

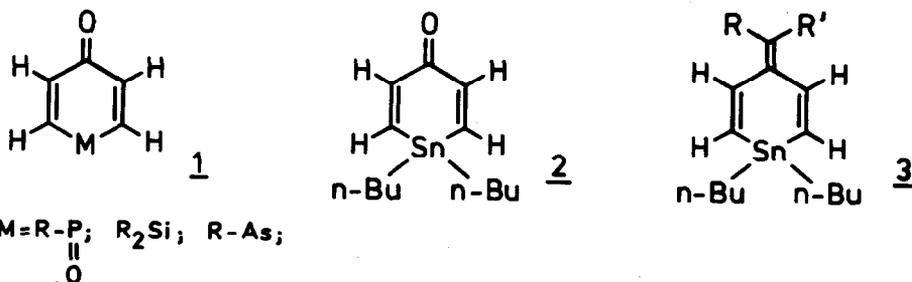
1-STANNACYCLOHEXADIEN-2.5-ON-4
4-METHYLEN-1-STANNACYCLOHEXADIENE-2.5

Gottfried Märkl und Jang B. Rampal

Chemisches Institut der Universität Regensburg

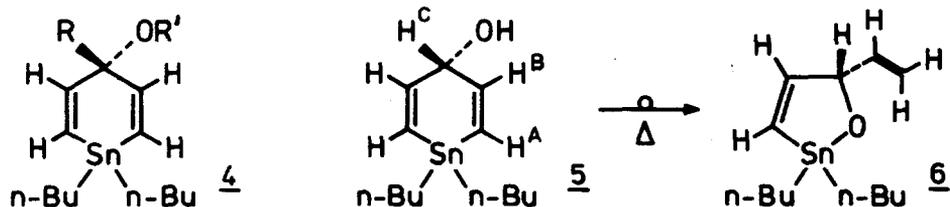
(Received in Germany 10 May 1977; received in UK for publication 25 May 1977)

Den Pyridonen-4 analoge heterocyclische Cyclohexadien-2.5-one-4 1 mit Heteroatomen der höheren Langperioden sind bislang nur wenige bekannt. Phosphacyclohexadienone und Silacyclohexadienone werden durch Dehydrierung der gesättigten Ringsysteme [1,2], Arsacyclohexadienone durch Alkylierung von 4-Hydroxyarsabenzol (Arsaphenol) [3] erhalten.



Wir berichten über die erstmalige Darstellung eines Stannacyclohexadienons (2) und die hieraus zugänglichen 4-Methylen-1-stannacyclohexadiene-2.5 (3).

Im Zusammenhang mit der Synthese von funktionell substituierten Arsabenzolen haben wir mehrere 1.1-Di-n-butyl-1-stannacyclohexadiene-2.5 mit funktionellen Gruppen in 4-Stellung 4 ($R'=H$, CH_3 ; $R=Alkyl$, $Aryl$ [4,5], $CH(OR)_2$ [6], $COOR$ [7], $C(OR)_3$ [7]; $R=H$, $R'=COCH_3$ [8]) beschrieben, das 4-Acetoxystannacyclohexadien-2.5 [8] ist das zur Darstellung von 2 geeignete Edukt.



Die Estergruppierung in 4, R=COCH₃ wird durch verd., wässrig alkohol. Natronlauge bei 25°C (Rkt.zeit 24 h) zum Alkohol 5 verseift, ohne daß die Sn-C-Bindung angegriffen wird, Ausb. (Rohprodukt) 72%.

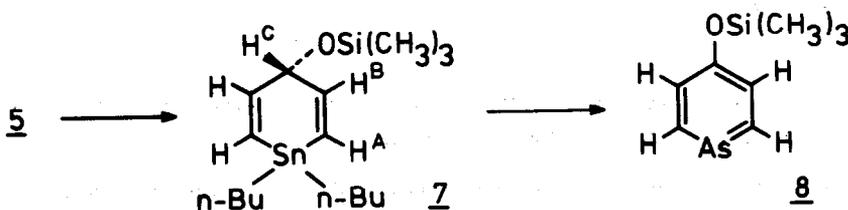
¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) 5; Ring-H: AB-Spektrum, H_A = 6.06, 6.30 ppm; H_B = 6.60, 6.85 ppm; J_{AB} = 14 Hz; [Feinaufspaltung: im A-Teil, J_{H_A/H_C} = 2 Hz; im B-Teil, J_{H_B/H_C} = 3 Hz]; CHOH: 4.67 ppm (m); OH: 2.96 ppm;

Eine direkte Synthese von 5 durch Cycloaddition von nBu₂SnH₂ an Pentadiin-1.4-ol-3 gelingt im Gegensatz zur allgemeinen Darstellung von 4 nicht. Die destillative Reinigung des Alkohols 5 ist nicht möglich, da er analog den 4-R-4-Hydroxy-1-stannacyclohexadienen (4, R=Alkyl, Aryl, R'=H) der beschriebenen thermischen Umlagerung [5] zu 6 unterliegt, der Sn/As-Austausch mit AsCl₃ führt ebenfalls in bekannter Weise unter Ringverengung zu dem 6 entsprechenden Chlorarsin [10].

Aus 5 entsteht mit Trimethylchlorsilan in Äther bei 25°C in Gegenwart von Triäthylamin (Rkt.zeit 15 h) in 71-proz. Ausb. der Silyläther 7 (schwach gelbes Öl, Sdp. 120°C/0.01 Torr).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) 7; Ring-H: AB-Spektrum, H_A = 5.93, 6.16 ppm; H_B = 6.46, 6.70 ppm; J_{AB} = 14 Hz [Feinaufspaltung: im A-Teil, J_{H_A/H_C} = 2 Hz; im B-Teil, J_{H_B/H_C} = 3 Hz]; Si(CH₃)₃: 0.13 ppm (s);

MS: M⁺, 388 (rel.Int. < 1%); [M-C₄H₉]⁺, 331 (100%); [331-(CH₃)₃SiOH]⁺, 241 (28%);



Der Silyläther 7 reagiert mit AsCl₃ nur in mäßiger Ausbeute (5.8%) zum 4-Trimethylsiloxy-arsabenzol 8, Hauptprodukt ist die durch einmalige HCl-Spaltung von 7 entstehende offenkettige Zinnverbindung; 8, das besser direkt aus 4-Hydroxyarsabenzol dargestellt wird, wird in anderem Zusammenhang beschrieben.

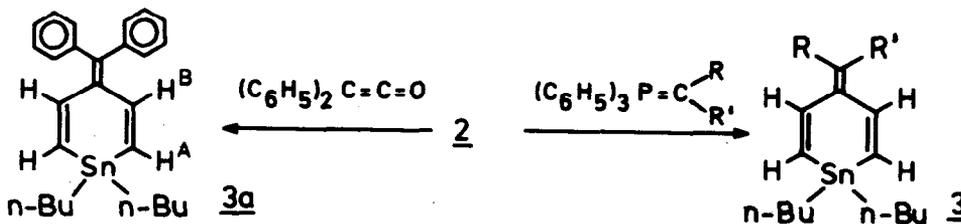
Die Oxidation des Alkohols 5 zum 1.1-Di-n-butyl-1-stannacyclohexadien-2.5-on-4 2 gelingt gut und ohne oxidative Spaltung der Sn-C-Bindung mit aktivem Mangandioxid auf Aktivkohle in Chloroform (Rkt.zeit 24 h), Ausb. 58%, schwach gelbes Öl, Sdp. 130-135°C/0.01 Torr.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) 2; Ring-H: AB-Spektrum, H_A(?) = 6.66, 6.90 ppm; H_B(?) = 7.16, 7.40 ppm; J_{AB} = 15 Hz;

IR-Spektrum (Film): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1605, 1610, 1640 cm⁻¹; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ = 1620 cm⁻¹;

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max} = 215 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8000$), 265 nm (7100);
MS: M^+ , 314 (rel. Int. 5%); $[M-C_4H_9]^+$, 257 (100%);

Das Keton 2 unterliegt unter keiner der bisher untersuchten Bedingungen der Sn/P- bzw. Sn/As-Austauschreaktion zu den entsprechenden Cyclohexadienonen. Mit Diphenylketen reagiert 2 bei $120-130^\circ\text{C}$ (Rkt.zeit 40 min) in Substanz zum 4-Diphenylmethylen-1-stannacyclohexadien-2.5 3a, $R=R'=C_6H_5$:



3a, gelbes Öl, Sdp. $175-180^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$;

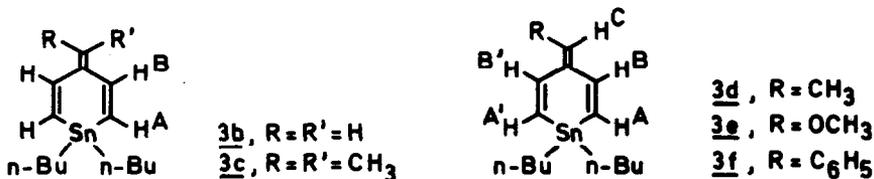
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): Ring-H: AB-Spektrum, A-Teil bei 6.06 und 6.30 ppm, $J_{AB} = 14 \text{ Hz}$;
 B-Teil, Phenyl-H: 7.0-7.4 ppm (m), 12 H;

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max} = 316 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16.400$)

IR-Spektrum (Film): $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1580, 1600, 1650 \text{ cm}^{-1}$

MS: M^+ , 464 (rel.Int.16%); $[M-C_4H_9]^+$, 407 (100%)

Das Keton 2 ist der Wittig-Reaktion mit nicht resonanzstabilisierten Phosphinalkylenen unter Bildung von 3 zugänglich, unter den angewandten Reaktionsbedingungen [Erzeugung der Ylide mit Natriumhexamethyldisilazan in Äther, Reaktionszeit 12 h bei Raumtemperatur, 2 h unter Rückfluß, Aufarbeitung durch Säulenchromatographie an SiO_2 (Petroläther/Benzol 1:1) und anschließende Destillation] tritt praktisch keine Reaktion mit der Sn-C-Bindung in 2 ein, die Betainzwischenstufe der Carbonylolefinierung scheint aber in geringem Maße Nebenreaktionen zu unterliegen (siehe [9]).

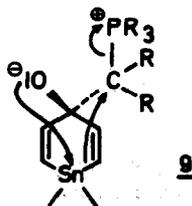


Sdp. [°C], Torr	Ausb. [%]	MS (rel.Int.%)	UV (EtOH) λ_{\max} [nm] (ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)
<u>3b</u> 120/0.01	54	M^+ , 312 (7) [$\text{M-C}_4\text{H}_9$] $^+$, 255 (100)	362(21.000) 282(5.000) 250(6.100)	Ring-H: AB-Spektrum, $\text{H}_A = 6.16, 6.40$ ppm; $\text{H}_B = 6.88, 7.11$ ppm; $\text{J}_{AB} = 14$ Hz; $=\text{CH}_2$: 5.20 ppm (s);
<u>3c</u> 130/0.01	70	M^+ , 340 (4) [$\text{M-C}_4\text{H}_9$] $^+$, 283 (100)	227(9.200) 275(23.700)	Ring-H: AB-Spektrum, $\text{H}_A = 6.03, 6.28$ ppm; $\text{H}_B = 7.30, 7.55$ ppm, $\text{J}_{AB} = 15$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: 2.0 ppm (s);
<u>3d</u> 115-120/ 0.01	40	M^+ , 326 (5) [$\text{M-C}_4\text{H}_9$] $^+$, 269 (100)	266(26.700) 224(10.900)	H_A, H_B : AB-Spektrum; $\text{H}_A = 6.20, 6.43$ ppm; $\text{H}_B = 6.76, 7.00$ ppm, $\text{J}_{AB} = 14$ Hz; H_A', H_B' : AB-Spektrum, $\text{H}_A' = 5.96, 6.20$ ppm; $\text{H}_B' =$ 7.21, 7.45 ppm; $\text{J}_{AB} = 14$ Hz; H_C : 5.67 ppm (q), $\text{J} = 7$ Hz; CH_3 : 1.93 ppm (d), $\text{J} = 7$ Hz;
<u>3e</u> 120/0.01	41	M^+ , 342 (8) [$\text{M-C}_4\text{H}_9$] $^+$, 285 (100)	280(17.400)	H_A, H_B : AB-Spektrum; $\text{H}_A = 5.80, 6.05$ ppm; $\text{H}_B = 6.53, 6.78$ ppm, $\text{J}_{AB} = 14$ Hz; H_A', H_B' : AB-Spektrum; $\text{H}_A' = 6.05, 6.28$ ppm; $\text{H}_B' =$ 6.53, 6.78 ppm; $\text{J}_{AB} = 14$ Hz; H_C : 6.07 ppm (s); OCH_3 : 3.71 ppm (s);
<u>3f</u> 155- 160/0.01	60	M^+ , 388 (6); [$\text{M-C}_4\text{H}_9$] $^+$, 331 (100)	308(21.200)	H_A, H_B : AB-Spektrum, A-Teil: 6.21, 6.43 ppm; $\text{J}_{AB} = 13$ Hz; H_A', H_B' : AB-Spektrum, A-Teil: 6.30, 6.55 ppm; $\text{J}_{AB} = 13$ Hz; Pheny- l-H, $\text{H}_A, \text{H}_B, \text{H}_C$: 6.93-7.56 ppm (m), 8 H;

Über die Sn/As-Austauschreaktionen der 4-Methylen-1-stannacyclohexadiene-2.5 3 mit AsCl_3 wird gesondert berichtet [10].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl u. H.Olbrich, *Angew.Chem.* **78**, 598(1966); G.Märkl u. D.E.Fischer, *Tetrahedron Letters* **1972**, 4925; **1973**, 223.
 [2] W.P.Weber u. R.Laine, *Tetrahedron Letters* **1970**, 4169.
 [3] G.Märkl u. J.B.Rampal, *Tetrahedron Letters* **1976**, 4143.
 [4] G.Märkl u. F.Kneidl, *Angew.Chem.* **85**, 990(1973).
 [5] G.Märkl, P.Hofmeister u. F.Kneidl, *Tetrahedron Letters* **1976**, 3125.
 [6] G.Märkl u. F.Kneidl, *Angew.Chem.* **86**, 746(1974).
 [7] G.Märkl, H. Kellerer u. F.Kneidl, *Tetrahedron Letters* **1975**, 2411.
 [8] G.Märkl, H.Baier u. S.Heinrich, *Angew.Chem.* **87**, 743(1975).
 [9]



Die bei allen Umsetzungen zu beobachtende Bildung geringer Mengen Triphenylphosphin weist allerdings darauf hin, daß das Betain 9 in einer Nebenreaktion unter Phosphineliminierung fragmentieren kann. Vorläufige Untersuchungen lassen annehmen, daß das Sauerstoffanion des Betains die Sn-C-Bindung ähnlich der Bildung von 6 unter Ringverengung angreift.

- [10] G.Märkl u. J.B.Rampal, *Tetrahedron Letters*, im Druck.