

ROLF HUISGEN, GERHARD BINSCH<sup>1)</sup> und HORST KÖNIG<sup>2)</sup>1.3-Dipolare Cycloadditionen, X<sup>3)</sup>Thermolysen aromatischer *o*-Diazo-oxide in Alkinen und Aromaten

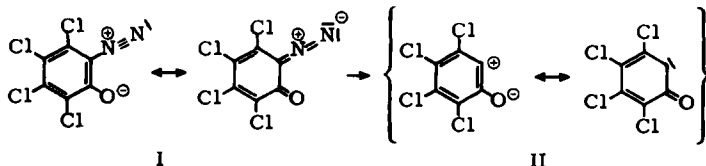
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Mai 1964)

Das aus dem Zerfall vornehmlich des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxids hervorgehende aromatische Ketocarben II geht 1.3-Cycloadditionen an phenylierte Acetylene sowie an Carbonsäureester und Ketone der Acetylenreihe ein. Die Benzo[*b*]furan-Derivate werden konstitutionell gesichert. Thermisch oder photochemisch freigesetztes Ketocarben II vermag Benzol und Chlorbenzol zu substituieren. Mesitylen reagiert unter primärer Hydrid-Abgabe.

## A. 1.3-CYCLOADDITIONEN AROMATISCHER KETOCARBENE AN ALKINE

Das aus 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid (I) bei der thermischen Stickstoffablösung hervorgehende aromatische Ketocarben II ist nicht mehr zur Wolff-Umlagerung befähigt<sup>3)</sup>. Das empfiehlt diese Verbindung zum Studium intermolekularer Cycloadditionen besonders. Durch Thermolyse oder Photolyse freigesetztes II ging 1.3-Additionen mit Heteromehrfachbindungen unter Schließung 5 gliedriger Heteroringe ein<sup>3)</sup>.



Die Thermolyse von I in Alkinen führte zu Abkömmlingen des Benzo[*b*]furans (Tab.). In einer vorausgehenden kinetischen Studie<sup>3)</sup> wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante der I-Thermolyse nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit zeigt und daß Dipolarophile (mit Ausnahme des Diphenylketens) den Stickstoffaustritt aus I nicht

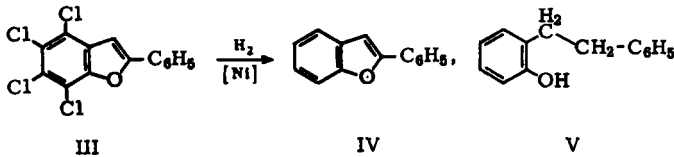
Thermolyse aromatischer *o*-Diazo-oxide in Acetylen-Derivaten bei 130°

Dipolarophil	Benzo[ <i>b</i> ]furan-Abkömmling Formel	% Ausb.	Schmp.
a) 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid			
Phenylacetylen	III	39	185.5 – 186°
Diphenylacetylen	VI	28	195.5 – 196.5°
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	VIII	48	151 – 153°
Phenylpropionsäure-äthylester	X	38	154 – 155°
1-Phenyl-2-benzoyl-acetylen	XII	21	190.5 – 191.5°
b) 4.6-Dichlor-benzol-2-diazo-1-oxid			
Phenylacetylen	XIV	13	125 – 126°

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. G. BINSCH, Univ. München 1963.<sup>2)</sup> Versuche 1959/60.<sup>3)</sup> IX. Mittel.: R. HUISGEN, G. BINSCH und H. KÖNIG, Chem. Ber. 97, 2868 [1964], vorstehend.

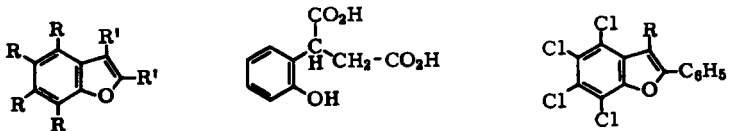
induzieren. Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Phenylacetylen wurden als Beispiele der Alkinreihe geprüft. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß es sich bei den Reaktionen der Tab. um den Eigenzerfall von I handelt, dem sich die 1.3-Cycloaddition des mesomerie-, aber nicht oktettstabilisierten Ketocarbens an die CC-Dreifachbindung des als Lösungsmittel dienenden Dipolarophils anschließt.

Der Zerfall von I in *Phenylacetylen* bei 130° erbrachte bei vollständiger Stickstoff-Freisetzung 39% 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzo[*b*]furan (III). Die Konstitution folgte aus der katalytischen Hydrierung (Raney-Nickel) in methanolischer Kalilauge, die zu 34% den chlorfreien Grundkörper IV ergab; das 2-Phenyl-benzo[*b*]furan war mit einem Präparat identisch, das durch saure Kondensation des  $\omega$ -Phenoxy-acetophenons erhalten wurde<sup>4)</sup>.



Daneben traten 43% *o*-Hydroxy-biphenyl (V) auf; hier liegt das Produkt einer Hydrierung des Furankerns und einer Hydrogenolyse der Benzyläther-Gruppierung vor. Da IV unter den Hydrierungsbedingungen stabil ist, muß die Gabelung der zu IV und V führenden Reaktionen bereits bei III oder einer anderen chlorhaltigen Zwischenstufe stattfinden.

Entsprechend vereinigte sich das Ketocarben II bei der Thermolyse von I mit *Tolan* zum Addukt VI, dessen Enthaloxygenierung zu 2.3-Diphenyl-benzo[*b*]furan (VII) wieder mit katalytisch erregtem Wasserstoff gelang. VII wurde mit einem aus Phenol und Benzoin bereiteten Präparat<sup>5)</sup> identifiziert.



VI: R = Cl, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

IX

X: R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

VII: R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

XI: R = CO<sub>2</sub>H

VIII: R = Cl, R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

XII: R = CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Mit 48% Ausbeute am Addukt VIII steht *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* an der Spitze der acetylenischen Dipolarophile. VIII nahm in alkalischem Medium 5.7 Moläquiv. Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel auf. Ein kristallines Produkt erwies sich als 2-[*o*-Hydroxy-phenyl]-bernsteinsäure (IX)<sup>6)</sup>.

Der Zerfall von I in *Phenylpropioisäure-äthylester* erlaubte die Isolierung von 38% X. Die Additionsrichtung bewiesen wir durch alkalische Hydrolyse zu XI und Decarboxylierung bei 250° zum Phenylacetylen-Addukt III.

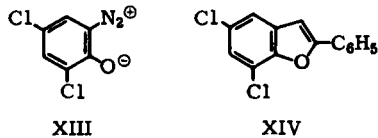
<sup>4)</sup> W. DAVIES und S. MIDDLETON, J. chem. Soc. [London] 1958, 822.

<sup>5)</sup> A. WACEK und H. DÄUBNER-RETTENBACHER, Mh. Chem. 81, 266 [1950].

<sup>6)</sup> J. BREDT und J. KALLEN, Liebigs Ann. Chem. 293, 338, 366 [1896].

Das Addukt XII von II an *1-Phenyl-2-benzoyl-acetylen* erwies sich als schwer zu reinigen, was die Anwesenheit eines stellungsisomeren Addukts möglich erscheinen läßt. Die zu XII führende Friedel-Crafts-Synthese aus III und Benzoylchlorid/Aluminiumchlorid lehrte, daß es sich um 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-3-benzoyl-benzo[*b*]-furan handelt.

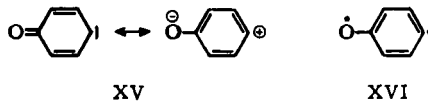
Wie die Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff<sup>3)</sup> zeigen, können 1.3-Cycloaddukte auch von aromatischen Ketocarbene erhalten werden, die noch zur Wolff-Umlage-



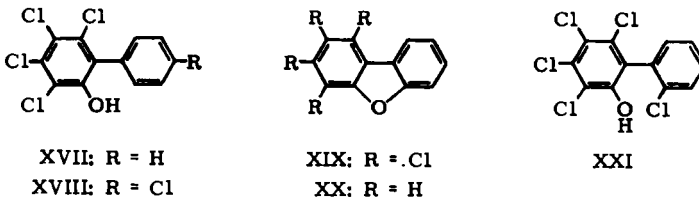
ung befähigt sind. Die Thermolyse von XIII in Phenylacetylen bei 130° ergab 5.7-Dichlor-2-phenyl-benzo[*b*]furan (XIV) zu 13%. Die Hydrierung zu *o*-Hydroxy-bibenzyl (V) bot einen ausreichenden Konstitutionsbeweis.

#### B. REAKTIONEN DES CARBENS AUS 3.4.5.6-TETRACHLOR-BENZOL-2-DIAZO-1-OXID MIT AROMATEN

Es war bereits bekannt, daß die reaktiven Zwischenstufen, die aus Benzol-4-diazo-1-oxiden und seinen Derivaten bei der photochemischen oder thermischen Stickstoffabspaltung entstehen, aromatische Lösungsmittel zu substituieren vermögen<sup>7,8)</sup>. Bei diesen Zwischenstufen handelt es sich um „*p*-Chino-carbene“ XV, also Vinyloge der Ketocarbene gemäß II, oder um Diradikale des Typs XVI.



Die *Photolyse* des *o*-Diazo-oxids I in *Benzol* ergab 37% 2.3.4.5-Tetrachlor-6-hydroxy-biphenyl (XVII), dessen Konstitution durch IR-Spektrum, Alkalilöslichkeit und hydrierende Entchlorierung zu 2-Hydroxy-biphenyl gesichert wurde.

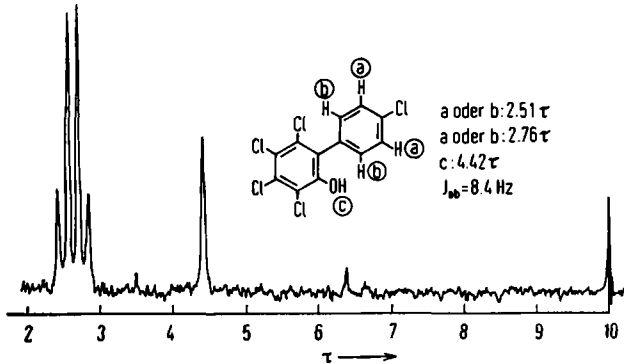


Die *Thermolyse* von I in *Chlorbenzol* gestattete die Isolierung der beiden kristallinen Produkte XVIII und XIX. Daß es sich bei dem alkalilöslichen XVIII um das Ergebnis

<sup>7)</sup> O. SÜS, K. MÖLLER und H. HEISS, Liebigs Ann. Chem. 598, 123 [1956].

<sup>8)</sup> M. J. S. DEWAR und A. N. JAMES, J. chem. Soc. [London] 1958, 917, 4265.

einer *p*-Substitution des Chlorbenzols durch II handelt, ging zweifelsfrei aus dem Kernresonanzspektrum (Abbild. 1) hervor. Die beiden zueinander symmetrischen Dubletts der aromatischen Wasserstoffatome mit Koppelungskonstante von 8,4 Hz zeigen an, daß die vier kerngebundenen Wasserstoffatome paarweise identisch sind und miteinander koppeln.



Abbild. 1. NMR-Spektrum (60 MHz) des 2.3.4.5.4'-Pentachlor-6-hydroxy-biphenyls (XVIII) in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Die Struktur des 1.2.3.4-Tetrachlor-dibenzofurans (XIX) folgte aus der reduktiven Enthalogenerung zum Grundkörper XX. Es erscheint plausibel, daß XIX über das *o*-Substitutionsprodukt XXI des Chlorbenzols entstanden ist.

Mit den Cycloadditionen des Ketocarbens II an *trans*-Stilben sowie Zimtsäure-äthylester konkurrieren aromatische Substitutionen<sup>9)</sup>. Auch diesem Reaktionstyp scheint Allgemeingültigkeit zuzukommen.

Die Frage nach dem Mechanismus dieser aromatischen Substitutionen hängt mit dem Problem der elektronischen Struktur der Zwischenstufe II zusammen. Wir fanden keine Anhaltspunkte für eine radikalische Reaktionsweise<sup>3)</sup>. Die 1.3-Cycloadditionen entsprechen denen der oktettstabilisierten 1.3-Dipole<sup>10)</sup>, die gewiß im Singulettzustand vorliegen. Wir vermuten daher, daß das Singulett-Carben II — die zwitterionische mesomere Grenzformel zeigt die enge Beziehung zum Phenyl-Kation — *elektrophile* aromatische Substitutionen einzugehen vermag.

DEWAR und JAMES<sup>8)</sup> erschlossen aus Konkurrenzversuchen mit dem Thermolysenprodukt des 2.6-Dibrom-benzol-4-diazo-1-oxids in Aromaten-Gemischen — die Konkurrenzkonstanten unterschieden sich nur um den maximalen Faktor 10 — ein „Diradikal mit beachtlichem elektrophilem Charakter“. Unseres Erachtens sind die Daten mit einem „heißen“ elektrophilen Agens, wie es auch im verwandten Phenyl-Kation vorliegt<sup>11,12)</sup>, wohl vereinbar. Auch in der glatten Bildung von *p*-Alkoxy-phenolen bei der Photolyse der *p*-Diazo-oxide in Alkoholen<sup>7)</sup> sehen wir eher ein Argument für die Singulett-Zwischenstufe XV als für einen Radikalmechanismus über XVI.

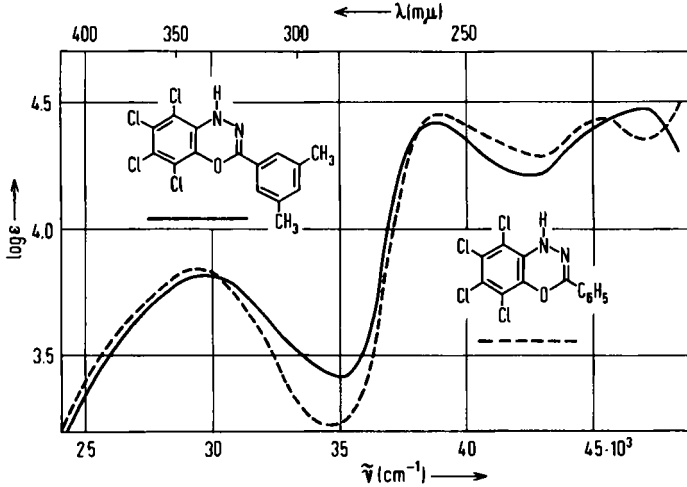
<sup>9)</sup> G. BINSCH, R. HUISGEN und H. KÖNIG, Chem. Ber. **97**, 2893 [1964], nachstehend.

<sup>10)</sup> Übersicht: R. HUISGEN, Angew. Chem. **75**, 604, 742 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565, 633 [1962].

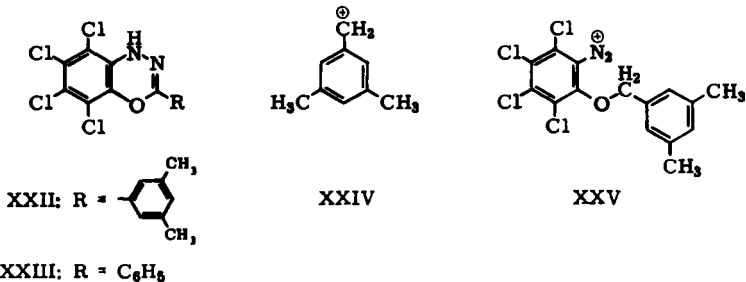
<sup>11)</sup> E. S. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1371 [1958].

<sup>12)</sup> R. HUISGEN und W. D. ZÄHLER, Chem. Ber. **96**, 747 [1963].

Die Thermolyse von I in *Mesitylen* lieferte neben 12% 2,3,4,5-Tetrachlor-phenol 3,5% hellgelbe Kristalle der Formel  $C_{15}H_{10}Cl_4N_2O$ , was je einer Molekel I und *Mesitylen* minus 2H entspricht. Der Vergleich der UV-Absorption mit der des 5,6,7,8-Tetrachlor-2-phenyl-4*H*-1,3,4-benzoxadiazins (XXIII)<sup>13)</sup> überzeugt von der Übereinstimmung im chromophoren System (Abbild. 2) und legt die Konstitution XXII nahe. Auch die infraroten NH- und C=N-Valenzschwingungen von XXII und XXIII stützen diesen Schluß.



Abbild. 2. UV-Absorption der 4*H*-1,3,4-Benzoxadiazine XXII und XXIII in Äthanol



Wir mutmaßen, daß II ein Hydrid-Ion aus *Mesitylen* abspaltet. Das Benzylcarboonium-Ion XXIV vereinigt sich mit dem Sauerstoff des *o*-Diazooxids I zu XXV. Die innermolekulare Azokupplung zu XXII folgt dann bekannten Vorbildern. Natürlich läßt sich auch ein alternativer radikalischer Ablauf formulieren.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sprechen wir unseren Dank für die Förderung unseres Arbeitsprogrammes über Cycloadditionen aus.

<sup>13)</sup> R. HUISGEN und R. FLEISCHMANN, Liebigs Ann. Chem. 623, 47 [1959].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Thermolyse des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxids  
in Acetylen-Derivaten*

4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzo[b]furan (III): 4.62 g I<sup>13)</sup> (17.9 mMol), gelöst in 120 ccm Phenylacetylen, entwickelten bei 2.5 stdg. Erwärmen auf 100° 1.0 Moläquiv. Stickstoff. Überschüss. Phenylacetylen wurde i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Bei 210–240°/0.2 Torr gingen 4.05 g blaßgelbes Öl über, aus dem sich durch Digerieren mit Aceton 2.29 g III (39%) in farblosen, bei 183–184° schmelzenden Nadeln isolieren ließen. Die mehrfach aus Aceton umgelöste Analysenprobe zeigte Schmp. 185.5–186°. Das IR-Spektrum (KBr) weist mit Ausnahme der arom. CH-Valenzschwingung keine Bande höherer Wellenzahl auf als die 1600/cm-Aromatenschwingung; CH-Waggingbanden bei 683, 728, 757 und 905/cm; weitere starke Absorptionen bei 796, 1288, 1384 und 1405/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O (332.0) Ber. C 50.64 H 1.82

Gef. C 50.67 H 1.93 Mol.-Gew. 337 (osmometr. in Benzol)

Das gleiche Addukt III ging auch aus der Photolyse von I in Phenylacetylen hervor.

Katalyt. Hydrierung von III: 368 mg III (1.11 mMol) nahmen in 25 ccm 2-proz. methanolischer KOH in Gegenwart von Raney-Nickel bei 20° in 6.5 Stdn. 6.3 mMol Wasserstoff auf. Die vom Katalysator abgesaugte und auf 3 ccm eingeengte Lösung schied beim Versetzen mit 20 ccm Wasser einen kristallinen Niederschlag ab. Umlösen aus Petroläther gab 74 mg (34%) 2-Phenyl-benzo[b]furan (IV) in farblosen Blättchen vom Schmp. 117–118.5°. IR (KBr): CH-Wagging bei 688, 748, 763 und 808/cm. Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen die Identität mit einem authent. Präparat (Lit.-Schmp.<sup>4)</sup> 121°).

Die wäbr.-alkalische Lösung wurde mit 2*n* HCl angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der farblose Rückstand der organischen Phase kristallisierte aus Petroläther: 95 mg (43%) *o*-Hydroxy-bibenzyl (V) in bei 82–84° schmelzenden Blättchen, identisch mit einem aus Benzyl-*o*-tolyl-äther und Natrium<sup>14)</sup> bereiteten Präparat (Lit.-Schmp.<sup>14)</sup> 84–85°. IR (KBr): OH-Valenzschwingung 3520/cm, OH-Deformation 1212/cm, C–O 1324/cm, CH-Wagging 697, 743 und 754/cm.

2-Phenyl-benzo[b]furan (IV) wurde bei Hydrierungsversuchen in Methanol in Gegenwart von Raney-Nickel mit oder ohne Zusatz von KOH nach 12 Stdn. unverändert zurückgewonnen.

4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-diphenyl-benzo[b]furan (VI): Beim Zerfall von 2.80 g I (10.9 mMol) in 20 g geschmolzenem Tolan bei 130° wurden 98 Mol-% Stickstoff aufgefangen. Nach Abdestillieren des überschüss. Dipolarophils i. Hochvak. gingen bei 220–260°/0.005 Torr 3.68 g gelbes Öl über. Aus Aceton kristallisierten 1.26 g VI (28%); nach mehrfachem Umlösen aus Cyclohexan/Petroläther (30–40°) schmolzen die farblosen Nadeln bei 195.5–196.5°. IR (KBr): CH-Wagging 688, 697 und 768/cm; keine Banden oberhalb der schwachen bei 1602/cm bis zum CH-Gebiet.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>O (408.1) Ber. C 58.86 H 2.47 Gef. C 59.30 H 2.71

Reduktive Enthaloxygenierung von VI: 440 mg VI und 1.0 g KOH wurden in 30 ccm Methanol gelöst und absorbierten in Gegenwart von Raney-Nickel bei Raumtemperatur in 27 Stdn. 3.95 Moläquiv. Wasserstoff. Die Aufarbeitung mit Wasser/Äther lieferte ein bei 170–180° (Badtemperatur)/0.005 Torr übergehendes Öl, das aus Methanol kristallisierte: 223 mg (77%) 2.3-Diphenyl-benzo[b]furan (VII) in farblosen Blättchen mit Schmp. 121–123°. IR (KBr): CH-Wagging bei 692, 700, 749 und 776/cm. Misch-Schmp. und IR-Spektrum stimmten mit einem authent. Präparat<sup>5)</sup> überein (Lit.-Schmp.<sup>5)</sup> 122–124°).

<sup>14)</sup> P. SCHORIGIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2028 [1925].

4.5.6.7-Tetrachlor-benzo[b]furan-dicarbonensäure-(2.3)-dimethylester (VIII): Die Thermolyse von 3.47 g I (13.5 mMol) in 50 ccm Acetyldicarbonensäure-dimethylester bei 130° lieferte in 1.5 Stdn. 90% Stickstoff. Die Destillation bei 180–220° (Bad)/0.01 Torr erbrachte 3.06 g Öl, das beim Anreiben mit Aceton kristallisierte: 2.40 g VIII (48%) in farblosen, bei 151–153° schmelzenden Nadeln (Aceton). IR (KBr): Estercarbonyl 1724 mit Schulter bei 1742/cm, C–O 1157/cm.

$C_{12}H_6Cl_4O_5$  (372.0) Ber. C 38.75 H 1.62

Gef. C 38.95 H 1.65 Mol.-Gew. 380 (osmometr. in Benzol)

Hydrogenolyse von VIII: In Gegenwart von Raney-Nickel nahm eine Lösung von 348 mg VIII (0.94 mMol) in 20 ccm Methanol in 28 Stdn. 1.80 mMol Wasserstoff auf. Nach Zusatz von 0.8 g KOH setzte die Hydrierung erneut ein und war nach 48 Stdn. mit 135 ccm (5.7 Moläquivv.) abgeschlossen. Das über die wäbr.-alkalische Phase isolierte Produkt kristallisierte nach langem Aufbewahren in Petroläther: 24 mg IX mit Schmp. 147–151°; violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion. IR (KBr): Phenolisches OH bei 3355 und 3420/cm (Einzelbrücken) sowie breit bei 2900/cm (Chelat), Carbonsäure-OH gegen 2550/cm, C=O bei 1657/cm, starke OH-Wagging bei 935/cm (breit), arom. CH-Wagging bei 756/cm.

$C_{10}H_{10}O_5$  (210.2) Ber. C 57.15 H 4.80 Gef. C 57.86 H 4.76

Ein aus Cumarin und Kaliumcyanid bereitetes Vergleichspräparat<sup>6)</sup> der 2-[2-Hydroxyphenyl]-bernsteinsäure (Lit.-Schmp.<sup>6)</sup> 150°) erwies sich ebenfalls als Kristallisationsträge und stimmte im IR-Spektrum mit IX überein.

4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzo[b]furan-carbonsäure-(3)-äthylester (X): Aus 3.15 g I (12.2 mMol) in 80 ccm Phenylpropionsäure-äthylester wurden in 3.5 Stdn. bei 130° 94% Stickstoff freigesetzt. Überschüss. Dipolarophil wurde i. Hochvak. entfernt, der Rückstand mit Äther digeriert: 0.73 g X. Aus dem bei 190–230° (Bad)/0.001 Torr übergehenden Anteil der Mutterlauge ließen sich mit Aceton/Methanol weitere 1.14 g X gewinnen, zusammen 38%. Farblose Nadeln mit Schmp. 154–155°. IR (KBr): C=O bei 1718/cm, arom. CH-Wagging bei 685, 696 und 759/cm.

$C_{17}H_{10}Cl_4O_3$  (404.1) Ber. C 50.53 H 2.49

Gef. C 51.07 H 2.47 Mol.-Gew. 400 (osmometr. in Benzol)

Alkalische Hydrolyse von X: 212 mg wurden in 20 ccm 1-proz. Äthanol. KOH und 2 ccm Wasser 3 Stdn. rückfließend gekocht. Aus der heißen wäbr. Lösung des Kaliumsalzes schied 2n HCl 136 mg Carbonsäure XI aus. Farblose Nadeln (Petroläther), die bei 242–249° unter Zers. schmolzen. IR (KBr): Breite OH bei 2550 und 2820/cm, C=O 1696/cm.

$C_{13}H_6Cl_4O_3$  (376.0) Ber. C 47.91 H 1.61 Gef. C 48.14 H 1.56

Decarboxylierung von XI: 96 mg wurden im Mikrokölbchen 20 Min. auf 250–270° erhitzt. Im Hochvak. sublimierten 82 mg farblose Kristalle mit Schmp. 180–183°, die wir in Mischschmp. und IR-Spektrum mit 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzo[b]furan (III) identifizierten.

4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-3-benzoyl-benzo[b]furan (XII): 2.14 g I (8.30 mMol) lieferten in 15 g I-Phenyl-2-benzoyl-acetylen bei 130° in 160 Min. 1.0 Moläquiv. Stickstoff. Die Hochvak.-Destillation oberhalb von 240°(Bad)/0.005 Torr ergab 1.80 g braungelbes Öl, das in benzolischer Lösung an einer Aluminiumoxyd-Säule (MERCK, Akt.-St. 1) von färbenden Verunreinigungen befreit wurde. Aus Petroläther/Aceton (10:1) erhielten wir unter Aufarbeitung der Mutterlauge 745 mg bei 160–190° schmelzende Kristalle (21% Rohprod.). Mehrfaches Umlösen gab farblose Nadeln mit Schmp. 190.5–191.5° (Äthanol). IR (KBr): C=O 1670/cm; starke Banden bei 784, 891 und 1392/cm.

$C_{21}H_{10}Cl_4O_2$  (436.1) Ber. C 57.84 H 2.31

Gef. C 58.30 H 2.29 Mol.-Gew. 436 (osmometr. in Benzol)

**Benzoylierung von III:** 282 mg III (0.85 mMol) wurden mit 150 mg *Benzoylchlorid* (1.06 mMol) und 300 mg *Aluminiumchlorid* (2.3 mMol) in 20 ccm Schwefelkohlenstoff 1.5 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung mit Wasser, Waschen mit Natriumcarbonatlösung, Eindampfen der organischen Phase und Anreiben des Rückstandes mit Methanol erbrachte 197 mg XII (53%) in farblosen Kristallen vom Schmp. 188–190.5°, ohne Schmp.-Depression mit obigem Addukt; auch die IR-Spektren waren identisch.

#### 5.7-Dichlor-2-phenyl-benzo[b]furan (XIV)

3.00 g 4.6-Dichlor-benzol-2-diazo-1-oxid (XIII, 16.0 mMol)<sup>13)</sup> wurden in 50 ccm *Phenylacetylen* bei 130° wie üblich zum Zerfall gebracht und durch Destillation aufgearbeitet. Das bei 155–240° (Bad)/0.05 Torr übergehende Öl (2.20 g) schied beim Anreiben mit Äther und Umlösen aus Äthanol 530 mg (13%) XIV mit Schmp. 125–126° ab.

**Katalyt. Hydrierung von XIV:** Die für III beschriebene Arbeitsweise lieferte als sauren Anteil 2-Hydroxy-biphenyl (V), das wie S. 2889 isoliert und identifiziert wurde.

#### Photolyse und Thermolyse des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxids in Aromaten

**2.3.4.5-Tetrachlor-6-hydroxy-biphenyl (XVII):** 2.26 g I (8.75 mMol) wurden in 70 ccm *Benzol* mit der Quarz-Tauchlampe (Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampenges. Hanau) photolysiert. In 7 Stdn. traten 85% Stickstoff aus; die Lösung färbte sich zunehmend dunkler. Bei 170–190° (Bad)/0.005 Torr gingen 1.58 g dunkelrotes Öl über. Dessen Lösung in Petroläther schied beim Aufbewahren im Kühlschrank 1.00 g XVII (37%) mit Schmp. 65–78° aus. Dreimaliges Umlösen aus Petroläther lieferte farblose, bei 81–83° schmelzende Nadeln, die sich in 2*n* NaOH lösten und von Säure unverändert gefällt wurden. IR (KBr): OH-Valenzschwingung 3485/cm, OH-Deformation 1180/cm; die CH-Wagging-schwingungen des monosubst. Benzolkerns bei 715 und 761/cm werden von schwächeren Banden bei 699 und 742/cm begleitet.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O (308.0) Ber. C 46.79 H 1.96

Gef. C 46.88 H 1.97 Mol.-Gew. 305 (osmometr. in Benzol)

**Hydrierende Entchlorierung von XVII:** 244 mg XVII und 0.1 g KOH in 10 ccm Methanol nahmen in Gegenwart von Raney-Nickel bei 20° in 19 Stdn. 3.8 Moläquivv. *Wasserstoff* auf. Bei der Aufarbeitung mit Salzsäure/Äther erhielt man ein bei 170–180° (Bad)/12 Torr übergehendes, farbloses Öl, das kristallin erstarrte. Umlösen aus Petroläther ergab 74 mg *o*-Hydroxy-biphenyl, wie der Vergleich von Schmp. und IR-Spektrum sowie der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat lehrte. IR (KBr): O–H 3510/cm.

**Thermolyse in Chlorbenzol:** 2.45 g I (9.50 mMol) in 75 ccm *Chlorbenzol* entwickelten bei 130° in 170 Min. 97% Stickstoff. Bei 165–190° (Bad)/0.005 Torr destillierten 2.67 g rotes Öl, das aus Aceton/Petroläther kristallisierte: 136 mg (5%) 1.2.3.4-Tetrachlor-dibenzofuran (XIX) in farblosen, verfilzten Nadeln, die nach Umlösen aus Petroläther bei 169–170° schmolzen. IR (KBr): Starke Absorptionsbanden bei 742, 799, 849 und 1380/cm; keine Banden oberhalb 1606/cm.

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O (306.0) Ber. C 47.10 H 1.32

Gef. C 47.53 H 1.50 Mol.-Gew. 316 (osmometr. in Benzol)

Die eingeeigte Mutterlauge schied bei mehrtäg. Aufbewahren im Kühlschrank 462 mg (14%) 2.3.4.5.4'-Pentachlor-6-hydroxy-biphenyl (XVIII) in farblosen Nadeln mit Schmp. 124–126° (Petroläther) ab; löslich in 2*n* NaOH. IR (KBr): O–H bei 3490/cm.

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>O (342.5) Ber. C 42.09 H 1.47 Gef. C 42.10 H 1.61



**Reduktive Entchlorierung von XIX:** Die Raney-Nickel-katalysierte Hydrierung in methanolischer KOH lieferte 87% *Dibenzofuran* (XX) in farblosen Blättchen mit Schmp. 78–79.5° (Petroläther); Misch-Schmp. und IR-Spektrum dienten der Identifizierung mit einem authent. Präparat<sup>15)</sup> (Lit.-Schmp.<sup>16)</sup> 82.8°).

**Thermolyse in Mesitylen:** Beim Zerfall von 2.17 g I (8.42 mMol) in 70 ccm *Mesitylen* bei 130° wurden 75% Stickstoff abgespalten. Man engte unter 11 Torr ein, nahm den Rückstand in Methylchlorid auf und zog mit 2*n* NaOH aus. Der Rückstand der organischen Phase wurde in Benzol an neutralem Aluminiumoxyd (MERCK, Akt.-St. 1) chromatographiert. Das Benzol-Eluat lieferte 111 mg (3.5%) *5.6.7.8-Tetrachlor-2-[3.5-dimethyl-phenyl]-4H-1.3.4-benzoxadiazin* (XXII); aus Petroläther hellgelbe Nadeln mit Schmp. 195–196°.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O (376.1) Ber. C 47.90 H 2.68 N 7.45

Gef. C 48.29 H 2.76 N 7.27 Mol.-Gew. 374 (osmometr. in Benzol)

Das IR-Spektrum (KBr) von XXII weist eine scharfe, mittelstarke Bande bei 1642/cm auf, die wir der C=N-Valenzschwingung zuordnen; N–H bei 3330/cm. XXIII zeigt die betreffenden Banden bei 1644 und 3308/cm. Die Spektren sind mit Ausnahme des CH-Valenz- und CH-Waggingbereichs sehr ähnlich; letzterer enthält bei XXII eine starke Bande bei 855/cm.

Die wäbr.-alkalische Phase wurde mit *Benzoylchlorid* geschüttelt. Man nahm in Äther auf und destillierte nach Verdampfen des Solvens. Aus 460 mg hellgelbem Öl, das bei 150–180° (Bad)/0.001 Torr übergang, kristallisierten beim Anreiben mit Methanol 346 mg *2.3.4.5-Tetrachlor-phenylbenzoat* (12%) mit Schmp. 107–111°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen die Identität mit authent. Material<sup>3)</sup> (Lit.-Schmp.<sup>17)</sup> 110°).

<sup>15)</sup> E. TÄUBER und E. HALBERSTADT, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2745 [1892].

<sup>16)</sup> A. LÜTTRINGHAUS und K. HAUSCHILD, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 145 [1940].

<sup>17)</sup> A. F. HOLLEMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 39, 736 [1920]; 40, 318 [1921].