

Reaktionen mit Cyclobutendionen, XLII¹⁾

Umsetzung des Diphenylcyclobutendions mit Methylenphosphoranen

Walter Ried*, Harald Knorr und Ursula Knorr²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad, D-6000 Frankfurt a. M., Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 1. September 1975

Diphenylcyclobutendion (**1a**) reagiert mit den Methylenphosphoranen **4a–z** zu substituierten 4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-onen **5a–p, t–z** bzw. **5u'–z'**, deren Struktur spektroskopisch gesichert wird. Die Synthese des Grundkörpers **5r** gelingt nicht. Die Wittig-Reaktion am (2,5-Dimethoxyphenyl)phenylcyclobutendion (**1d**) mit **4u** verläuft annähernd stereoselektiv zu **9D**.

Reactions of Cyclobutenediones, XLII¹⁾

Reactions of Diphenylcyclobutenedione with Methylenephosphoranes

Diphenylcyclobutenedione (**1a**) reacts with the methylenephosphoranes **4a–z** to give the substituted 4-methylene-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-ones **5a–p, t–z** and **5u'–z'**. Structural proof of the products is given by spectroscopic methods. The unsubstituted compound **5r** is not obtained. Wittig reaction of (2,5-dimethoxyphenyl)phenylcyclobutenedione (**1d**) with **4u** proceeds nearly stereoselectively to give **9D**.

Cyclobutendione des Typs **1a–c** sind chemisch durch ihren vinylogenen Keton- bzw. Aldehydcharakter gekennzeichnet und daher leicht nucleophilen Reaktionen zugänglich. Während die Einwirkung von Verbindungen mit funktionellen N- bzw. S-Gruppen in jüngster Zeit^{3,4)} besonders intensiv untersucht worden ist, blieben Additionen von C-Nucleophilen auf Aromaten⁵⁾, CH-acide Verbindungen⁶⁾ und Pyridinium-Betaine⁷⁾ beschränkt. **1a** reagiert zudem mit 1,2-Bis(phosphoranylidemethyl)-Verbindungen zu Thiophen-, naphthalin- und anthracen-anellierten Abkömmlingen **2a–c** des Diphenylcyclobutadiens^{8,9)}.

Bei der letztgenannten Umsetzung wird zusätzlich die Verbindung **3** als Hauptprodukt erhalten⁸⁾.

¹⁾ XLI. Mitteil.: A. H. Schmidt, W. Ried und H. Gildemeister, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von U. Knorr, Univ. Frankfurt a. M. 1976.

³⁾ W. Ried und H. Knorr, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁴⁾ W. Ried, A. H. Schmidt und H. Knorr, Chem. Ber. 108, 538 (1975).

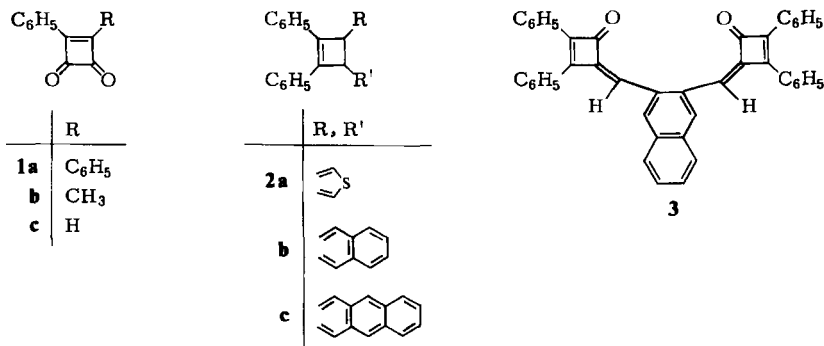
⁵⁾ W. Ried und D. P. Schäfer, Chem. Ber. 102, 4193 (1969).

⁶⁾ W. Ried und H. Kohl, Chem. Ber. 104, 2896 (1971).

⁷⁾ W. Ried und H. Medem, Chem. Ber. 108, 554 (1975).

⁸⁾ M. P. Cava, H. Firouzabadi und M. Krieger, J. Org. Chem. 39, 480 (1974).

⁹⁾ P. J. Garratt und K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1023 (1972).



Wir berichten über die Einwirkung monofunktionaler Phosphorylide auf **1a** sowie über einige spektroskopische Aspekte zur Identifizierung der anfallenden Verbindungen.

1. Umsetzung des Diphenylcyclobutendions mit Benzylidetriphenylphosphoranen

Während durch Umsetzung von 1,2-Bis(triphenylphosphoranylidemethyl)benzol und 2,3-Bis(triphenylphosphoranylidemethyl)naphthalin mit **1a** Verbindungen dargestellt worden sind, die auf einen Angriff an beiden Vierringcarbonylgruppen rückschließen lassen, entstehen bei der Einwirkung von Benzylidetriphenylphosphoranen auf **1a** nur Monokondensationsprodukte. Der Verlauf der Reaktion ist von der Wahl des Lösungsmittels unabhängig. So ergeben **1a** und die Ylide **4a–o** bei Raumtemperatur in absol. THF die intensiv gelben, an Kieselgel stark fluoreszierenden Substanzen **5a–o**. Diese Verbindungen sind ebenfalls aus **1a** und den entsprechenden Phosphoniumsalzen in siedendem DMF unter Zugabe von Natriumäthylat zugänglich. Einige der Cyclobutenone zeigen beim Aufarbeiten starke Tendenz zur Polymerisation. Dies trifft vor allem auf die Methylderivate **5b–d** zu und erklärt deren niedrige Ausbeuten. Alle Verbindungen sind in Äther und Alkoholen weniger gut, in halogenhaltigen Solventien hingegen leicht löslich. Erwartungsgemäß begünstigt die *p*-Nitrosubstitution Abweichungen von diesem allgemeingültigen Verhalten: **5n** liegt als tieforangefarbiges Pulver vor, welches aus THF rein gewonnen wird.

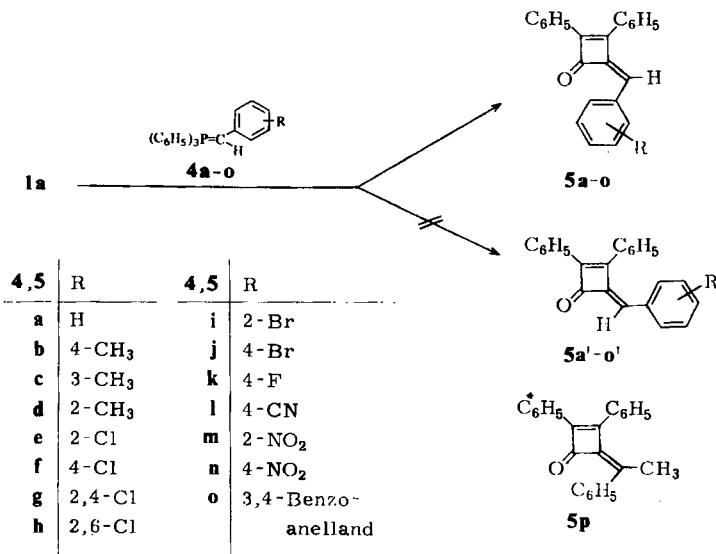
Überraschend wird bei allen Wittig-Umsetzungen immer nur eines der beiden möglichen isomeren (Arylmethylen)diphenylcyclobutenone gebildet^{*)}.

Untersuchungen an Molekülmodellen haben ergeben, daß die Verbindung **5a'** durch eine deutliche sterische Behinderung der benachbarten Phenyl- bzw. Arylringe ausgezeichnet ist. Im Falle von **5a** weist der Phenylring der *exo*-Doppelbindung zur Carbonylgruppe hin. Eine gegenseitige Beeinflussung wird hier nicht wahrgenommen.

Die ausschließliche Bildung von **5a–o** steht im Einklang mit einer bevorzugten *trans*-Orientierung bei Wittig-Olefinierungen¹⁰⁾. Wir finden im Falle der acylmethylensubstituierten Cyclobutenone **5u–z** und **5u'–z'** gleichfalls ein Überwiegen der (*Z*)-Cyclobutenone.

*) Der Reaktionsablauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt.

¹⁰⁾ S. Tripett, Q. Rev., Chem. Soc. 17, 406 (1963).



Im IR-Spektrum wird die Substanzklasse der (Z)-(Arylmethylen)diphenylcyclobutenone durch die Carbonylabsorption bei ca. 1760 cm^{-1} charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** (CDCl_3 , TMS interner Standard) treten bei $\delta = 6.27\text{ ppm}$ das Vinylproton, im Bereich von $\delta = 7.0\text{--}8.1\text{ ppm}$ aromatische Resonanzsignale in Erscheinung. Die Arylkernsubstitution bewirkt eine deutliche chemische Verschiebung des Methinprotons und ist bei $\text{R} = \text{NO}_2$ am stärksten ausgeprägt. *o*-Substitution führt im Vergleich zur *p*-Substitution zu einer Tieffeldverschiebung (Tab. 1).

Tab. 1. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **5a–o**

5	IR (ν_{CO} , cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)
a	1760	6.27 (1H) 7.0–8.1 (15H, m)
b	1760	6.16 (1H) 6.9–7.9 (14H); 2.25 (3H)
c	1760	6.15 (1H) 6.8–7.8 (14H); 2.26 (3H)
d	1760	6.50 (1H) 6.6–8.4 (14H); 2.23 (3H)
e	1765	6.63 (1H) 6.8–8.9 (14H)
f	1760	6.20 (1H) 7.2–8.1 (14H)
g	1770	6.52 (1H) 7.0–8.9 (13H)
h	1765	6.30 (1H) 6.8–8.0 (13H)
i	1755	6.72 (1H) 6.8–8.1 (13H); 8.35 (1H) dd $J = 8\text{ Hz}, J = 2\text{ Hz}$
j	1760	6.23 (1H) 7.2–7.9 (14H)
k	1760	6.26 (1H) 6.9–8.1 (14H)
l	1760	6.33 (1H) 7.2–8.2 (14H)
m	1770	6.74 (1H) 7.1–7.9 (13H); 8.23 (1H, dd) $J = 8\text{ Hz}, J = 1.5\text{ Hz}$
n	1765	6.66 (1H) ^{*)} 7.3–8.4 (14H)
o	1760	6.43 (1H) 7.2–8.4 (17H)

^{*)} [D_6]DMSO, TMS interner Standard.

5a–o enthalten als Chromophor unter anderem das System des *trans*-Diphenylbutadiens, dessen typische UV-Daten in Chloroform zu $\lambda_{\max} = 319 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.51$) und $\lambda_{\max} = 331 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.52$) ermittelt wurden. **5f** absorbiert bei $\lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.50$) und 330 nm ($\lg \epsilon = 4.58$) praktisch unverändert in bezug auf das offenkettige Grundsystem. Zusätzlich wird bei $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.84$) eine intensitätsschwächere Bande beobachtet, die dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang der CO-Absorption zugerechnet werden muß. Interessanterweise führt die Substitution beider Positionen des Phenylrings durch Chloratome zu einer Blauverschiebung aller Banden. Wir finden für **5h** die charakteristischen Werte bei $\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.42$) und 352 nm ($\lg \epsilon = 3.94$) (Abb.). Diese deutliche Verschiebung läßt vermuten, daß der substituierte Arylrest aus der Vierringebene herausgedreht sein muß, wodurch sein Beitrag zur Konjugation vermindert wird.

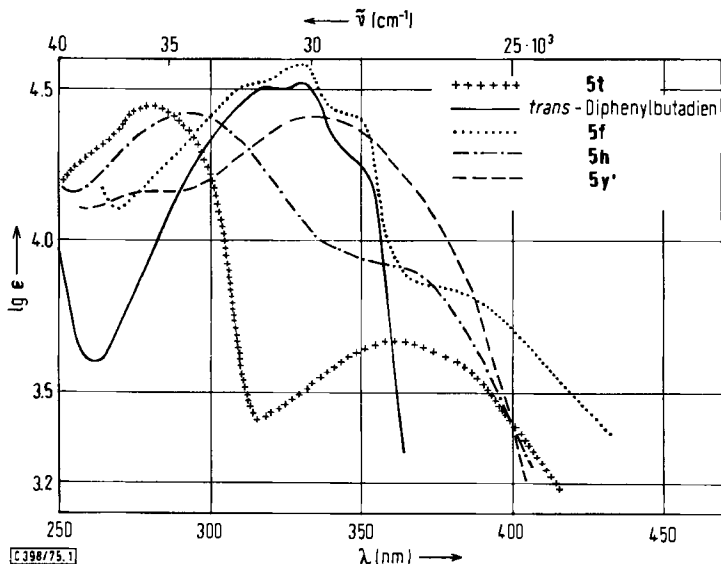


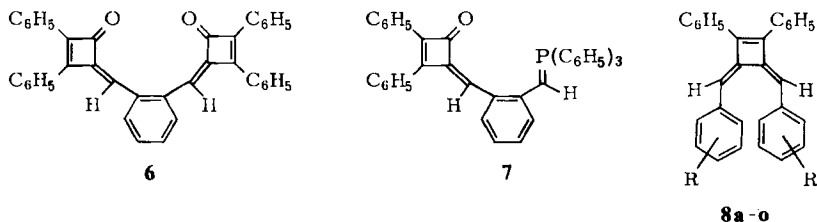
Abb. UV-Spektren des *trans*-Diphenylbutadiens sowie der Verbindungen **5f**, **5h**, **5t** und **5y'** in Chloroform

Aus (α -Methylbenzyliden)triphenylphosphoran und **1a** entsteht das Cyclobutenon **5p**. Für dessen Bildung müssen die gleichen Gesichtspunkte berücksichtigt werden wie für die Entstehung von **5a–o**.

2. Chemisches Verhalten der (*Z*)-(Arylmethylen)diphenylcyclobutenone

Völlig unerwartet sind die Verbindungen **5a–o** einer weiteren Wittig-Olefinierung nicht zugänglich. Aus den Reaktionsansätzen, die in THF oder siedendem DMF durchgeführt wurden, gewannen wir die Edukte **5** unverändert zurück. Zum gleichen Ergebnis gelangten wir, wenn **1a** mit der doppelt äquimolaren Menge der jeweiligen Phosphorylide behandelt wurde. Diese Umsetzungen führen nur bis zur Stufe der Cyclobutenone **5a–o**. Im Einklang mit diesen Beobachtungen bilden die Cyclobutenone keine Phenylhydrazone.

Unter diesen Umständen muß die Entstehung von **2b** aus 1,2-Bis(triphenylphosphoranylidenmethyl)benzol und **1a** überraschen⁸⁾. Eine Überprüfung dieser Umsetzung unter unseren Reaktionsbedingungen (THF, Raumtemperatur) zeigt, daß **2b** nur in geringen Mengen vorliegt. Als Hauptprodukt läßt sich die zu **3** analoge Substanz **6** isolieren. Wir folgern hieraus, daß **2b** offenbar nicht aus der Zwischenstufe **7**, welche für die Entstehung von **6** verantwortlich gemacht werden muß, hervorgehen kann. Der Ringschluß am Diphenylcyclobutendion dürfte vielmehr durch gleichzeitigen Angriff beider Phosphorgruppen eingeleitet werden.

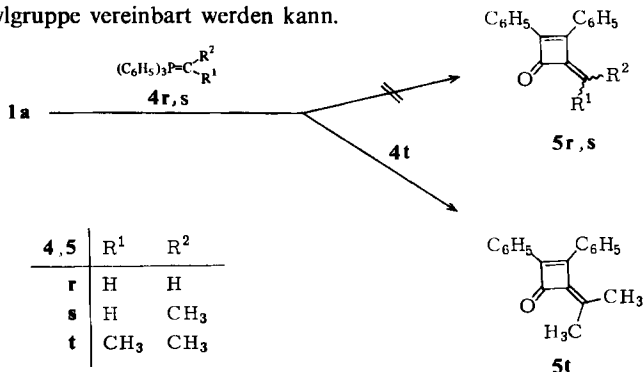


Über andere Versuche zur Synthese der Doppelolefine des Typs **8a-o** werden wir in einer späteren Publikation berichten.

3. Umsetzung des Diphenylcyclobutendions mit weiteren Methylenephosphoranen

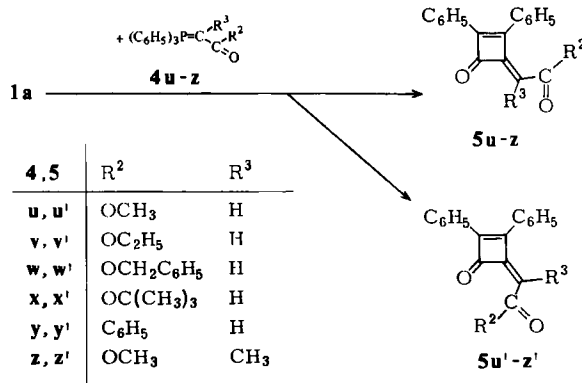
Die Reaktion der stark nucleophilen Phosphor-ylide **4r, s** mit **1a** führt nicht zu den erwarteten Cyclobutenonen **5r, s**. Wir isolieren ein graugrünes Pulver, das sich bei der Berührung mit Luft verfärbt und schnell verharzt. IR-Daten noch unveränderter Substanzproben deuten auf eine Zerstörung des Vierrings hin. Neben dieser sehr instabilen Substanz gelingt zusätzlich die Isolierung von Triphenylphosphin sowie einer dunkelgelben Verbindung unbekannter Konstitution. Unsere Ergebnisse deuten einen anomalen Verlauf der Wittig-Reaktion an. Gleiche Beobachtungen werden von der Reaktion des Ylids **4r** mit Benzocyclobutendion berichtet¹¹⁾.

Anders verhält sich Isopropylidetriphenylphosphoran gegenüber **1a**. In geringen Mengen läßt sich das leuchtendgelbe Cyclobutenon **5t** gewinnen. Dessen Struktur steht mit ¹H-NMR- und UV-Daten in Einklang. Die nichtäquivalenten Methylprotonen treten bei $\delta = 1.63$ und 2.10 ppm (CDCl_3 , TMS interner Standard) auf. Der C=C-Chromophor bei $\lambda_{\text{max}} = 281$ nm ($\lg \epsilon = 4.44$) (Abb.) ist im Vergleich zum *trans*-Diphenylbutadien stark blauverschoben, was mit dem Austausch des Phenylkerns gegen eine Methylgruppe vereinbart werden kann.



¹¹⁾ M. P. Cava, R. J. Pohl und M. J. Mitchell, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2080 (1963).

Schwach nucleophile Phosphor-ylide des Typs **4u–z** zeigen bei der Umsetzung mit **1a** ein verändertes Reaktionsverhalten. Wir erhalten in Methylenchlorid oder Benzol jeweils Isomerenpaare **5u–z** und **5u'–z'**. Die leicht gelbgefärbten Verbindungen, deren Trennung säulenchromatographisch an Kieselgel gelingt, fallen in einem unterschiedlichen Mengenverhältnis an. Die Produkte **5u'–z'** überwiegen. Die Ausbeuteabhängigkeit führen wir wiederum auf eine sterische Beeinflussung der Methylensubstituenten durch die Nachbar-Phenylgruppe zurück. Die Behinderung ist bei **5u–z** stärker ausgeprägt als bei den isomeren Verbindungen **5u'–z'**.



Eine eindeutige Strukturzuordnung der Isomeren gelingt mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, TMS interner Standard). Die Lage des Vinylprotons, welches einmal der Vierringcarbonylgruppe, zum anderen dem Phenylring zugewandt ist, gibt die entscheidenden Hinweise ^{1,2)} (Tab. 2).

Tab. 2. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **5u–z** und **5u'–z'**

S	IR (ν _{CO} , cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ, ppm)
u	1780 ^{*)} , 1710	5.94 (1H); 3.37 (3H); 7.2–7.9 (10H)
u'	1770 ^{*)} , 1720	5.77 (1H); 3.78 (3H); 7.2–8.05 (10H)
v	1760 ^{*)} , 1710	5.93 (1H); 0.96 (3H); 3.92 (2H, d), J = 7 Hz; 7.2–7.85 (10H)
v'	1780 ^{*)} , 1720	5.75 (1H); 1.30 (3H, t); 4.25 (2H, d), J = 7 Hz; 7.2–8.1 (10H)
w	1775 ^{*)} , 1715	6.06 (1H); 5.00 (2H); 6.95–7.95 (15H)
w'	1770 ^{*)} , 1715	5.68 (1H); 5.15 (2H); 6.95–7.9 (15H)
x	1760 ^{*)} , 1710	5.90 (1H); 1.30 (9H) ^{**)} ; 7.25–8.9 (10H)
x'	1770 ^{*)} , 1700	5.70 (1H); 1.57 (9H) ^{**)} ; 7.2–8.0 (10H)
y	1780 ^{*)} , 1670	7.06 (1H); 7.25–8.15 (15H)
y'	1775 ^{*)} , 1680	6.76 (1H); 7.28–8.2 (15H)
z	1760 ^{*)} , 1700	2.30 (3H); 3.13 (3H); 7.15–7.85 (10H)
z'	1750 ^{*)} , 1695	1.80 (3H); 3.83 (3H); 7.2–7.85 (10H)

^{*)} Vierringcarbonylgruppe.

^{**)} Schwache Aufspaltung zum Dublett.

^{1,2)} H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 78, 1. Aufl., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

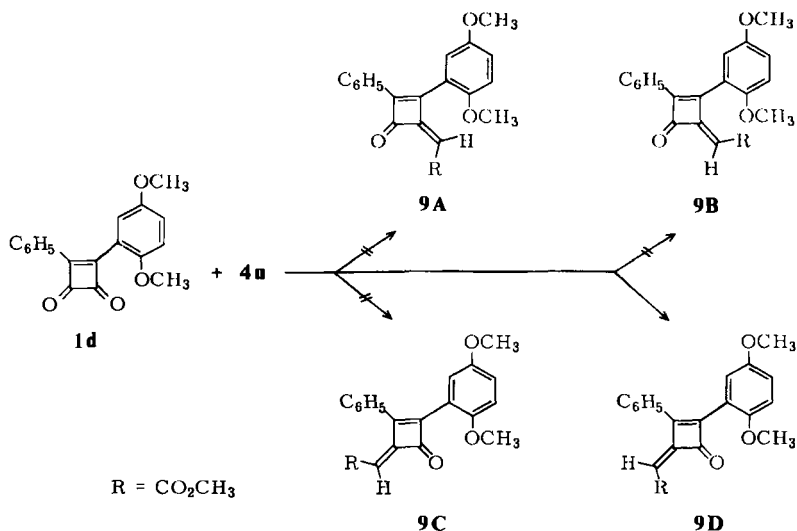
Der Tab. 2 kann man entnehmen, daß die Positionsänderung des Vinylprotons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS interner Standard) bei Vergrößerung des Restes R^2 für $5\text{u}-\text{y}$ weniger deutlich wird wie für $5\text{u}'-\text{y}'$. Dies läßt auf eine Beeinflussung des Restes R^2 durch die benachbarte Phenylgruppe rückschließen. Die UV-Spektren der Verbindungen 5y ($\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 4.40$) und $5\text{y}'$ ($\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 4.41$) (Abb.) unterscheiden sich nicht. Die auftretenden Maxima liegen etwa an der gleichen Stelle wie die des *trans*-Diphenylbutadiens.

Ebenso wie im Falle der (*Z*)-(Arylmethylen)diphenylcyclobutenone $5\text{a}-\text{o}$ können auch die Verbindungen $5\text{u}-\text{z}$ bzw. $5\text{u}'-\text{z}'$ einer Wittig-Reaktion mit $4\text{u}-\text{z}$ nicht mehr unterzogen werden.

4. Wittig-Reaktion am (2,5-Dimethoxyphenyl)phenylcyclobutendion

Wie wir bereits mitgeteilt haben, setzt sich das kernsubstituierte (2,5-Dimethoxyphenyl)phenylcyclobutendion (1d) mit Diazomethan stereospezifisch zum 3a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-methoxy-6-oxo-6a-phenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol um¹³⁾. Eine bevorzugte Wittig-Olefinierung an nur einer der beiden Vierringcarbonylgruppen war daher zu erwarten.

Im Gegensatz zu 1a gelingt die Umsetzung von 1d mit dem Phosphor-ylid 4u erst bei längerem Rückflußsieden in Benzol. Dünnschichtchromatographisch ließ sich ein Produktgemisch erkennen, in dem jedoch eine Komponente sehr stark überwog und nach Chromatographie rein erhalten wurde.



Die Strukturzuordnung der isolierten Substanz wurde unter den zunächst gleichberechtigten Isomeren $9\text{A}-\text{D}$ mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vorgenommen. Die Interpretation konnte unter Hinzuziehen der Spektren von 5u und $5\text{u}'$ (Tab. 3) wesentlich erleichtert werden.

Tab. 3. Protonensignale der Verbindungen **5u**, **5u'**, **1d** und **9D**

	Vinyl-H	Ester-OCH ₃	Aromat. OCH ₃	Aromat. H
5u	5.94	3.37	—	7.2–7.9
5u'	5.77	3.78	—	7.2–8.05
1d	—	—	3.72; 3.50	6.75–7.82
9D	5.84	3.82	oder 3.80; 3.36	6.7–7.6

Ein charakteristisches Kennzeichen für Phenylcyclobutendione ist das Aufspaltungsmuster der aromatischen Resonanzsignale im Verhältnis 2 : 3. Da die Diphenylcyclobutenone **5u** und **5u'** außer der Aufspaltung 2 : 3 noch ein Phenylprotonensingulett enthalten, gehen wir davon aus, daß dieser Phenylring der „Methylengruppe“ benachbart sein muß. Das Edukt **1d** ist gekennzeichnet durch die Aufspaltung 2 : 3 und ein ABX-System¹³⁾. Die Substanz **9** enthält ein Phenylprotonensingulett bei $\delta = 7.50$ ppm. Die Lage des ABX-Systems ist in bezug auf das Edukt **1d** unverändert. Hieraus kann auf eine Wittig-Olefinierung an der dem Phenylkern benachbarten Carbonylgruppe geschlossen werden. Die Isomeren **9A** und **9B** entfallen somit.

Wegen ihrer Nachbarschaft zur Vierringcarbonylgruppe lassen beide OCH₃-Reste des Arylrings deutliche chemische Verschiebungen erkennen (Tab. 3). Die Ester-OCH₃-Gruppe muß daher bei $\delta = 3.82$ oder 3.80 ppm absorbieren. Diese Lage deckt sich mit derjenigen der Modellsubstanz **5u'** (Tab. 3) und ist nur mit der Verbindung **9D** vereinbar.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines Gitterspektrographen sowie der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden und die Bereitstellung eines Autoklaven.

Experimenteller Teil

Schmp.: Electrothermal Apparatur 6304, Electrothermal® London, unkorrigiert. — IR: Perkin-Elmer Modell 337, KBr-Preßlinge. — ¹H-NMR: Varian EM 360. — Kieselgel: Woelm 0.063–0.2 mm. — Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

(*Z*)-4-Arylmethylen-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-one **5a–p**: 9 mmol **1a** in 50 ml absol. THF werden bei Raumtemp. tropfenweise zu der bereiteten Lösung von 10 mmol der Phosphorylide **4a–p** in absol. Äther gegeben. Man rührt 10 min, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der ölige gelbe Rückstand kann in einigen Fällen mit Essigester angerieben und kristallisiert werden. Andernfalls wird in Benzol/Essigester (10 : 1) an Kieselgel chromatographiert. **5a–p** laufen in einer intensiv gelben Zone ($R_f \approx 0.75$) aus. Kristallin aus CCl₄ oder Essigester. **5u** aus THF (Tab. 4).

1,2-Bis[(*Z*)-4-oxo-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-ylidenmethyl]benzol (**6**): Zu 10 mmol einer äther. Ylidlösung aus 7.88 g 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid werden 3.5 g (15 mmol) **1a** in 100 ml absol. THF getropft. Es fällt ein gelber Niederschlag, der abgesaugt wird. Ausb. 1.5 g (30%), Schmp. 270°C.

C₄₀H₂₆O₂ (538.4) Ber. C 89.22 H 4.83 Gef. C 89.00 H 4.74

4-Isopropyliden-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-on (**5t**): Zu einer Lösung von 10 mmol **4t** in absol. Äther werden bei Raumtemp. 2 g (9 mmol) **1a** getropft. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird entfernt und der gelbe Rückstand in Benzol/Essigester (10 : 1) an Kieselgel chromatographiert. Gelbe Fraktion, 180 mg aus CCl₄, Schmp. 108°C.

C₁₉H₁₆O (260.2) Ber. C 87.69 H 6.15 Gef. C 87.85 H 6.02

¹³⁾ W. Ried, H. Knorr, W. Kuhn und U. Weißert, Chem. Ber. 108, 1413 (1975).

Tab. 4. Dargestellte (Z)-4-Arylmethylen-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-one **5a** – **p**

S	-2,3-diphenyl- 2-cyclobuten-1-on	Schmp. °C (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
a	(Z)-4-Benzyliden-	155 (85)	C ₂₃ H ₁₆ O (308.4)	Ber. 89.58 5.23 Gef. 89.40 5.04
b	(Z)-4-(4-Methylbenzyliden)-	131 (16)	C ₂₄ H ₁₈ O (322.4)	Ber. 89.41 5.63 Gef. 88.98 5.68
c	(Z)-4-(3-Methylbenzyliden)-	130 (10)	C ₂₄ H ₁₈ O (322.4)	Ber. 89.41 5.63 Gef. 89.26 5.43
d	(Z)-4-(2-Methylbenzyliden)-	117 (12)	C ₂₄ H ₁₈ O (322.4)	Ber. 89.41 5.63 Gef. 88.93 5.63
e	(Z)-4-(2-Chlorbenzyliden)-	130 (32)	C ₂₃ H ₁₅ ClO (342.9)	Ber. 80.57 4.41 Gef. 79.74 4.21
f	(Z)-4-(4-Chlorbenzyliden)-	178 (39)	C ₂₃ H ₁₅ ClO (342.9)	Ber. 80.57 4.41 Gef. 80.46 4.27
g	(Z)-4-(2,4-Dichlorbenzyliden)-	150 (47)	C ₂₃ H ₁₄ Cl ₂ O (377.3)	Ber. 73.39 3.74 Gef. 73.17 3.62
h	(Z)-4-(2,6-Dichlorbenzyliden)-	212 (51)	C ₂₃ H ₁₄ Cl ₂ O (377.3)	Ber. 73.39 3.74 Gef. 73.15 3.62
i	(Z)-4-(2-Brombenzyliden)-	110 (50)	C ₂₃ H ₁₅ BrO (387.4)	Ber. 71.31 3.90 Gef. 71.07 3.95
j	(Z)-4-(4-Brombenzyliden)-	180 (65)	C ₂₃ H ₁₅ BrO (387.4)	Ber. 71.31 3.90 Gef. 70.97 3.86
k	(Z)-4-(4-Fluorbenzyliden)-	186 (10)	C ₂₃ H ₁₅ FO (326.2)	Ber. 84.66 4.60 Gef. 81.20 4.48 ^{*)}
l	(Z)-4-(4-Cyanbenzyliden)-	161 (13)	C ₂₄ H ₁₅ NO (288.2)	Ber. 86.49 4.50 Gef. 86.24 4.65
m	(Z)-4-(2-Nitrobenzyliden)-	147 (35)	C ₂₃ H ₁₅ NO ₃ (353.4)	Ber. 78.17 4.27 3.96 Gef. 77.93 4.21 4.21
n	(Z)-4-(4-Nitrobenzyliden)-	227 (35)	C ₂₃ H ₁₅ NO ₃ (353.4)	Ber. 78.17 4.27 3.96 Gef. 77.94 4.47 4.36
o	(Z)-4-(2-Naphthylmetylen)-	185 (54)	C ₂₇ H ₁₈ O (324.3)	Ber. 90.50 5.03 Gef. 89.16 4.93 ^{*)}
p	(Z)-4-(α-Methylbenzyliden)-	80 (18)	C ₂₄ H ₁₈ O (322.4)	Ber. 89.41 5.63 Gef. 85.46 5.26 ^{*)}

^{*)} Enthält Kristallessigester.

(Z)- bzw. (E)-(4-Oxo-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-yliden)essigsäure-ester **5u** – **x** bzw. **5u'** – **x'**, (Z)- bzw. (E)-2-(4-Oxo-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-yliden)propionsäure-methylester (**5z** bzw. **5z'**) und (Z)- bzw. (E)-4-Benzoylmethylen-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-on (**5y** bzw. **5y'**): Zu 10 mmol **4u** – **z**¹⁴⁾ in 70 ml absol. Benzol wird die äquimolare Menge **1a** in 70 ml Benzol gegeben und 2–3 h unter Rückflußsieden erhitzt. Man läßt abkühlen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert in Benzol/Essigester (10:1) an Kieselgel. Neben unverändertem **1a** läuft zuerst **5u** – **z**, dann **5u'** – **z'** aus. Alle Verbindungen können aus Methanol fest erhalten werden (Tab. 5).

(Z)-[3-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-oxo-2-phenyl-2-cyclobuten-1-yliden]essigsäure-methylester (**9D**): 9 mmol **1d** in 50 ml absol. Benzol werden mit der äquimolaren Menge **4u** versetzt und 4½ h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert. Ausb. 10% **9D** aus Methanol. Schmp. 120°C.

C₂₁H₁₈O₅ (350.4) Ber. C 71.98 H 5.17 Gef. C 71.51 H 5.09

¹⁴⁾ O. Isler, H. Gutmann, M. Montaron, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957).

Tab. 5. Dargestellte Cyclobutenone **5u** – **z** und **5u'** – **z'**

5		Schmp. °C (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
				C	H
u	(<i>E</i>)-Methylester	129 (20)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (290.3)	Ber. 78.60 Gef. 78.64	4.86 4.88
u'	(<i>Z</i>)-Methylester	133 (32)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (290.3)	Ber. 78.60 Gef. 78.59	4.86 4.89
v	(<i>E</i>)-Äthylester	80 (6)	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ (304.3)	Ber. 78.93 Gef. 78.12	5.30 5.28
v'	(<i>Z</i>)-Äthylester	128 (22)	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ (304.3)	Ber. 78.93 Gef. 78.77	5.30 5.38
w	(<i>E</i>)-Benzylester	104 (15)	C ₂₅ H ₁₈ O ₃ (366.4)	Ber. 81.96 Gef. 82.11	4.92 5.02
w'	(<i>Z</i>)-Benzylester	119 (50)	C ₂₅ H ₁₈ O ₃ (366.4)	Ber. 81.96 Gef. 82.07	4.92 5.03
x	(<i>E</i>)- <i>tert</i> -Butylester	102 (10)	C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (332.3)	Ber. 79.51 Gef. 79.69	6.04 6.21
x'	(<i>Z</i>)- <i>tert</i> -Butylester	110 (24)	C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (332.3)	Ber. 79.51 Gef. 79.32	6.04 6.28
y	(<i>E</i>)	141 (30)	C ₂₄ H ₁₆ O ₂ (336.4)	Ber. 85.69 Gef. 85.34	4.79 4.84
y'	(<i>Z</i>)	160 (33)	C ₂₄ H ₁₆ O ₂ (336.4)	Ber. 85.69 Gef. 85.71	4.79 4.79
z	(<i>E</i>)	124 (12)	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ (304.3)	Ber. 78.92 Gef. 79.49	5.30 5.82
z'	(<i>Z</i>)	120 (40)	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ (304.3)	Ber. 78.92 Gef. 79.15	5.30 5.60