

Peter Thieme

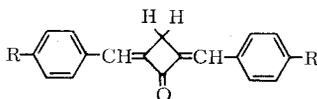
## Notiz zur Darstellung von 2.4-Dibenzyliden-cyclobutanonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 28. Juli 1967)

2.4-Dibenzyliden-cyclobutanon (**1**) wurde erstmals von *Demjanow* und *Dojarenko*<sup>1)</sup> beschrieben (Schmp. 170–171°). *Conia* und *Sandré*<sup>2)</sup> stellten die vorgeschlagene Struktur aufgrund des IR-Spektrums und des nahezu doppelten Molekulargewichts in Zweifel; nach unseren Erfahrungen hatten die Autoren Mischungen von **1** mit seinem Dimeren in der Hand.

Man erhält eindeutige Produkte, wenn man die Aldolkondensation von 2 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Cyclobutanon in etwa 70proz. wäßrigem Äthanol mit wenig Alkali (0.025 *n* NaOH) bei Temperaturen unterhalb 20° vornimmt. Folgende 2.4-Dibenzyliden-cyclobutanone wurden dargestellt:



- 1:** R = H                      **3:** R = OCH<sub>3</sub>  
**2:** R = CH<sub>3</sub>                **4:** R = Cl

Die Struktur **1** (Schmp. 191–192°) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum, dem IR-Spektrum und dem Molekulargewicht. Im NMR-Spektrum erhält man ein Triplett bei  $\tau = 6.2$  ppm ( $J = 2.5$  Hz, Allylkopplung) für die beiden Protonen am Cyclobutanring. Die beiden ebenfalls mit kleiner Kopplungskonstante aufgespaltenen benzylichen Protonen liegen mit 2.8 ppm im Bereich der 10 phenylichen Protonen, die bei 2.6 ppm erscheinen. Im IR-Spektrum besitzt **1** ebenso wie 2.6-Dibenzyliden-cyclohexanon und 2.5-Dibenzyliden-cyclopentanon im Bereich von 1550–1750/cm 3 scharfe intensive Banden, die mit abnehmender Ringgröße nach höheren Wellenzahlen verschoben werden, entsprechend einer Erhöhung des s-Anteils in semicyclischen Doppelbindungen bei Ringverengung.

IR-Banden im Bereich 1550–1750/cm

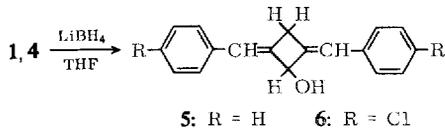
	C=O	(C=C) <sub>1</sub>	(C=C) <sub>2</sub>
2.6-Dibenzyliden-cyclohexanon	1664	1610	1578
2.5-Dibenzyliden-cyclopentanon	1698	1630	1606
<b>1</b>	1721	1669	1636
<b>2</b>	1722	1673	1637
<b>3</b>	1720	1670	1632
<b>4</b>	1727	1669	1637
dimeres <b>1</b>	1746	1643	—

<sup>1)</sup> N. J. Demjanow und M. Dojarenko, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2737 (1922).

<sup>2)</sup> J. M. Conia und J. P. Sandré, Bull. Soc. chim. France **1963**, 744.

Wird die oben zu **1** führende Umsetzung bei erhöhter Alkalikonzentration oder Temperatur vorgenommen, erhält man ein dimeres Produkt (Schmp. 223–225°) mit den beiden angegebenen (s. Tab.) relativ breiten IR-Banden. Die Dimerisation ist basenkatalysiert, sie konnte weder thermisch (Kochen von **1** in Toluol) noch photochemisch erreicht werden. Das NMR-Spektrum des Dimeren von **1** ist uncharakteristisch, seine Struktur unbekannt.

**1** und **4** wurden mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran zu den Carbinolen **5** und **6** reduziert.



Die Carbinole geben mit verdünnten Säuren keine Allylumlagerung<sup>3)</sup>. Als Strukturbeweis für **5** diente die Oxydation zu **1** nach *Oppenauer* mit Aluminiumtriisopropylat und Aceton in Benzol<sup>4)</sup>.

Den Herren Dr. A. Haag und Dr. A. Maercker vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Aufnahme der Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Für die Schmelzpunktsbestimmung diente das Heizmikroskop der Fa. H. Bock. Die NMR-Spektren wurden mit dem 60 MHz-Gerät der Fa. JEOL, Japan (in CDCl<sub>3</sub> mit Tetramethylsilan als innerem Standard), die IR-Banden mit dem Beckman-Gerät IR 12 aufgenommen. Die Molekulargewichte wurden mit dem Massenspektrometer CH 4 der Fa. Atlas bestimmt.

*2,4-Dibenzyliden-cyclobutanon-(1)* (**1**): 10,0 g (0,14 Mol) *Cyclobutanon* und 30,0 g (0,28 Mol) *Benzaldehyd* in 150 ccm 96proz. Äthanol werden unter Rühren innerhalb von 2,5 Stdn. zu 0,75 g NaOH (0,025 *n*) in 750 ccm etwa 70proz. wäbr. Äthanol getropft. Die Temperatur soll dabei unterhalb 20° bleiben. Der Niederschlag wird nach weiteren 2 Stdn. Rühren abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, scharf getrocknet und aus Aceton umkristallisiert: 16,5 g (47%) gelbe Nadeln. Schmp. 191–192°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O (246,3) Ber. C 87,78 H 5,73 Gef. C 87,78 H 5,74 Mol.-Gew. 246

Das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* wurde in DMF/Äthanol (2:1) gefällt und aus DMF umkristallisiert: Dunkelrote Kristalle, Schmp. 254°.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (426,4) Ber. C 67,60 H 4,25 N 13,14 Gef. C 67,40 H 4,29 N 13,28

*2,4-Bis-[4-methyl-benzyliden]-cyclobutanon-(1)* (**2**): Analog **1** aus 1,0 g (14 mMol) *Cyclobutanon* und 3,5 g (29 mMol) *p-Tolylaldehyd*. Aus Aceton 1,7 g (43%) gelbe Nadeln. Schmp. 200–202°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O (274,4) Ber. C 87,56 H 6,61 Gef. C 87,59 H 6,70 Mol.-Gew. 274

*2,4-Bis-[4-methoxy-benzyliden]-cyclobutanon-(1)* (**3**): Analog **1** aus 0,8 g (11 mMol) *Cyclobutanon* und 3,0 g (22 mMol) *Anisaldehyd*. Aus Aceton 1,6 g (46%) goldgelbe Nadeln. Schmp. 193–194°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (306,4) Ber. C 78,41 H 5,92 Gef. C 78,32 H 6,04 Mol.-Gew. 306

<sup>3)</sup> G. Hesse und P. Thieme, Liebigs Ann. Chem. **686**, 64 (1965).

<sup>4)</sup> C. Djerassi, Org. Reactions **6**, 207 (1951).

*2.4-Bis-[4-chlor-benzyliden]-cyclobutanon-(1)* (**4**): Analog **1** aus 0.8 g (11 mMol) *Cyclobutanon* und 4.0 g (23 mMol) *p-Chlor-benzaldehyd*. Aus Toluol 2.5 g (69%) hellgelbe Nadeln. Schmp. 262°.

$C_{18}H_{12}Cl_2O$  (315.2) Ber. C 68.59 H 3.84 Gef. C 68.57 H 4.06 Mol.-Gew. 314

*Dimerisation von 1*: Zu einer auf 50° erwärmten Lösung von 0.3 g NaOH in 100 ccm 96-proz. Äthanol gibt man unter Rühren 1.0 g **1**. Nach 2 Stdn. wird mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, mit 60 ccm Wasser gefällt und abgesaugt. Der Niederschlag wird gewaschen und getrocknet. Aus Acetonitril kommen langsam 200 mg (20%) hellgelbe Würfel. Schmp. 223–225°.

$C_{36}H_{28}O_2$  (492.6) Ber. C 87.78 H 5.73 Gef. C 87.48 H 5.77 Mol.-Gew. 492

*2.4-Dibenzyliden-cyclobutanol-(1)* (**5**): 12.0 g (49 mMol) **1** werden in der Wärme in 300 ccm Tetrahydrofuran (THF) gelöst und langsam zu 0.8 g (36 mMol) *Lithiumboranat* in 80 ccm THF getropft. Nach 4 Stdn. gibt man unter Kühlung mit Eiswasser 15 g KOH in 200 ccm Wasser zu, trennt die wäßr. Phase ab und verwirft sie. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und in Benzol aufgenommen. Auf Zusatz von Petroläther fallen 6.8 g (57%) farblose Nadeln. Schmp. 107–109°.

$C_{18}H_{16}O$  (248.3) Ber. C 87.06 H 6.49 Gef. C 87.23 H 6.43

*2.4-Bis-[4-chlor-benzyliden]-cyclobutanol-(1)* (**6**): 5.4 g (17 mMol) **4** werden portionsweise zu 0.5 g (23 mMol) *Lithiumboranat* in 300 ccm THF gegeben. Unter Eiskühlung versetzt man mit 25 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das organische Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Aus Benzol/Petroläther 2.8 g (52%) farblose Kristalle. Schmp. 158–161°

$C_{18}H_{14}Cl_2O$  (317.2) Ber. C 68.16 H 4.45 Gef. C 67.90 H 4.38

*Oppenauer-Oxydation von 5*: 248 mg (1 mMol) **5**, 1.16 g (20 mMol) *Aceton* und 408 mg (2 mMol) *Aluminiumtriisopropylat* in 20 ccm Benzol werden 8 Tage bei 50° gehalten. Aus Aceton erhält man nach Ausschütteln der benzolischen Lösung mit 2*n* HCl und Eindampfen 112 mg (47%) gelbe Nadeln, die mittels Schmp. und IR-Spektrum als **1** identifiziert wurden.

[339/67]