobenzol der Diels-Alder-Reaktion, der 1.3-dipolaren wie der substituierenden Addition und der Reaktion mit Nucleophilen unterwerfen. Dabei konnten neue Partner eingesetzt werden, die einer Reaktion mit Dehydrobenzol bisher noch nicht zugänglich waren. Die alleinige Zersetzung von I führte zu Biphenylen und Triphenylen.

Die übliche Methodik, intermediär entstehendes Dehydrobenzol bei basenkatalysierten Eliminierungsreaktionen von Halogenaromaten nachzuweisen, ist auf Partner begrenzt, die metallorganisch indifferent sind. Bisher sind nur wenige Wege erschlossen, die diesen Nachteil umgehen: Die Photolyse von *o*-Jodphenyl-quecksilberjodid und Phthaloylperoxyd²⁾ sowie die thermische Zersetzung von Salzen der 2-Halogen-benzoesäure³⁾ und die von Benzol-diazonium-*o*-carboxylat^{3a)}, die von besonderer präparativer Bedeutung ist.

Einen neuen Zugang zum Dehydrobenzol eröffnet nun das 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd (I), das sich bei etwa 10° zu Dehydrobenzol, Stickstoff und Schwefeldioxyd zersetzt:



I erhält man leicht auf folgendem Wege: Das Na-Salz der 2-Nitro-benzolsulfinsäure wird durch katalytische Hydrierung mit 88-proz. Ausbeute in 2-amino-benzol-sulfinsaures Natrium übergeführt; die Diazotierung bei -15° in einem Glycerin/Wasser-Gemisch liefert nach anschließender Extraktion mit Äther I in durchschnittlich 65-proz. Ausbeute.

I bildet gelbe Nadeln, die sich langsam zersetzen und bei 60° explodieren. I ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in Äthanol, Äther und Benzol. Seine Löslichkeitsverhältnisse und das Fehlen einer Diazonium-Bande bei 2300/cm, die das IR-Spektrum des Benzol-diazonium-*o*-sulfonats zeigt, sprechen für die Formel I und schließen die Struktur des Betains Ia aus. Ia ist auch schon deshalb unwahrschein-

¹⁾ Vgl. Kurzmittel., G. WITTIG und R. W. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **73**, 435 [1961].

²⁾ G. WITTIG und H. F. EBEL, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 20 [1961].

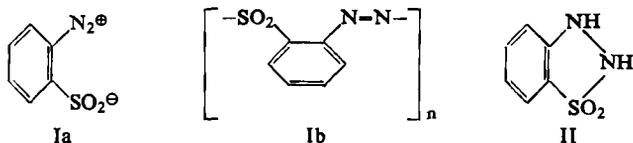
³⁾ G. KÖBRICH, *Chem. Ber.* **92**, 2985 [1959] und *Angew. Chemie* **74**, 428 [1962]; H. E. SIMMONS, *J. org. Chemistry* **25**, 691 [1960] und E. J. McNELIS, *Abstr. Fall Meeting, American Chemical Society, Chicago 1961*, Nr. 89.

^{3a)} M. STILES und R. G. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3802 [1960].

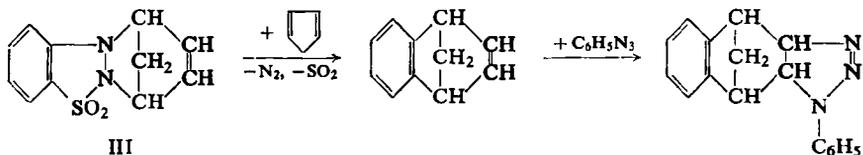
lich, weil nach Arbeiten von H. MEERWEIN⁴⁾ nur stark saure Sulfinsäuren mit Diazoniumsalzen Diazoniumsulfinate bilden, was auch mit den Gleichgewichtsbestimmungen⁵⁾ an Azosulfon-Diazosulfinat-Systemen in Einklang ist.

Die Reduktion von I mit Zink/Eisessig führte in 73-proz. Ausbeute zu einer stabilen Dihydroverbindung vom Molekulargewicht 170, 1.2.3-Benzothiadiazolin-1.1-dioxyd (II).

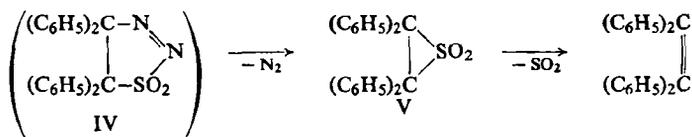
II ließ sich mit Bleitetraacetat quantitativ zu I zurückoxydieren. Dieser Befund macht die Struktur eines polymeren Azosulfons (Ib), wie sie das Diazotierungsprodukt der *p*-Amino-benzolsulfinsäure besitzt⁶⁾, für I unwahrscheinlich.



Bei -6° lieferte I mit Cyclopentadien ein farbloses Addukt, dem auf Grund der Analyse und des IR-Spektrums (keine NH-Bande) die Struktur III zugeschrieben wird⁷⁾. III zerfiel um 75° reversibel in seine Ausgangskomponenten und stellt somit eine lagerfähige Vorstufe für I dar. Als man III in Cyclopentadien einer Zersetzung unterwarf, entstand das bereits bekannte 1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalin⁸⁾, das über sein kristallisiertes Phenylazid-Addukt in 50-proz. Ausbeute isoliert und identifiziert wurde. Danach hat III in einem Retrodienzerfall Cyclopentadien und I zurückgebildet, das nun über intermediär auftretendes Dehydrobenzol mit Cyclopentadien das stabile Addukt lieferte.



Die Zersetzlichkeit des Thiadiazol-dioxyd-Ringes findet eine Analogie im Zerfall von IV, das von H. STAUDINGER⁹⁾ als Zwischenstufe der Umsetzung von Diphenyl-diazomethan mit Schwefeldioxyd postuliert wird. Bei dieser Reaktion isolierte man nur V, das seinerseits in Tetraphenyläthylen und Schwefeldioxyd zerfiel. Ob der Übergang von I zum Dehydrobenzol eine V entsprechende Stufe passiert, muß dahingestellt bleiben.



4) H. MEERWEIN, G. DITTMAR, G. KAUFMANN und R. RAUE, Chem. Ber. 90, 853 [1957].

5) C. D. RITCHIE, J. D. SALTIEL und E. S. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. 83, 4601 [1961].

6) G. WITTIG und G. VARGAS, unveröffentlicht.

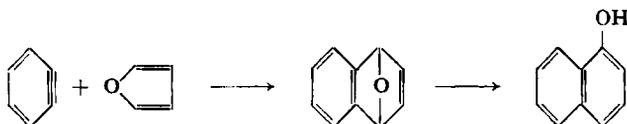
7) Vgl. E. F. ULLMAN und E. A. BARTKUS, Chem. and Ind. 1962, 93.

8) G. WITTIG und E. KNAUSS, Chem. Ber. 91, 895 [1958].

9) H. STAUDINGER und F. PFENNIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1941 [1916]; vgl. H. KLOOSTERZIEL und H. J. BACKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1235 [1952].

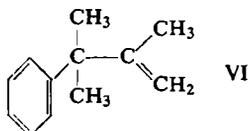
Daß *1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd* (I) unter Verlust von Stickstoff und Schwefeldioxyd in Dehydrobenzol übergeht, und daß diese unter mildesten Bedingungen erfolgende Zerfallsreaktion neue Reaktionsmöglichkeiten des Dehydrobenzols erschließt, zeigen die zu besprechenden Versuche.

Bei der Zersetzung von I in *Furan* als Lösungsmittel erhielt man α -Naphthol in 45-proz. Ausbeute¹⁰⁾. Das primär zu erwartende 1,4-Oxido-dihydro-naphthalin isomerisierte sich unter den Reaktionsbedingungen zu α -Naphthol, wie ein Kontrollversuch bei Anwesenheit von Schwefeldioxyd und Luft (SO₃-Bildung) bestätigte. Führte man die Reaktion unter Stickstoff durch, blieb die Isomerisierung aus, und man erhielt das *1.4-Oxido-dihydro-naphthalin* in 54-proz. Ausbeute:



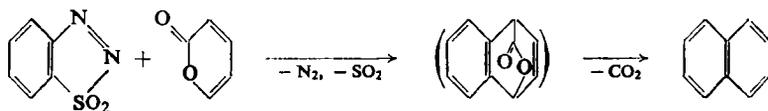
Lösungen von I in Tetrahydrofuran lieferten bei der Zersetzung in Gegenwart von Anthracen *Triptycen*¹¹⁾ in 25–30-proz. Ausbeute und mit 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran als Dienkomponente *9.10-Diphenyl-anthracen* (17%)¹²⁾, das durch Reduktion des primär gebildeten *9.10-Diphenyl-9.10-oxido-dihydro-anthracens* entstanden war.

Die Reaktion mit *Tetramethyläthylen* führte zu einem Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₆, dem auf Grund des IR-Spektrums die Struktur VI zugeschrieben wird. Danach handelt



es sich um eine substituierende Addition¹³⁾ und nicht um eine Cycloaddition zum Vierring, wie dies bei der Reaktion zwischen Dehydrobenzol und Norbornadien der Fall ist¹³⁾.

Mit α -Pyron führte die Zersetzung von I in einem Schritt mit 36-proz. Ausbeute zum *Naphthalin*¹⁴⁾:



¹⁰⁾ Vgl. G. WITTIG und L. POHMER, *Angew. Chem.* **67**, 348 [1955] und *Chem. Ber.* **89**, 1334 [1956].

¹¹⁾ G. WITTIG und R. LUDWIG, *Angew. Chem.* **68**, 40 [1956].

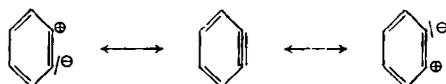
¹²⁾ G. WITTIG, E. KNAUSS und K. NIETHAMMER, *Liebigs Ann. Chem.* **630**, 10 [1960].

¹³⁾ Für weitere Beispiele der substituierenden Addition bei Dehydrobenzol-Reaktionen s. H. E. SIMMONS, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1657 [1961] und H. DÜRR, *Dissertat. Univ. Heidelberg* 1961.

¹⁴⁾ Weitere Beispiele solcher decarboxylierender Diensynthesen: O. DIELS und K. ALDER, *Liebigs Ann. Chem.* **490**, 257 [1931]; K. ALDER und H. F. RICKERT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 1354 [1937] und H. E. ZIMMERMANN und R. M. PAUFLER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1514 [1960].

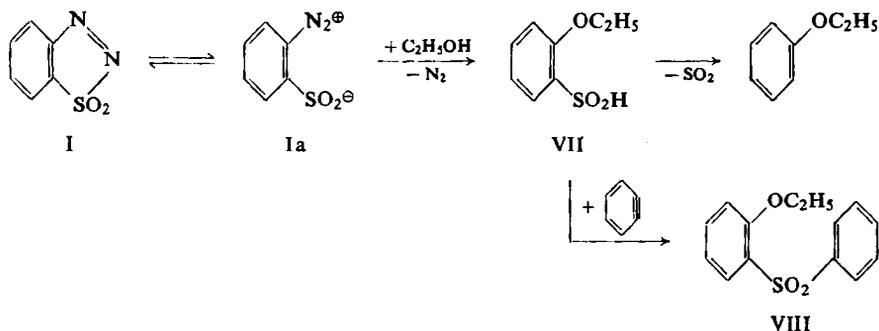
Bei der 1.3-dipolaren Addition an Phenylazid erhielt man 1-Phenyl-benztriazol in 47-proz. Ausbeute¹⁵⁾.

Die Umsetzungen mit α -Pyron und Phenylazid sind insofern aufschlußreich, als die entstehenden Addukte mit Dehydrobenzol auf *metallorganischer* Basis aus nahelegenden Gründen nicht gewonnen werden können. Die Reaktionsfreudigkeit des intermediär auftretenden Dehydrobenzols gegenüber nucleophilen und weniger betont gegenüber elektrophilen Partnern führte zu der Annahme, daß die dipolaren Grenzformen stark am Grundzustand beteiligt sind, Dehydrobenzol somit als Dipol



reagiert¹⁶⁾. Da bei der Dienaddition mit α -Pyron kein Angriff an der Estercarbonyl-Gruppe beobachtet wurde, gelangt man zu der Konsequenz, daß sich im Dehydrobenzol die beiden sp^2 -Orbitale infolge der Ringspannung nur schwach überlappen¹⁷⁾ und daß die dipolaren Grenzformen erst bei Annäherung der nucleophilen bzw. elektrophilen Partner zum Tragen kommen.

Die Anwendungsbreite von I als Dehydrobenzol-Quelle findet weiterhin ihren Ausdruck darin, daß auch Reaktionspartner mit aktivem Wasserstoff uneingeschränkt eingesetzt werden können. So führte die Zersetzung von I in Wasser mit 31-proz. Ausbeute zum *Phenol*, während die Thermolyse in Äthanol 69% an *Phenetol* erbrachte. Da im letzteren Falle gleichzeitig 70% Stickstoff und ca. 80% Schwefeldioxyd nachzuweisen waren, ist die Phenetol-Ausbeute, bezogen auf gebildetes Dehydrobenzol, nahezu quantitativ. Daß die Phenetol-Bildung über Dehydrobenzol und nicht über die Stufen:



abläuft, konnte entschieden werden, als man dem Reaktionsgemisch 2-äthoxy-benzol-sulfinsaures Lithium (VII) zusetzte. Dabei ließ sich VII in über 80-proz. Ausbeute

¹⁵⁾ R. HUISGEN und R. KNORR, *Naturwissenschaften* **48**, 716 [1961], veröffentlichten nach Erscheinen unserer Kurzmitteilung¹⁾ eine analoge Reaktion zur Bildung von 1-Phenyl-benztriazol.

¹⁶⁾ Vgl. G. WITTIG, *Angew. Chem.* **69**, 245 [1957].

¹⁷⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, *Angew. Chem.* **72**, 91 [1960].

zurückgewinnen, während ein geringer Anteil mit Dehydrobenzol zum 2-Äthoxydiphenylsulfon (VIII) weiterreagiert¹⁸⁾.

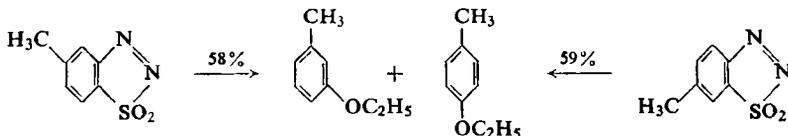
Überließ man I der Selbstzersetzung in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie, wie Benzol, Äther, Aceton oder Chloroform, so griff das entstehende Dehydrobenzol überwiegend unzersetztes I an. Man erhielt nach der chromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches meist schwefel- und stickstoffhaltige Öle und Harze, die im IR-Spektrum die charakteristischen Banden eines Sulfons zeigten. Daneben lieferte die Zersetzung von I in den drei letztgenannten Lösungsmitteln 1,6, 2 und 9% an *Biphenylen*; *Triphenylen* ließ sich in keinem Fall nachweisen.

Brachte man dagegen I ohne Lösungsmittel in einem evakuierten Kolben zum Verpuffen, so erhielt man *Biphenylen* in höheren Ausbeuten, die sich zwischen 38 und 52% bewegten; daneben fand man um 2% an *Triphenylen*. Diese Ausbeuten entsprechen denen bei der Gasphasen-Pyrolyse von Bis-*o*-jodphenyl-quecksilber und von Phthaloylperoxyd²⁾, in deren Verlauf das Auftreten von gasförmigem Dehydrobenzol sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch bei der Zersetzung von I beide Aromaten durch Zweierstoß bzw. Dreierstoß gebildet werden¹⁹⁾.

Um nun auch hier das intermediäre Auftreten des Dehydrobenzols durch eine Abfang-Reaktion zu sichern, führte man die Zersetzung von I in gesättigtem *Furandampf* durch. Dabei ließ sich nach Säurebehandlung α -*Naphthol* in 0,6-proz. Ausbeute isolieren, was die früheren Befunde²⁾, daß Dehydrobenzol auch im Gaszustand Dienadditionen eingehen kann, weiter untermauert.

Es ist noch ungeklärt, ob Dehydrobenzol auch als *Biradikal* im Triplet-Zustand²⁰⁾ auftreten kann. Im Zusammenhang damit wurde untersucht, ob sich durch thermische Zersetzung von I gebildetes Dehydrobenzol mit Radikalen abfangen läßt; I wurde in einer NO-Atmosphäre von 200 Torr zum Verpuffen gebracht; die chromatographische Auftrennung der Reaktionsprodukte erbrachte kein Benzfuroxan (IX), das, wie Kontrollversuche zeigten, sich noch in ca. 2-proz. Ausbeute hätte nachweisen lassen. Dagegen erhielt man neben 52% *Biphenylen* je 2% *Triphenylen* und 2-Nitro-

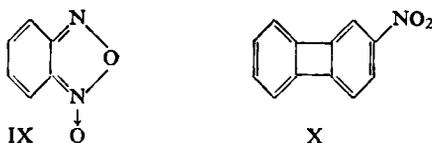
¹⁸⁾ Bei der Zersetzung von I in Äthanol ohne Zusatz von VII ließ sich VIII nicht nachweisen. Weiterhin lieferte die analoge Zersetzung von 5- und 6-Methyl-1.2.3-benzo-thiadiazol-1,1-dioxyd 3- und 4-Kresyl-äthyläther im Verhältnis 61,5:38,5⁶⁾, wie folgendes Schema erläutert:



¹⁹⁾ Dagegen sind für die Bildung von *Biphenylen* und *Triphenylen* in *Lösung*, vor allem bei metallorganischen Dehydrobenzol-Reaktionen andere Mechanismen nicht auszuschließen; H. GILMAN und R. D. GORSICH, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2625 [1957]; G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, *Chem. Ber.* **91**, 883 [1958] und E. HAHN, *Dissertat. Univ. Heidelberg* 1959.

²⁰⁾ E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, *Chemiker-Ztg.* **80**, 101 [1956]; vgl. auch den Nachweis von Dehydrobenzol bei der Blitzlicht-Photolyse von Benzol-diazonium-*o*-carboxylat, R. S. BERRY, G. N. SPOKES und R. M. STILES, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5240 [1960].

biphenylen (X), das sich als identisch mit einem Vergleichspräparat erwies. Somit konnte also radikalisch reagierendes Dehydrobenzol nicht durch eine Abfang-Reaktion nachgewiesen werden.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für großzügige Chemikalienspenden danken. Der eine von uns (R. W. H.) ist der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium besonders zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Zur Synthese und Struktur des 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyds (I)

2-Amino-benzolsulfinsaures Natrium: 3.74 g (20 mMol) *2-Nitro-benzolsulfinsäure*²¹⁾ wurden in 10 ccm Wasser suspendiert und durch Zugabe von 1 n NaOH bis zur alkalischen Reaktion (pH 9) gelöst.

0.2 g Palladiumoxyd²²⁾ wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und in einer Schüttelzelle mit Wasserstoff reduziert. Nach Zugabe der Sulfinsäure-Lösung wurde unter Schütteln mit Wasserstoff von Normaldruck hydriert. Dabei wurden unter Entfärbung in 2 Stdn. 95% der berechneten Menge an Wasserstoff aufgenommen. Langsamer verlaufende Hydrierungen führten zu unreinen Produkten. Man filtrierte den Katalysator ab und dampfte bei 45° i. Vak. zur Trockne ein. Nach dem Trocknen über P₂O₅ hinterblieben 3.15 g (88%) *2-aminobenzolsulfinsaures Natrium*.

Zur Analyse wurde eine Probe mit so viel Äthanol digeriert, daß sich etwa zwei Drittel lösten. Die Lösung wurde i. Vak. wie oben eingedampft, der Rückstand mit wenig Äthanol gewaschen und über P₂O₅ getrocknet.

NaC₆H₆NO₂S (179.2) Ber. C 40.21 H 3.37 N 7.82 Gef. C 39.91 H 3.23 N 8.04

1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd (I)

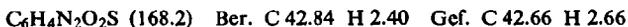
1. Aus *2-aminobenzol-sulfinsaurem Natrium*: 1.44 g (8 mMol) *2-aminobenzolsulfinsaures Natrium* und 0.56 g (8 mMol) *Natriumnitrit* wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und bei -15° unter Rühren zu einer Mischung von 16 ccm 2 n H₂SO₄ und 22 ccm Glycerin getropft. Man rührte 2 Stdn. nach, gab dann 20 ccm Äther zu, turbinierte kurz und ließ bei schwachem Rühren die Temperatur auf -6° ansteigen. Nun wurde die Ätherphase dekantiert und die Reaktionsmischung erneut abgekühlt. Auf diese Weise wurde sechsmal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden unter -20° zuerst mit CaCl₂, dann über P₂O₅ getrocknet; schließlich dampfte man sie bei 0° i. Vak. zur Trockne ein. Nach schnellem Wägen im Kolben wurde das Produkt bei -20° über P₂O₅ getrocknet. Ausbeute durchschnittlich 65%²³⁾.

²¹⁾ J. LANGE, Dissertat. Univ. Marburg 1951; s. Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 323, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

²²⁾ R. L. SHRINER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 46, 1683 [1924].

²³⁾ Es muß darauf hingewiesen werden, daß I leicht durch Stoß oder Kratzen zur Explosion gebracht werden kann. Wegen seiner geringen Haltbarkeit wurde es jeweils frisch hergestellt und noch am gleichen Tage umgesetzt.

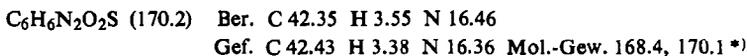
Zur Analyse wurde eine Probe wie oben hergestellt, aber unter Stickstoff eingedampft und getrocknet. Man erhielt gelbe Nadeln vom Zers.-P. 60°.



2. Aus 1.2.3-Benzothiadiazolin-1.1-dioxyd (II): Zu 510 mg (3 mMol) II in 10 ccm absol. Acetonitril tropfte man unter Rühren bei -15° die Lösung von 1.31 g (2.95 mMol) Bleitetraacetat in 20 ccm absol. Acetonitril. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Nachrühren fror man die Mischung bei -50° ein, um nach dem Auftauen das ausgeschiedene Bleiacetat durch eine Glasfritte abzusaugen. Das Filtrat, dessen Temperatur auf -20° gehalten wurde, dampfte man wie oben ein; Ausb. 490 mg (99%).

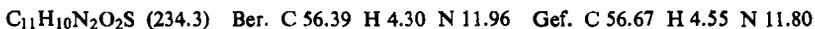
1.2.3-Benzothiadiazolin-1.1-dioxyd (II): Zu einer Suspension von 949 mg (5.7 mMol) I in 30 ccm Äthanol gab man bei -20° 6 ccm Eisessig und 1.64 g Zinkstaub und rührte etwa 2 Stdn., bis die Lösung entfärbt war. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Äthanol wurde das sich langsam gelb färbende Filtrat bei 40° i. Vak. zur Trockne eingedampft, worauf der erhaltene Rückstand dreimal mit je 15 ccm Chloroform ausgekocht wurde. Aus den eingengten Extrakten kristallisierten 703 mg (73%) fast farblose Prismen vom Zers.-P. 116–117°.

Zur Analyse wurde eine Probe noch einmal aus Chloroform umkristallisiert; farblose Prismen, Zers.-P. 116–117.5°.



*) In Aceton mit dem Osmometer der Firma Mechrolab.

Addukt von I mit Cyclopentadien (III): Zu einer Lösung von 464 mg (2.77 mMol) I in 10 ccm Acetonitril gab man bei -20° 10 ccm frisch destilliertes Cyclopentadien. Nach 4stdg. Aufbewahren bei -6° war die Lösung entfärbt, worauf man das Lösungsmittel bei 0° i. Vak. abdestillierte. Es blieben 641 mg (99%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 87° zurück, die in 10 ccm Methylenchlorid gelöst und durch Zugabe von 40 ccm Äther bei -70° erneut zur Kristallisation gebracht wurden; 495 mg (76%) vom Zers.-P. $87-88^\circ$. Durch Umfällen aus Acetonitril/Wasser und aus Dioxan/Petroläther wurde ein analysenreines Produkt vom Zers.-P. 90° gewonnen.



Zersetzung in Cyclopentadien: 790 mg (3.38 mMol) III wurden mit 25 ccm Cyclopentadien 17 Stdn. im Bombenrohr auf 75° erhitzt. Man filtrierte vom verharzten Festkörper ab und destillierte i. Vak. die gesamte Flüssigkeit. Aus einer Probe des Destillats, bestehend aus Dicyclopentadien und 1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalin, wurde letzteres gaschromatographisch abgetrennt. Das noch bräunliche Rohprodukt wurde mit der gleichen Menge Phenylazid versetzt, worauf man anderntags den entstandenen Kristallkuchen aus Äthanol umkristallisierte. Man erhielt 50% d. Th. (bezogen auf III) an 1-Phenyl-4.9-methyleno-3a.4.9.9a-tetrahydro-naphtho-(2.3)-triazol vom Schmp. $164-166^\circ$, das mit einem authent. Präparat⁸⁾ keine Schmelzpunktsdepression ergab.

B. Zersetzung von I in Lösung

Allgemeines: Frisch hergestelltes I wurde bei -20° in der Lösung des Reaktionspartners durch Umschütteln weitgehend gelöst. Beim Auftauen setzte bei ca. 10° die Entwicklung von Stickstoff und Schwefeldioxyd ein, die für etwa 2 Stdn. anhielt. Diese Operationen wurden, wenn angegeben, unter Stickstoff durchgeführt. Die Aufarbeitung wurde immer erst anderntags begonnen.

In Furan unter Luft: 335 mg (2.1 mMol) I und 10 ccm absol. Furan. — Man kochte die braune Lösung noch 1 Stde. unter Rückfluß und dampfte dann bei 35° zur Trockne ein. Der

halbkristalline Rückstand wurde dreimal mit je 10 ccm Petroläther ausgekocht, aus dem nach dem Einengen insgesamt 135 mg (45%) leicht bräunliches α -Naphthol vom Schmp. 91–94° gewonnen wurden. Durch einmaliges Umkristallisieren aus 30-proz. Äthanol erhielt man ein farbloses Produkt vom Schmp. 94–95°, dessen Misch-Schmelzpunkt mit einer Vergleichsprobe keine Depression zeigte.

Um die Umwandlung von 1.4-Oxido-dihydro-naphthalin¹⁰⁾ unter den Versuchsbedingungen zu demonstrieren, wurden zu einer gekühlten Lösung von 420 mg (2.9 mMol) 1.4-Oxido-dihydro-naphthalin in 5 ccm Furan 3 ccm flüssiges Schwefeldioxyd gegeben. Anderntags wurde wie oben verfahren; nun wurde der Rückstand aber in 10 ccm Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung ließen sich mit 2*n* NaOH 100 mg α -Naphthol extrahieren, während in der Ätherphase 285 mg des Ausgangsmaterials verblieben waren.

In Furan unter Stickstoff: 619 mg (3.7 mMol) *I* und 15 ccm absol. Furan. — Die filtrierte braune Lösung wurde eingedampft und der krist. Rückstand in 20 ccm Äther aufgenommen. Aus der äther. Lösung ließ sich mit 2*n* NaOH kein α -Naphthol extrahieren, vielmehr hinterließ sie nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Eindampfen 311 mg gelbliches 1.4-Oxido-dihydro-naphthalin vom Schmp. 54–57°. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man daraus 290 mg (54%) farbloses Produkt vom Schmp. 56–57°, der von einem authent. Präparat¹⁰⁾ nicht erniedrigt wurde.

In Gegenwart von Anthracen: 318 mg (1.9 mMol) *I* und 710 mg (4.0 mMol) Anthracen in 20 ccm Tetrahydrofuran. — Das Anthracen war nach Beendigung der Reaktion fast ganz in Lösung gegangen. Man zog das Lösungsmittel i. Vak. ab, kochte den Rückstand 1/2 Stde. mit 1.2 g (12 mMol) Maleinsäure-anhydrid in 30 ccm Xylol und saugte nach dem Erkalten das auskristallisierende Anthracen-Addukt ab (620 mg vom Schmp. 256–258°). Anschließend kochte man die verbleibende Xylol-Lösung mit 15 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß, trennte die Schichten und dampfte nach dem Trocknen über CaCl₂ ein. Der Rückstand wurde über eine Säule von 50 g neutralem Al₂O₃ chromatographiert, wobei mit CCl₄ insgesamt 143 mg (30%) farblose Nadeln vom Schmp. 250–253° eluiert wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan erhielt man 104 mg (21%) Triptycen vom Schmp. 253 bis 254.5°, das mit einer Vergleichsprobe¹¹⁾ keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

In Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran: 330 mg (1.95 mMol) *I* und 540 mg (2.0 mMol) 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran²⁴⁾ in 50 ccm Äther. — Man filtrierte die Reaktionslösung und zog das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde in 10 ccm Methanol aufgenommen, aus dem beim Erwärmen 480 mg braune Substanz ausfielen, die an neutralem Al₂O₃ chromatographiert wurden. Dabei eluierte man mit CCl₄ in 17-proz. Ausbeute 9.10-Diphenyl-anthracen vom Schmp. 241–245° als blaßgelbe Prismen, die nach dem Umkristallisieren aus wenig Eisessig fast farblose Nadeln vom Schmp. 250–251° lieferten. Sie erwiesen sich im Misch-Schmelzpunkt als identisch mit einem Vergleichspräparat¹²⁾.

Aus der methanol. Mutterlauge wurden durch Einengen 125 mg rohes *o*-Dibenzoyl-benzol gewonnen, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol im Schmp. von 145–146° und Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat²⁴⁾ identisch war.

In Gegenwart von Tetramethyläthylen: 780 mg (4.65 mMol) *I* und 10 ccm Tetramethyläthylen in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran. — Die Reaktionslösung wurde filtriert und bei 50° i. Vak. eingedampft, wobei 356 mg (48%) hellgelbes, mentholartig riechendes Öl zurückblieben, welches laut Gaschromatogramm nur geringfügig verunreinigt war. Durch präparative Gaschromatographie erhielt man daraus 102 mg (13%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 207°, n_D^{20} 1.5121, die IR-Absorption u. a. bei 698, 762 und 892/cm zeigte.



²⁴⁾ A. GUYOT und J. CATEL, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 1124 [1906].

In Gegenwart von α -Pyron: 778 mg (4.64 mMol) *I* und 575 mg (6.0 mMol) α -Pyron²⁵ in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff. — Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne, zum Schluß i. Vak. abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 5 ccm Äther ausgekocht. Die vereinigten Extrakte lieferten nach dem Eindampfen und Umkristallisieren aus 5 ccm Äthanol 216 mg (36%) noch gelb gefärbtes *Naphthalin* vom Schmp. 78–80.5°. Durch Sublimation bei 100° erhielt man daraus ein rein weißes Produkt (33%) vom Schmp. 80–81.5°, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression ergab.

In Gegenwart von *Phenylazid*: 895 mg (5.3 mMol) *I* und 710 mg (6.0 mMol) *Phenylazid* in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran. — Man zog das Lösungsmittel bei 50° i. Vak. ab und kochte den Rückstand sechsmal mit je 10 ccm Cyclohexan aus. Die eingeeengten Extrakte lieferten 485 mg (47%) *1-Phenyl-benzotriazol* vom Schmp. 86.5–88°, die nach Umkristallisieren aus Äthanol 410 mg (40%) farbloses Produkt vom Schmp. 88.5–89.5° ergaben (Lit.²⁶): 89–90°.

Zur weiteren Charakterisierung wurde es in *Carbazol* übergeführt²⁷, das nach dem Umkristallisieren aus Xylol sich in Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als identisch mit einer Vergleichsprobe erwies.

In Wasser: 380 mg (2.26 mMol) *I* und 15 ccm Eiswasser wurden unter Rühren zur Reaktion gebracht. — Das Reaktionsgemisch wurde so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Phenol mehr überging (Test mit Bromwasser). Aus dem Destillat wurden nun mit Bromwasser 232 mg (31%) *2.4.6-Tribrom-phenol* vom Schmp. 89–91° gefällt, die nach dem Umkristallisieren aus 50-proz. Äthanol ein Produkt vom Schmp. 93–94° lieferten, identisch mit einem Vergleichspräparat.

In Äthanol: 1.10 g (6.6 mMol) *I* wurden in 30 ccm absol. Äthanol zur Reaktion gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung kurz zum Sieden erhitzt. Dabei fing man die entstandenen Gase in einer Gasbürette auf, wovon das Schwefeldioxyd in einer wäbr. Emulsion von Dimethylanilin absorbiert und anschließend mit $n/10$ NaOH gegen Phenolphthalein titriert wurde. Es ergab sich eine Volumzunahme von 105 ccm (Normalbed.) = 4.6 mMol (70%) Stickstoff und ein Verbrauch von 51.5 ccm Natronlauge, entspr. 78% an Schwefeldioxyd.

Nach dem Eingießen der Reaktionslösung in 200 ccm Wasser schüttelte man die Emulsion fünfmal mit je 30 ccm Äther aus. Die Extrakte wurden nach Trocknen mit CaCl₂ über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonne auf ca. 3 ccm eingeeengt; der gaschromatographisch bestimmte Gehalt an *Phenetol* entsprach einer Ausbeute von 69%.

Ein Teil der Ätherlösung wurde über eine Säule mit neutralem Al₂O₃ filtriert, um gefärbte Verunreinigungen zurückzuhalten. Nach dem Eindampfen wurde in 10 ccm Eisessig aufgenommen, mit einer Lösung von 0.6 ccm Brom in 5 ccm Eisessig 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und in 50 ccm Wasser eingegossen. Nach dem Entfärben mit Sulfit-Lösung extrahierte man das Gemisch mit Petroläther. Die Extrakte wurden nach dem Filtrieren über Al₂O₃ eingedunstet und ergaben nach dem Waschen mit wenig eiskaltem Äthanol *2.4-Dibrom-phenetol* vom Schmp. 53.5–56°, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

In Gegenwart von *2-äthoxy-benzolsulfinsäurem Lithium*: *2-Äthoxy-benzolsulfinsäure*²⁸ wurde durch Lösen in 80-proz. Äthanol, Digerieren mit einem geringen Überschuß an Lithiumcarbonat, Filtrieren und nachfolgendes Eindampfen des Filtrates in das Lithium-Salz übergeführt.

²⁵ Dargestellt aus Cumalinsäure (Org. Syntheses 31, 23 [1951]) nach H. v. PECHMANN, Liebigs Ann. Chem. 264, 261 [1891] und zwar S. 305.

²⁶ M. SCHÖPFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1839 [1890].

²⁷ C. GRAEBE und F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. 291, 16 [1896].

²⁸ L. GATTERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1136 [1899].

877 mg (5.2 mMol) *I* und 900 mg (4.65 mMol) 2-äthoxy-benzolsulfinsaures Lithium in 30 ccm absol. Äthanol. — Das Lösungsmittel wurde i. Vak. über eine Kolonne abgezogen und der erhaltene Rückstand mit einer Mischung von 15 ccm Wasser und 10 ccm Äther digeriert, wobei 156 mg 2-Äthoxy-diphenylsulfon vom Schmp. 118–121° zurückblieben. Nach Schichten-trennung wurde die wäßrige Phase noch viermal mit je 7 ccm Äther ausgeschüttelt. Sie hinterließ nach dem Eindunsten 750 mg (83%) des eingesetzten Li-Salzes, das durch Säurebehandlung in die 2-Äthoxy-benzolsulfinsäure übergeführt wurde. Aus den ätherischen Extrakten erhielt man nach Trocknen über CaCl₂ und Einengen weitere 66 mg 2-Äthoxy-diphenylsulfon, während das Phenetol in der Mutterlauge verblieb. Gesamtausbeute 222 mg (16% d. Th.).

Zur Analyse wurde eine Probe noch zweimal aus Methanol umkristallisiert; farblose Prismen vom Schmp. 120.5–121.5°.

C₁₄H₁₄O₃S (262.3) Ber. C 64.10 H 5.38 S 12.22 Gef. C 64.45 H 5.51 S 12.43

In aprotischen Lösungsmitteln: 3–6 mMol *I* in 25–70 ccm Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Benzol, Äther, Aceton oder Chloroform). — Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (im Falle von Äther als Reaktionsmedium ergab die gaschromatographische Untersuchung des Destillats keinen Hinweis auf Benzol) und der Rückstand an neutralem Al₂O₃ fixiert. Bei der stufenlosen Chromatographie²⁹⁾ mit der Lösungsmittelfolge Petroläther, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Äther wurden mit Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff im Falle von Äther, Aceton und Chloroform als Reaktionsmedien *Biphenylen* in 1.6-, 2- und 9-proz. Ausbeute eluiert, während mit polaren Lösungsmitteln nur noch braune Öle und Harze gewonnen werden konnten, aus denen sich keine einheitliche Substanz isolieren ließ.

C. Zersetzung von *I* ohne Lösungsmittel

Allgemeines: Ein 50-ccm-Kölbchen mit 5–6 mMol *I* wurde in einen mit Stickstoff gefüllten 6-l-Kolben gelegt, und nach raschem Evakuieren auf 2 Torr wurde *I* durch Bestrahlen mit einer Heizlampe zum Verpuffen gebracht. Die Rauchwolke bildete langsam Kriställchen, die sich an den Wänden abschieden. Durch Einsaugen von Lösungsmittel und anschließendes Herausdrücken der Lösung mit Stickstoff wurde der Kolben 3 mal mit je 80 ccm Petroläther und 2 mal mit 80 ccm Chloroform unter Luftausschluß gespült.

Im Vakuum: 867 mg (5.1 mMol) *I* wurden wie angegeben umgesetzt. — Die vereinigten Petroläther-Extrakte chromatographierte man stufenlos an 120 g neutralem Al₂O₃ und erhielt 141 mg *Biphenylen* neben 15 mg ölig verunreinigtem *Triphenylen*. Die vereinigten Chloroform-Extrakte wurden ebenfalls an neutralem Al₂O₃ fixiert und ergaben nach der stufenlosen Chromatographie neben 11 mg *Biphenylen* nur noch teerige Substanz. Gesamtausb. 152 mg (38%) *Biphenylen*, das nach Resublimation bei 110–111° schmolz und mit einem Vergleichspräparat²⁾ keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Das *Triphenylen* wurde als Trinitrobenzolat²⁾ isoliert; 6 mg entsprechend 1%.

In Gegenwart von Furan: Es wurden 975 mg (5.7 mMol) *I* eingesetzt; doch wurde der 6-l-Kolben nach dem Evakuieren mit einem 2-l-Kolben in Verbindung gebracht, in den man nach vorhergegangenem Evakuieren 8 ccm absol. *Furan* eingesaugt hatte. Erst dann wurde *I* gezündet. — Der Kolben wurde mit 5 (30-ccm-) Portionen Methanol gespült, wobei der Geruch von 1.4-Oxido-1.4-dihydro-naphthalin neben dem von Schwefeldioxyd zu bemerken war. Die filtrierte methanol. Lösung wurde mit 1 ccm konz. Salzsäure 5 Min. gekocht und über

²⁹⁾ Siehe E. LEDERER und M. LEDERER, *Chromatography*, 2. Aufl., S. 41, Elsevier Publ., Amsterdam 1957.

eine Kolonne auf 10 ccm eingeeengt, worauf man nach Zugabe von 20 ccm 2*n* NaOH viermal mit je 20 ccm Äther ausschüttelte. Aus der äther. Phase erhielt man bei der Chromatographie an neutralem Al₂O₃ 181 mg (42%) *Biphenylen* neben wenig unreinem *Triphenylen*. Die wäbr. Phase wurde mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Durch Extrahieren mit Äther, Trocknen über CaCl₂ und Eindampfen des Extraktes gewann man 30 mg braunes Öl, aus dem sich durch mehrfaches Auskochen mit Petroläther 5 mg (0.6%) *α-Naphthol* vom Schmp. 93–94° isolieren ließen. Die Substanz erwies sich im Misch-Schmelzpunkt und UV-Spektrum als identisch mit einer Vergleichsprobe.

In Gegenwart von Stickoxyd: Es wurden 944 mg (5.6 mMol) *I* eingesetzt und der 6-*l*-Kolben wie oben mit einem 2-*l*-Kolben voll trockenem *Stickoxyd* in Verbindung gebracht. — Die Petroläther-Extrakte erbrachten bei der Chromatographie 212 mg *Biphenylen*, 5 mg *Triphenylen* und mit Chloroform als Eluens 11 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 97–103°, der durch Umkristallisieren aus 65-proz. Ameisensäure auf 99–103° anstieg. Die Substanz erwies sich in Schmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum als identisch mit *2-Nitro-biphenylen*³⁰⁾. Aus den Chloroform-Extrakten wurden wie oben noch 8 mg *Biphenylen* und 6 mg *Triphenylen* gewonnen.

Ausb. 220 mg *Biphenylen* = 52%, 11 mg *Triphenylen* = 2%, 11 mg *2-Nitro-biphenylen* = 2%.

Das erwartete Benzfuroxan konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Ein Kontrollversuch zeigte, daß eine Lösung von Benzfuroxan in Petroläther nach Sättigung mit *Stickoxyd* bei der Chromatographie nur unverändertes Benzfuroxan erbrachte.

³⁰⁾ W. BAKER, J. W. BARTON und J. F. W. McOMIE, J. chem. Soc. [London] 1958, 2658 und 2666.