

Walter Ried und Dietrich P. Schäfer¹⁾

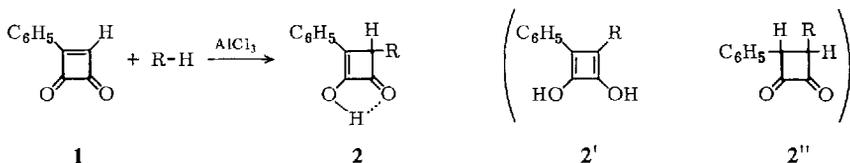
Reaktionen mit Cyclobutendionen, XIII²⁾

Synthese von 3-Hydroxy-1.2-diaryl-cyclobuten-(2)-onen-(4) und 1.2-Diaryl-cyclobutendionen-(3.4)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main
(Eingegangen am 16. Juli 1969)

Phenylcyclobutendion **1** bildet mit Aromaten in Gegenwart molarer Mengen Aluminiumchlorid Diarylcyclobutenolone **2**, die zu Diarylcyclobutendionen **4** oxydiert werden können. Diese Dione erhält man auch aus Bromphenylcyclobutendion **3** mit denselben Aromaten und Aluminiumchlorid als Katalysator. Benzole mit Substituenten erster Ordnung werden in *p*-Stellung elektrophil angegriffen.

Bei der Umsetzung von 1-Phenyl-cyclobutendion-(3.4) mit Aromaten in Gegenwart molarer Mengen Aluminiumchlorid findet unter Verschiebung der Vierring-Doppelbindung eine 1.4-Addition statt.



Tab. 1. Eingesetzte Aromaten R—H

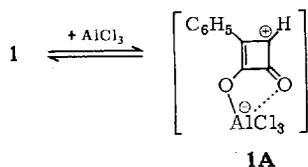
	R		R
2a, 4a	Phenyl	2g, 4g	4-Fluor-phenyl
b	<i>p</i> -Tolyl	h	4-Chlor-phenyl
c	2.4-Dimethyl-phenyl	i	4-Brom-phenyl
d	2.4.6-Trimethyl-phenyl	k	4-Methoxy-phenyl
e	Biphenyl-(4)-	l	4-Äthoxy-phenyl
f	Thienyl-(2)-	m	4-Dimethylamino-phenyl
		n	4-Diäthylamino-phenyl

Dabei kann man annehmen, daß das Phenylcyclobutendion **1**³⁾ mit Aluminiumchlorid als Komplex **1A** den Aromaten elektrophil angreift, wobei 3-Hydroxy-1.2-diaryl-cyclobuten-(2)-one-(4) **2a—n** entstehen.

¹⁾ D. P. Schäfer, Diplomarb. und Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt/M. 1969.

²⁾ XII. Mittel.: W. Ried und A. H. Schmidt, Tetrahedron Letters [London] **35**, 3007 (1969).

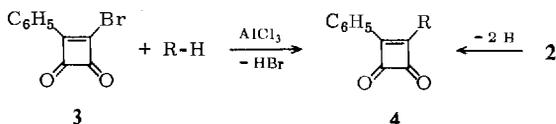
³⁾ M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds (Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 10, S. 139, Academic Press, New York and London 1967).



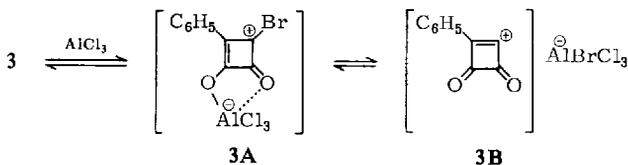
Die Nucleophilie der Aromaten erfordert verschiedene Reaktionsbedingungen. Schwach nucleophile Aromaten (R = Phenyl, *p*-Halogen-phenyl) werden ohne Lösungsmittel in der Siedehitze, stärker nucleophile Aromaten (R = Thienyl, *p*-Methoxy-phenyl) in 1,2-Dichlor-äthan und bei niedriger Temperatur addiert. Bei starken Nucleophilen wie den Dialkylanilinen gelingt die Reaktion bereits ohne Katalysator in siedendem Eisessig⁴⁾.

Die Analysen der Diarylcyclobutenolone beweisen eine 1:1-Addition. Die Struktur der Verbindungen **2a–n** ist durch ihre IR-Spektren gesichert; man kann die beiden möglichen tautomeren Formen **2'** und **2''** ausschließen. Bei folgenden Wellenzahlen treten die charakteristischen IR-Absorptionsbanden der Diarylcyclobutenolone auf: zwischen 2800–3400/cm ein breiter „Chelattpf“ mit Maximum um 3180, der von verbrücktem OH herrührt, bei 1730–1740 die Carbonylabsorption, bei 1640 die Doppelbindungs-Valenzschwingung und bei 1380–1390 die O–H-Deformationsschwingung. Weiterhin findet man bei monosubstituierten Aromaten als Reaktionspartner um 820/cm die Waggingschwingung des *p*-disubstituierten Benzolkerns.

Die Diarylcyclobutenolone **2a–n** lassen sich sehr leicht mit Chlor, Brom oder *N*-Brom-succinimid zu ihren entsprechenden Dehydroprodukten **4a–n** oxydieren. Diese 1,2-Diaryl-cyclobuten-(1)-dione-(3,4) kann man auch aus 2-Brom-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3,4) (**3**) mit obigen Aromaten (Tab. 1) und molaren Mengen Aluminiumchlorid synthetisieren⁵⁾.



Analog zu Phenylcyclobutendion **1** kann man bei Bromphenylcyclobutendion **3** einen Komplex **3A** oder **3B** mit dem Katalysator formulieren, der als elektrophiles Agens den Aromaten angreift; unter HBr-Abspaltung entsteht das 1:1-Kondensationsprodukt. Die Reaktionsbedingungen richten sich wiederum nach der Nucleophilie der Aromaten.



⁴⁾ W. Ried und W. Kunstmann, Chem. Ber. **102**, 1431 (1968).

⁵⁾ G. Maahs und P. Hegenberg, Angew. Chem. **78**, 927 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 888 (1966).

Neben den Analysen beweisen die IR-Spektren der Verbindungen **4a–n**, die ähnlich dem IR-Spektrum des Phenylcyclobutendions sind, die angegebene Struktur. Die bei 1760 und bei 1780/cm auftretenden Carbonylabsorptionen sind charakteristisch für Cyclobutendione; bei monosubstituierten Aromaten als Reaktionspartner findet man auch hier eine starke 820/cm-Bande, die die *p*-Substitution beweist. Außerdem ist das Diphenylcyclobutendion **4a** mit dem nach *Blomquist* und *Vierling*⁶⁾ hergestellten identisch.

Die Verbindungen **2** und **4** bilden kein mobiles Redox-System⁷⁾. Man kann zwar **2** zu **4** dehydrieren, aber die Cyclobutendione lassen sich nicht zu ihren entsprechenden Cyclobutenolonen reduzieren. Somit ist also die Addition von Aromaten an Phenylcyclobutendion die einzige Möglichkeit, Diarylcyclobutenolone herzustellen. Zur präparativen Darstellung der Cyclobutendione wird man, von Phenylcyclobutendion **1** ausgehend, zuerst die 1:1-Addukte **2** herstellen und sie dann dehydrieren, da man hierbei ca. 80–90proz. Ausbeuten an **4** (bez. auf **1**) erhält, während allein die Bromierung von **1** zu **3**⁷⁾ nur mit 50proz. Ausbeute abläuft. Die Darstellung der Diarylcyclobutendione **4a–n** aus Bromphenylcyclobutendion **3** diente deshalb nur als Nachweis für das Vorhandensein des Vierrings.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die Förderung unserer Arbeiten, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines Gitterspektrographen, den *Farbwerken Hoechst AG* für die Bereitstellung eines Autoklaven sowie für Chemikalienspenden und die Ausführung von Elementaranalysen. D. P. Schäfer dankt den *Farbwerken Hoechst AG* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen (Perkin-Elmer, Modell 337). Alle Substanzen wurden bei 40° i. Vak. getrocknet.

1) *3-Hydroxy-1-aryl-2-phenyl-cyclobuten-(2)-one-(4)* (**2a–n**) (Tab. 2).

Variante A: Zur warmen Suspension von 0.12 Mol *Aluminiumchlorid* in 100 ccm des trockenen *Aromaten* fügt man schnell unter Rühren die gelbe, siedende Lösung von 0.1 Mol *Phenylcyclobutendion 1*⁷⁾ in 300 ccm des *Aromaten*. Die Mischung wird 30 Min. unter Sieden gerührt, wobei sie eine dunkelrote Farbe annimmt.

Variante B: Man löst 0.1 Mol *Phenylcyclobutendion 1* bei 50° in 300 ccm trockenem 1,2-Dichlor-äthan und 0.2 Mol des *Aromaten* und tropft diese Lösung schnell unter Rühren in eine 50° warme Suspension von 0.12 Mol *Aluminiumchlorid* in 100 ccm trockenem 1,2-Dichlor-äthan. Die Mischung wird 30 Min. bei 50° gerührt, wobei sie eine dunkelrote Farbe annimmt.

Variante C: Man suspendiert 0.12 Mol *Aluminiumchlorid* in 100 ccm 1,2-Dichlor-äthan und läßt dazu unter Eiskühlung und Stickstoff-Einleiten unter kräftigem Rühren die Lösung von 0.1 Mol *Phenylcyclobutendion 1* in 400 ccm trockenem 1,2-Dichlor-äthan und 40 ccm *Thiophen* zutropfen. Das Gemisch nimmt schnell eine dunkelrote Farbe an.

Die nach den Varianten A–C erhaltenen, abgekühlten Reaktionsansätze werden mit 0.5l Wasser und ca. 50 ccm konz. *Salzsäure* zersetzt. Nach der Zugabe von Äther bzw. Methylene-

6) *A. T. Blomquist* und *R. A. Vierling*, *Tetrahedron Letters* [London] **19**, 655 (1960).

7) *E. J. Smutny*, *M. C. Caserio* und *J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1793 (1961).

Tab. 2. Dargestellte 3-Hydroxy-1-aryl-2-phenyl-cyclobuten-(2)-one-(4) (2a-n)

Variante	Eigenschaften (umkryst. aus)	Schmp. ^{a)} % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H	IR (cm ⁻¹) νC=O „Chelattonf.“	νC=C δO-H
1-Phenyl- (2a)	farbl. Nadeln (CHCl ₃)	198° 95	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ (236.2)	Ber. 81.34 5.12 Gef. 81.16 5.27	3400-2800 (3170) ^{b)}	1640 1390
1- <i>p</i> -Tolyl- (2b)	farbl. Nadeln (CHCl ₃ /Benzin)	188° 85	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ (250.2)	Ber. 81.58 5.64 Gef. 81.54 5.59	3400-2800 (3150)	1640 1380
1-[2,4-Dimethyl-phenyl]- (2c)	farbl. Nadeln (Methanol)	191° 91	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3)	Ber. 81.79 6.19 Gef. 81.50 6.00	3400-2800 (3160)	1645 1385
1-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]- (2d)	farbl. Nadeln (CHCl ₃ /Benzin)	182° 86	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278.3)	Ber. 81.98 6.52 Gef. 81.72 6.38	3420-2800 (3180)	1640 1380
1-[Biphenyl-(4)]- (2e)	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	210° 70	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ (312.2)	Ber. 84.59 5.16 Gef. ^{c)} 83.6 4.8	3400-2800 (3170)	1640 1390
1-[Thienyl-(2)]- (2f)	farbl. Kristalle (CHCl ₃)	195° 90	C ₁₇ H ₁₀ O ₂ S (242.2)	Ber. 69.42 4.16 Gef. 68.9 4.1	3400-2800 (3150)	1640 1390
1-[4-Fluor-phenyl]- (2g)	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	163° 85	C ₁₆ H ₁₁ FO ₂ (254.2)	Ber. 75.58 4.36 Gef. 75.33 4.53	3400-2800 (3180)	1640 1390
1-[4-Chlor-phenyl]- (2h)	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	172° 89	C ₁₆ H ₁₁ ClO ₂ (270.7)	Ber. 70.93 4.08 Gef. 70.82 4.18	3400-2800 (3200)	1650 1390
1-[4-Brom-phenyl]- (2i)	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	175° 61	C ₁₆ H ₁₁ BrO ₂ (315.1)	Ber. 61.03 3.50 Gef. ^{c)} 59.95 3.35	3480-2800 (3210)	1645 1390
1-[4-Methoxy-phenyl]- (2k)	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	198° 80	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ (266.2)	Ber. 76.67 5.30 Gef. 76.1 5.1	3400-2800 (3140)	1640 1385
1-[4-Äthoxy-phenyl]- (2l)	farbl. Kristalle (CHCl ₃ /Benzin)	164° 80	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ (280.3)	Ber. 77.12 5.75 Gef. 77.1 5.8	3420-2800 (3200)	1650 1390
1-[4-Dimethylamino-phenyl] (2m)	gelbe Nadeln (Aceton)	220° 74	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ (279.3)	Ber. 77.39 6.13 Gef. 77.28 6.13	3400-2800 (3150)	1640 1390
1-[4-Diäthylamino-phenyl] (2n)	gelbe Kristalle (Aceton)	208° 74	C ₂₀ H ₂₁ NO ₂ (307.3)	Ber. 78.14 6.89 Gef. 78.12 6.91	3350-2800 (3140)	1635 1380

a) Bereits vor Erreichen des Schmp. tritt merkliche Zers. ein.

b) Die Werte geben die Lage des Maximums des Chelattonfes an.

c) Die Verbindung ist sehr leicht zersetzlich, so daß keine genaue Analyse möglich war.

Tab. 3. Dargestellte 1-Aryl-2-phenyl-cyclobuten-(1)-dione-(3,4) (4a-n)

2-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3,4)	Variante	Eigenschaften (umkrist. aus)	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
1-Phenyl- (4a)	A	gelbe Nadeln ($\text{CHCl}_3/\text{Benzin}$)	98° 65	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (234.2)	Ber. 82.04 4.30 Gef. 81.91 4.38	1775 1760
1-[p-Tolyl]- (4b)	A	gelbe Nadeln ($\text{CHCl}_3/\text{Benzin}$)	138.5° 48	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (248.2)	Ber. 82.24 4.87 Gef. 82.41 4.93	1770 1760
1-[2,4-Dimethyl-phenyl]- (4c)	A	gelbe Nadeln (Methanol)	127° 54	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (262.3)	Ber. 82.42 5.38 Gef. 82.4 5.2	1775 1763
1-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]- (4d)	A	gelbe Nadeln (Methanol)	108.5° 71.5	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (276.3)	Ber. 82.58 5.84 Gef. 82.60 5.82	1772 1760
1-[Biphenyl-(4)]- (4e)	B	gelbe Kristalle ($\text{CHCl}_3/\text{Benzin}$)	153° 51.5	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (310.3)	Ber. 85.14 4.55 Gef. 84.42 4.60	1776 1760
1-[Thienyl-(2)]- (4f)	C	gelbe Nadeln (Methanol)	134° 37.5	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (240.2)	Ber. 70.00 3.36 Gef. 69.80 3.43	1770 1750
1-[4-Fluor-phenyl]- (4g)	A	gelbes Pulver (CHCl_3)	168° 67.5	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FO}_2$ (252.2)	Ber. 76.18 3.59 Gef. 75.9 3.7	1773 1760
1-[4-Chlor-phenyl]- (4h)	A	gelbe Nadeln ($\text{CHCl}_3/\text{Benzin}$)	157° 67	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_2$ (268.6)	Ber. 71.51 3.38 Gef. 71.60 3.37	1773 176
1-[4-Brom-phenyl]- (4i)	A	gelbe Nadeln ($\text{CHCl}_3/\text{Benzin}$)	152° 32	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_2$ (313.1)	Ber. 61.54 2.89 Gef. 61.23 3.13	1775 1760
1-[4-Methoxy-phenyl]- (4k)	B	gelbe Nadeln (Methanol)	144° 77	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (264.2)	Ber. 77.26 4.58 Gef. 76.98 4.53	1775 1750
1-[4-Äthoxy-phenyl]- (4l)	B	gelbe Kristalle (Methanol)	132° 71.5	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (278.2)	Ber. 77.68 5.07 Gef. 77.2 5.0	1775 1755
1-[4-Dimethylamino-phenyl]- (4m)	C	gelbe Nadeln ($\text{CHCl}_3/\text{Benzin}$)	177° 5	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (277.3)	Ber. 77.96 5.45 Gef. 78.20 5.37	1770 1750
1-[4-Diäthylamino-phenyl]- (4n)	C	braune Nadeln ($\text{CHCl}_3/\text{Benzin}$)	140° 5	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (305.3)	Ber. 78.66 6.27 Gef. 78.44 6.17	1770 1750

chlorid (bei halogenierten Lösungsmitteln) werden die hellgelben organischen Schichten mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, anschließend getrocknet und einrotiert. Die ausgefallenen *Diarylcyclobutenolone* **2a–l** werden mit Chloroform/Benzin aufgeschlämmt und abgesaugt. Die farblosen, feinkristallinen Rückstände werden anschließend umkristallisiert wie in Tab. 2 angegeben.

Variante D: Man löst 0.02 Mol *Phenylcyclobutendion* **1** in 100 ccm Eisessig und gibt dazu 0.02 Mol *Dialkylanilin* in 10 ccm Eisessig. Die olivgrüne Mischung wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei hellgelbe Kristalle ausfallen, die nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Aceton umkristallisiert werden.

Die *Diarylcyclobutenolone* **2a–n** sind in der Wärme löslich in Äther, Aceton und Chloroform, dagegen wenig löslich in Methanol, Benzol, Benzin und Eisessig; in Lösung und Kristall sehr leicht zersetzlich.

2) *1-Aryl-2-phenyl-cyclobuten-(1)-dione-(3.4)* (**4a–n**) durch Oxydation aus **2a–n**

Man suspendiert 0.02 Mol *Diarylcyclobutenolon* **2** in der Wärme in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff und tropft dazu 0.03 Mol *Brom*. Unter starker Wärme- und HBr-Entwicklung geht **2** in Lösung. Man kocht 30 Min. unter Rückfluß und rotiert ein. Dabei fallen die *Diarylcyclobutendione* **4** aus, die mit wenig Methanol ausgewaschen und nach Tab. 3 umkristallisiert werden. Die Ausbb. sind fast quantitativ.

3) *1-Aryl-2-phenyl-cyclobuten-(1)-dione-(3.4)* (**4a–n**) (Tab. 3)

Variante A: Man suspendiert 6 mMol *Aluminiumchlorid* in 30 ccm des trockenen *Aromaten* und tropft langsam unter Rühren 5 mMol *Bromphenylcyclobutendion* **3**⁷⁾ in 50 ccm des *Aromaten* hinzu. Der Ansatz wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Farbe von Gelb nach Rot umschlägt; anschließend läßt man abkühlen.

Variante B: In die Suspension von 6 mMol *Aluminiumchlorid* in 30 ccm trockenem 1.2-Dichlor-äthan rührt man die gelbe Lösung von 5 mMol *Bromphenylcyclobutendion* **3** in 30 ccm 1.2-Dichlor-äthan und 10 mMol des *Aromaten* ein; in 1 Stde. bei 50° Verfärbung von Gelb nach Rot.

Variante C: Unter Eiskühlung und Stickstoff-Einleiten werden langsam 5 mMol *Bromphenylcyclobutendion* **3** in 30 ccm 1.2-Dichlor-äthan und 10 mMol des *Aromaten* zur Suspension von 6 mMol *Aluminiumchlorid* in 20 ccm trockenem 1.2-Dichlor-äthan gegeben. Man rührt bei Raumtemp. mehrere Stdn., wobei sich die Mischung von Gelb nach Rot über Schwarz verfärbt.

Die nach den Varianten A–C erhaltenen Reaktionsgemische werden mit 100 ccm Wasser und einigen Tropfen konz. *Salzsäure* zersetzt und wie bei **2** aufgearbeitet. Die gelben Öle bringt man mit Methanol zur Kristallisation, wäscht mit wenig Methanol und kristallisiert die gelben *Diarylcyclobutendione* **4a–n** um, wie in Tab. 3 angegeben.

Sie sind in den gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich und lassen sich unzeretzt sublimieren.