

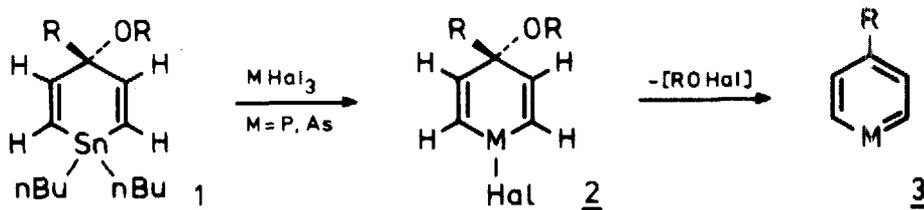
4-HYDROXY-1.4-DIHYDROSTANNABENZOLE - UMLAGERUNG ZU 5-VINYL-1-OXO-2-STANNA-CYCLOPENTENEN-3

Von G. Märkl, P. Hofmeister und F. Kneidl
 Institut für Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 23 June 1976; received in UK for publication 13 July 1976)

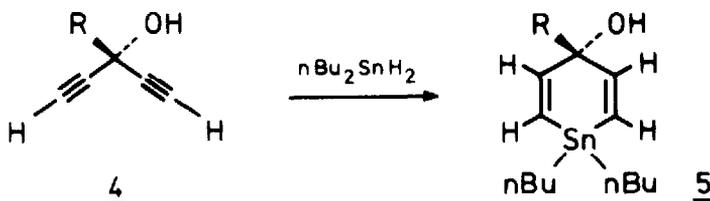
Bei der Cycloaddition von Di-n-butyl-zinndihydrid an 3-Alkoxy-3-R-pentadiene-1.4 entstehen die 4-Alkoxy-1.4-dihydrostannabenzole 1¹⁾.

Die Umsetzung von 1 mit PBr_3 bzw. $AsCl_3$ liefert durch Sn/P- bzw. Sn/As-Austausch und eine anschließende formale 1.4-Eliminierung von "ROHal" in 4-Stellung substituierte Phospha- und Arsa-benzole²⁾.



Die Hydrostannierung von 3-Hydroxy-3-R-pentadienen-1.4 4 mit Di-n-butylzinndihydrid ist komplexer.

In siedendem Cyclohexan in Gegenwart kat. Mengen Azoisobuttersäuredinitril (Rkt. zeit 2-3 Std.) entstehen zwar die 1 analogen 4-Hydroxy-1.4-dihydrostannabenzole 5, die charakteristischen ¹H-NMR-Spektren zeigen aber für alle Pentadiene 4 die Bildung definierter Nebenprodukte (6a-6c), die sich nur bei schonender Destillation im rotierenden Kugelrohr (10^{-4} Torr) oder durch Chromatographie an Silikagel abtrennen lassen.



a, $R=C_6H_5$; b, $R=C-C_6H_{11}$; c, $R=C(CH_3)_3$;

Die Hydroxy-1.4-dihydrostannabenzole 5 sind schwach gelbe, zähflüssige Öle, die Massenspektren wie die Elementaranalysen bestätigen deren Bruttozusammensetzung.

5a, R=C₆H₅, Ausb. 64%, Sdp. $\sim 150^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); -OH: δ 2.5 ppm; Ring-H: AB-Spektrum, Z=6.33 ppm; J_{AB}=14 Hz; f₁-f₃=27 Hz; Phenyl-H: 7.2-7.7 ppm;

5b, R=c-C₆H₁₁, Ausb. 56%, Sdp. $\sim 150^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Ring-H: AB-Spektrum, Z=6.31 ppm; J_{AB}=14 Hz; f₁-f₃=23 Hz;

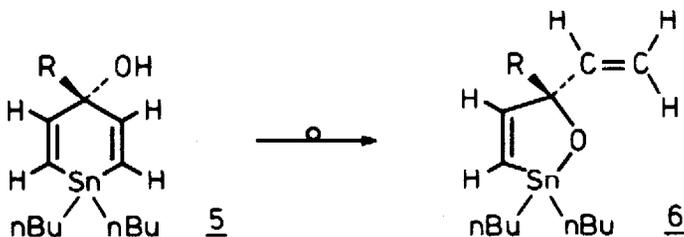
5c, R=C(CH₃)₃, Ausb. 70%; Sdp. $\sim 140^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, (das farbl. Öl kristallisiert nach der Destillation);

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Ring-H: AB-Spektrum, Z=6.36 ppm, J_{AB}=14 Hz; f₁-f₃=28 Hz;

Die Hydrostannierung der 3-Hydroxy-3-R-pentadiene-1.4 entspricht den Befunden anderer Arbeiten, nach denen bei der Hydrostannierung ungesättigter Alkohole (z.B. Allylalkohole [3], Propargylalkohol [4] u.a.) mit Trialkyl- bzw. Triarylzinnhydriden Reaktionen des Zinnhydrids oder des Hydrostannierungsproduktes mit der alkoholischen OH-Gruppe nicht beobachtet werden. Allylalkohol selbst reagiert allerdings mit nBu₂SnH₂ nicht wie erwartet unter Addition, sondern es bilden sich cyclische und offenkettige Stannoxane [5].

Beim längeren Erhitzen der 1.4-Dihydrostannabenzole 5 in Substanz (Rkt.zeit 25-48 Stdn.) in Gegenwart von AIBN (Zugabe kat. Mengen in Abständen von 4-6 Stdn.) wandeln sich diese quantitativ in die bei der Darstellung von 5 bereits als Nebenprodukte beobachteten Verbindungen 6 um.

Nach den analytischen und spektroskopischen Ergebnissen liegen die zu 5 isomeren 5-Vinyl-1-oxo-2-stanna-cyclopentene-3 vor, die Umlagerung 5 \rightarrow 6 ist durch einen intramolekularen, wahrscheinlich radikalischen Angriff der Hydroxygruppe bzw. des daraus gebildeten Alkoxyradikals auf die Vinyl-Zinn-Bindung zu deuten:



Für die Struktur von 6 sprechen insbesondere die sehr charakteristischen ¹H-NMR-Spektren (siehe Abb.).

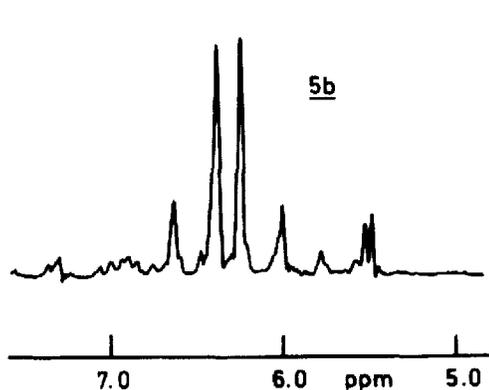
Die 1-Oxo-2-stannacyclopentene-3 sind schwach gelbe Öle, die durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden.

6a, R=C₆H₅, Ausb. 30% (bezogen auf 5a), Sdp. $130^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr;

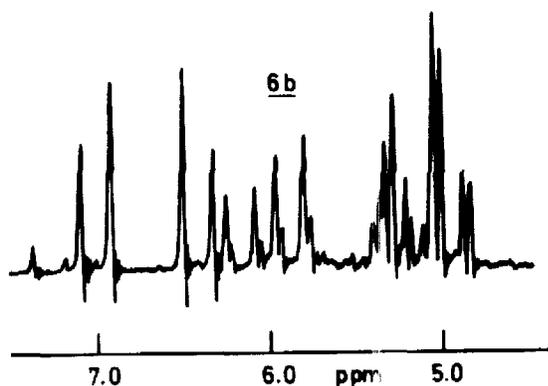
¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Ringvinyl-H: AB-Spektrum, Z=6.9 ppm, J_{AB}=10 Hz, f₁-f₃=50 Hz; Vinyl-H: ABC-Spektrum, 4.9-5.5 ppm; 4 Linien bei 6.03; 6.20; 6.33; 6.50 ppm.

6b, R=c-C₆H₁₁, Ausb. 62%, Sdp. $130^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Ringvinyl-H: AB-Spektrum, Z=6.7 ppm; J_{AB}=10 Hz; f₁-f₃=36 Hz; Vinyl-H: ABC-Spektrum, siehe Abb.



Ausschnitt aus dem
 $^1\text{H-NMR-Spektrum } \underline{5b}$ (CDCl_3)
Ringvinyl-H;



Ausschnitt aus dem
 $^1\text{H-NMR-Spektrum } \underline{6b}$ (CDCl_3)
Ringvinyl-H, Vinyl-H;

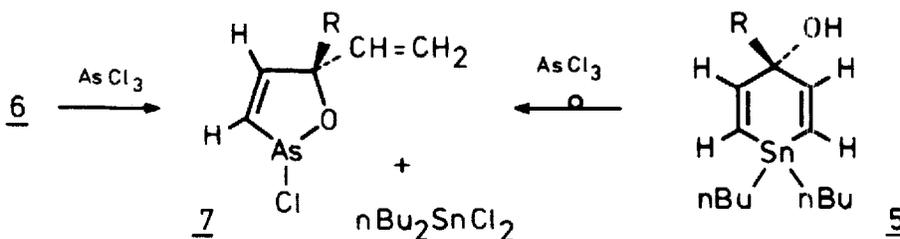
$\underline{6c}$, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Ausb. 69%, Sdp. $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); Ringvinyl-H: AB-Spektrum, $Z=6.8$ ppm, $J_{\text{AB}}=11$ Hz; $f_1-f_3=48$ Hz; Vinyl-H: ABC-Spektrum, 4.8-5.5 ppm; 4 Linien bei 6.05; 6.21; 6.34; 6.50 ppm.

MS: $[\text{C}_{17}\text{H}_{32}^{120}\text{SnO}]^+$, $m/e=372$ (rel. Int. 1%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, $m/e=315$, base peak;

Die Spaltung der Sn-C-Bindung durch Alkohole ist mehrfach untersucht worden [6]. Da die Reaktivität der Sn-C-Bindung gegenüber protischen Reagentien (unabhg. von sonstigen Faktoren) offenbar vom $\text{sp}^3\text{-C}$ zum sp-C in der Sn-C-Bindung zunimmt, wird die Umlagerung $\underline{5} \rightarrow \underline{6}$ durch eine Spaltung der Sn-CH= Bindung durch -OH bzw. durch das Alkoxyradikal [7] verständlich.

Die cyclischen Stannoxane $\underline{6}$ unterliegen mit AsCl_3 (in CCl_4 bei 25°C , Rkt.zeit 2 Stdn.) unerwartet glatt dem Sn/As-Austausch zu den $\underline{6}$ entsprechenden Oxa-arsacyclopenten $\underline{7}$ (Ausb. 35-55%):



Die Trennung von $\underline{7}$ und $n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ gelingt nur gaschromatographisch (Hupe u. Busch, APG 402, 40/60 mesh Chromosorb P/AW belegt mit 20% SE-30);

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (CDCl_3); $\underline{6a}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; Ringvinyl-H: AB-Spektrum, $Z=7.0$ ppm, $J_{\text{AB}}=8$ Hz, $f_1-f_3=20$ Hz; Vinyl-H: ABC-Spektrum, 5.0-5.5 ppm, 4 Linien bei 5.95; 6.12; 6.23; 6.40 ppm;

$\underline{6b}$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$; Ringvinyl-H: AB-Spektrum, $Z=6.9$ ppm; $J_{\text{AB}}=8$ Hz; $f_1-f_3=9$ Hz; Vinyl-H: AB-Spektrum, 5.10-5.46 ppm (M); 4 Linien bei 5.84; 6.00; 6.10; 6.26 ppm;

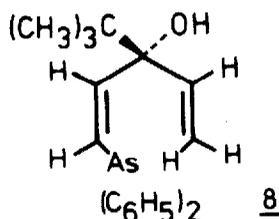
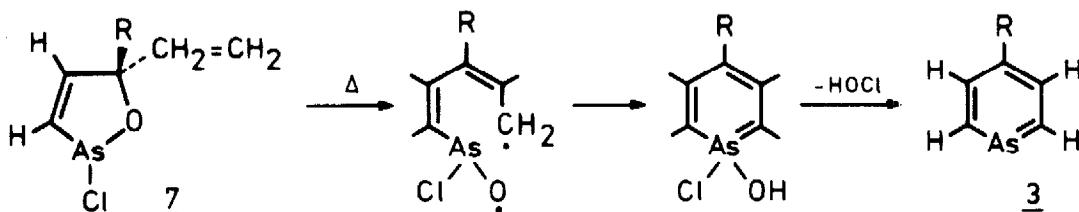
$\underline{6c}$; $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$; AB-Spektrum, $Z=7.00$ ppm; $J_{\text{AB}}=8$ Hz, $f_1-f_3=15$ Hz; Vinyl-H: ABC-Spektrum, 5.0-5.5 ppm (M); 4 Linien bei 5.97; 6.13; 6.25; 6.41 ppm;

Die Sn/As-Austauschreaktionen der 4-Hydroxy-1.4-dihydrostannabenzole 5 mit AsCl_3 verlaufen überraschenderweise unter Umlagerung zu den Oxa-arsa-cyclopenten 7; wenngleich die Ausbeuten geringer sind (33-46%), ist dieser Weg zu 7 präparativ einfacher gegenüber der vorherigen Umlagerung der Zinnverbindungen 5 zu 6.

Wiederum im Gegensatz zu diesen umlagernden Austauschreaktionen bilden sich bei der Umsetzung von 5 mit AsJ_3 in CCl_4 bei 25°C in allerdings mäßigen Ausbeuten die Arsabenzole 3 ($\text{M}=\text{As}$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, t. Butyl [2]).

Die Austauschreaktionen von 5 wie 6 mit PCl_3 , PBr_3 verlaufen negativ, bei der Umsetzung von 5 mit PJ_3 bilden sich die entsprechenden Phosphabenzole nur in Spuren.

Die 5-R-5-vinyl-1-oxa-2-arsa-cyclopentene-3 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, c- C_6H_{11} , t. Butyl) wandeln sich beim Erhitzen auf $200\text{--}250^\circ\text{C}$ (unter Schutzgas) praktisch quantitativ in die entsprechenden 4-R-Arsabenzole 3 ($\text{M}=\text{As}$ [2]) um, wahrscheinlich erfolgt über radikalische Zwischenstufen eine erneute Ringerweiterung, der sich eine formale HOCl-Eliminierung zu 3 anschließt:



Die As-O-Bindung in den Oxa-arsa-cyclopenten 7 wird durch Grignardreagentien gesprengt; 7c, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ liefert das offenkettige tert. Arsin 8, farbloses Öl, Sdp. $160\text{--}180^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, Ausb. 73%; die spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur;

MS: M^+ , $m/e=368$ (rel. Int. 10%); $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 353 (75%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ 311 (70%);

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Dissertation F. Kneidl, Universität Regensburg 1975;
- [2] G. Märkl u. F. Kneidl, *Angew. Chem.* **85**, 990 (1973);
- [3] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Somer, *Ann. Chem.* **659**, 27 (1962);
G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes u. J. G. A. Luijste, *J. Appl. Chem.* **7**, 356 (1957);
- [4] G. J. M. van der Kerk u. J. G. Noltes, *ibid.* **9**, 106 (1959);
- [5] B. R. Laliberte, W. Davidson u. M. C. Henry, *J. Organometal. Chem.* **5**, 526 (1966);
- [6] W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1967;
- [7] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, T. N. Brevnova, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **163**, 1389 (1965); *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 1005 (1964); **35**, 2033 (1965);