

rung ab. Das Metallzentrum liegt in (2) formal als Ni^{IV} vor (vgl. hierzu [Ni(η⁵-C₂B₉H₁₁)₂])^[6].

(η-Cyclopentadienyl)(η-1,3,4,5-tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolenyl)nickel (2)

Nickelocen (0.61 g, 3.23 mmol) und (1) (0.60 g, 3.16 mmol) werden 2.5 h unter N₂ auf 180 °C erhitzt. Das bei 120 °C/0.1 Torr isolierte braunrote Produkt kristallisiert aus Ether/Methanol bei -10 °C als orangefarbene, hexagonale Plättchen, Fp = 46 °C; Ausbeute 0.26 g (26%).

Eingegangen am 27. April 1977 [Z 722]

CAS-Registry-Nummern:

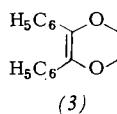
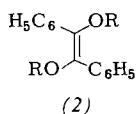
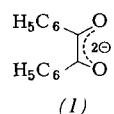
(2): 62708-15-0 / Ni(C₅H₅)₂: 1271-28-9.

- [1] 6. Mitteilung über Diborylethylenverbindungen als Liganden in Metallkomplexen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 5. Mitteilung: W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 131, 1 (1977).
- [2] W. Siebert, R. Full, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. B 31, 203 (1976); R. Full, Dissertation, Universität Würzburg 1976.
- [3] W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 434 (1976); W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, ibid. 88, 850 (1976) bzw. 15, 779 (1976); W. Siebert, W. Rothermel, ibid. 89, 346 (1977) bzw. 16, 333 (1977).
- [4] P. Binger, Angew. Chem. 80, 288 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 286 (1968).
- [5] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975); zit. Lit.
- [6] R. J. Wilson, L. F. Warren Jr., M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 91, 758 (1969).
- [7] M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, J. Am. Chem. Soc. 92, 4981 (1970).

2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-2,11-cyclooctadecadien. Ein neuer Kronenether aus Benzoin^[1] []**

Von Andreas Merz^[*]

Wir fanden kürzlich^[2], daß aus Benzoin (4) und wäßriger Natronlauge unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse^[3] das Stilbendiol-Dianion (1) entsteht. Durch Dialkylsulfate und Alkyltosylate wird (1) überwiegend zu den E-konfigurierten α,β-Dialkoxystilbenen (2) alkyliert^[2,4], doch lassen sich mit bifunktionellen Alkylierungsmitteln auch in der Z-Konfiguration fixierte cyclische Derivate, z. B. mit Ethylenglykolditosylat das 2,3-Dihydro-5,6-diphenyl-1,4-dioxin (3), darstellen.

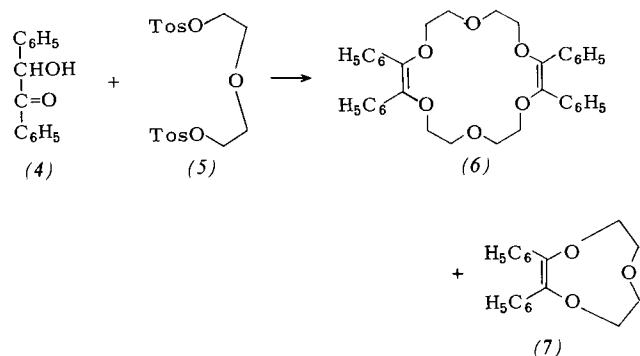


Die Struktur von (3) weist die Stilbendiol-Einheit als potentiellen Baustein für Kronenether-Systeme aus. In der Tat erhält man die Titelverbindung (6) in 20 % Ausbeute bei der Umsetzung von (4) mit Diethylenglykolditosylat (5) in siedendem Benzol mit 50proz. wäßriger Natronlauge als Base und Tetra-n-butylammoniumbromid als Phasentransfer-Katalysator^[5]. Daneben entsteht in 14 % Ausbeute der kleinere Kronenether 2,3-Diphenyl-1,3,7-trioxa-2-cyclononen (7).

Abgesehen von der verwandten Verbindung Dibenzoc[18]kron-6^[6], in der die Doppelbindungen in Benzolringen

[*] Dr. A. Merz
Institut für Chemie im Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.



integriert sind, ist (6) der einzige makrocyclische Polyether mit Doppelbindungen im Ring und schließt somit eine Lücke in der Reihe der bisher bekannten [18]Krone-6-Systeme.

Neben ihren Anwendungsmöglichkeiten als Komplexbildner^[7] und Phasentransfer-Katalysatoren^[8] haben Kronenether in letzter Zeit besondere Bedeutung als Grundbausteine von Rezeptormolekülen für „Wirts-Gast-Molekül“-Beziehungen und für Enantiomerentrennungen durch „chirales Erkennen“ erlangt^[9]. In Anbetracht seiner leichten Zugänglichkeit und der mannigfachen denkbaren Reaktionsmöglichkeiten an den Doppelbindungen mit ihren prochiralen Zentren könnte sich der neue Kronenether (6) als wertvoll erweisen.

Arbeitsvorschrift

Eine Mischung von (4) (4.24 g, 0.02 mol), (5) (8.33 g, 0.02 mol), Tetra-n-butylammoniumbromid (100 mg, ca. 0.3 mmol), 50proz. wäßriger NaOH (20 ml) und Benzol (100 ml) wird 14 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Anschließend gießt man in Wasser und arbeitet die organische Phase auf. Man schlammmt den teilweise festen Rückstand in Essigsäureethylester auf und saugt ab: 1.1 g rohes (6), Fp = 165–175 °C (19.5%); Reinigung durch Umkristallisation aus Chloroform/Essigsäureethylester. Physikalische Daten von (6): Farblose Nadeln, Fp = 173–175 °C (langes Aufheizen); Massenspektrum (70 eV), m/e: 564 (M⁺, 100%), 238 (C₁₆H₁₄O₅⁺, 70%), 105 (C₆H₅CO⁺, 96%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.00 und 7.26, leicht verbreiterte Singulets, Int.-Verh. 4:5; IR (KBr-Preßling): ν_{C=C} = 1620, ν_{C-O} = 1255, 1135, 1120, 1060 cm⁻¹; UV (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε) = 300 (17200), 245 (9800), 228 (14000).

Aus der Mutterlauge erhält man nach Filtration mit Dichlormethan über eine kurze Kieselgel-Säule 800 mg (14%) (7), Fp = 78 °C. Physikalische Daten von (7): Massenspektrum (70 eV), m/e: 282 (M⁺, 98%), 177 (M⁺ - C₆H₅CO⁺, 100%), 149 (85%), 133 (16%), 105 (C₆H₅CO⁺, 97%); ¹H-NMR: δ = 3.7–4.1 (m, 4 H), 4.1–4.4 (m, 4 H), 7.14 (schmales m, 10 H); IR (KBr-Preßling): ν_{C=C} = 1625, ν_{C-O} = 1250, 1145, 1070 cm⁻¹; UV (n-Hexan): λ_{max} [nm] (ε) = 306 (9700), 245 (6800), 222 (12900).

Eingegangen am 27. April 1977 [Z 723]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 119-53-9 / (5): 7460-82-4 / (6): 62726-46-9 / (7): 62698-60-6.

- [1] Phasentransfer-katalysierte Reaktionen, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: A. Merz, R. Tomahogh, Chem. Ber. 101, 96 (1977).
- [2] A. Merz, R. Tomahogh, noch unveröffentlicht.
- [3] E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974); M. Mäkosza, Pure Appl. Chem. 43, 439 (1975).
- [4] A. Merz, Angew. Chem. 85, 868 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 846 (1973).
- [5] Die Reaktion verläuft – langsamer – auch ohne Zusatz von Tetra-n-butylammoniumbromid; die Vereinbarkeit des bei Kronenether-Synthesen postulierten „template effect“^[8] mit den mechanistischen Vorstellungen zur Phasentransfer-Katalyse^[3] muß noch geklärt werden. In homogener Phase (NaOH in Dimethylsulfoxid) liegt die Ausbeute an (6) drastisch niedriger.
- [6] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).

- [7] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 16 (1972).
 [8] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168.
 [9] D. J. Cram et al., *Pure Appl. Chem.* 43, 327 (1975).

Bildung von Benzocyclobutenon durch Gasphasenpyrolyse^[**]

Von Peter Schiess und Markus Heitzmann^[*]

Wir haben kürzlich gezeigt, daß aus β,γ -ungesättigten Carbonsäurechloriden bei 400 bis 600°C in der Gasphase unter Abspaltung von Salzsäure Alkenylketene entstehen, die ihrerseits unter intramolekularer 1,5-Wasserstoffwanderung in $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Aldehyde übergehen^[1].

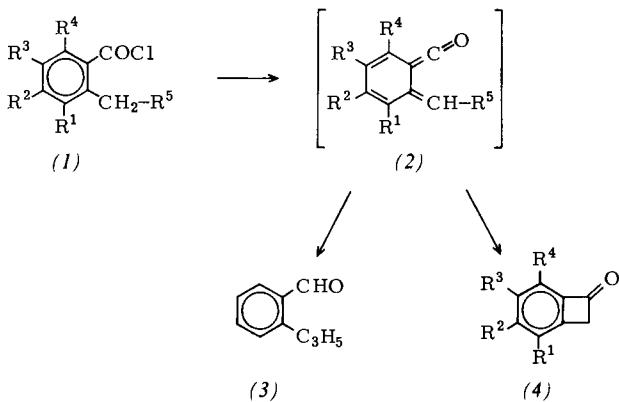


Tabelle 1. Bildung von Benzocyclobutenonen (4) durch Gasphasenpyrolyse [a] von (1), R⁵=H.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Pyrolyse-temp. [°C]	Umsatz [%]	Ausb. [b] [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	Lit.
(a)	H	H	H	H	630	76	28 (37)	89–90/14	[6a]
(b)	H	H	CH ₃	H	620	72	27 (37)	45–46 98–101/14	
(c)	CH ₃	H	H	H	600	77	61 (80)	53–54 98–100/14	[7]
(d)	H	CH ₃	H	CH ₃	560	95	72 (76)	47–48 111–113/12	[6b]
(e)	H	CH ₃ O	H	H	590	59	43 (72)	49–50 95–105/1.5	[6c]
(f)	H	H	—CH=CH—CH=CH—		550	89	73 (82)	96–97	[7]

[a] 14 Torr, Kontaktzeit ca. 0.3 s.

[b] Bezogen auf eingesetztes (umgesetztes) Säurechlorid.

Wir fanden jetzt, daß eine thermische HCl-Eliminierung auch bei *ortho*-alkylsubstituierten aromatischen Carbonsäurechloriden (1) leicht eintritt^[2]. Das als Zwischenprodukt zu formulierende orthochinoiden Keten (2) stabilisiert sich unter 1,5-Wasserstoffwanderung zum Aldehyd, wenn die Alkylseitenkette β -ständige H-Atome trägt^[3]. So entsteht aus 2-Propylbenzoylchlorid (1), R¹ bis R⁴=H, R⁵=C₃H₅ bei der Pyrolyse in der Gasphase (600°C/0.3 s) ein Gemisch der isomeren Aldehyde (3)^[4]. Ist die Seitenkette jedoch eine Methylgruppe, so bildet sich Benzocyclobutenon (4) (siehe Tabelle 1).

Im Falle der Verbindungen (1a) und (1b) sind die zur HCl-Eliminierung notwendigen Bedingungen so drastisch, daß

[*] Prof. Dr. P. Schiess, Dipl.-Chem. M. Heitzmann
Institut für Organische Chemie der Universität
St. Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2480075) und von der Firma CIBA-GEIGY unterstützt.

bei vollständigem Umsatz des Säurechlorids Benzylchlorid und weitere von (4) sich ableitende, leichtflüchtige Zerfallsprodukte^[5] entstehen. Bei den Verbindungen (1c) bis (1f) ist die 1,4-Eliminierung von HCl durch sterische oder elektronische Substituenteneffekte und/oder Bindungslokalisation im aromatischen Ring erleichtert, und die Benzocyclobutenone (4) lassen sich mit ausgezeichneten Ausbeuten isolieren. Infolge der leichten Zugänglichkeit der Edukte und der Einfachheit der experimentellen Durchführung dürfte die beschriebene Methode mit anderen Verfahren zur Herstellung von Benzocyclobutenonen^[6] erfolgreich konkurrieren.

Arbeitsvorschrift

30.0 g (0.194 mol) *o*-Toluylsäurechlorid werden innerhalb 2.5 h bei 12 Torr durch ein auf 620°C erhitztes, mit Quarzsplittern gefülltes Quarzrohr (30 × 1 cm) destilliert. Das auf einem Kühlfinger unmittelbar am Rohrende bei –78°C kondensierte Pyrolysat wird in 300 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und nach Zugabe von 400 ml gesättigter Natrium-hydrogencarbonat-Lösung während 1 h bei 25°C gerührt. Extraktion mit Pentan und fraktionierende Destillation (Vigreux-Kolonne, 10 × 1 cm) liefern 6.5 g Benzocyclobutenon (4a) vom Kp=89 bis 90°C/14 Torr^[6a]. Durch Ansäuern der wäßrigen Phase lassen sich 6.4 g *o*-Toluylsäure zurückgewinnen.

Eingegangen am 28. April 1977 [Z 724]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 933-88-0 / (1b): 22328-43-4 / (1c): 21900-46-9 / (1d): 938-18-1 /
(1e): 31310-08-4 / (1f): 10008-12-5 /

(3), C₃H₅=E-2-Propenyl: 62708-40-1 / (3), C₃H₅=Z-2-Propenyl: 62708-41-2 /
(3), C₃H₅=Allyl: 62708-42-3 / (4a): 3469-06-5 / (4b): 62708-43-4 /
(4c): 62708-44-5 / (4d): 6670-28-6 / (4e): 22246-27-1 / (4f): 62708-45-6.

[1] P. Schiess, P. Radimerski, *Helv. Chim. Acta* 57, 2583 (1974); *Chimia* 26, 652 (1972).

[2] Pyrolytische 1,4-Eliminierungen aus *ortho*-substituierten Arenen: P. de Champain, J. L. Lucke, R. A. Marty, P. de Mayo, *Can. J. Chem.* 54, 3749 (1976).

[3] R. F. C. Brown, M. Butcher, *Aust. J. Chem.* 22, 1457 (1969).

[4] Es entsteht mit 75 % Ausbeute ein Gemisch (Kp=103 bis 110°C/12 Torr) [7] aus E-2-Propenyl-, Z-2-Propenyl- und 2-Allylbenzaldehyd im Verhältnis 71:20:9, welches bei der katalytischen Reduktion in 2-Propylbenzaldehyd (Dinitrophenylhydrazone) [7]: Fp=155 bis 156°C übergeht.

[5] E. Hedaya, M. E. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2149 (1970).

[6] a) M. P. Cava, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 652 (1960); R. J. Spangler, J. H. Kim, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1249; b) H. Hart, R. W. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 749 (1960); H. Hart, J. A. Hartlage, R. W. Fish, R. R. Rafos, *J. Org. Chem.* 31, 2244 (1966); c) M. Tomita, S. Minami, S. Uyeo, *J. Chem. Soc. C* 1969, 183.

[7] Alle neuen Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen und mit der Struktur in Übereinstimmung stehende spektrale Daten.