

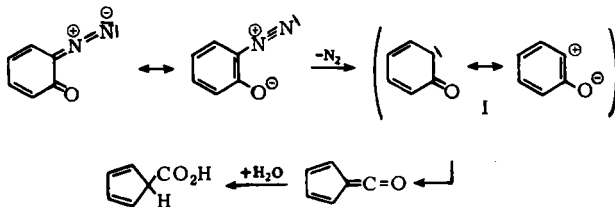
ROLF HUISGEN, GERHARD BINSCH¹⁾ und HORST KÖNIG²⁾1.3-Dipolare Cycloadditionen, IX³⁾Umsetzungen aromatischer Ketocarbene
mit Heteromehrfachbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 5. Mai 1964)

Die Thermolyse oder Photolyse aromatischer *o*-Diazo-oxide führt zu mesomerie-stabilisierten Ketocarbenen, die die Wolff-Umlagerung verlangsamt oder gar nicht mehr eingehen. Mit diesen Ketocarbenen, bevorzugt demjenigen aus 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid, lassen sich 1.3-Dipolare Cycloadditionen an Thiocarbonyl- und Carbonylverbindungen, Nitrile, Azomethine und Isocyanate unter Bildung 5gliedriger Heteroringe ausführen. Der Mechanismus dieser Additionen und das Bindungssystem des aromatischen Ketocarbens werden erörtert.

A. ZUR THERMOLYSE UND PHOTOLYSE AROMATISCHER *o*-DIAZO-OXIDE

Aromatische *o*-Diazo-oxide (*o*-Chinondiaziide) spalten bei Thermolyse oder Belichtung Stickstoff ab. Die dabei entstehenden *Ketocarbene* – man könnte sie auch *o*-Chinocarbene nennen – erleiden die für Acylcarbene typische WOLFF-Umlagerung, die hier nach Arbeiten von O. SÜS⁴⁾ und J. DE JONGE⁵⁾ mit Ringkontraktion zum Cyclopentadienoketen und seinen Derivaten verbunden ist.



Die Ketocarbon-Zwischenstufe ist im Singulettzustand mit einer zwitterionischen Grenzformel durch Mesomerie verbunden, wie für den Grundkörper I formuliert. Es erscheint nicht unvernünftig, daß diese *Mesomeriestabilisierung* die Geschwindigkeit der WOLFF-Umlagerung, verglichen mit derjenigen offenkettiger Ketocarbene,

¹⁾ Aus der Dissertat. G. BINSCH, Univ. München 1963.

²⁾ Versuche 1959/60.

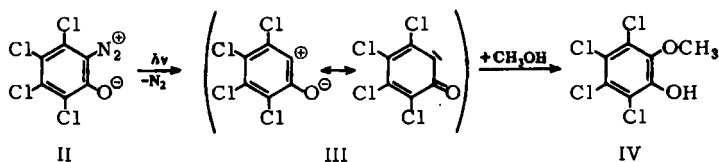
³⁾ VIII. Mitteil.: R. HUISGEN, H. J. STURM und G. BINSCH, Chem. Ber. **97**, 2864 [1964], vorstehend.

⁴⁾ O. SÜS, Liebigs Ann. Chem. **556**, 65, 85 [1944]; **579**, 133 [1953]; O. SÜS, M. GLOS, K. MÖLLER und H.-D. EBERHARDT, ebenda **583**, 150 [1953]; O. SÜS und K. MÖLLER, ebenda **593**, 91 [1955]; **599**, 233 [1956]; **612**, 153 [1958]; O. SÜS, H. STEPPAN und R. DIETRICH, ebenda **617**, 20 [1958].

⁵⁾ J. DE JONGE und R. DIJKSTRA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 328 [1948]; J. DE JONGE, R. DIJKSTRA und P. B. BRAUN, ebenda **68**, 430 [1949]; J. DE JONGE, R. J. H. ALINK und R. DIJKSTRA, ebenda **69**, 1448 [1950].

vermindert. Der aromatische Charakter der Zwischenstufe I geht nämlich bei der Ringkontraktion verloren. Eine höhere Lebensdauer des aromatischen Ketocarbens und eine größere Bereitschaft zu intermolekularen Umsetzungen sollten die Folge sein. Zahlreiche Abfangreaktionen mittels geeigneter Dipolarophile (Alkene⁶, Alkine⁶, Heteromehrfachbindungen) bestätigen die Richtigkeit dieser Voraussage und vertragen die Aktivität der carbenoiden Zwischenstufe gemäß I als nicht-oktettstabilisierter 1.3-Dipol⁷.

Studien in der Reihe des Diazoacetophenons haben gelehrt, daß man die WOLFF-Umlagerung durch Einführung elektronenanziehender Substituenten in den wandernden Rest abbremsen kann⁸). Dieses Phänomen tritt im 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid (II)⁹) zutage, aus dem wir bei der Photolyse in Methanol 70% 3.4.5.6-Tetrachlor-2-methoxy-phenol (IV) als einziges definiertes Produkt erhielten. Auch durch Verdünnung des Methanols mit 50fachem Volumen Cyclohexan ließ sich die Wechselwirkung der Carben-Zwischenstufe III mit Methanol nicht zugunsten einer Ringkontraktion unterdrücken; das Fehlen der Esterbande im Rohprodukt lehrte, daß eine WOLFF-Umlagerung nicht zustande kommt.



Die Konstitution von IV ergab sich eindeutig aus analytischen und spektralen Daten, der Laugenlöslichkeit und der Überführung mit Diazomethan in 3.4.5.6-Tetrachlor-brenzcatechindimethyläther. IV findet sich als Chlorierungsprodukt des Guajacols beschrieben¹⁰).

Für die Versuche zur Cycloaddition bedienen wir uns daher bevorzugt des Ketocarbens III aus Tetrachlorbenzol-*o*-diazooxid, zumal das Kristallisationsvermögen der Addukte von III größer ist als dasjenige der Addukte der meisten anderen geprüften aromatischen Ketocarbone.

Für die mechanistische Diskussion sei ein Argument vorweggenommen und experimentell geprüft. Anhand zahlreicher Cycloadditionen überzeugten wir uns davon, daß *Thermolyse* und *Photolyse* von II gleiche Produkte liefern. Aber tritt bei der Thermolyse von II in Dipolarophilen wirklich III auf oder kommt es schon zu einer Wechselwirkung des Diazo-oxids II mit dem Dipolarophil, die unter Umgehung des freien Ketocarbens III zum Addukt führt und in der Geschwindigkeit den Eigenzerfall von II übertrifft? Eine kinetische Studie, auf der volumetrischen Verfolgung der Stickstoffentbindung bei der Thermolyse beruhend, gibt die Antwort (Tab. 1).

Die Thermolyse des Diazo-oxids II folgt streng der ersten Reaktionsordnung und vollzieht sich bei 125° mit einer Halbwertszeit von meist 25–40 Minuten. Die recht geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt gleichwohl weder eine einfache Beziehung zur

⁶) Über diese Umsetzungen wird demnächst berichtet.

⁷) Vorläuf. Mitteil.: R. HUISGEN, H. KÖNIG, G. BINSCH und H. J. STURM, *Angew. Chem.* **73**, 368 [1961].

⁸) R. HUISGEN, G. BINSCH und L. GHOSEZ, *Chem. Ber.* **97**, 2628 [1964].

⁹) R. HUISGEN und R. FLEISCHMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 47 [1959].

¹⁰) R. FORT, J. SLEZIONA und L. DENIVELLE, *Bull. Soc. chim. France* **1955**, 810.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxids (II) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 125.0°

Lösungsmittel	$10^4 k_1/\text{Sek.}$
Nitrobenzol	2.78
Maleinsäure-dimethylester	3.04
Benzonitril	3.12
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	4.15
Phenylacetylen	4.56
Phenylisocyanat	4.57
Phenylsenföhl	4.64
Mesitylen	4.80 (6.40)
Inden	5.14 (6.43)
Benzaldehyd	7.66

Dielektrizitätskonstanten oder zu anderen Polaritätsparametern, noch entspricht sie der dipolarophilen Aktivität bei der 1.3-Cycloaddition. Wir dürfen daraus schließen, daß die Dipolarophile nicht aktiv in den Zerfall von II eingreifen. Vielmehr muß die geschwindigkeitsbestimmende Stufe stets die gleiche sein, nämlich *die zum freien Ketocarben III führende Stickstoffablösung aus II*.

Bei der Thermolyse von II in Mesitylen und Inden wurden nur 75 bzw. 80 Mol-% Stickstoff entwickelt; bei höherem Umsatz traten hier auch Abweichungen von der ersten Ordnung auf. Der restliche Diazostickstoff wurde durch Konkurrenzreaktionen, die zu thermostabilen Produkten führen, entzogen. Von einer geklärten Nebenreaktion des Mesitylens wird später in anderem Zusammenhang die Rede sein⁶⁾. Die in Tab. 1 in Klammern gesetzten experimentellen k_1 -Werte mußten daher nach dem Ablauf der Simultanreaktionen — für diese wurde der Einfachheit halber erste bzw. pseudoerste Ordnung angenommen — korrigiert werden. Etwas aus dem Rahmen fällt der Wert des Benzaldehyds; die Möglichkeit einer Säurekatalyse (Benzoessäure) können wir hier nicht ausschließen.

Eine Ausnahme von der Regel, daß Dipolarophile die Stickstoff-Freisetzung aus dem Diazo-oxid II nicht induzieren, begegnete uns im *Diphenylketen*. Hier zeigt die schon bei Raumtemperatur einsetzende Stickstoffentwicklung, daß es zu aktiver Wechselwirkung mit II *vor* der Ablösung des Stickstoffmoleküls kommt (S. 2873). Gleich dem Diphenylketen ist auch Phenylisocyanat ein kräftiges elektrophiles Agens. Der k_1 -Wert des Phenylisocyanats (Tab. 1) ist jedoch völlig normal und nährt keine Zweifel am Auftreten der carbenoiden Zwischenstufe III in diesem Medium.

B. THIOCARBONYLVERBINDUNGEN

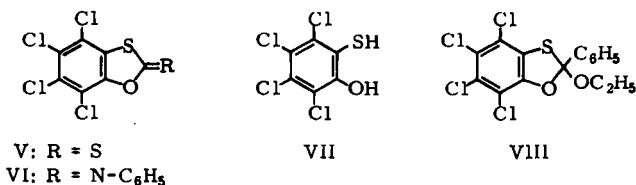
Die Anlagerung des Ketocarbens III aus dem Diazo-oxid II an CS-Doppelbindungen erbrachte Abkömmlinge des wenig bearbeiteten Ringsystems des 1.3-Benzoxathiols (Tab. 2). Mit 80% Adduktausbeute war die Umsetzung von II mit *Schwefelkohlenstoff* im Rohr bei 130–140° die ergiebigste der ganzen Reihe.

Die Konstitution V des Schwefelkohlenstoff-Addukts von II ergab sich aus analyt. Daten, Molekulargewicht und infraroter C=S-Bande bei 1195/cm. Die alkalische

Tab. 2. Umsetzungen aromatischer *o*-Diazo-oxide mit CS-Doppelbindungen

Dipolarophil	Formel	1.3-Cycloaddukt % Ausbeute bei		Schmp.
		Thermolyse	Photolyse	
a) 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid				
Schwefelkohlenstoff	V	80	(50)	158–160°
Phenylsenföl	VI	57	61	135–136°
Thionbenzoesäure-äthylester	VIII	58		107–108°
b) 4.6-Dichlor-benzol-2-diazo-1-oxid				
Schwefelkohlenstoff	IX	33		122–123°
c) 4-Chlor-benzol-2-diazo-1-oxid				
Schwefelkohlenstoff	X	8.6		168–170°
d) Naphthalin-2-diazo-1-oxid				
Schwefelkohlenstoff	XI	12		164–166°

Hydrolyse lieferte 3.4.5.6-Tetrachlor-2-mercapto-phenol (VII), das aus dem Diazo-oxid II mit Kaliumxanthogenat und anschließender alkalischer Verseifung unabhängig dargestellt wurde.



Thermolyse und Photolyse von II in *Phenylsenföl* führten in vergleichbarer Ausbeute zum 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenylimino-1.3-benzoxathiol (VI). Die intensive IR-Bande bei 1685/cm schreiben wir der exocyclischen CN-Doppelbindung zu. Die Verankerung des Schwefels am aromatischen Kern ging auch aus der sauren Hydrolyse zum Mercapto-phenol VII hervor.

Der Vorzug, den die CS- vor der CN-Doppelbindung im kumulierten System des *Phenylsenföls* als Dipolarophil entfaltet, ist auffallend. Nitrone¹¹⁾ und Azomethin-imine¹²⁾ liefern CN-Addukte, während Diphenylnitrilimin sich nebeneinander an die CN- und CS-Bindung der Isothiocyanat-Gruppe anlagert¹³⁾. Allerdings nimmt *Phenylsenföl* das Diazomethan ebenfalls an der CS-Bindung auf¹⁴⁾; noch enger ist die Analogie des Ketocarbens II mit dem Thioketocarbon aus 1.2.3-Benzo-thiadiazol, das sich ausschließlich an die CS-Bindung des *Senföls* addiert¹⁵⁾.

11) Versuche von Dr. R. GRASHEY, München, unveröffentlicht.

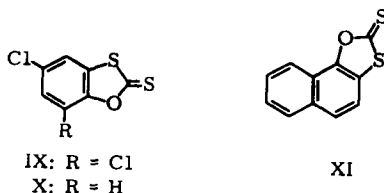
12) R. HUISGEN, R. GRASHEY, P. LAUR und H. LEITERMANN, *Angew. Chem.* **72**, 416 [1960]; R. HUISGEN und A. ECKELL, *Tetrahedron Letters* **12**, 5 [1960].

13) R. HUISGEN, R. GRASHEY, M. SEIDEL, H. KNUPFER und R. SCHMIDT, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 169 [1962].

14) H. v. PECHMANN und A. NOLD, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29**, 2588 [1896]; J. C. SHEEHAN und P. T. IZZO, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 4059 [1949].

15) R. HUISGEN und H. WEBERNDÖRFER, *Experientia [Basel]* **17**, 566 [1961].

Dem Addukt von II an *Thionbenzoesäure-äthylester* wurde aus Analogiegründen Formel VIII zugewiesen. Das IR-Spektrum zeigt weder CO- noch CS-Doppelbindung.

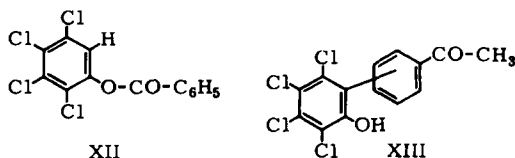


Bei der Thermolyse weiterer, in Tab. 2 angegebener aromatischer *o*-Diazo-oxide wurde die Ketocarbon-Zwischenstufe durch Cycloaddition mit Schwefelkohlenstoff abgefangen. Die kräftige infrarote C=S-Absorption bei 1200, 1187 bzw. 1175/cm zeigt die strukturelle Beziehung der Addukte IX–XI zu V. Im Gegensatz zu III sind die Ketocarbone aus 4-Chlor-benzol-2-diazo-1-oxid⁴⁾ und Naphthalin-2-diazo-1-oxid¹⁶⁾ zur WOLFF-Umlagerung befähigt. Vielleicht darf man in den niedrigeren Ausbeuten von X und XI einen Anhaltspunkt für diese intramolekulare Konkurrenzreaktion sehen.

C. CARBONYLVERBINDUNGEN

Die Stickstoffabspaltung aus II in *Benzaldehyd* bei 130° ergab zu 36% ein 1:1-Addukt. Die Esterbande bei 1745/cm lehrte, daß kein Cycloaddukt vorlag. Die unabhängige Synthese durch Benzoylierung des 2,3,4,5-Tetrachlor-phenols bewies die Konstitution XII.

Bei dieser neuartigen Reaktionsweise des Ketocarbens III wird formal ein Hydrid-Ion des Benzaldehyds auf das carbenoide Zentrum übertragen. Natürlich könnte die Spaltung der CH-Bindung des Benzaldehyds auch über einen fünfgliedrigen Ring als Übergangszustand ablaufen, wobei dann keine Formalladungen auftreten. Möglicherweise besteht eine Beziehung zu der von F. WEYGAND und Mitarbb. beobachteten Dehydrierung von Alkoholen mit Trifluoracetyl-äthoxycarbonyl-carben¹⁷⁾.



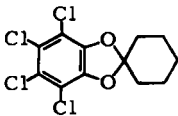
Die Photolyse von II in *Acetophenon* lieferte zu 20% ein kristallines Addukt, das alkalilöslich ist und im IR-Spektrum Hydroxyl- und Arylketon-Bande aufweist. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Kernsubstitutionsprodukt gemäß XIII. Dieser Reaktionstyp des Ketocarbens sei später besprochen.

Beim Erhitzen des Diazo-oxids II in Cyclohexanon, 1- und 2-Tetralon u. a. aliphatischen Ketonen unterblieb die Stickstoffablösung. Die Azokupplung trat hier als Ausweichreaktion auf¹⁾.

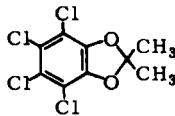
¹⁶⁾ P. YATES und E. W. ROBB, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5760 [1957].

¹⁷⁾ F. WEYGAND, W. SCHWENKE und H. J. BESTMANN, Angew. Chem. **70**, 506 [1958]; F. WEYGAND, H. DWORSCHAK, K. KOCH und S. KONSTAS, ebenda **73**, 409 [1961].

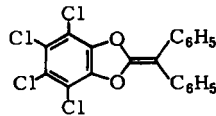
Die Photolyse von II in aliphatischen Ketonen schließlich brachte Cycloaddukte an den Tag. Die Azokupplung von II mit *Cyclohexanon* ist bei Raumtemperatur noch sehr langsam. Bei der UV-Bestrahlung wurden 75 Mol-% Stickstoff aus II freigesetzt. Das kristalline Addukt war carbonyl- und hydroxylfrei. Daß es sich um 4.5.6.7-Tetrachlor-spiro[1.3-benzdioxol-2.1'-cyclohexan] (XIV) handelt, beweist die Synthese der gleichen Verbindung aus Tetrachlor-*o*-benzochinon und Diazocyclohexan. An die entsprechende Bildung des cyclischen Methylenäthers aus Tetrachlor-*o*-benzochinon und Diazomethan¹⁸⁾ sei hier erinnert.



XIV



XV



XVI

Die Photolyse von II in *Aceton* ergab 93 Mol-% Stickstoff sowie 30% des 1.3-Benzdioxols XV, dessen IR-Spektrum neben aliphatischem CH nur Gerüstschwingungen bietet.

D. DIPHENYLKETEN

Die Vereinigung des Diphenylketens mit dem Diazo-oxid II in Xylol machte in 50-proz. Ausbeute das 4.5.6.7-Tetrachlor-2-diphenylmethylen-1.3-benzdioxol (XVI) zugänglich. Das IR-Spektrum zeigt die für Ketenacetale charakteristische Bande¹⁹⁾ bei 1682/cm, die in ihrer Intensität mit einer Carbonyl-Absorption verwechselt werden kann. Bei der Ozonolyse von XVI wurde Benzophenon gefaßt.

Als Cycloaddukt an die Carbonylgruppe des Ketens entspricht XVI ganz den aus Cyclohexanon und Aceton hervorgehenden 1.3-Benzdioxolen XIV und XV. Daß Diphenylketen aus II schon bei Raumtemperatur Stickstoff freizusetzen vermag (S. 2870), überzeugt davon, daß es sich nur um eine *formale Analogie* handelt. XVI ist das Produkt eines *induzierten* Zerfalls, der vermutlich mit einem elektrophilen Keten-Angriff auf den anionischen Sauerstoff von II einsetzt und die energiereiche Stufe des Ketocarbens III gar nicht passiert.

Die Bildung von Methylen-dioxolen aus aromatischen Diazo-oxiden wurde von P. YATES und E. W. ROBB¹⁶⁾ bei der Thermolyse des Naphthalin-1.2- und -2.1-diazo-oxids beobachtet. Das aus der Wolff-Umlagerung des Ketocarbens stammende Indenoketen cycloaddiert nach Meinung der Autoren anschließend eine weitere Molekel Ketocarben. W. RIED und R. DIETRICH²⁰⁾ erhielten Methylen-dioxole beim Erhitzen zahlreicher weiterer *o*-Diazo-oxide und führten deren Entstehung ebenfalls auf ein Abfangen des Ketocarben-Rumpfmoleküls durch die als Umlagerungsprodukte auftretenden Ketene zurück. Wie oben gezeigt, tritt gerade bei diesen Umsetzungen die Ketocarben-Zwischenstufe *nicht* auf. Inzwischen vermochten auch W. RIED und Mitarbb.²¹⁾ in der Kälte 1:1- und 1:2-Addukte von *o*-Diazo-oxiden und Ketenen zu isolieren.

¹⁸⁾ L. HORNER und E. LINGNAU, *Liebigs Ann. Chem.* **573**, 30 [1951]; A. SCHÖNBERG, W. I. AWAD und N. LATIF, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 1368.

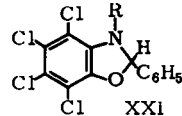
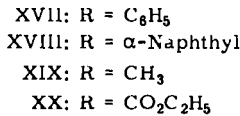
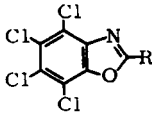
¹⁹⁾ S. M. McELVAIN und R. E. STARN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4571 [1955]; S. M. McELVAIN und G. R. MCKAY, ebenda **77**, 5601 [1955].

²⁰⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **639**, 37 [1961].

²¹⁾ W. RIED und R. DIETRICH, *Naturwissenschaften* **47**, 445 [1960]; W. RIED, W. BODENSTEDT, R. DIETRICH und H. MENG'ER, *Angew. Chem.* **74**, 508 [1962].

E. NITRILE, AZOMETHINE, PHENYLISOCYANAT

Thermolyse und Photolyse von II in *Benzonitril* lieferten 36 bzw. 25% 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzoxazol (XVII), das zum Vergleich aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-phenol und Benzoesäure bei 200° dargestellt wurde. Die Benzoxazole XVIII bis XX, aus den Cycloadditionen des Ketocarbens III an weitere Nitrile (Tab. 3) hervorgegangen, wurden nur durch Analyse und IR-Spektrum charakterisiert. Für das Auftreten von Benzisoxazolen als Ergebnis der umgekehrten Additionsrichtung ergab sich kein Anhaltspunkt. Das Prinzip des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie²²⁾ scheint für alle hier besprochenen Cycloadditionen zu gelten.



Tab. 3. Photolyse und Thermolyse des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxids in Nitrilen

Dipolarophil	Formel	Benzoxazol		Schmp.
		% Ausbeute bei Thermolyse	Photolyse	
Benzonitril	XVII	36	25	202.5–203.5°
α -Naphthonitril	XVIII	23		273.5–274.5°
Acetonitril	XIX		16	140.5–141.5°
Cynameisensäure-äthylester	XX	9		166–166.5°

Die Thermolyse oder Photolyse von II in *Benzal-methylamin* als Beispiel der Azomethinreihe führte überraschenderweise in Ausbeuten von 23 bzw. 30% zum Benzonitril-Addukt XVII.

Wir vermuten, daß das primär auftretende Benzoxazolin XXI, R = CH₃, eine Aromatisierung unter Methanverlust erleidet. Bei der Bildung von 3% XVII aus II und *Benzalanilin* bei 130° muß gar Benzol aus XXI, R = C₆H₅, abgesprengt worden sein. Bei Cycloaddukten von Sydnonen an 1.1-disubstituierte Äthylene (vermutlich Δ^4 -Pyrazoline) wurden jüngst ähnliche spontane Aromatisierungen unter Kohlenwasserstoff-Abspaltung beobachtet²³⁾. Auch die Thermolysen von 2.2-disubstituierten Benzimidazolinen und Benzothiazolinen²⁴⁾ bieten einschlägige Beispiele.

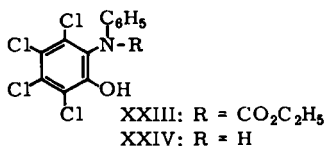
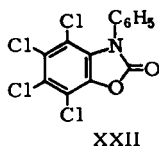
Aus dem thermischen Zerfall von II in *Phenylisocyanat* gingen 32% 4.5.6.7-Tetrachlor-3-phenyl-benzoxazol(2) (XXII) hervor. Die infrarote Amid I-Bande bei 1785/cm ist im Vergleich mit monocyclischen Oxazolonen²⁵⁾ um 35/cm nach höheren Wellenzahlen verschoben. Weitere für Oxazolone charakteristische Banden²⁵⁾ finden sich bei 1374 und 995/cm.

²²⁾ R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **75**, 742, 750 [1963]; *Angew. Chem., internat. Edit.* **2**, 633 642 [1963].

²³⁾ R. HUISGEN, H. GOTTHARDT und R. GRASHEY, *Angew. Chem.* **74**, 30 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 49 [1962].

²⁴⁾ R. C. ELDERFIELD und V. B. MEYER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1887 [1954]; R. C. ELDERFIELD und E. C. McCLENACHAN, *ebenda* **82**, 1982 [1960].

²⁵⁾ R. GOMPPER und H. HERLINGER, *Chem. Ber.* **89**, 2825 [1956].

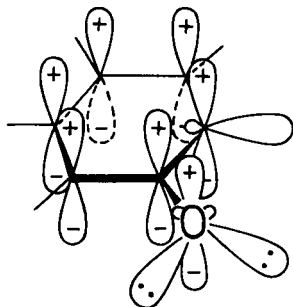


Schon in heißem Äthanol ohne Säure- oder Alkali-Katalyse ging XXII unter Ringöffnung in den Carbamidsäureester XXIII über, dessen IR-Spektrum die OH-Bande bei 3360/cm und die Carbonylschwingung bei 1705/cm, also im erwarteten Bereich, aufweist. XXII löst sich leicht in kalter 2*n* NaOH unter Hydrolyse; beim Ansäuern wurde unter Kohlendioxid-Verlust 3.4.5.6-Tetrachlor-2-anilino-phenol (XXIV) abgeschieden. Verglichen mit der häufig energische Bedingungen erfordernden Hydrolyse von Benzoxazolonen-(2)²⁶, vollzieht sich die Ringöffnung von XXII erstaunlich leicht. Dies ist wohl eine Folge der vierfachen Chlorsubstitution.

Damit ist geklärt, daß sich das Ketocarben III an die CN-Bindung des Phenylisocyanats anlagert.

F. ZUM BINDUNGSZUSTAND AROMATISCHER KETOCARBENE

Die schematische Darstellung des Molekülorbitals des aromatischen Ketocarbens (Abbild.) läßt erkennen, daß mit der Formel I und ihrer Mesomerie die Möglichkeiten der elektronischen Struktur nicht erschöpft sind. Daß in der Abbild. die Hybridorbitale am C-Atom 2 nicht genau sp² zu entsprechen brauchen, sei am Rande vermerkt.



Orbitale des aromatischen Ketocarbengerüsts

Unter der Voraussetzung strenger Orthogonalität zwischen den Orbitalen der π -Elektronen und dem sp²-Orbital in der Kernebene am C-Atom 2 lassen sich folgende Möglichkeiten für die Unterbringung von acht delokalisierbaren Elektronen voraussehen:

1. Alle acht Elektronen befinden sich in dem aus der Kombination von sieben parallelen Atom-p-Orbitalen hervorgehenden π -Elektronensystem; das sp²-Orbital am C-2 ist leer. Die in der Formel I gekennzeichnete Mesomerie ist nur im Rahmen dieses elektronischen Zustandes möglich.

2. Das π -System enthält sieben Elektronen; ein Elektron besetzt das sp²-Orbital am C-2. Alle Elektronen sind spingekoppelt.

²⁶ J. W. CORNFORTH in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 5, 418, 444, J. Wiley and Sons, New York 1957.

3. Im Rahmen der Elektronenverteilung der Struktur nach 2. sollen zwei Elektronen parallelen Spin besitzen. Dieser Triplettzustand ist kennzeichnend für das Biradikal.

4. Das sp^2 -Orbital am C-Atom 2 ist mit zwei Elektronen gefüllt. Die übrigen sechs verteilen sich mit paarweiser Spinkopplung im π -System. Hier liegt ein Ketocarbon ohne Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und dem einsamen Carben-Elektronenpaar vor.

Einschränkend zum Modell der Abbildung sei gesagt, daß die Orthogonalitätsbedingung möglicherweise nicht ausreichend erfüllt ist, um die Fälle 1., 2. und 4. streng zu sondern. Auch dann noch bleibt allerdings die Frage nach der Multiplizität sinnvoll; die Unterscheidung zwischen Singulett und Triplett ist ein experimentelles Problem.

Die Molecular Orbital-Theorie vermag beim derzeitigen Stand keine eindeutige Antwort zu geben, ob Singulett- oder Triplettzustand energetisch günstiger ist. Ohne Schwierigkeit kann man die π -Elektronen-Energie der obigen Strukturen 1. und 3. nach der LCAO-Methode berechnen²⁷⁾; jedoch liegen die Vereinfachungen, die man bei der Abschätzung des Coulomb-Integrals des Einzelelektrons im sp^2 -Orbital am C-2 macht, bereits in der Größenordnung des resultierenden Energieunterschieds zwischen Singulett- und Triplettzustand.

Mit den erwähnten Energiewerten wäre die Frage nach der Reaktivität nicht eindeutig beantwortet. Selbst wenn der Triplettzustand energetisch bevorzugt wäre²⁷⁾, ist die Geschwindigkeit des Multiplizitätswechsels des primär aus der Thermolyse oder Photolyse der Diazoverbindung hervorgehenden Singulett-Ketocarbens von entscheidender Bedeutung²⁸⁾.

Wie weit helfen experimentelle Kriterien? Wenn die vorstehend beschriebenen 1.3-Cycloadditionen der Ketocarbene mechanistisch mit den echten 1.3-Dipolaren Cycloadditionen oktetstabilisierter 1.3-Dipole übereinstimmen, muß es sich um einen Singulettzustand handeln. Eine orbitalmäßige Darstellung²⁹⁾ des Ablaufs dieser Synchronaddition würde allein die elektronische Struktur 1. (S. 2875) des Ketocarbens geeignet erscheinen lassen.

β -Phenyl-isovaleraldehyd unterliegt bei 130° leicht und vollständig einer radikal-induzierten Decarbonylierung³⁰⁾. Bei der Thermolyse des Diazo-oxids II in diesem Aldehyd beobachteten wir keine CO-Abspaltung. Wir neigen daher dazu, die Lösungsreaktionen des Ketocarbens einem *Singulettzustand* zuzuschreiben.

Reaktivität und Struktur der vinylogenen γ -Ketocarbene, die weder der Wolff-Umlagerung noch obigen 1.3-Cycloadditionen zugänglich sind, bedürfen kurzer Erwähnung. Bei der Photolyse aromatischer *p*-Diazo-oxide in Aromaten oder Alkoholen isolierten O. SÜS, K. MÖLLER und H. HEISS³¹⁾ Kernsubstitutionsprodukte bzw. *p*-Alkoxy-phenole. Mittels Konkurrenz-

²⁷⁾ Bei der Bestrahlung des Diazo-oxids II in der Matrix bei tiefer Temperatur fand Dr. E. WASSERMANN, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, USA, Anzeichen für das Auftreten langlebiger Radikale (Privatmittel.).

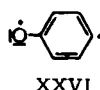
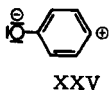
²⁸⁾ Beim Methylen (CH_2) lassen sich anscheinend die Reaktionen des Singulett- und Triplettzustandes unterscheiden. Vgl. H. M. FREY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5947 [1960]; K. R. KOPECKY, G. S. HAMMOND und P. A. LEERMAKERS, ebenda **84**, 1015 [1962]; F. J. DUNCAN und R. J. CVETANOVIC, ebenda **84**, 3593 [1962].

²⁹⁾ l. c.²²⁾, S. 753.

³⁰⁾ C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **94**, 2599 [1961].

³¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **598**, 123 [1956].

reaktionen bei der Thermolyse der *p*-Diazo-oxide bemühten sich M. J. S. DEWAR und A. N. JAMES³²⁾ um Aufschluß, ob das Singulett XXV oder das Triplett XXVI für die Substitution



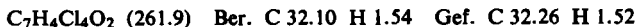
des aromatischen Kerns verantwortlich ist. Sie gaben XXVI den Vorzug; warum eine höhere Stabilität des Biradikals XXVI auch theoretisch erwartet war, wurde nicht begründet.

Den FARBWERKEN HOECHST, Frankfurt(M)-Höchst, sind wir für die freundl. Überlassung mehrerer kg Tetrachlor-*o*-aminophenol sehr zu Dank verbunden. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE gebührt Dank für die Förderung dieser Arbeit. Wir danken Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ, München, für die Ausführung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Photolyse des Diazo-oxids II in Methanol

a) Eine Lösung von 2.54 g 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid⁹⁾ (II, 9.85 mMol) in 80 ccm *Methanol* wurde mit einer wassergekühlten Quarz-Tauchlampe (Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen-Ges. Hanau) bestrahlt, wobei in 2 Stdn. 91 Mol-% Stickstoff austraten. Nach Abdestillieren des Methanols gingen bei 110–120° (Badtemperatur)/0.01 Torr 1.79 g blaßgelbes Öl über, das beim Erkalten kristallin erstarrte (70% Rohprodukt). Nach mehrfachem Umlösen aus Petroläther (30–40°) schmolzen die farblosen Nadeln des leicht löslichen 3.4.5.6-Tetrachlor-2-methoxy-phenols (IV) bei 123–124° (Lit.-Schmp.¹⁰⁾ 121°. Löslich in 2*n* NaOH. Das IR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff zeigt das phenolische OH bei 3505/cm, die CH-Valenzschwingungen des Methoxyls bei 2855 und 2930/cm sowie die OH-Deformations- und die C–O-Valenzschwingungen bei 1194, 1308, 1388 und 1398/cm.



Mit *Diazomethan* in Äther entstand aus IV das farblose 3.4.5.6-Tetrachlor-veratrol mit Schmp. 90–91° (Lit.-Schmp.³³⁾ 88°), in Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit einem aus 3.4.5.6-Tetrachlor-brenzcatechin und Diazomethan bereiteten Präparat.

b) Bei der entsprechenden Photolyse von 4.85 mMol II in 50 ccm *Cyclohexan* und 1.0 ccm *Methanol* verfärbte sich die Lösung so rasch, daß schon nach 30 Min. die Zersetzungsgeschwindigkeit stark herabgesetzt war; nach 10 Stdn. hatten sich 82 Mol-% Stickstoff entwickelt. Wie oben erbrachte die Destillation bei 110–120°/0.01 Torr ein kristallin erstarrendes Destillat, dem bei 140–180°/0.01 Torr noch wenig orangefarbenes Öl folgte (zus. 0.66 g). Das IR-Spektrum wies auf verunreinigtes IV, das durch Anreiben mit Petroläther rein isoliert wurde.

Kinetik der Thermolyse des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxids (II)

Als Reaktionsgefäß diente ein 50-ccm-Langhalsrundkolben, mit NS 29 sowie mit kapillarem Gasableitungsrohr und Einfüllstutzen mit Schlißkappe ausgestattet. Durch den Schliß wurde ein wassergekühlter KPG-Rührer mit feststehenden, aufgerauten Flügeln eingeführt; Silikonöl (Wacker AK 50) diente als Gleitmittel. Die Gasableitung war über eine englumige Glasverbindung mit dem doppelwandigen Nitrometer verbunden, das durch Umlaufthermostaten auf 20° gehalten wurde.

³²⁾ J. chem. Soc. [London] 1958, 917, 4265.

³³⁾ F. BRÜGGEMANN, J. prakt. Chem. [2] 53, 250 [1896].

Nach Einfüllen von 40 ccm Lösungsmittel bzw. Dipolarophil wurde im Ölbad-Thermostat auf $125.0 \pm 0.1^\circ$ erwärmt, der Rührer stroboskopisch auf 1000 U/Min. einreguliert. Mit einer Injektionsspritze wurden 3.4–4.0 mMol *II* in 2–4 ccm Solvens eingeführt; wenige Min. später wurde die Nullzeit festgelegt. Das N_2 -Endvolumen las man nach 10 Halbwertszeiten ab. Der graphischen Auswertung im Diagramm $\log V_{\infty}/(V_{\infty}-V_t)$ gegen die Zeit wurden 2.5–3 Halbwertszeiten zugrundegelegt. Die *RG*-Konstanten der Doppelbestimmungen zeigten maximale Abweichung von 4%.

Thiocarbonylverbindungen als Dipolarophile

4.5.6.7-Tetrachlor-2-thioxo-1.3-benzoxathiol (*V*): 1.95 g *II* (7.56 mMol) wurden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff im Rohr 90 Min. auf 140° erhitzt, wobei Zuschmelzen und Öffnen des Rohrs nach Einfrieren in flüss. Stickstoff erfolgten. Die Sublimation des Eindampfrückstandes bei $120-130/0.001$ Torr ergab 1.85 g (80%) blaßgelbe, bei $145-152^\circ$ schmelzende Kristalle. Die nahezu farblosen Tafeln des aus Aceton umgelösten *V* zeigten Schmp. $158-160^\circ$. Die intensive IR-Bande bei 1195/cm (KBr-Preßling) ordnen wir versuchsweise der C=S zu; es kann sich auch um eine Kombinationsschwingung handeln. Die Banden bei 732 und 790/cm sind wohl den C—Cl zuzuschreiben.

$C_7Cl_4OS_2$ (306.0) Ber. C 27.47 Cl 46.35 S 20.96 Gef. C 27.68 Cl 46.77 S 20.55
Mol.-Gew. 311 (osmometr. in Benzol)

Die Photolyse von 3.91 g *II* in 130 ccm Schwefelkohlenstoff wurde durch die rasche Verfärbung erschwert. Trotz mehrfacher Reinigung der Tauchlampe hatten sich nach 20 Stdn. nur 32 Mol-% Stickstoff entwickelt. Hochvak.-Destillation und Umkristallisieren aus Aceton ergab 0.75 g hellockerfarbenedes *V* mit Schmp. $156-159^\circ$. Das entspricht 16%, bez. auf eingesetztes *II*, aber 50%, bez. auf die Stickstoffausbeute.

Alkalische Hydrolyse von *V*: 135 mg wurden mit 0.25 g KOH in 10 ccm Methanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde ausgeäthert. Beim Ansäuern der wäßr. Phase (H_2S -Geruch) schied sich ein hellgelbes Produkt aus, das bei $60-80^\circ$ (Badtemperatur)/0.001 Torr sublimiert und aus Äther/Petroläther umkristallisiert wurde. Die farblosen Nadeln des 3.4.5.6-Tetrachlor-2-mercapto-phenols (*VII*) schmolzen bei $192-196^\circ$ und wurden mit dem weiter unten beschriebenen authent. Präparat in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert.

4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenylimino-1.3-benzoxathiol (*VI*)

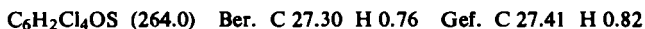
a) Thermolyse: 3.76 g *II* (14.6 mMol) spalteten bei der Thermolyse in 100 ccm frisch dest. Phenylsenföl bei 130° in 165 Min. 98 Mol-% Stickstoff ab. Überschüss. Dipolarophil wurde unter 11 Torr abdestilliert, der Rückstand in wenig Benzol gelöst und in der Siedehitze mit 10fachem Vol. Aceton versetzt. Beim Aufbewahren im Kühlschrank schieden sich 3.01 g blaßrote Kristalle mit Schmp. $132-135^\circ$ ab. Aus der eingedampften Mutterlauge gingen bei $190-240/0.005$ Torr 0.24 g über, aus denen weitere 35 mg Addukt gewonnen wurden (zus. 57%). Aus Äthanol kam *VI* in farblosen bei $135-136^\circ$ schmelzenden Nadeln.

$C_{13}H_5Cl_4NOS$ (365.1) Ber. C 42.77 H 1.38 N 3.84 Gef. C 42.79 H 1.29 N 3.99
Mol.-Gew. 365 (osmometr. in Benzol)

b) Photolyse: 2.15 g *II* (8.35 mMol) spalteten bei 7stdg. Bestrahlung in 75 ccm Phenylsenföl 94% Stickstoff ab. Aus 2.40 g bei $190-220^\circ$ (Badtemperatur)/0.01 Torr übergehenden gelben Öls wurden 1.87 g *VI* (61%) gewonnen.

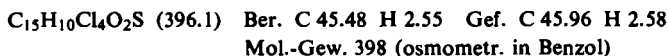
Saure Hydrolyse von *VI*: Bei 10stdg. Kochen in äthanol. HCl wurde *VI* in Anilin, als Tosylanilid charakterisiert, und 3.4.5.6-Tetrachlor-2-mercapto-phenol (*VII*) übergeführt. Das alkalilösliche *VII* zeigte orangefarbene Eisen(III)chlorid-Reaktion und gab ein gelbes Queck-

silber(II)-Salz. Aus Cyclohexan kamen farblose Nadeln mit Schmp. 200–202°. Das IR-Spektrum (KBr) weist die Bande des assoziierten OH bei 3360/cm, die schwache SH-Bande bei 2600/cm, die OH-Deformation bei 1196/cm und die C—O-Valenzschwingung bei 1375/cm auf.

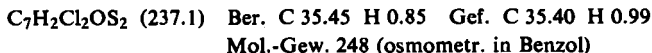


Synthese von VII: II wurde portionsweise in *Kaliumxanthogenat*-Lösung bei 60° eingetragen, der *Xanthogensäureester* ausgeäthert und alkalisch verseift. Die Vak.-Sublimation des sauren Produkts und anschließendes Umlösen aus Cyclohexan ergab *VII* mit Schmp. 195–197°. Der Misch-Schmp. mit obigem Produkt war ohne Depression; das IR-Spektrum stimmte mit Ausnahme einiger Störbanden im tieferschmelzenden Material überein.

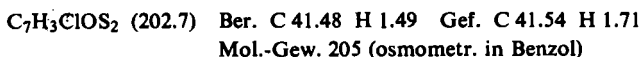
4.5.6.7-Tetrachlor-2-äthoxy-2-phenyl-1.3-benzoxathiol (*VIII*): 2.65 g *II* (10.3 mMol) wurden in 20 ccm *Thionbenzoesäure-äthylester*¹³⁾ wie üblich thermolysiert (99% Stickstoff) und durch Destillation aufgearbeitet. Die bei 160–225°(Badtemperatur)/0.05 Torr übergehende Fraktion bestand aus 3.01 g farblosem Öl, aus dem mit Aceton 2.37 g *VIII* (58%) abgeschieden wurden. Nach Umlösen aus Äthanol, dann aus Petroläther, schmolzen die farblosen Blättchen bei 107–108°.



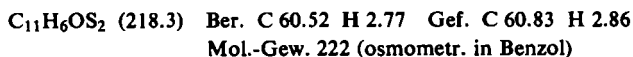
5.7-Dichlor-2-thioxo-1.3-benzoxathiol (*IX*): 2.10 g (11.1 mMol) 4.6-Dichlor-benzol-2-diazo-1-oxid⁹⁾ und 30 ccm *Schwefelkohlenstoff* wurden im Rohr 1 Stde. auf 135–145° erhitzt. Beim Abdestillieren des *Schwefelkohlenstoff*s hinterblieb ein schwarzer Rückstand, aus dem bei 145–200°(Badtemperatur)/0.02 Torr 0.86 g farbloses kristallines *IX* sublimiert wurden. Aus Cyclohexan Nadeln mit Schmp. 122–123°. Ausb. 33%.



5-Chlor-2-thioxo-1.3-benzoxathiol (*X*): 2.91 g 4-Chlor-benzol-2-diazo-1-oxid⁹⁾ (18.8 mMol) und 40 ccm *Schwefelkohlenstoff* wurden 1 Stde. auf 90–100° und 30 Min. auf 110–120° erhitzt und durch Sublimation aufgearbeitet. Ausb. 327 mg *X* (8.6%); aus Methanol farblose, bei 168–170° schmelzende Nadeln.



2-Thioxo-naphth(2.1-d)-1.3-oxathiol (*XI*): 1.93 g *Naphthalin-2-diazo-1-oxid*³⁴⁾ (11.3 mMol) überließ man in 30 ccm *Schwefelkohlenstoff* bei 130–145° 1 Stde. der Thermolyse. Die Hochvak.-Destillation des schwarzen schaumigen Lösungsrückstandes gab ein dunkles Öl, dessen Lösung in Aceton mit Kohle entfärbt wurde und in 2 Kristallfraktionen 0.29 g *Addukt XI* (12%) erbrachte. Aus Äthanol hellockerfarbene Prismen mit Schmp. 164–166°.

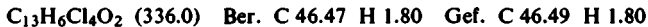


Reaktionen mit Carbonylverbindungen

2.3.4.5-Tetrachlor-phenylbenzoat (*XII*): 4.81 g *II* (18.6 mMol) wurden in 100 ccm frisch dest. *Benzaldehyd* unter Zusatz von 0.1 g *Hydrochinon* bei 130° zum Zerfall gebracht; in 80 Min. traten 90% Stickstoff aus. Nach destillativer Entfernung des *Benzaldehyds* gingen bei 130–220°(Badtemperatur)/0.03 Torr 4.59 g gelbes Öl über; daraus mit Äther/Petrol-

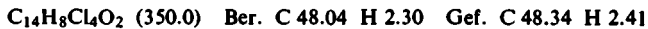
³⁴⁾ E. BAMBERGER, O. BÖCKING und E. KRAUS, J. prakt. Chem. [2] 105, 251 [1923].

äther 2.24 g *Ester XII* (36%), dessen farblose verfilzte Nadeln nach Umlösen aus Äther/Petroläther bei 110–111° schmolzen (Lit.-Schmp.³⁵) 110°). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt das Estercarbonyl bei 1745/cm und C–O-Valenzschwingungen bei 1238 und 1260/cm.

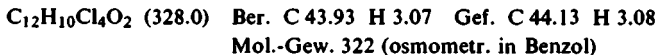


Unabhängige Synthese von XII: Die vorsichtig mit 30ccm Wasser versetzte eiskalte Lösung von 5.0 g *II* in 30ccm konz. Schwefelsäure ließen wir in die gerührte Suspension von 2 g Kupfer(I)-oxid und 200 ccm Äthanol bei 25–30° einfließen. Nach 30 Min. bei 65° wurde 1 g Kupferbronze zugesetzt und 1 Stde. rückflußgekocht. Wasserdampfdestillation erbrachte ein milchiges Destillat, aus dem beim Aufbewahren im Kühlschrank 1.91 g *2.3.4.5-Tetrachlorphenol* (43%) auskristallisierten; aus Aceton/Petroläther Schmp. 116–117° (Lit.-Schmp.³⁵) 115°). IR (KBr): Assoziiertes OH 3500/cm, C–Cl 730/cm, OH-Deformation 1197/cm, CH-Wagging 839 und 853/cm. Das Produkt der SCHOTTEN-BAUMANN-Benzoylierung war in Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit *XII* identisch.

Photolyse von II in Acetophenon: 2.65 g *II* (10.3 mMol) entwickelten bei 4stdg. Bestrahlung in 70 ccm *Acetophenon* 94% Stickstoff. Das bei 170–220°(Badtemperatur)/0.005 Torr destillierende blaßgelbe Öl kristallisierte aus Aceton/Petroläther: 0.72 g 1:1-Addukt in farblosen Nadelchen mit Schmp. 222–223.5°. Löslich in 2*n* NaOH, unverändert fällbar mit Säure. IR (KBr): Assoziiertes OH bei 3375/cm, CO 1680/cm, CH-Wagging 804/cm, C–Cl (?) 755/cm.



4.5.6.7-Tetrachlor-spiro[1.3-benzdioxol-2.1'-cyclohexan] (XIV): 2.68 g *II* (10.4 mMol) wurden in 10 ccm warmem Benzol gelöst, mit 60 ccm *Cyclohexanon* gemischt und mit der Quarz-Tauchlampe bestrahlt; mit 75% kam die Stickstoffentwicklung nach 3.5 Stdn. zum Stillstand. Nach Destillation des Cyclohexanons i. Wasserstrahlvak. ging bei 135–150° (Badtemperatur)/0.001 Torr 0.79 g hellgelbes Öl über. Aus Aceton 0.34 g *XIV* (10%, bez. auf *II*, und 13% des abgespaltenen Stickstoffs) in farblosen, bei 150–152° schmelzenden Nadeln. IR (KBr): Scharfe CH₂-Valenzschwingungen bei 2845 und 2935/cm, CH₂-Deformation bei 1452/cm, C–O bei 1070/cm; keine OH.



Unabhängige Synthese von XIV: Aus 1.0 g *Cyclohexanonhydrazon* in 50 ccm Xylol wurde nach K. HEYNS und A. HEINS³⁶ *Diazocyclohexan* bereitet, das allerdings keine blutrote, sondern eine gelbe Lösung bildete. Auf langsamen Zusatz von 1.0 g *Tetrachlor-o-benzochinon* in 20 ccm Xylol bei –15° hin erfolgte Stickstoff-Freisetzung. Nach weiteren 25 Min. bei –15° und 20 Stdn. bei 20° wurde das Xylol abdestilliert und der Rückstand aus heißem Aceton kristallisiert: 0.25 g farblose Nadeln mit Schmp. 150–152°, deren Misch-Schmp. und IR-Spektrum die Identität mit *XIV* bewiesen.

4.5.6.7-Tetrachlor-2.2-dimethyl-1.3-benzdioxol (XV): Bei UV-Bestrahlung von 2.35 g *II* (9.11 mMol) in 70 ccm *Aceton* wurden in 110 Min. 97% Stickstoff entbunden. Die auf 10 ccm eingeengte Lösung schied beim Erkalten 0.65 g hellbraune, bei 199–202° schmelzende Nadeln aus. Aus dem Hochvak.-Destillat der Mutterlauge wurden weitere 0.13 g gewonnen. Ausb. an *XV*: 30%. Hochvak.-Sublimation und Umlösen aus Cyclohexan/Petroläther führte zu farblosen Nadeln mit Schmp. 202–204°. Unlöslich in 2*n* NaOH. IR-Spektrum (KBr): CH₃-Valenzschwingungen 2910 und 3000/cm, CH₃-Deformation 1380/cm, Valenzschwin-

³⁵ A. F. HOLLEMAN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **39**, 736 [1920]; **40**, 318 [1921].

³⁶ Liebigs *Ann. Chem.* **604**, 133 [1957].

gungen C—O bei 1100 und 1232/cm, weitere starke Absorptionen bei 824, 860, 1017 und 1452/cm.

$C_9H_6Cl_4O_2$ (288.0) Ber. C 37.54 H 2.10 Gef. C 37.97 H 2.35
Mol.-Gew. 292 (osmometr. in Benzol)

4.5.6.7-Tetrachlor-2-diphenylmethylen-1.3-benzdioxol (XVI): Die Lösung von 3.22 g II (12.5 mMol) in 70 ccm wasserfreiem Xylol ließen wir in 30 Min. in die gerührte, auf 100° erwärmte Lösung von 8.0 g Diphenylketen in 50 ccm Xylol einfließen. Nach weiteren 5 Min. war die Stickstoffabspaltung mit 77% beendet. Xylol und überschüss. Keten wurden abdestilliert. Bei 210—260°(Badtemperatur)/0.2 Torr gingen 6.34 g eines dunkelroten Öls über, dessen Benzollösung mit Kohle entfärbt wurde. Aus der auf 10 ccm eingeeengten Lösung kristallisierten auf Zusatz von Petroläther hin 3.98 g farblose Prismen und feine Nadeln. Die Prismen wurden mechanisch ausgelesen und ergaben nach Umlösen aus Petroläther 0.20 g mit Schmp. 213—214°; die Verbindung enthielt kein Chlor, zeigte eine infrarote Carbonylschwingung bei 1780/cm, stimmte mit den beschriebenen Di- oder Trimeren des Diphenylketens nicht überein und wurde nicht näher untersucht.

Die Nadeln lieferten nach 2maligem Umlösen aus Petroläther 2.64 g XVI (50%) mit Schmp. 178—180°. Die Analysenprobe schmolz bei 181.5—182.5°. Neben der starken infraroten C=C-Bande (KBr-Preßling) bei 1682/cm finden sich Trabanten geringerer Intensität bei 1650 und 1735/cm. Auch bei den Methylen-dioxolen der Lit.^{16,20} wurden mindestens 2 Banden im fraglichen Bereich beobachtet. Starke Valenzschwingung C—O bei 1010/cm, CH-Wagging der Phenylreste bei 695 und 765/cm.

$C_{20}H_{10}Cl_4O_2$ (424.1) Ber. C 56.64 H 2.38 Gef. C 56.74 H 2.56
Mol.-Gew. 423 (osmometr. in Benzol)

Nur bei niedriger Stationärkonzentration an II werden gute Ausbeuten an XVI erhalten. Das oben beschriebene Eintropfen von II in die 100° heiße Lösung des Diphenylketens garantiert einen raschen induzierten Zerfall unter Stickstoffablösung, beinhaltet also ein Verdünnungsprinzip.

Ozonolyse von XVI: 344 mg XVI in 50 ccm Äthylacetat wurden bei -78° 12 Min. mit ozonhaltigem Sauerstoff behandelt, bis blaßblaue Farbe auftrat. Nach Spülen mit Stickstoff und Aufwärmen versetzen wir mit 30 ccm Wasser und trennen nach mehreren Stdn. die organische Phase ab. Deren Rückstand wurde in 2 ccm Cyclohexan an neutralem Aluminiumoxyd (MERCK, Akt.-St. 1, 20-cm-Säule) aufgezogen und mit Benzol eluiert. Nach Entfernen des Solvens blieben 62 mg Benzophenon (42%) zurück, das als bei 235—236° schmelzendes 2.4.-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert und in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Material verglichen wurde.

Additionen an Nitrile

4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzoxazol (XVII)

a) Thermolyse: 3.44 g II (13.3 mMol) in 100 ccm frisch dest. Benzonnitril entwickelten in 165 Min. bei 130° 96% Stickstoff. Überschüss. Nitril wurde unter 11 Torr abdestilliert, der teilkristalline Rückstand aus Benzol/Aceton umgelöst: 1.28 g XVII mit Schmp. 199—200°. Aus dem Mutterlaugen-Rückstand destillierten bei 200—240°(Bad)/0.05 Torr 2.5 g dunkelrotes Öl, dessen ätherische Lösung mit 2*n* NaOH von sauren Anteilen befreit wurde. Einengen der organischen Phase gab weitere 0.32 g XVII, zusammen 36%. Sublimation bei 160°/0.0001 Torr, dann Umlösen aus Benzol/Aceton ergab farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 202.5—203.5°. Das IR-Spektrum weist keine Absorption größerer Wellenzahl als 1623 und 1560/cm auf, die vermutlich dem 5-gliedrigen Ring zuzuordnen sind (KBr-Preßling).

$C_{13}H_5Cl_4NO$ (333.0) Ber. C 46.89 H 1.51 N 4.21 Gef. C 46.74 H 1.78 N 4.29

b) *Photolyse*: 1.64 g *II* (6.37 mMol) in 75 ccm *Benzonitril* spalteten bei 4 stdg. UV-Bestrahlung 97% Stickstoff ab. Obige Aufarbeitung ergab 25% *XVII*.

Unabhängige Synthese von XVII: Äquimolare Mengen 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-phenol und *Benzoessäure* wurden 10 Stdn. auf 200° erhitzt. Man zog mit 2*n* NaOH aus, sublimierte den Rückstand i. Hochvak. und löste aus Äthanol/Essigester zu farblosen Nadeln mit Schmp. 202° um. Identität mit *XVII* in Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

4.5.6.7-Tetrachlor-2-[α -naphthyl]-benzoxazol (*XVIII*): Aus 1.59 g *II* (6.18 mMol) in 50 ccm α -Naphthonitril traten in 2 Stdn. bei 130° 98% Stickstoff aus. Nach Entfernen überschüss. Nitrils unter 12 Torr kristallisierte der Rückstand beim Anreiben mit Aceton. Die Mutterlauge lieferte bei 200–250°(Bad)/0.005 Torr ein teilkristallines Öl, aus dem mit Aceton weiteres *Addukt XVIII* abgeschieden wurde, zusammen 0.54 g (23%). Durch Sublimation bei 160°/0.001 Torr und Umlösen aus Benzol gelangte man zu farblosen Nadeln mit Schmp. 273.5–274.5°. Blauviolette Fluoreszenz in Lösung.

$C_{17}H_7Cl_4NO$ (383.1) Ber. C 53.30 H 1.84 N 3.66 Gef. C 53.45 H 2.08 N 3.39

4.5.6.7-Tetrachlor-2-methyl-benzoxazol (*XIX*): 2.02 g *II* (7.85 mMol) wurden in 60 ccm *Acetonitril* mit der wassergekühlten Tauchlampe photolysiert, wobei in 3 Stdn. 1.04 Mol-äquiv. Gas entbunden wurden. Aus dem bei 160–180°(Badtemperatur)/0.005 Torr übergehenden dunklen Öl kristallisierten beim Anreiben mit Methanol 0.35 g *XIX* (16.5%). Hochvak.-Sublimation bei 120° und mehrfaches Umlösen aus Methanol erbrachten farblose, bei 140.5–141.5° schmelzende Nadeln. Das IR-Spektrum zeigt neben aliph. CH nur Gerüstschwingungen.

$C_8H_3Cl_4NO$ (270.9) Ber. C 35.46 H 1.12 N 5.17 Gef. C 36.06 H 1.26 N 5.04
Mol.-Gew. 272 (osmometr. in Benzol)

4.5.6.7-Tetrachlor-benzoxazol-carbonsäure-(2)-äthylester (*XX*): 3.08 g *II* (11.9 mMol) wurden in 60 ccm *Cyanameisensäure-äthylester* 4 Stdn. rückfließend gekocht, wobei 1.24 Äquiv. Gas entwickelt wurden und Blausäure-Geruch auftrat. Aus einer 1.36 g betragenden Fraktion, die bei 150–230°(Badtemperatur)/0.005 Torr als gelbes Öl übergang, schied sich beim Digerieren mit Äther 0.35 g *XX* (9%) mit Schmp. 148–159° ab. Nach mehrfachem Umlösen aus Aceton unter Kohlezusatz sowie aus Benzol/Petroläther lag der Schmp. der farblosen Schuppen bei 166–166.5°. IR (KBr): Ester-carbonyl bei 1734/cm, C–O bei 1150 und 1242/cm.

$C_{10}H_5Cl_4NO_3$ (329.0) Ber. C 36.51 H 1.53 N 4.26 Gef. C 36.87 H 1.53 N 4.51
Mol.-Gew. 338 (osmometr. in Benzol)

Reaktionen mit Azomethinen

4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzoxazol (*XVII*):

a) Beim 4 stdg. Erhitzen von 2.00 g *II* (7.76 mMol) in 30 ccm *Benzyliden-methylamin* wurden nur 48% Stickstoff freigesetzt. Die für die Thermolyse in *Benzonitril* (S. 2881) beschriebene Aufarbeitung erbrachte 0.58 g *XVII* (23%) mit Schmp. 202–203°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum bestätigen die Identität, nachdem Analyse und Säurestabilität gelehrt hatten, daß es sich nicht um ein Addukt der Schiff-Base handelt. Die gleiche Verbindung ging auch aus der *Photolyse* von 1.00 g *II* in *Benzyliden-methylamin* hervor, bei der 68 Mol-% Stickstoff austraten und 0.39 g *XVII* (30%) isoliert wurden.

b) 5.00 g *II* (19.4 mMol) in 50 g *Benzyliden-anilin* entwickelten in 2 Stdn. bei 130° 96% Stickstoff. Von dem dunklen Teer, der nach Entfernen der Schiff-Base unter 11 Torr verblieb, waren bei 190–250°(Bad)/0.005 Torr lediglich 0.8 g flüchtig. Aus dem in Aceton mit Kohle behandelten Destillat ließen sich 0.21 g *XVII* (3.3%) gewinnen und identifizieren.

Phenylisocyanat

4.5.6.7-Tetrachlor-3-phenyl-benzoxazol-(2) (XXII): Aus 4.00 g II (15.5 mMol) in 80 ccm frisch dest. *Phenylisocyanat* wurde bei 130° 1.00 Moläquivv. Stickstoff freigesetzt. Überschüss. Isocyanat destillierte man unter 1 Torr ab, den dunklen Rückstand nahm man in wenig Benzol auf und versetzte mit Petroläther (40–60°). Beim Aufbewahren im Kühlschrank schied sich XXII ab; nach successivem weiterem Zusatz von Petroläther insgesamt 1.72 g (32%). Aus Benzol/Petroläther farblose, bei 183–186° schmelzende Nadeln; beim Versuch der Hochvak.-Destillation trat Zersetzung ein. IR (KBr): Amid I bei 1787/cm, Amid III bei 1374/cm.

$C_{13}H_5Cl_4NO_2$ (349.0) Ber. C 44.73 H 1.44 N 4.01 Gef. C 45.24 H 1.41 N 4.15

N-Äthoxycarbonyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-anilino-phenol (XXIII): Die Umwandlung vollzog sich bei 10 min. Erwärmen von XXII mit Äthanol auf dem Wasserbad. Aus Cyclohexan farblose Prismen mit Schmp. 196–197°. IR (KBr): Breite Bande des verbrückten OH bei 3350/cm, C=O bei 1705/cm.

$C_{15}H_{11}Cl_4NO_3$ (395.1) Ber. C 45.60 H 2.81 N 3.55 Gef. C 45.28 H 2.87 N 3.93

3.4.5.6-Tetrachlor-2-anilino-phenol (XXIV): XXII löste sich in kalter 2*n* NaOH und schied mit 2*n* HCl XXIV aus, das nach Umlösen aus Methanol bei 209–210° schmolz. IR (KBr): Scharfe Banden bei 3312 und 3394/cm entsprechen NH und OH, starke Absorptionen bei 753, 1190, 1286, 1305, 1390 und 1414/cm.

$C_{12}H_7Cl_4NO$ (323.0) Ber. C 44.62 H 2.18 N 4.34 Gef. C 44.80 H 2.33 N 4.68