

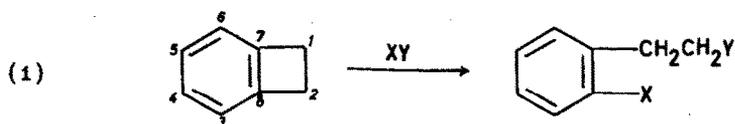
ZUR ELEKTROPHILEN SUBSTITUTION DES BENZOCYCLOBUTENS  
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON 4-JOD-BENZOCYCLOBUTEN

L.Horner, P.V.Subramaniam<sup>1</sup> und K.Eiben<sup>2</sup>

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Received 4 December 1964 )

BEI elektrophilen Substitutionen kann der Vierring des Benzocyclobutens nach Schema (1) unsymmetrisch geöffnet werden:



Diesen Reaktionstyp haben wir 1958 erstmalig beschrieben<sup>3</sup> und in der Zwischenzeit ausgebaut<sup>4</sup>. Seit kurzem befaßt sich der Arbeitskreis von Ongley mit der gleichen Thematik<sup>5</sup>. Zu der dort vertretenen Variante des Ringöffnungsmechanismus werden wir später Stellung nehmen.

Bei der Einwirkung von Jod/Jodsäure<sup>6</sup> auf Benzocyclobuten (I) in Eisessig erhält man bei 80° 4-Jodbenzocyclobuten (II) (57 % d.Th.) neben 2-Jod-*B*-phenäthyl-acetat (III) (9 % d.Th.)

<sup>1</sup> Auszug aus der geplanten Dissertation

<sup>2</sup> Auszug aus der Diplomarbeit, Univ.Mainz 1961

<sup>3</sup> L.Horner, W.Kirmse und K.Muth, Chem.Ber. 91, 430 (1958)

<sup>4</sup> L.Horner, H.G.Schmelzer und B.Thompson, Chem.Ber. 93, 1774 (1960)

<sup>5</sup> J.B.F.Lloyd und P.A.Ongley, Tetrahedron 20, 2185 (1964)  
Ein weiterer Beitrag über Benzoylierung, Sulfonierung, Bromierung und Chlorierung befindet sich z.Z. im Druck. (Privatmitteilung)

<sup>6</sup> H.O.Wirth, O.Königstein und W.Kern, Liebigs Ann.Chem. 634, 84 (1960)

II ist eine farblose Flüssigkeit. Sdp.  $55^{\circ}/0,01$  Torr;  $n_D^{21}$  1,6395

$C_8H_7J$  (230,0) Ber. C 41,76 H 3,07 J 55,17

Gef. C 41,68 H 3,09 J 55,05

Die Grignardverbindung von II führt a) mit Wasser zu Benzocyclobuten zurück (56 % d.Th.), b) mit  $CO_2$  zur farblosen Benzocyclobutencarbonsäure-(4) (IV) (43 % d.Th.). Schmp.  $138^{\circ}$

$C_9H_8O_2$  (148,2) Ber. C 72,96 H 5,44 Gef. C 72,85 H 4,97

IV ist auch durch Oxydation von 4-Chloracetyl-benzocyclobuten (V)<sup>2</sup> (67 % d.Th.) und von Benzocyclobuten-4-acetoxim (VI)<sup>2</sup> (41 % d.Th.) mit Natriumhypochlorit zugänglich.

II liefert mit Kupferthiophenolat<sup>7</sup> den Thioäther VII, der mit Peressigsäure zum entsprechenden Sulfon VIII oxydiert wird (Gesamtausb. 32 % d.Th.). Schmp.  $104-107^{\circ}$

$C_{14}H_{12}O_2S$  (244,3) Ber. C 68,83 H 4,95 S 13,13

Gef. C 68,97 H 4,86 S 13,46

VIII unterscheidet sich im IR-Spektrum und Schmelzpunkt von 3,4-Dimethyl-diphenylsulfon, 3-Äthyl-diphenylsulfon und 3-Äthyl-diphenylsulfon.

Strukturbeweis für III:

2-Jod- $\beta$ -phenyläthylacetat<sup>8</sup>, auf unabhängigem Wege dargestellt, zeigt das gleiche IR-Spektrum wie III. Aus III entsteht a) mit Permanganat im alkalischen Medium 2-Jodbenzoesäure (78 % d.Th.), b) durch Verseifung und anschließende Hydrogenolyse<sup>9</sup>  $\beta$ -Phenyläthylalkohol (67 % d.Th.)

<sup>7</sup> R.Adams und A.Ferreti, J.Amer.chem.Soc. 81, 4 927 (1959)

<sup>8</sup> Vorschrift zur Darstellung von 2-Jod- $\beta$ -phenyläthylalkohol: G.M.Bennett und M.H.Hafez, J.chem.Soc. 1941, 652

<sup>9</sup> L.Horner, L.Schäfer und H.Kämmerer, Chem.Ber. 92, 1700 (1959)

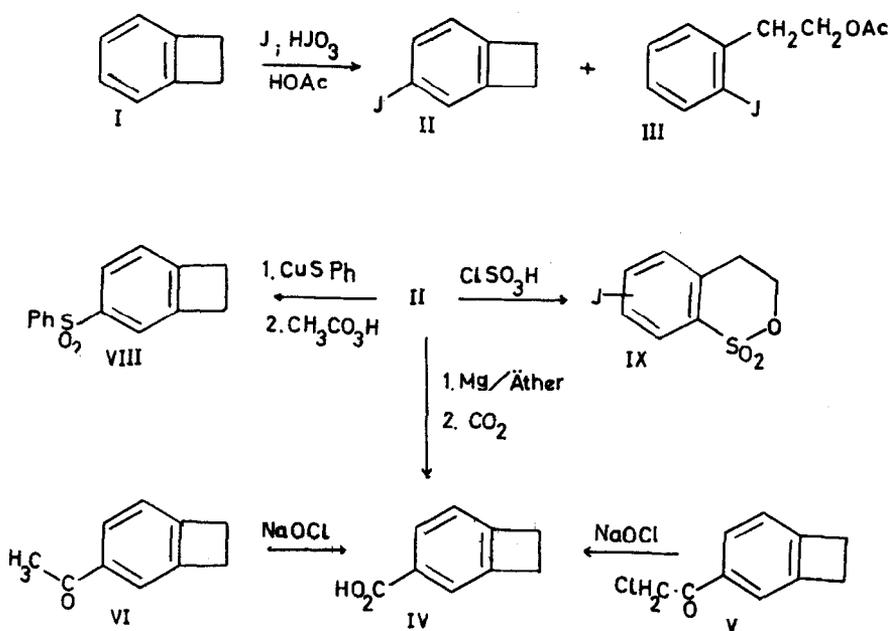
## Umsetzung von II mit Chlorsulfonsäure zu IX

Bei 0° in Chloroform erhält man eine neutrale Verbindung vom Schmp. 139°.

$C_8H_7JO_3S$  (310,1) Ber. C 30,98 H 2,28 J 40,92 S 10,34

Gef. C 30,79 H 2,42 J 40,84 S 10,35

Wir nehmen an, daß die Chlorsulfonsäure unter Öffnung des Vierringes und anschließendem Ringschluß zum Sulton reagiert hat.

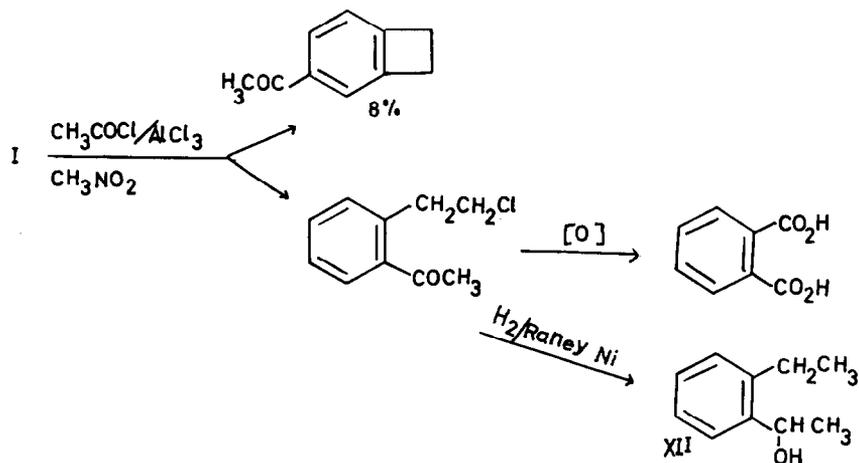


## Nitrierung von Benzocyclobuten

Das früher<sup>4</sup> als "Dinitroverbindungen" bezeichnete Gemisch von Nebenprodukten konnte säulenchromatographisch in fünf Verbindungen aufgetrennt werden<sup>2</sup>. Als Hauptkomponenten sind vorhanden:  $\beta$ -[2-Nitrophenyl]-äthylnitrat (X) sowie  $\beta$ -[4-Nitrophenyl]-äthylnitrat (XI) (Schmp. 32°;  $n_D^{20}$  1,5735), das uns früher entgangen war und auch von Ongley u. Mitarb. bei der Nacharbeitung unserer Versuche nicht aufgefunden worden war. Ausbeuten bei der Nitrierung: 4-Nitrobenzocyclobuten: 40,5 %; X: 20 %; XI: 18 %. Die restlichen drei Verbindungen konnten bisher noch nicht in einheitlicher Form gewonnen werden.

Umsetzung von Benzocyclobuten mit Acetylchlorid nach Friedel-Crafts. Die bereits 1961 in einer Diplomarbeit niedergelegten Ergebnisse<sup>2</sup> stimmen mit den Angaben von Ongley und Mitarb.<sup>5</sup> in allen wesentlichen Punkten überein.

Die durchgeführten Versuche können dem folgenden Reaktionsschema entnommen werden, welches einen Teil der dargestellten Verbindungen wiedergibt:



Die Verbindung XII wurde auf unabhängigem Wege synthetisiert<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> T. Mitsui, M. Kitahara und T. Nagase, *C.* 122, 9477 (1958)