

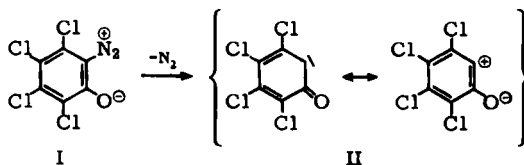
GERHARD BINSCH¹⁾, ROLF HUISGEN und HORST KÖNIG²⁾1.3-Dipolare Cycloadditionen, XI³⁾**Die Anlagerung des aromatischen Ketocarbens aus
3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid an Alkene**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. Mai 1964)

Das aromatische Ketocarben II, das bei 130° aus 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid entsteht, reagiert mit Styrol, *cis*- und *trans*-Stilben, Fumarsäure- und Maleinsäureester, Zimtsäureester und Norbornen-dicarbonsäureester unter 1.3-Cycloaddition. Chemische Befunde und NMR-Spektren dienen der konstitutionellen und konfigurativen Klärung der 4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-dihydro-benzo[*b*]furane. Daneben werden Produkte einer von II ausgelösten aromatischen Kernsubstitution isoliert.

Die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffabspaltung aus 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxid (I) hängt nur wenig von der Natur des Lösungsmittels ab; Maleinsäure-dimethylester wurde als Beispiel der α,β -ungesättigten Carbonester gewählt, um zu zeigen, daß Dipolarophile den Zerfall von I nicht induzieren⁴⁾. Dem als Zwischenstufe auftretenden aromatischen Ketocarben II verleihen elektrophiles und nucleophiles Zentrum in 1.3-Stellung die Aktivität eines 1.3-Dipols⁵⁾.



A. ALKEN-ADDUKTE UND IHRE KONSTITUTION

Die Cycloaddition von II an die olefinische Doppelbindung führte zu Derivaten des 4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-dihydro-benzo[*b*]furans (Tab. 1)⁶⁾.

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

²⁾ Versuche 1959/60.

³⁾ X. Mittel.: R. HUISGEN, G. BINSCH und H. KÖNIG, Chem. Ber. **97**, 2884 [1964], vorstehend.

⁴⁾ R. HUISGEN, G. BINSCH und H. KÖNIG, Chem. Ber. **97**, 2868 [1964].

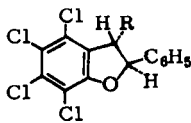
⁵⁾ R. HUISGEN, Angew. Chem. **75**, 604 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 [1963].

⁶⁾ Vorläufige Mittel.: R. HUISGEN, H. KÖNIG, G. BINSCH und H. J. STURM, Angew. Chem. **73**, 368 [1961].

Tab. 1. Thermolyse des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzol-2-diazo-1-oxids in Olefinen bei 130–140°. Die in Klammern gesetzten Ausbeuten beziehen sich auf die quantitative IR-Analyse der Rohdestillate, die anderen auf die präparative Aufarbeitung

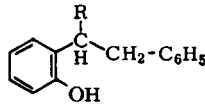
Olefin	2.3-Dihydro-benzo[b]furane		Schmp.	Weitere Produkte
	Formel	% Ausb.		
Styrol	III	21 (24)	130–131°	
<i>trans</i> -Stilben	IV	18	126–127.5°	11% XIV
<i>cis</i> -Stilben	IV	8	126–127.5°	4% VIII
Dimethyl-fumarat	XVI	57	130–131.5°	
Dimethyl-maleinat	XVI	48 (62)	130–131.5°	
Zimtsäure-äthylester	XVII	14	125.5–127°	15% XIX
Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbon-säure-(5.6)-dimethylester	XX	9	150–152°	

Die Thermolyse von I in *Styrol* (mit Hydrochinon stabilisiert) erbrachte zu 24% das 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-2.3-dihydro-benzo[b]furan (III). Mit Wasserstoff und Raney-Nickel in methanolischer Kalilauge wurden nicht nur die Chloratome durch Wasserstoff ersetzt⁷⁾; die Benzyläther-Gruppe ermöglichte eine Hydrogenolyse des 5gliedrigen Ringes unter Bildung von 60% 2-Hydroxy-biphenyl (V). Mit Schwefel bei 250° gelang die Dehydrierung von III zum Phenylacetylen-Addukt VII³⁾.



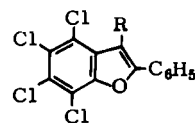
III: R = H

IV: R = C₆H₅



V: R = H

VI: R = C₆H₅

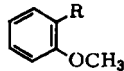


VII: R = H

VIII: R = C₆H₅

IX: R = CO₂C₂H₅

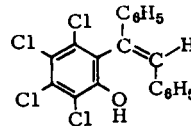
Die thermische Stickstoff-Freisetzung aus I in einer Lösung von *trans*-Stilben in *o*-Dichlorbenzol ergab die beiden kristallinen 1:1-Addukte IV und XIV. Die Konstitution des Cycloaddukts IV folgte aus der Schwefeldehydrierung zum vollaromatischen Benzofuran-Derivat VIII, das auch aus der Addition von II an Tolan hervorging³⁾. Eine zusätzliche Bestätigung brachte die katalytische Hydrierung zu α -[2-Hydroxy-phenyl]-biphenyl (VI). Zur unabhängigen Synthese von VI wurde 2-Meth-



X: R = -CO-C₆H₅

XI: R = C₆H₅-C(OH)-CH₂-C₆H₅

XII: R = C₆H₅-CH-CH₂-C₆H₅

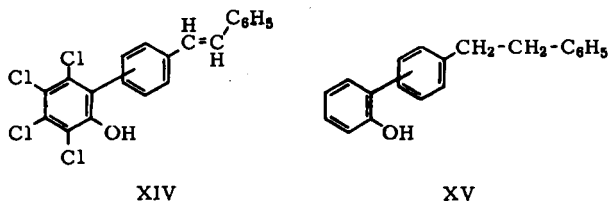


XIII

⁷⁾ Bedingungen der reduktiven Enthlogenierung nach H. KÄMMERER, L. HORNER und H. BECK, Chem. Ber. 91, 1376 [1958]; L. HORNER, L. SCHLÄFER und H. KÄMMERER, ebenda 92, 1700 [1959].

oxy-benzophenon (X) mit Benzylmagnesiumchlorid in den tertiären Alkohol XI übergeführt, den wir mit Kaliumhydrogensulfat dehydratisierten und zum α -[2-Methoxy-phenyl]-bibenzyl (XII) hydrierten; die Entmethylierung zu VI erfolgte mit Bromwasserstoffsäure.

Das zweite Stilben-Addukt XIV war zwar nicht in $2n$ NaOH löslich, verriet sich aber in der IR-Absorption bei 3460/cm als Phenol. Auch der olefinische Charakter war mit Produkten der Substitution vinyllischen oder aromatischen Wasserstoffs des *trans*-Stilbens durch II vereinbar. Das Produkt XIII der olefinischen Substitution sollte bei der Hydrierung und reduktiven Entchlorierung VI liefern. Als Ergebnis der Aufnahme von 5 Moläquiv. Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel isolierten wir ein Isomeres von VI, nämlich das Phenol XV.



Die Annahme eines Kernsubstitutionsprodukts gemäß XIV fand eine starke Stütze im Protonenresonanzspektrum (Tetrachlorkohlenstoff), welches das erwartete 1:2-Verhältnis des OH-Protons bei 4.54 τ und des olefinischen Wasserstoffs (Singulett bei 2.90 τ) zeigt. Im *trans*-Stilben selbst findet sich das olefinische Signal an der gleichen Stelle⁸⁾. Das Multiplett des aromatischen Wasserstoffs erlaubt die Angabe des Substitutionsorts in XIV nicht.

Der Zerfall des *o*-Diazo-oxids I in *cis*-Stilben lieferte 8% des *trans*-Stilben-Addukts IV sowie das 4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-diphenyl-benzo[*b*]furan (VIII) in etwa vergleichbarer Menge. Möglicherweise entstand VIII bei der Dehydrierung des *cis*-2.3-Diphenyl-Isomeren von IV. Eine leichtere Dehydrierbarkeit des *cis*-Isomeren wurde auch bei den Δ^2 -Pyrazolinen aus Diphenylnitrilimin und *cis*- bzw. *trans*-Stilben beobachtet⁹⁾.

Mit 57% Addukt war der Zerfall von I in *Fumarsäure-dimethylester* recht ergiebig. Die durchgreifende Hydrierung zur Phenoldicarbonsäure XVIII¹⁰⁾ sicherte die Formel XVI; die *trans*-Konfiguration der Methoxycarbonyl-Gruppen wird S. 2897



XVI: R = CH₃, R' = CO₂CH₃

XVII: R = C₂H₅, R' = C₆H₅

XVIII

⁸⁾ N. S. BHACCA, L. F. JOHNSON und J. N. SHOOLERY, NMR Spectra Catalog, Varian Associates 1962.

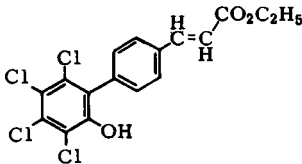
⁹⁾ R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILICH und H. KNUPFER, Tetrahedron [London] 17, 3 [1962].

¹⁰⁾ J. BREDT und J. KALLEN, Liebigs Ann. Chem. 293, 338, 366 [1896].

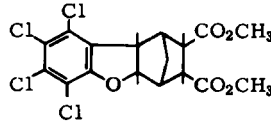
nachgewiesen. Auch aus der Vereinigung von II mit *Maleinsäure-dimethylester* ging XVI als einziges definiertes Produkt hervor.

Wie mit *trans*-Stilben trat II auch mit *Zimtsäure-äthylester* zu einem Cycloaddukt XVII und einem Substitutionsprodukt XIX zusammen. Beweisend für XVII war die Dehydrierung zu 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzo[*b*]furan-carbonsäure-(3)-äthylester (IX), der als Addukt von II an Phenylpropionsäure-äthylester bekannt ist³⁾.

Der IR-spektroskopische Nachweis der Phenolfunktion und der olefinischen Doppelbindung ließ im zweiten 1:1-Addukt das Ergebnis einer elektrophilen Kernsubstitution vermuten. Das kernmagnetische Resonanzspektrum, das aus Löslichkeitsgründen aus zwei Teilstücken (1.5–4 τ : 5% in Dimethylsulfoxid; 5–10 τ : 15% in Pyridin) zusammengesetzt wurde, wies klar auf XIX als Produkt einer *p*-Substitution. Den beiden *trans*-ständigen Wasserstoffatomen an der olefinischen Doppelbindung entsprechen Dubletts gleicher Fläche bei 2.21 und 3.27 τ mit Koppelungskonstante 16.1 Hz. Zwei symmetrische Dubletts doppelter Fläche bei 2.12 und 2.63 τ mit Koppelungskonstante 8.0 Hz ordnen wir den aromatischen Protonen zu; sie sind typisch für *p*-disubstituierte Benzolabkömmlinge. Die Zuweisung des Quartetts bei 5.77 τ und des Triplets bei 8.82 τ (Flächenverhältnis 2:3) zum Carbonesteräthyl ist unproblematisch.



XIX



XX

Der Zerfall von I in *Norbornen-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester* ergab nur bescheidene Mengen eines kristallinen 1:1-Addukts, in welchem wir XX mutmaßen.

B. STEREOCHEMIE DER ADDUKTE UND STERISCHER ABLAUF DER CYCLOADDITION

Die Kernresonanzspektren von IV, XVI und XVII bestätigen nicht nur die oben angenommenen Konstitutionen, sondern beweisen auch die *trans*-Konfiguration für die in 2- und 3-Stellung befindlichen Substituenten. Da als olefinische Dipolarophile in drei Fällen *trans*- und in zwei Fällen *cis*-1.2-disubstituierte Äthylene (Tab. 1, S. 2894) dienten, ließ der energetische Vorzug der *trans*-Anordnung diese auch im Adduktring erwarten.

Quantenmechanische Berechnungen von M. KARPLUS¹¹⁾ und H. CONROY¹²⁾, vor allem am Äthan, weisen auf eine Abhängigkeit der Koppelungskonstante zweier Wasserstoffatome, die sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, vom Diederwinkel φ ; d. i. der Winkel, den die CH-Bindungen, auf eine Ebene senkrecht zur CC-Bindung projiziert, einschließen. Der Winkel φ sollte für *cis*-1.2-Substituenten am ebenen, 5gliedrigen Ring 0°, für *trans*-Substituenten 120° betragen. Ein großes experimentelles Material bestätigt die theoretische Voraussage, daß die Koppelungskonstanten *cis*-ständiger Protonen größer sind als die *trans*-ständiger.

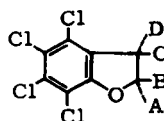
¹¹⁾ J. chem. Physics **30**, 11 [1959]; M. KARPLUS und D. H. ANDERSON, ebenda **30**, 6 [1959].

¹²⁾ Advances in Organic Chemistry, Interscience Publ., New York, Vol. *II*, 308 [1960].

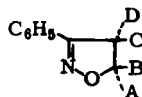
Verschiedene Gründe sind dafür verantwortlich, daß sich keine Normwerte für die Koppelungskonstanten *cis*- und *trans*-ständiger Wasserstoffe angeben lassen. Die Buckelung des fünfgliedrigen Ringes¹³⁾, deren Ausmaß von Zahl und Größe der Substituenten abhängt, führt zu Änderungen der Diederwinkel, denen gewöhnlich eine Verminderung des Unterschiedes der *cis*- und *trans*-Koppelungskonstante entspricht. Daß die Absolutwerte der Koppelungskonstanten auch von Bindungslängen und von der Elektronegativität der Substituenten beeinflusst werden, fordern Theorie¹⁴⁾ und Meßergebnisse¹⁵⁾.

Die tertiären Wasserstoffatome in 2- und 3-Position des Dihydro-benzofuran-Systems XXI treten in den Kernresonanzspektren als Dubletts in Erscheinung; nicht nur die chemischen Verschiebungen, sondern auch die Koppelungskonstanten hängen von der Natur der Substituenten ab (Tab. 2). Die sehr gute Übereinstimmung mit den Daten¹⁶⁾ der in 4- und 5-Stellung gleichartig substituierten, *trans*-konfigurierten 3-Phenyl- Δ^2 -isoxazoline XXII überzeugt von der *trans*-Konfiguration in IV, XVI und XVII. Daß in XXI und XXII der fünfgliedrige Ring außer den beiden sp^3 -Kohlenstoff-

Tab. 2. Kernmagnetische Resonanzspektren der 2.3-Dihydro-benzo[b]furane XXI in Tetrachlorkohlenstoff und der 4.5-Dihydro-isoxazole XXII in Deuteriochloroform bei 60 MHz und mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Chemische Verschiebungen und Koppelungskonstanten der tert. bzw. sek. Protonen



XXI



XXII

A	Chemische Verschiebungen (τ)			Koppelungskonstanten (Hz)	
	B	C	D	J_{AC} (<i>trans</i>)	J_{AD} (<i>cis</i>)
a) 4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-dihydro-benzo[b]furane XXI					
4.56	CO ₂ CH ₃	5.48	CO ₂ CH ₃	4.63	—
3.99	C ₆ H ₅	5.69	CO ₂ C ₂ H ₅	6.10	—
4.33	C ₆ H ₅	5.43	C ₆ H ₅	5.70	—
4.12	C ₆ H ₅	6.28	6.70	8.18	9.54
b) 3-Phenyl-4.5-dihydro-isoxazole XXII					
4.47	CO ₂ CH ₃	5.00	CO ₂ CH ₃	4.9	—
4.58	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	5.19	—	11.6
4.01	C ₆ H ₅	5.52	CO ₂ C ₂ H ₅	7.5	—
4.48	C ₆ H ₅	5.32	C ₆ H ₅	5.6	—
4.06	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	5.29	—	9.7
4.54	C ₆ H ₅	6.49	6.93	8.8	10.3

13) Lit. bei E. L. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, S. 248, McGraw-Hill Book Comp., New York 1962.

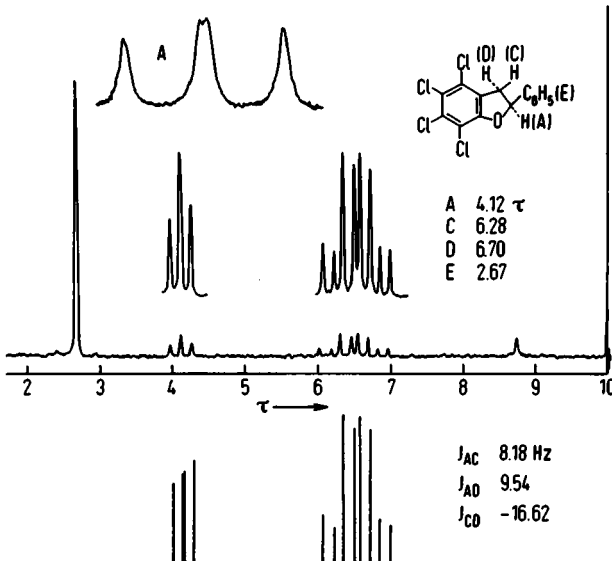
14) M. KARPLUS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 [1963].

15) Beispiele: H. M. HUTTON und T. SCHAEFER, Canad. J. Chem. **40**, 875 [1962]; K. L. WILLIAMSON, J. Amer. chem. Soc. **85**, 516 [1963].

16) Aus der Diplomarb. R. SUSTMANN, Univ. München 1963.

atomen noch jeweils ein Sauerstoffatom und zwei sp^2 -hybridisierte Zentren birgt, unterstreicht die Vergleichbarkeit der beiden Systeme. Die in der Isoxazolin-Reihe ebenfalls zugänglichen stereoisomeren *cis*-Verbindungen zeigen höhere Koppelungskonstanten als die *trans*-Formen.

In Tab. 2 wurden auch die Daten für das Styrol-Addukt III und das analoge 3.5-Diphenyl- Δ^2 -isoxazolin aufgenommen. Hier koppelt das Proton A mit den *trans*- und *cis*-ständigen Protonen C und D. Die Signale zeigen die erwartete Multiplizität. Die Berechnung mit Hilfe des Programms EXAN II¹⁷⁾ führte zu einem eindeutigen Parametersatz und ergab gute Übereinstimmung mit den experimentellen Intensitäten (Abbild.). Die Unterschiede der *cis*- und *trans*-Koppelungskonstanten sind hier bei XXI und XXII recht klein.



Kernmagnetisches Resonanzspektrum bei 60 MHz (oben experimentell, unten berechnet¹⁷⁾) des 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-2.3-dihydro-benzo[b]furans (III) in Tetrachlorkohlenstoff (10-proz. Lsg.) mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Für die in zahlreichen Fällen nachgewiesene stereoselektive *cis*-Addition oktettstabilisierter 1.3-Dipole an äthylenische Dipolarophile¹⁸⁾ gibt es bislang keine Ausnahme. Muß man aus der Bildung der *trans*-Addukte IV und XVI aus II mit *cis*-Stilben bzw. Maleinsäure-dimethylester schließen, daß hier ein anderer, etwa ein mehrstufiger Additionsmechanismus vorliegt? Die Versuche gestatten diese Schlußfolgerung noch nicht. Zwar hat man bei 130° noch kaum mit einer thermischen Umlagerung des *cis*-Stilbens und des Dimethyl-maleinats zur *trans*-Form zu rechnen. Jedoch kann die Möglichkeit einer nachträglichen Isomerisierung primärer *cis*-Addukte des Ketocarbens II erst dann ausgeschlossen werden, wenn die *cis*-Isomeren

¹⁷⁾ S. CASTELLANO und J. S. WAUGH, J. chem. Physics 34, 295 [1961].

¹⁸⁾ R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 742, 745 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633, 636 [1963].

von IV und XVI dargestellt und ihre Stabilität unter den Bedingungen der Cycloaddition gezeigt werden. Die Maleinester-Addukte des Diphenylnitrilimins⁹⁾ und des Benzonitriloxids¹⁶⁾ gehen übrigens unter Basenkatalyse leicht in die *trans*-Konfiguration über. Ein naheliegender Weg, zum *cis*-Isomeren von XVI zu gelangen, scheiterte; aus I und Maleinsäureanhydrid bzw. *N*-Phenyl-maleinimid wurden keine definierten Addukte erhalten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für die Unterstützung des Arbeitsprogramms bestens gedankt. Herrn Prof. A. A. BOTHNER-BY gebührt Dank für die aufschlußreichen NMR-Diskussionen und für die freundl. Erlaubnis zur Benutzung der Rechenmaschine des Mellon-Instituts, Pittsburgh, USA. Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Styrol

In die auf 140° erhitze und gerührte Lösung von 1.0 g Hydrochinon in 100 ccm *Styrol* ließen wir in 4 Stdn. die Lösung von 4.36 g I (16.9 mMol) in 150 ccm *Styrol* einfließen. Nach weiteren 30 Min. bei 140° war die Stickstoffentwicklung mit 77% beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit 2*n* NaOH und Wasser gewaschen, das *Styrol* unter 30 Torr abdestilliert. Bei 155–170° (Badtemperatur)/0.001 Torr gingen 1.71 g gelbes Öl über, das beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Umlösen aus Methanol/Benzol führte zu 1.16 g (21%) 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-2.3-dihydro-benzo[*b*]furan (III) in farblosen, bei 130–131° schmelzenden Nadeln. Das IR-Spektrum (KBr) zeigte keine Banden zwischen der Aromatenschwingung bei 1596/cm und den CH-Valenzschwingungen.

C₁₄H₈Cl₄O (334.0) Ber. C 50.19 H 2.41

Gef. C 50.34 H 2.57 Mol.-Gew. 345 (osmometr. in Benzol)

In einem eigenen Versuch wurde der Gehalt des Rohdestillats an III durch quantitative IR-Analyse ermittelt. Die Extinktionen bei 990, 1183, 1380 und 1446/cm wurden in Cyclohexanlösung in der Fixküvette mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang (Perkin-Elmer, Modell 21) gemessen und wiesen auf 23.5% III.

Dehydrierung von III: 141 mg III (0.42 mMol) wurden mit 46 mg Schwefel (3.4 Äquivv.) im Mikrokölbchen 1 Stde. auf 250–260° erhitzt. Das Produkt wurde i. Hochvak. sublimiert und 3 mal aus Aceton/Cyclohexan umkristallisiert; die farblosen Nadeln schmolzen bei 185–186° und zeigten im Misch-Schmp. mit 4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzo[*b*]furan (VII) keine Depression (Lit.-Schmp.³⁾ 185.5–186°). Das IR-Spektrum bestätigte die Identität.

Katalyt. Hydrierung von III: 302 mg III und 0.5 g Kaliumhydroxyd wurden in 25 ccm Methanol gelöst und nahmen in Gegenwart von Raney-Nickel in 22 Stdn. 5 Moläquivv. Wasserstoff bei Raumtemperatur auf. Man versetzte mit Wasser, dampfte das Methanol ab und ätherte aus. Die wäbr. Phase wurde mit 2*n* HCl/Äther aufgearbeitet und lieferte nach 2 maligem Umlösen aus Petroläther 108 mg farblose Blättchen (60%) vom Schmp. 82–84°, in Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit 2-Hydroxy-bibenzyl (V)³⁾ identisch.

Stilben

Thermolyse in trans-Stilben: 3.28 g I (12.7 mMol), 20 g *trans*-Stilben und 20 ccm *o*-Dichlorbenzol wurden 200 Min. auf 125–130° erhitzt, wobei die berechnete Stickstoffmenge freigesetzt wurde. Bei der Aufarbeitung durch Destillation gelangten wir zu 4.14 g eines hellgelben, bei 215–260° (Bad)/0.005 Torr übergelenden, hochviskosen Öls, das aus Petroläther/Aceton (10:1) beim Aufbewahren im Kühlschrank 574 mg (11%) *x*(Bz)-[2.3.4.5-Tetrachlor-6-hydroxy-phenyl]-*trans*-stilben (XIV) abschied; farblose Nadeln mit Schmp. 186.5–187.5°

(Methanol). IR (KBr): Scharfe OH-Valenzschwingung bei 3460/cm, intensive CH-Wagging-bande der *trans*-ständigen äthylenischen Wasserstoffatome bei 965/cm, CH-Wagging des Phenyls bei 703 und 769/cm.

$C_{20}H_{12}Cl_4O$ (410.1) Ber. C 58.56 H 2.95 Gef. C 58.51 H 2.89

Die Mutterlauge wurde eingengt, in Methanol aufgenommen und mit Kohle entfärbt. Nach längerem Aufbewahren kristallisierten 955 mg (18%) 4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benzo[*b*]furan (IV); nach Umlösen aus Methanol und Cyclohexan/Petroläther farblose Prismen mit Schmp. 126–127.5°. IR (KBr): keine O–H, komplizierter CH-Wagging-bereich mit starken Banden bei 694, 731, 747, 761, 775 und 804/cm; gesätt. CH bei 2895/cm.

$C_{20}H_{12}Cl_4O$ (410.1) Ber. C 58.56 H 2.95

Gef. C 58.62 H 2.90 Mol.-Gew. 416 (osmometr. in Benzol)

Thermolyse in cis-Stilben: 3.60 g I (14.0 mMol) entwickelten in 25 g mehrfach-fraktioniertem *cis*-Stilben¹⁹⁾ (n_D^{25} 1.6214; Lit.²⁰⁾ 1.6214) bei 130° innerhalb von 3 Stdn. 95% Stickstoff. Aus dem i. Hochvak. abdestillierten Stilben kristallisierten mit Methanol 145 mg *trans*-Isomeres in farblosen Spießen mit Schmp. 120–124°. Bei 230–270° (Bad)/0.005 Torr wurden 4.69 g rotes, glasig erstarrendes Öl übergetrieben. Dieses wurde in Methanol aufgenommen und setzte bei mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank 190 mg Kristalle mit Schmp. 189 bis 191° ab, die sich in Misch-Schmp. und IR-Spektrum als 4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-diphenyl-benzo[*b*]furan (VIII) erwiesen (Lit.-Schmp.³⁾ 195.5–196.5°).

Aus der eingengten Mutterlauge kristallisierten bei mehrwöchigem Aufbewahren 0.60 g verfilzte Nadeln und Prismen. Die ersteren wurden bei der frakt. Kristallisation aus Cyclohexan/Petroläther rein erhalten: 450 mg IV (8%) mit Schmp. 125–127°, in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem *trans*-Stilben-Addukt.

Dehydrierung von IV: 74 mg IV wurden mit 56 mg Schwefel 1 Stde. auf 250–265° erhitzt. Der acetonlösliche Teil des Hochvak.-Destillats gab beim Umlösen aus Methanol 45 mg farblose Nadeln (61%) mit Schmp. 187–190°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum lehrten, daß es sich um das *Tolan*-Addukt VIII³⁾ handelte.

Katalyt. Hydrierung von IV: Bei der Hydrierung, wie für III beschrieben, wurden in 22 Stdn. 5.2 Moläquivv. Wasserstoff absorbiert. Die Destillation des alkalilöslichen Produkts bei 170–180°(Bad)/0.005 Torr gab ein farbloses Öl, dessen IR-Spektrum mit dem des unabhängig synthetisierten 1.2-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthans (VI) übereinstimmte. IR (Film): O–H 3495/cm, aromatische CH-Wagging 697 und 752/cm mit Schultern bei 726 und 772/cm.

Unabhängige Synthese von VI: Aus 0.31 Mol 2-Brom-anisol in 230 ccm Äther wurde die Grignard-Verbindung bereitet und mit 0.30 Mol Benzotrinitril umgesetzt. Die saure Hydrolyse des Ketamins ergab zu 68% 2-Methoxy-benzophenon (X) als bei 153–160°/1 Torr übergehendes Öl, das zu Kristallen mit Schmp. 34–36° erstarrte (Lit.-Schmp.²¹⁾ 39°).

1.2-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthanol (XI): 0.10 Mol Benzylmagnesiumchlorid brachte man in Äther in der üblichen Weise mit 0.10 Mol X zur Reaktion; bei der Aufarbeitung mit Eis und Salzsäure blieb das *tertiäre* Carbinol XI ungelöst. Ausb. 63%; farblose Nadeln mit Schmp. 138–140° (Äthanol). IR (KBr): O–H 3520/cm, aromatische CH-Wagging bei 691, 703, 745, 757 und 774/cm.

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.68 H 6.69

¹⁹⁾ R. E. BUCKLES und N. G. WHEELER, Org. Syntheses 33, 88 [1953].

²⁰⁾ D. S. BRACKMAN und P. H. PLESCH, J. chem. Soc. [London] 1952, 2188.

²¹⁾ R. STÖRMER und E. FRIDERICI, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 324 [1908].

1.2-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthan (XII): 10.0 g *XI* wurden in 200 ccm Benzol mit 2 g *Kaliumhydrogensulfat* 3.5 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Benzols hydrierten wir das Olefin ohne Reinigung in 100 ccm Methanol in Gegenwart von *Raney-Nickel*, wobei in 19 Stdn. 1.03 Moläquiv. *Wasserstoff* verbraucht wurden. Ausb. 9.0 g (95%) farblose Prismen mit Schmp. 65–66° (Petroläther). IR (KBr): $C_{ar}-O$ 1236/cm, aromatische CH -Wagging 697, 727 und 748/cm.

$C_{21}H_{20}O$ (288.4) Ber. C 87.46 H 6.99 Gef. C 87.54 H 7.14

1.2-Diphenyl-1-[2-hydroxy-phenyl]-äthan (VI): 8.0 g *XII* wurden in 50 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* und 50 ccm Eisessig 24 Stdn. rückfließend gekocht. Die Aufarbeitung mit Wasser/Äther führte nach Hochvak.-Destillation zu einem farblosen Öl, im IR-Spektrum identisch mit dem aus *IV* erhaltenen *VI*. Im Laufe von mehreren Monaten kristallisierte die Verbindung in farblosen Nadeln mit Schmp. 74–80° (Petroläther).

$C_{20}H_{18}O$ (274.3) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.99 H 6.64

Fumarsäure- und Maleinsäureester

Thermolyse in Dimethyl-fumarat: 5.03 g *I* (19.5 mMol) in 40 g *Fumarsäure-dimethylester* entwickelten in 80 Min. bei 130–135° 93% des berechneten Stickstoffvolumens. Überschüss. Ester entfernten wir durch Sublimation bei 90–115° (Bad)/10 Torr. Aus dem bei 160–210° (Bad)/0.01 Torr übergelenden roten Öl (6.49 g) kristallisierten nach Aufnehmen in Methanol 4.18 g (57%) *4.5.6.7-Tetrachlor-2.3-dihydro-benzo[b]furan-dicarbonensäure-(2.3^{trans})-dimethylester (XVI)*; farblose Nadeln mit Schmp. 130–131.5° (Methanol). IR (KBr): Die Absorptionsbanden bei 1738 und 1765/cm sind den Carbonesterguppen zuzuordnen; die Aromatenbanden bei 1600 und 1578/cm sind mäßig stark, die bei 1500/cm fehlt. Beim Versuch der Schwefeldehydrierung bei 260° wurde *XVI* unverändert zurückerhalten.

$C_{12}H_8Cl_4O_5$ (374.0) Ber. C 38.53 H 2.16

Gef. C 38.66 H 2.29 Mol.-Gew. 389 (osmometr. in Benzol)

Dihydrasid: Beim Erwärmen von *XVI* mit *Hydrazinhydrat* in Äthanol auf 60° bildeten sich die farblosen, schwerlöslichen Nadeln des *Dicarbonensäure-dihydrasids*, die nach Auskochen mit Benzol analysiert wurden. IR (KBr): $C=O$ 1670 und 1696/cm, NH bei 3200 und 3315/cm.

$C_{10}H_8Cl_4N_4O_3$ (374.0) Ber. C 32.11 H 2.16 N 14.98 Gef. C 32.15 H 2.11 N 14.84

Katalyt. Hydrierung von XVI: 680 mg *XVI* (1.82 mMol) und 1 g *Kaliumhydroxyd* wurden in 25 ccm Methanol gelöst und nahmen in Gegenwart von *Raney-Nickel* bei 20° in 49 Stdn. 225 ccm *Wasserstoff* (4.9 Moläquiv.) auf. Die Isolierung des Produkts erfolgte über die wäbr.-alkalische Phase mit Salzsäure/Äther. Der blaßgelbe ölige Rückstand der Ätherlösung zeigte in Tetrahydrofuran ein IR-Spektrum, das mit demjenigen der bekannt kristallisations-trägen *2-[2-Hydroxy-phenyl]-bernsteinsäure (XVIII)^{3,10}* identisch war. Die wäbr. Lösung gab violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

Thermolyse in Dimethyl-maleinat: Aus 6.55 g *I* in 150 ccm reinem *Maleinsäure-dimethylester* wurde bei 130° in 4 Stdn. 1.00 Moläquiv. Stickstoff entbunden. Beim Abdestillieren des überschüss. Dipolarophils unter 12 Torr schied sich aus den ersten Anteilen etwas kristallines *Dimethyl-fumarat* aus. Eine thermische Isomerisierung der *cis*-Form ist dabei weniger wahrscheinlich als eine katalysierte. Die Aufarbeitung wie oben gestattete die Isolierung von 4.51 g *Cycloaddukt XVI* (48%) aus 9.84 g blaßgelbem Destillat, bei 163–171°/0.01 Torr erhalten; der Misch-Schmp. und das IR-Spektrum belegten die Identität. Die quantitative IR-Analyse einer Probe des Rohdestillats ließ erkennen, daß die Ausbeute an *XVI* 62% betrug; die Banden bei 1392 und 1420/cm der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung erwiesen sich für diese Analyse geeignet.

Kupferkatalysierter Zerfall in Dimethyl-maleinat: Eine Suspension von 2.0 g *Kupferschliff* und 40 ccm *Maleinsäure-dimethylester* wurde mit 10 ccm einer Lösung von 2.26 g I (8.77 mMol) in 30 ccm Maleinester versetzt und in einem Dreihalskolben unter kräftigem Rühren innerhalb einer Stde. auf 105° (Bad) aufgeheizt. Schon bei 90° setzte langsame Gasentwicklung ein. Bei 105° ließ man nun die restliche Diazooxid-Lösung in 30 Min. einfließen. Während dieser Zeit entwickelten sich bereits ca. 50% der theoretisch erwarteten Stickstoffmenge, der beim weiteren Rühren noch 35% folgten. Die violettrote Lösung wurde abgesaugt und unter 10 Torr vom Maleinester befreit; aus dem Destillat kristallisierte auch nach Animpfen kein Fumarsäure-dimethylester. Die übliche Aufarbeitung ergab 888 mg Hochvak.-Destillat und daraus 696 mg XVI (21%), die durch Mischprobe und IR-Vergleich identifiziert wurden.

Zimtsäure-äthylester

2.95 g I (11.4 mMol) entwickelten in 80 ccm *Zimtsäure-äthylester* bei 130° in 3.5 Stdn. 95 Mol-% Stickstoff. Der beim Abziehen des Zimtesters i. Wasserstrahlvak. verbleibende Rückstand kristallisierte aus Äther beim Aufbewahren im Kühlschrank: 693 mg (15%) *p*-[2.3.4.5-Tetrachlor-6-hydroxy-phenyl]-zimtsäure-äthylester (XIX); nach Umlösen aus Aceton/Methanol feine, farblose Nadeln mit Schmp. 218–220°. IR (KBr): OH bei 3340/cm, C=O 1706/cm, Valenzschwingung der CC-Doppelbindung bei 1640/cm. Die kräftige CH-Waggschwingung des *trans*-disubstituierten Äthylens findet sich bei 986/cm, während diejenige des *p*-disubstituierten Benzolkerns bei 835/cm liegt.

C₁₇H₁₂Cl₄O₃ (406.1) Ber. C 50.28 H 2.98 Gef. C 50.26 H 2.93

Die Destillation des Mutterlaugen-Rückstandes lieferte bei 200–250°(Bad)/0.005 Torr 4.47 g gelbes Öl. Aus der Lösung in wenig Äther schieden sich bei mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank 626 mg (13.5%) *4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-2.3-dihydro-benzo[b]furan-carbonsäure-(3)-äthylester* (XVII) ab. Nach mehrfachem Umlösen aus Methanol schmolzen die farblosen Nadeln des Cycloaddukts bei 125.5–127°. IR (KBr): C=O 1734/cm, breite C—O bei 1186/cm, CH-Waggschwingungen des Phenylrestes bei 700 und 779/cm.

C₁₇H₁₂Cl₄O₃ (406.1) Ber. C 50.28 H 2.98

Gef. C 50.52 H 2.99 Mol.-Gew. 406 (osmometr. in Benzol)

Dehydrierung von XVII: 310 mg XVII und 150 mg Schwefel wurden im Mikrokölbchen 30 Min. auf 250–260° erhitzt. Das Hochvak.-Destillat gab nach Ausziehen mit Aceton und Umlösen aus Methanol 135 mg (44%) *4.5.6.7-Tetrachlor-2-phenyl-benzo[b]furan-carbonsäure-(3)-äthylester* (IX)³, wie Misch-Schmp. und übereinstimmende IR-Spektren lehrten.

Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester

Aus 3.17 g I in 30 ccm des genannten *Cycloalkens* wurden in 4.5 Stdn. bei 130° 90% Stickstoff entbunden. 2malige Hochvak.-Destillation erbrachte 2.76 g eines bei 180–260°(Bad)/0.005 Torr übergelenden braunen Öls, das aus Aceton kristallisierte: In 468 mg farblosen Prismen, die nach Umlösen aus Aceton/Petroläther bei 150–152° schmolzen, liegt vermutlich das *Cycloaddukt XX* vor. IR (KBr): C=O 1725/cm.

C₁₇H₁₄Cl₄O₅ (440.1) Ber. C 46.39 H 3.21

Gef. C 46.81 H 3.23 Mol.-Gew. 449 (osmometr. in Benzol)