

Walter Ried und Reinhard Lantzsch¹⁾

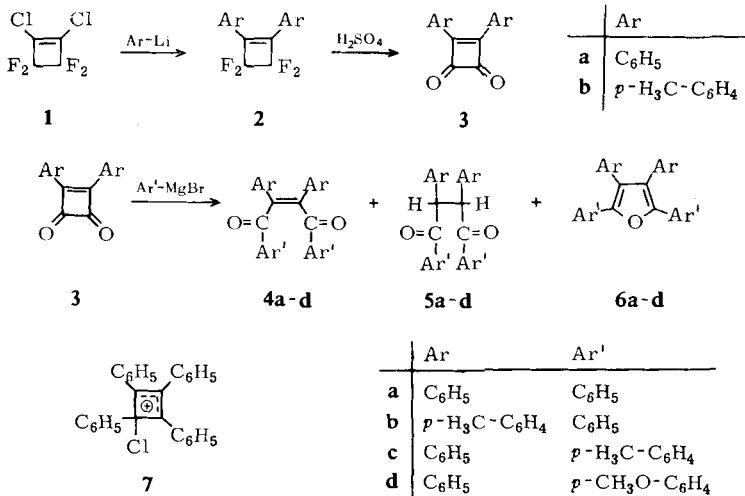
Reaktionen mit Cyclobutendionen, XIX²⁾

Notiz über die Ringöffnung der Diaryl-cyclobutendione mit Grignard-Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Eingegangen am 9. November 1970)

Reaktionen der Cyclobutendione mit Grignard-Verbindungen sind bisher nur vom Benzocyclobutendion bekannt³⁾. Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht das 2.5-Diphenyl-isobenzofuran. Die von uns eingesetzten Diaryl-cyclobutendione **3** wurden nach der Methode von Dixon⁴⁾ und Roberts⁵⁾ hergestellt. Die Verwendung des 3.3.4.4-Tetrafluor-1.2-dichlor-cyclobutens-(1) (**1**)⁶⁾ statt des Hexafluorcyclobutens erbrachte eine geringe Steigerung der Ausbeute.



Die Diaryl-cyclobutendione wurden von uns mit Alkyl- und mit Arylmagnesiumbromiden umgesetzt. Mit Alkylmagnesiumbromiden erhielten wir ein kompliziertes, bisher noch ungeklärtes Stoffgemisch, während mit Arylmagnesiumbromiden nur drei Produkte entstehen. Hauptprodukte sind die *cis*-Diaroylstilbene **4**, die mit Zink/Eisessig zu den entsprechenden Furanen **6** reduziert werden können⁷⁾. Die Verbindungen **6** entstehen neben den Tetraarylbütandionen **5** jeweils als Nebenprodukte.

¹⁾ R. Lantzsch, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt am Main 1970.

²⁾ XVII. Mittel.: W. Ried, A. H. Schmidt und V. B. Saxena, Chem. Ber. 103, 2709 (1970); XVIII. Mittel.: W. Ried und A. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

³⁾ M. P. Cava, D. R. Napier und R. J. Pohl, J. Amer. chem. Soc. 85, 2076 (1963); M. P. Cava, R. J. Pohl und M. J. Mitchell, ebenda 85, 2080 (1963).

⁴⁾ S. Dixon, J. org. Chemistry 21, 400 (1956).

⁵⁾ J. D. Roberts, G. B. Kline und H. E. Simmons jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 4765 (1953).

⁶⁾ A. L. Henne und R. P. Ruh, J. Amer. chem. Soc. 69, 279 (1947); Farbwerke Hoechst AG (Erf. O. Scherer), Dtsch. Bundes-Patent 856 145, 20. 11. 1952, C. 125, 413 (1954).

⁷⁾ H. Zinin, Z. Chem. 1867, 417.

Die gleichen Produkte (**4a**–**6a**) hat *Freedman* bei der Hydrolyse des 1-Chlor-tetraphenyl-cyclobutenyliumkations **7** erhalten⁸⁾

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit, der *Farbwerke Hoechst AG* für Chemikalienspenden und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines IR-Gitterspektrographen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Diaryl-cyclobutendione mit Arylmagnesiumbromiden: Zu der entsprechenden *Grignard-Lösung* in Äther wird die berechnete Menge an *Diaryl-cyclobutendion* (in Äther gelöst) zugetropft. Anschließend wird noch 1–2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Eis/2*n* HCl bzw. NH₄Cl/H₂O hydrolysiert, die Ätherphase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wird aus Chloroform/Benzin, dann aus Äthanol/Benzol umkristallisiert, wobei in den meisten Fällen die *cis*-*Diaryl-stilbene* **4** rein erhältlich sind. Gelingt dies nicht, so wurden die drei Komponenten durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol) getrennt, was zur Isolierung der Produkte **5** und **6** in jedem Falle erforderlich war. Die Furane **6** befinden sich jeweils in der ersten Fraktion, die im UV-Licht blau fluoresziert. Als Konstitutionsbeweis wurde jeweils das Stilbenderivat durch Reduktion in das entsprechende Furan übergeführt. Die *Tetraaryl-butandione* **5** reagieren dagegen mit Zink/Eisessig nicht. Eigenschaften, Ausbeuten und Analysen der Produkte sind in der Tabelle wiedergegeben.

Eigenschaften, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Substanz	Eigenschaften % Ausb. (umkrist. aus)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		IR ν _{C=O} [cm ⁻¹]
				C	H	
3,3,4,4-Tetrafluor-1,2-di- <i>p</i> -tolyl-cyclobuten-(1) (2b)	farblose Kristalle 30 (Petroläther)	90–92°	C ₁₈ H ₁₄ F ₄ (306.3)	Ber. 70.58 Gef. 70.87	4.59 4.51	
1,2-Di- <i>p</i> -tolyl-cyclobuten-(1)-dion-(3,4) (3b)	gelbe Nadeln 86 (Chloroform/Petroläther)	177–178°	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ (262.3)	Ber. 82.42 Gef. 82.16	5.38 5.34	1760–1780
<i>α,α'</i> -Dibenzoyl- <i>cis</i> -stilbene 4,4'-Dimethyl- <i>α,α'</i> -dibenzoyl- <i>cis</i> -stilben (4b)	} farblose Nadeln ca. 40 (Äthanol/Benzol)	246°	C ₃₀ H ₂₄ O ₂ (416.5)	Ber. 86.51 Gef. 86.03	5.81 6.09	1665
<i>α,α'</i> -Di- <i>p</i> -toluoyl- <i>cis</i> -stilben (4c)		164°	C ₃₀ H ₂₄ O ₂ (416.5)	Ber. 86.51 Gef. 86.04	5.81 5.84	1660
<i>α,α'</i> -Bis-[4-methoxybenzoyl]- <i>cis</i> -stilben (4d)		176°	C ₃₀ H ₂₄ O ₄ (448.5)	Ber. 80.33 Gef. 80.38	5.39 5.24	1655
<i>Tetraarylbutandione</i> 1,4-Diphenyl-2,3-di- <i>p</i> -tolyl-butan-dion-(1,4) (5b)	} farbloses Pulver ca. 30 (Äthanol/Benzol)	228°	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ (418.5)	Ber. 86.09 Gef. 86.09	6.26 6.13	1670
2,3-Diphenyl-1,4-di- <i>p</i> -tolyl-butan-dion-(1,4) (5c)		203°	C ₃₀ H ₂₆ O ₂ (418.5)	Ber. 86.09 Gef. 85.88	6.26 6.26	1675
2,3-Diphenyl-1,4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butan-dion-(1,4) (5d)		264°	C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.5)	Ber. 79.79 Gef. 80.06	5.82 5.64	1670
<i>Tetraarylfurane</i> 2,5-Diphenyl-3,4-di- <i>p</i> -tolyl-furan (6b)	} farblose Kristalle ca. 5 (Eisessig)	201°	C ₃₀ H ₂₄ O (400.5)	Ber. 89.96 Gef. 89.73	6.04 5.98	
3,4-Diphenyl-2,5-di- <i>p</i> -tolyl-furan (6c)		255°	C ₃₀ H ₂₄ O (400.5)	Ber. 89.96 Gef. 89.78	6.04 6.02	
3,4-Diphenyl-2,5-bis-[4-methoxy-phenyl]-furan (6d)		136°	C ₃₀ H ₂₄ O ₃ (432.5)	Ber. 83.31 Gef. 83.18	5.59 5.52	

⁸⁾ H. H. *Freedman* und A. M. *Frantz jr.*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4165 (1962).