

Walter Ried, Arthur H. Schmidt und Vijay B. Saxena¹⁾

Reaktionen mit Cyclobutendionen, XVII²⁾

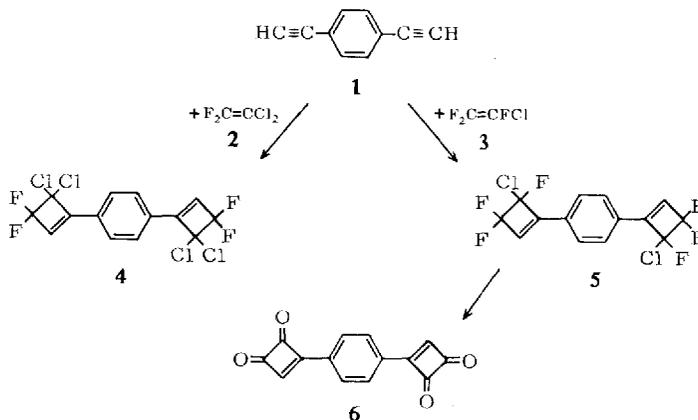
Notiz zur Synthese von 1.4-Bis-[3.4-dioxo-cyclobuten-(1)-yl]-benzol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Eingegangen am 19. März 1970)

1955 berichteten *Smutny* und *Roberts* über die Darstellung von Phenylcyclobutendion³⁾, einem „Chinon des Phenylcyclobutadiens“. Die bemerkenswerte Stabilität dieser Verbindung veranlaßte uns, die Synthese von *p*-Phenylen-bis-cyclobutendion (**6**) in Angriff zu nehmen.

Bei Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel lassen sich die perhalogenierten Äthylene **2** bzw. **3** unter Druck an 1.4-Diäthynyl-benzol⁴⁾ (**1**) addieren. Dabei bilden sich die Cyclobutene **4** bzw. **5**.



Die Hydrolyse von **5** mit Schwefelsäure führt zu **6**. Eine gleichartige Überführung von **4** in **6** gelang selbst unter weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen nicht.

Nach Umfällen aus DMF/Eisessig liegt **6** als ockerfarbenes Pulver vor. Im Gegensatz zum Phenylcyclobutendion ist **6** in den gewöhnlichen organischen Solventien nur sehr wenig löslich.

Wir danken den *Farbwerken Hoechst AG* für die Überlassung von Chemikalien. V. B. Saxena dankt den *Farbwerken Hoechst AG* für ein Stipendium.

¹⁾ V. B. Saxena, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1970.

²⁾ XVI. Mitteil.: W. Ried und G. Isenbruck, *Angew. Chem.* **1970**, im Druck.

³⁾ E. J. Smutny und J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3420 (1955).

⁴⁾ W. Ried, H. J. Schmidt, A. Urschel und K. Wesselborg, *Chem. Ber.* **91**, 2472 (1958).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren (KBr) wurden mit dem Perkin-Elmer-337-Gerät registriert.

1.4-Bis-[3.3-difluor-4.4-dichlor-cyclobuten-(1)-yl]-benzol (**4**): 3.78 g (30 mMol) *1.4-Diäthynyl-benzol* (**1**)⁴ in 20 ccm CH₂Cl₂ werden in ein Schießrohr gefüllt. Man kühlt auf -78° und kondensiert 15 g *1.1-Difluor-2.2-dichlor-äthylen* (**2**) (Überschuß) ein. Nach Abschmelzen des Rohres wartet man, bis es Raumtemp. angenommen hat und erwärmt dann unter Schütteln auf 120° . Nach 8 Stdn. läßt man das Schießrohr abkühlen. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird im Rotationsverdampfer eingengt und die zurückbleibende kristalline Masse aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Man erhält 4.8 g (41%) geringfügig verunreinigtes **4**. Nach Sublimation i. Vak. feine, farblose Kristalle; Schmp. $157-159^{\circ}$.

C₁₄H₆Cl₄F₄ (392.0) Ber. C 42.88 H 1.54 Cl 36.17 Gef. C 43.15 H 1.81 Cl 35.93

1.4-Bis-[3.3.4-trifluor-4-chlor-cyclobuten-(1)-yl]-benzol (**5**): Eine Lösung von 5.05 g (40 mMol) **1** in 50 ccm CH₂Cl₂ wird in einen Stahlautoklaven eingefüllt. Nach mehrmaligem Spülen mit Stickstoff werden 25 g *Trifluorchloräthylen* (**3**) (Überschuß) aufgepreßt und der Autoklav unter Schütteln langsam auf 110° aufgeheizt. Man läßt 10 Stdn. bei dieser Temp. reagieren, filtriert dann von wenig polymerem Rückstand ab und engt ein. Es bleiben 6.6 g (46%) gelblich-weiße Kristalle zurück. Zu Analysenzwecken wird eine Probe i. Vak. sublimiert. Feine, farblose Kristalle vom Schmp. $122-124^{\circ}$.

C₁₄H₆Cl₂F₆ (359.1) Ber. C 46.83 H 1.66 Cl 19.75 Gef. C 47.15 H 1.80 Cl 19.43

1.4-Bis-[3.4-dioxo-cyclobuten-(1)-yl]-benzol (**6**): 718 mg (2 mMol) **5** werden in 10 ccm 95proz. *Schwefelsäure* suspendiert und unter Rühren auf 100° erwärmt. Nach 60 Min. gießt man auf Eis, wobei **6** in sehr fein verteilter Form ausfällt. Es wird abzentrifugiert und aus DMF/Eisessig als ockerfarbenedes Pulver ausgefällt; 370 mg (77%). Beim Erwärmen im Schmelzpunktsblock färbt sich **6** langsam schwarzbraun, ohne jedoch bis 300° zu schmelzen.

IR: C=O 1780/cm (sehr breit).

Massenspektrum: M⁺ m/e 238; 182; 126.

C₁₄H₆O₄ (238.2) Ber. C 70.58 H 2.55 Gef. C 70.49 H 2.55

[100/70]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635 Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40-42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.