

## Notiz zur Umsetzung von 3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutendion mit Grignard-Verbindungen

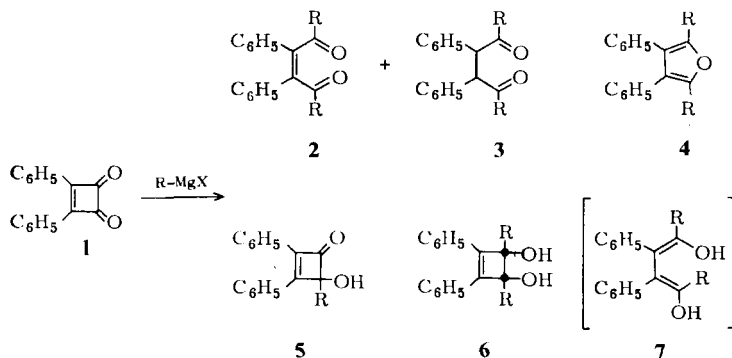
Jürgen Hambrecht, Henner Straub und Eugen Müller\*

Chemisches Institut der Universität Tübingen,  
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 12. Juni 1974

3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutendion<sup>1)</sup> (**1**) zeigt mit Grignard-Reagenzien ein unterschiedliches Reaktionsverhalten: *Ried* und *Lantzsch* erhielten aus **1** und Arylmagnesiumbromiden *cis*-Diaroyl-stilbene **2a** (40%), 1,2,3,4-Tetraaryl-1,4-butandione **3a** (30%) und Tetraarylfurane **4a** (5%), mit Alkylmagnesiumbromiden jedoch nur ein nicht weiter aufgeklärtes, kompliziertes Stoffgemisch<sup>2)</sup>. *E. Müller* und *Huth* stellten indessen 1,2-Dimethyl-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1,2-diol (**6b**) aus **1** und Methylmagnesiumbromid her<sup>3)</sup>.

Im Rahmen unserer Arbeiten über substituierte Benzocyclobutadiene<sup>3–5)</sup>, bei denen wir in 1,2-Stellung substituierte 3-Cyclobuten-1,2-diole als Ausgangssubstanzen benötigen, haben wir nochmals die Umsetzung von **1** mit Grignard-Reagenzien untersucht und können die Ergebnisse von *Ried* und *Lantzsch*<sup>2)</sup> mit Arylmagnesiumbromiden im wesentlichen bestätigen. Mit Alkylmagnesiumhalogeniden finden wir jedoch folgenden Reaktionsverlauf:



	R		R
<b>a</b>	Aryl <sup>2)</sup>	<b>e</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	<b>f</b>	C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>g</b>	C≡C-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>d</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>h</b>	C≡C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

**1** liefert mit überschüssigem Methylmagnesiumbromid in Äther bei 0°C in hoher Ausbeute das Diol **6b** (70%). Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches lassen sich ferner noch geringe Mengen des Mono-ols **5b** (5%) isolieren. Das Produktver-

<sup>1)</sup> *G. Maahs* und *P. Hegenberg*, *Angew. Chem.* **78**, 927 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 888 (1966).

<sup>2)</sup> *W. Ried* und *R. Lantzsch*, *Chem. Ber.* **104**, 679 (1971).

<sup>3)</sup> *E. Müller* und *A. Huth*, *Chemiker-Ztg.* **96**, 585 (1972).

<sup>4)</sup> *A. Huth*, *H. Straub* und *E. Müller*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1893.

<sup>5)</sup> *H. Straub*, *Angew. Chem.* **86**, 412 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 405 (1974).

hältnis 5:6 verschiebt sich aber bereits bei der Umsetzung mit der homologen Äthyl-Grignardverbindung merklich zu Gunsten des Mono-ols: **5c** (30%); **6c** (5–10%). Mit Isopropylmagnesiumbromid und *tert*-Butylmagnesiumchlorid kann sogar bei zehnfachem Überschuß an Grignard-Reagenz kein Diol **6** mehr isoliert werden, sondern nur noch die Mono-ole **5d** (40%) und **5e** (60%). Durch Variation der Temperatur (–30°C bis +60°C), des Lösungsmittels (Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Benzol) und des Halogenatoms (Cl, Br, J) der Grignardverbindung läßt sich das Produktverhältnis nicht nennenswert verändern. Die bevorzugte Bildung der Mono-ole **5** bei den Alkylresten **c**, **d**, **e** hängt möglicherweise mit der auffallenden Schwerlöslichkeit der intermediär gebildeten Magnesiumalkoholate der Mono-ole **5c**, **d**, **e** zusammen. Bei keiner Umsetzung mit den aliphatischen Grignard-Reagenzien **b**–**e** konnten die Verbindungen **2**, **3** und **4** im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Die Isomerisierung **6b** zu **3b** macht sich erst bei mehrstündigem Erhitzen in siedendem Xylol bemerkbar<sup>6)</sup>.

Alkynyl-Grignardverbindungen addieren sich wiederum an beide Carbonylgruppen in **1**. Da aber electrocyclische Ringöffnungen von Acetylengruppen begünstigt werden<sup>4,7)</sup>, läuft die konrotatorische Ringöffnung der intermediär gebildeten Diole **6f**, **g**, **h** → **7f**, **g**, **h** ähnlich wie bei den Arylverbindungen schon unterhalb von Raumtemperatur ab, und man kann nur die zu **7** tautomeren Ketone **3f** (54%), **3g** (25%) und **3h** (54%) isolieren. Die entsprechenden dehydrierten bzw. dehydratisierten Verbindungen **2f**, **g**, **h** und **4f**, **g**, **h** sind im Produktgemisch nicht enthalten.

Die Strukturen der Acetylenketone **3f**, **g**, **h**, der Mono-ole **5b**, **c**, **d**, **e** und der Diole **6b**, **c** werden durch die Massen-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>8)</sup> gesichert (s. Tab.). Die chemische Verschiebung des Hydroxyl-Kohlenstoffatoms der Mono-ole **5b**–**e** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum schließt nach einem Vergleich mit den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Enoläthern<sup>9)</sup> eine mögliche 1,4-Addition der Grignardverbindungen an **1** aus. Die IR-Spektren von **5b**–**c** weisen zwischen 2800 und 3400 cm<sup>-1</sup> eine breite Chelatmulde mit Maximum bei 3180 cm<sup>-1</sup> auf, die für eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke spricht. Bei genügender Verdünnung in Tetrachlorkohlenstoff treten in den IR-Spektren der Diole **6b**, **c** zwei OH-Banden bei 3520 und 3580 cm<sup>-1</sup> auf, die für *cis*-Cyclobutendiole charakteristisch sind<sup>10)</sup>. Die *cis*-Konfiguration in **6b**, **c** ergibt sich auch aus der typischen Farbreaktion mit Kaliumtriacetylosmat<sup>11)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *VW-Stiftung*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeit. Herrn Prof. Dr. *H. Hellmann*, Chemische Werke Hüls AG, Marl, sind wir für die Überlassung der Quadratsäure zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen: Spektralphotometer Perkin-Elmer-Modell 21 (IR), MS-9-Instrument der Fa. AEI (MS), Spektrometer Varian A-60-A bzw. HFX-90-Multikernspektrometer der Fa. Bruker-Physik (NMR; TMS als interner Standard).

<sup>6)</sup> *J. Hambrecht* und *H. Straub*, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>7)</sup> *H. Straub*, *J. M. Rao* und *E. Müller*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1339.

<sup>8)</sup> Herrn Dipl.-Chem. *H. Kolshorn* danken wir für die Aufnahme und Diskussion der PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

<sup>9)</sup> *J. B. Stothers*, *Carbon-13NMR Spectroscopy*, Organic Chemistry, Vol. 24, S. 183, Academic Press, New York und London 1972.

<sup>10)</sup> *A. T. Blomquist* und *E. A. Lancette*, *J. Org. Chem.* **29**, 2331 (1964).

<sup>11)</sup> *R. Criegee*, *B. Marchand* und *H. Wannowius*, *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 99 (1942).

## Physikalische Daten, Ausbeuten und analytische Werte von 3, 5, 6

Verbindung	% Ausb.	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Mol.-Masse (MS)	Analyse C H	IR (KBr) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte in ppm; in CDCl <sub>3</sub> )
1,4,5,8-Tetraphenyl-1,7-octadiin-3,6-dion (3f)	54	238 (Zers.)	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (438.5)	438	Ber. 87.65 5.06 Gef. 87.79 5.06	2180 1660	5.06 (s, 2) <sup>a)</sup> 6.8–7.8 (m, 20)
4,5-Diphenyl-1,8-bis(trimethylsilyl)-1,7-octadiin-3,6-dion (3g)	25	175 (Zers.)	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (430.7)	430	Ber. 72.50 7.02 Gef. 72.31 6.85	2140 1660	0.28 (s, 18) 4.89 (s, 2) 7.1–7.7 (m, 10)
2,2,11,11-Tetramethyl-6,7-diphenyl-3,9-dodecadiin-5,8-dion (3h)	54	196 (Zers.)	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> (398.5)	398	Ber. 84.38 7.58 Gef. 84.17 7.75	2180 1650	1.20 (s, 18) 4.75 (s, 2) 7.2–7.6 (m, 10)
2-Hydroxy-2-methyl-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1-on (5b)	5	178 (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (250.3)	250	Ber. 81.57 5.63 Gef. 81.52 5.73	3120 1730 1640	1.88 (s, 3) 7.1–7.8 (m, 10) 9.45 (s, 1)
2-Äthyl-2-hydroxy-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1-on (5c)	30	175 (Zers.)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (264.3)	264	Ber. 81.79 6.10 Gef. 81.50 5.98	3170 1730 1635	0.95 (t, 3) 2.32 (q, 2) 7.0–7.9 (m, 10) 9.60 (s, 1)
2-Hydroxy-2-isopropyl-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1-on (5d)	40	205 (Zers.)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (278.3)	278	Ber. 81.98 6.51 Gef. 82.09 6.53	3170 1720 1635	1.09 (d, 6) 2.6–3.6 (m, 1) 7.0–7.9 (m, 10) 9.08 (s, 1)
2-tert-Butyl-2-hydroxy-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1-on (5e)	60	192 (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (292.4)	292	Ber. 82.16 6.89 Gef. 82.09 6.94	3180 1720 1625	1.18 (s, 9) 7.0–8.1 (m, 10) 9.58 (s, 1)
1,2-Dimethyl-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1,2,2c-diol (6b)	70	121	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (266.1)	266	Ber. 81.17 6.81 Gef. 81.00 6.82	3330	1.52 (s, 6) 3.17 (s, 2) 7.1–7.7 (m, 10)
1,2-Diäthyl-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1,2,2c-diol (6c)	5–10	79	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (294.4)	294	Ber. 81.60 7.53 Gef. 81.40 7.59	3380	0.97 (t, 6) 2.00 (q, 4) 3.23 (s, 2) 7.0–7.7 (m, 10)

a) In Pentadeuteriopyridin, TMS als externer Standard.

*Umsetzung von 1 mit Grignard-Verbindungen (Allgemeine Vorschrift):* Zu einer Lösung von ca. 40 mmol Alkyl- bzw. Alkynyl-magnesiumbromid in absol. Äther tropft man bei 0°C langsam eine Lösung von 2.34 g (10 mmol) 3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutendion<sup>1)</sup> (**1**). Man rührt 3 h bei Raumtemp., dann 2 h unter Rückfluß und hydrolysiert mit konz. Ammoniumchloridlösung. Die Ätherphase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der ölige Rückstand wird an Kieselgel (Akt.-St. III) mit Benzol, dann Benzol/Essigester (5:1) und zuletzt mit Essigester chromatographiert. Nach Abdampfen des Laufmittels kristallisiert man aus CCl<sub>4</sub> (**6b**, **c**); CCl<sub>4</sub>/Petroläther 50–70°C (**5b–e**, **3g**, **h**); und aus Pyridin (**3f**) um; die Lösungen der Mono-ole **5b–e** dürfen nur kurz erwärmt werden, um eine Zersetzung zu vermeiden.

[225/74]