

[7] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 16 (1972).

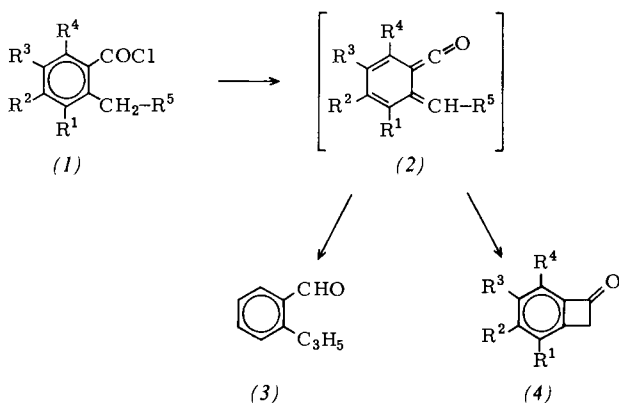
[8] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168.

[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].



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 Quarzsplitten 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 Natriumhydrogencarbonat-Lösung während 1 h bei 25°C gerührt. Extraktion mit Pentan und fraktionierende Destillation (Vigreux-Kolonnen, 10 × 1 cm) liefern 6.5 g Benzocyclobutenon (4a) vom K_p = 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 /

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	
(c)	CH ₃	H	H	H	600	77	61 (80)	98–101/14	[7]
(d)	H	CH ₃	H	CH ₃	560	95	72 (76)	53–54	
(e)	H	CH ₃ O	H	H	590	59	43 (72)	98–100/14	[7]
(f)	H	H	—CH=CH—CH=CH—		550	89	73 (82)	47–48	
								111–113/12	[6b]
								49–50	
								95–105/1.5	[6c]
								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 orthochinoide 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 = C₂H₅ 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. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

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

(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 Champlain, 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 (K_p = 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 (Dinitrophenylhydrazon [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 ergaben korrekte Elementaranalysen und mit der Struktur in Übereinstimmung stehende spektrale Daten.