

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 12

S. 3829—4132

Eckehard V. Dehmlow

Dichlorcyclobutenone aus Alkinen und Natriumtrichloracetat¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. Juni 1967)

Die Zersetzung von Natriumtrichloracetat in Gegenwart von Acetylenen liefert neben geringen Mengen an Cyclopropononen vornehmlich die Dichlorcyclobutenone **2** und **3**. Anwendungsbreite und Mechanismus der Reaktion werden untersucht. Es zeigt sich, daß zunächst Dichlorcyclopropene (**8**) entstehen, die nach Umsetzung mit einem Trichlormethanid-Ion Ringerweiterung erleiden. Der in einem Falle nachgewiesene konkurrierende Angriff in 1- und 3-Stellung von **8** führt zu isomeren Vierringprodukten. Aus **2** und **3** sind Cyclobutendione-(3,4) (**7**) leicht zugänglich.

Die Umsetzung von Alkinen (**1**) mit Dihalogen-carbenoiden kann je nach Reagens in völlig verschiedene Richtungen laufen. So addiert sich Difluorcarben zweimal an dieselbe Dreifachbindung und bildet Bicyclobutane (**4**)²⁾. Phenylquecksilber-tribrommethanid gibt mit Acetylenen, die mindestens eine Phenylgruppe enthalten, nach wäßriger Aufarbeitung phenylsubstituierte Cycloproponone (**5**)³⁾. Mit Kalium-tert.-butylat und Chloroform werden nach ebenfalls wäßriger Aufarbeitung dagegen nur Spuren **5** erhalten, wenn die eingesetzten Alkine (**1**) neben der Dreifachbindung eine CH₂-Gruppe tragen. Hauptsächlich entstehen hier Produkte des Typs **6**, bei denen außer Addition eine formale Einschiebung in eine C—C-Bindung eingetreten ist^{4,4)}. Hier wird nun auf eine vierte Reaktionsart eines Dihalogen-carbenoids eingegangen: Mit Natriumtrichloracetat entstehen Dichlorcyclobutenone. Diese neue Reaktion ist noch vor unserer Kurzmitteilung von *Breslow* beschrieben worden⁵⁾. Im folgenden werden Anwendungsbreite und Mechanismus belegt.

¹⁾ Kurzmitteil.: *E. V. Dehmlow*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 4003.

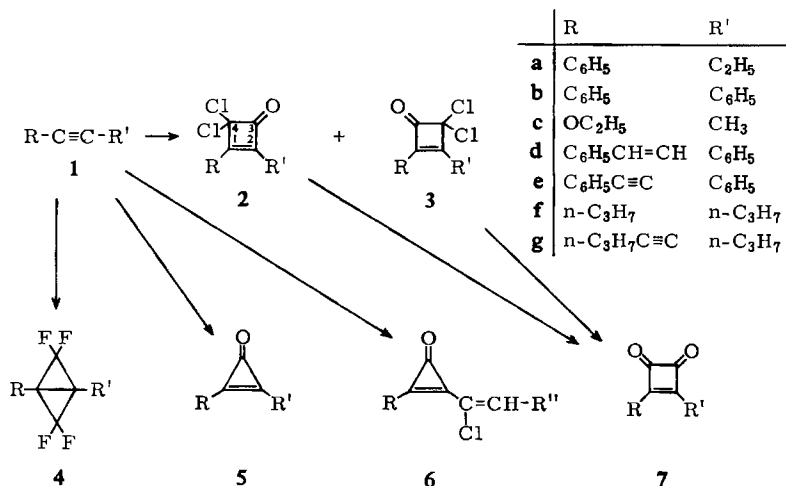
²⁾ *W. Mahler*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4600 (1962).

³⁾ *E. V. Dehmlow*, *J. organomet. Chem.* **6**, 296 (1966).

⁴⁾ *E. V. Dehmlow*, *Chem. Ber.*, im Druck.

⁵⁾ *R. Breslow*, *L. J. Altman*, *A. Krebs*, *E. Mohacsi*, *I. Murata*, *R. A. Peterson* und *J. Posner*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1326 (1965).

Bei der Zersetzung von Natriumtrichloracetat (NaTCA) in Glyme (= 1,2-Dimethoxy-äthan) in Gegenwart von 1-Phenyl-butin-(1) (**1a**) entstehen neben wenig **5a** zwei Isomere **2a** und **3a** mit 7 bzw. 8% Ausbeute, deren Summenformeln die Anlagerung von C_2Cl_2O anzeigen. Charakteristische Banden in den IR-Spektren bei 1795 und 1610–1615/cm sowie die Bildungsweise machen wahrscheinlich, daß es sich um stellungsisomere Dichlorcyclobutenone handelt. Diese Vermutung wird durch die



Umwandlung beider Verbindungen in 2-Äthyl-1-phenyl-cyclobutendion-(3,4) (**7a**) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bewiesen. Die Zuordnung kann auf Grund der UV-Spektren getroffen werden: Das kristalline Isomere hat mit λ_{max} 286 m μ ($\epsilon = 27700$) fast dasselbe UV-Spektrum wie das bekannte 4,4-Dichlor-1-phenyl-cyclobutenon-(3) (283 m μ , $\epsilon = 24700$)⁶⁾ und ist somit **2a**. Das kreuzkonjugierte ölige Keton **3a** hat das kürzerwellige λ_{max} von 272 m μ ($\epsilon = 16400$). Wie zu erwarten, ändert die Umwandlung **2a** \rightarrow **7a** den Chromophor nur unwesentlich. **7a** hat λ_{max} 282.5 m μ ($\epsilon = 27700$).

Die Anwendung der Carbenoid-Reaktion auf Tolan (**1b**) liefert 11% des Dichlorcyclobutenons **2b**, das sich leicht in das bekannte⁷⁾ Diphenylcyclobutendion **7b** umwandeln läßt. Wegen der einfachen Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte dürfte es sich hier um das Verfahren der Wahl zur Darstellung von **7b** handeln.

Interessanterweise wird aus 1-Äthoxy-propin-(1) (**1c**) nur ein Cyclobutenon erhalten. IR- (1805, 1655/cm) und UV-Spektrum (λ_{max} 233 m μ in Äthanol) erlauben keine Zuordnung. Deshalb wurde 4,4-Dichlor-1-äthoxy-2-methyl-cyclobutenon-(3) (**2c**) aus **1c** und in situ entwickeltem Dichlorketen (**16**) hergestellt: Unter Rückgriff auf ein schon früher von uns angewandtes Verfahren⁸⁾ wurde Triäthylamin zu einem Gemisch von **1c** und Dichloracetylchlorid getropft. Das so dargestellte authentische **2c** erwies sich als identisch mit dem Produkt der NaTCA-Reaktion.

⁶⁾ M. C. Caserio, H. E. Simmons Jr., A. E. Johnson und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3102 (1960).

⁷⁾ A. T. Blomquist und E. A. LaLancetta, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1387 (1961).

⁸⁾ H. H. Wasserman und E. V. Dehmlow, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 1031.

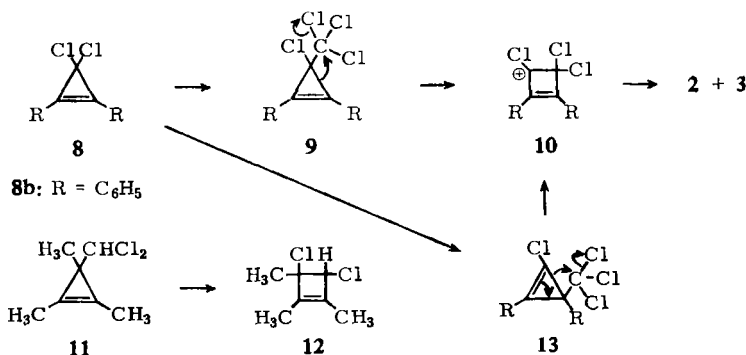
In gleicher Weise wurde auch aus *trans*-Diphenylbutenin **1d** und Diphenylbutadiin (**1e**) jeweils nur *ein* Cyclobutenon erhalten. Wegen der sehr langwelligen UV-Maxima müssen diese die Strukturen **2d** und **2e** haben, bei denen die Carbonylgruppen mit den langen ungesättigten Systemen in Konjugation stehen. Die Ausbeuten bei diesen – im Vergleich zu **1c** – kaum nucleophilen Verbindungen lagen bei 1–4%.

Breslow erhielt aus Octin-(4) (**1f**) 7% des Dichlorocyclobutenons **2f**⁵⁾. Das demgegenüber viel elektronenärmere Decadiin-(4,6) (**1g**) liefert **2g** in nur noch etwa 2proz. Ausbeute, obwohl ein 15facher Überschuß an NaTCA angewendet wurde. Die restlose Reinigung dieses öligen Produktes ist uns nicht gelungen. – Die komplexen Gemische, die aus endständigen Acetylenen und dem NaTCA-Carbenoid entstehen, scheinen nach Ausweis der IR-Spektren ebenfalls geringe Mengen Cyclobutenone **2** zu enthalten. – In allen Fällen werden mit überschüssigem NaTCA nur geringe Mengen Cyclopropenone **5** erhalten.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich NaTCA auch gegenüber Acetylenen als elektrophiles Agens verhält. Die Umsetzungen des besprochenen Typs sind nur bei ausreichender Elektronendichte des Substrats möglich und versagen, wie Kontrolleexperimente zeigen (vgl. auch l. c.⁴⁾), völlig bei acceptorsubstituierten Alkinen, z. B. acetylenischen Ketonen und Säureestern.

Für den Mechanismus der Vierringbildung bieten sich zwei Hypothesen an:

a) Bildung des Dichlorcyclopropens **8**, des „normalen“ Dichlorcarben-Addukts, und Substitution eines Chlors in **8** durch ein Trichlormethanid-Ion könnten zu den Verbindungen **9** oder **13** führen. Nun hat *Closs* vor kurzem gezeigt, daß die ganz ähnliche Verbindung **11** beim Erwärmen ohne Lösungsmittel in **12** übergeht⁹⁾. Analog sollten in unserem Fall sowohl **9** als auch **13** in Lösung unter Verlust eines Chlorid-Ions in Kationen des Typs **10** übergehen. Die Auffüllung von **10** durch Trichloracetat oder Wasser würde nach Freisetzung der Ketofunktion die Produkte **2** und **3** liefern. Eine Unterscheidung, ob **9** oder **13** oder beide auftreten, sollte durch Variation der Substituenten möglich sein.

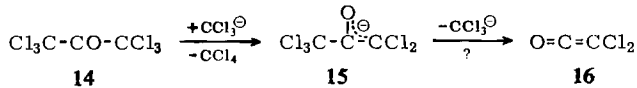


b) Anlagerung von in situ gebildetem Dichlorketen (**16**) an das Alkin. *Kloosterziel* und Mitarbb.¹⁰⁾ haben gezeigt, daß die sehr verwickelte Zersetzung von NaTCA über

⁹⁾ G. L. Closs und V. N. M. Rao, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4116 (1966).

¹⁰⁾ W. M. Wagner, H. Kloosterziel und A. F. Bickel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 925, 933 (1962); W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. van der Ven und A. F. Bickel, ebenda **81**, 947 (1962).

Trichloressigsäureanhydrid intermediär Hexachloraceton (**14**) liefert. **14** wird von Trichlormethanid ein Chlor-Kation entzogen, und aus dem so entstehenden **15** werden nach weiteren Umwandlungen die bei allen NaTCA-Reaktionen isolierten Endprodukte Tetrachlorkohlenstoff, dimeres Perchlorallen und Pentachlorpropenyltrichloracetat gebildet¹⁰. Es wäre denkbar, daß **15** in Trichlormethanid und Dichlorketen (**16**) zerfällt. Die Gesamtfolge entspräche dann einer katalytischen Zerlegung von **14** in Tetrachlorkohlenstoff und **16**, einem der Hitzdrahtspaltung von Aceton völlig analogen Vorgang:



Zur Prüfung wurden zunächst die im Vergleich zu Äthoxypropin weniger reaktiven Verbindungen Tolan (**1b**) und 1-Phenyl-butin-(1) (**1a**) mit Dichloracetylchlorid und Triäthylamin behandelt. Tolan reagierte gar nicht; **1a** lieferte nur etwa 1% des Dichlorcyclobutenons **2a** und keine nachweisbare Menge des isomeren **3a**. Anschließend wurde versucht, Hexachloraceton (**14**) mit katalytischen Mengen von NaTCA in Gegenwart von Tolan zu zersetzen. Wieder trat keine Reaktion ein. Damit scheidet Mechanismus b) aus.

Zur Sicherung des Dichlorcyclopropens **8** als Zwischenprodukt wurde 3,3-Dichlor-1,2-diphenyl-cyclopropen (**8b**)¹¹ mit NaTCA umgesetzt. Wie erwartet, erhielt man das Dichlorcyclobutenon **2b** in 65proz. Ausbeute. Da die direkte Darstellung dieser Verbindung aus Tolan mit NaTCA nur in 11proz. Ausbeute gelingt, ist offenbar die Primäraddition des Carbenoids der Engpaß der Gesamtreaktion, wie dies auch bei einem anderen Dihalogencarbenoid beobachtet wird⁴).

Für den Ersatz eines Chlors durch Trichlormethyl sind eine Reihe von Reaktionswegen denkbar, was eine Voraussage des Reaktionsortes erschwert. Würde lediglich ein direkter Ersatz am Cl-tragenden Kohlenstoff zu **9** erfolgen, so sollte sich **9** (möglicherweise über ein nicht-klassisches, überbrücktes Ion) in dasjenige **10** umwandeln, bei dem die positive Ladung am besten stabilisiert ist; nur die konjugierten Ketone **2a**, **2c**—**e** und **2g** sollten auftreten.

Aus 1-Äthyl-2-phenyl-acetylen entstehen die Cyclobutenone **2a** und **3a** im 7:8-Verhältnis. **3a** kann jedoch nach dem Vorstehenden kaum aus **9** entstanden sein. Dagegen stellt **13** eine plausible Zwischenstufe für die **3a**-Bildung dar. Somit scheint also zumindestens **8a** dem konkurrierenden Angriff von CCl_3^\ominus in 1- und 3-Stellung zu unterliegen.

Dies kann auch noch auf andere Weise gestützt werden: Dichlorcyclopropene geben bei der Hydrolyse neben Cyclopropenonen stets Ringöffnungsprodukte in Form acetylenischer Ketone⁴. Im Falle unseres 3,3-Dichlor-2-äthyl-1-phenyl-cyclopropens entstehen beim Schütteln mit Natronlauge die Produkte des Angriffs in 3-Stellung (Cyclopropenon) und in 1-Stellung (1-Phenyl-pentin-(1)-on-(3)) innerhalb des experimentellen Fehlers im gleichen Verhältnis wie **2a** und **3a**⁴. Hier kann wegen der Öffnung des Dreirings kein Zweifel über die verschiedenen Angriffsrichtungen des Nucleophils herrschen.

11) Th. Eicher und G. Frenzel, Z. Naturforsch. **20b**, 274 (1965).

Herrn Prof. Dr. F. Bohlmann gilt mein aufrichtiger Dank für stetige ideelle und materielle Förderung. Der Schering AG, Berlin, bin ich für eine Forschungsbeihilfe, Herrn H.-P. Joswig für geschickte experimentelle Mitarbeit verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in CCl_4 mit den Beckman-Geräten IR 4 oder IR 9, die UV-Spektren — wenn nichts anderes vermerkt — in Äther mit dem Beckman DK 1 A aufgenommen. Schmelzpunkte wurden unter dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt. Die Analysen verdanke ich der Mikroanalytischen Abteilung unseres Instituts unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt; die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf das Luftbad.

Umsetzung von 1-Phenylbutin-(1) (1a) mit Natriumtrichloracetat (NaTCA) (allgemeine Vorschrift): 2.0 g **1a** und 12 g *NaTCA* werden in 20 ccm absol. Glyme gelöst bzw. suspendiert und unter Stickstoff 15 Stdn. bei 85° gerührt. Das braunschwarze Gemisch wird mit Wasser und Methylenchlorid unter Schütteln gelöst; die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels chromatographiert man an Kieselgel und erhält mit Petroläther ein Gemisch von unverändertem **1a** und Nebenprodukten, aus dem nach Abdampfen manchmal dimeres Perchlorallen (Schmp. 91°) kristallisiert. Petroläther/5–20% Äther eluiert 650 mg rohes **2a/3a**-Gemisch. Nach einer weiteren, in geringer Menge gebildeten Verunreinigung eluiert Äther 500 mg rotbraune Schmierer, in denen sich 2-Äthyl-1-phenyl-cyclopropenon-(3) (**5a**) (Schmp. 25°) und α -Äthyl-zimtsäure (Schmp. und Misch-Schmp. 103°) nachweisen lassen. Feinchromatographie des Rohgemisches mit Petroläther/3% Äther ergibt zuerst 320 mg (8%) 3,3-Dichlor-2-äthyl-1-phenyl-cyclobutenon-(4) (**3a**), Sdp._{0.1} 120° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (241.1) Ber. C 59.77 H 4.18 Gef. C 59.99 H 4.32

Anschließend kommen 260 mg (7%) 4,4-Dichlor-2-äthyl-1-phenyl-cyclobutenon-(3) (**2a**) von der Säule. Schmp. 119 – 121° (aus Äther/Petroläther).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (241.1) Ber. C 59.77 H 4.18 Cl 29.41 Gef. C 59.77 H 4.08 Cl 29.88

4,4-Dichlor-1,2-diphenyl-cyclobutenon-(3) (**2b**)

a) Aus 5.0 g *Tolan* (**1b**) und 28 g *NaTCA* werden wie oben 900 mg = 11% **2b** erhalten. Schmp. 121° . IR (CHCl_3): 1780, 1610, 1600, 1590, 1352, 1045/cm. UV: 315μ ($\epsilon = 17500$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (289.1) Ber. C 66.45 H 3.47 Gef. C 66.39 H 3.48

Weiteres Eluieren mit Äther liefert 205 mg (3.5%) 1,2-Diphenyl-cyclopropenon-(3) (**5b**), Schmp. 119° .

b) Aus **8b**, siehe unten.

4,4-Dichlor-1-äthoxy-2-methyl-cyclobutenon-(3) (**2c**)

a) Mit *NaTCA*: 2.6 g 1-Äthoxy-propin-(1) (**1c**) werden mit 13 g *NaTCA* umgesetzt, das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 über Kieselgel filtriert und destilliert (Sdp._{0.1} 70 – 90°). Das Destillat (1.81 g) wird durch Feinchromatographie gereinigt. Petroläther/20% Äther eluieren 550 mg **2c** (9%), Sdp._{0.05} 70 – 75° , n_D^{20} 1.5060.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$ (195.0) Ber. C 43.10 H 4.14 Cl 36.36 Gef. C 43.40 H 4.67 Cl 35.93

b) Mit *Dichloracetylchlorid*: Zu 5.0 g **1c** und 1.5 g *Dichloracetylchlorid* in 100 ccm CCl_4 werden langsam unter Rühren im Eisbad 1.2 g *Triäthylamin* in 25 ccm CCl_4 getropft. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und wie oben chromatographiert. Ausb. 950 mg (48%).

4.4-Dichlor-2-phenyl-1-trans-styryl-cyclobutenon-(3) (**2d**): Aus 1.5 g 1.4-Diphenyl-buten-(1)-in-(3) (**1d**) und 4 g NaTCA werden nach Chromatographie (Petroläther/3% Äther) 95 mg **2d** (4%) gewonnen. Schmp. 166–167°. IR: 1785, 1620, 975/cm. UV: 360 ($\epsilon = 32000$), 263.5 m μ (19000).

$C_{18}H_{12}Cl_2O$ (315.5) Ber. C 68.59 H 3.84 Cl 22.50 Gef. C 68.25 H 3.94 Cl 22.96

4.4-Dichlor-1-phenyläthynyl-2-phenyl-cyclobutenon-(3) (**2e**): Aus 10 g Diphenylbutadiin (**1e**) und 42 g NaTCA werden nach Chromatographie (Petroläther/5% Äther) 170 mg **2e** (1.1%) isoliert. Schmp. 137°. IR: 2200 (s), 1795 (s), 1620 (m), 1595 (m), 1380 (s), 1228 (m), 1040 (m), 858/cm (s). UV: 370 (Schulter, $\epsilon = 19400$), 349 (26000), 252 m μ (24100).

$C_{18}H_{10}Cl_2O$ (313.5) Ber. C 69.05 H 3.22 Cl 22.65
Gef. C 68.74 H 3.04 Cl 23.05

4.4-Dichlor-2-propyl-1-[pentin-(1)-yl]-cyclobutenon-(3) (**2g**): 6.0 g Decadiin-(4.6) (**1g**) und 98 g NaTCA ergeben nach Chromatographie (Petroläther/5% Äther) und Destillation (Sdp._{0.1} 110–130°) 260 mg (2.3%) Öl. UV: 270 m μ ($\epsilon = 11750$).

$C_{12}H_{14}Cl_2O$ (245.1) Ber. C 58.79 H 5.76 Cl 28.92 Gef. C 54.21 H 5.26 Cl 30.54

2-Äthyl-1-phenyl-cyclobutendion-(3.4) (**7a**)

a) Aus **2a**: 90 mg **2a** werden in 2 ccm konz. Schwefelsäure 15 Min. auf 60° erwärmt. Dabei tritt HCl-Entwicklung auf. Es wird auf Eis gegossen, mit CH₂Cl₂ extrahiert, getrocknet, abdestilliert und aus wenig Äther und viel Petroläther kristallisiert. Schmp. 62°, schwach gelbliche Schuppen. Ausb. 40 mg (58%). IR: 1800, 1610, 1595, 1355, 1085, 1065/cm.

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.20 H 5.25

b) Aus **3a**: Wie oben, jedoch entstehen in stärkerem Maße Schmierer, die sich in CH₂Cl₂ nur z. T. lösen. Aus 270 mg **3a** 89 mg **7a** (43%).

1.2-Diphenyl-cyclobutendion-(3.4) (**7b**): 170 mg **2b** werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 60° erhitzt. Man gießt auf Eis und äthert aus. Nach Kristallisation aus Äther/Petroläther verbleiben 100 mg (73%), Schmp. 94° (Lit.⁷⁾; 97–97.2°).

Umsetzungen von Acetylenen mit Dichlorketen (**16**): Zu einer Lösung von 4.0 g **1b** und 4.5 g Dichloracetylchlorid in je 100 ccm CCl₄ und absol. Äther wurden unter Rühren und Kühlen im Eisbad 5.0 g Triäthylamin in 50 ccm absol. Äther getropft. Nach 4 Stdn. wurden 4.2 g (100%) Triäthylammoniumchlorid abgesaugt. Das Filtrat enthielt (auf Grund von Dünnschichtchromatographie und IR-Spektrum) kein **2b**.

4.0 g **1a** und 4.0 g Dichloracetylchlorid wurden wie oben umgesetzt. Feinchromatographie lieferte 70 mg (1%) **2a**. **3a** war offenbar in noch geringerem Maße oder nicht entstanden.

Versuch der katalytischen Zersetzung von Hexachloraceton in Gegenwart von **1b**: 220 mg **1b**, 65 mg NaTCA und 820 mg Hexachloraceton (2.5 Moläquiv.) wurden in 8 ccm Glyme 12 Stdn. unter N₂ bei 85° gerührt. Nach Aufarbeiten war **2b** nicht nachweisbar.

Umsetzung von 3.3-Dichlor-1.2-diphenyl-cyclopropen (**8b**) mit NaTCA: 160 mg 1.2-Diphenyl-cyclopropen-(3) (**5b**) werden in CH₂Cl₂ unter Feuchtigkeitsausschluß mit überschüss. Oxalylchlorid versetzt. Es tritt starke Gasentwicklung auf. Nach 30 Min. wird abgezogen, in 6 ccm absol. Glyme gelöst und mit 1.8 g NaTCA im Ölbad unter Rühren auf 85° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung liefert 140 mg (65%) **2b** und 25 mg (16%) **5b** (Nachweis durch Dünnschichtchromatographie und Misch-Schmp.).