

Reaktionen mit Cyclobutendionen, XLIV¹⁾

Umsetzung des 3-Brom-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dions mit Triphenylphosphoranen

Ursula Knorr²⁾, Harald Knorr, Walter Ried* und Walter Schuckmann*

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad, Theodor Stern Kai 2, D-6000 Frankfurt a. M. 70, und Institut für Kristallographie*³⁾ der Universität Frankfurt a. M.

Eingegangen am 30. März 1976

3-Brom-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**1b**) reagiert mit (Alkoxy-carbonylmethylen)- bzw. Benzylidetriphenylphosphoranen (**3a–i**) unter Umylidierung zu **4a–i** sowie in einer Wittig-Olefinierung zu den Cyclobutenonen **8b–d**. Die Konstitutionen der dargestellten Verbindungen werden spektroskopisch gesichert.

Reactions of Cyclobutenediones, XLIV¹⁾

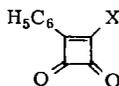
Reaction of 3-Bromo-4-phenyl-3-cyclobutene-1,2-dione with Triphenylphosphoranes

3-Bromo-4-phenyl-3-cyclobutene-1,2-dione (**1b**) reacts with (alkoxy-carbonylmethylene)- or benzylidetriphenylphosphoranes (**3a–i**) to form **4a–i** by transylation and the cyclobutenones **8b–d** by a Wittig reaction. The structures of the compounds are proved by spectroscopic methods.

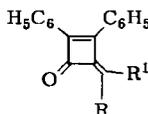
3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**1a**) setzt sich mit Benzyliden- und (Alkoxy-carbonylmethylen)triphenylphosphoranen ausschließlich zu den Cyclobutenonen **2** um³⁾. Die bevorzugte *trans*-Anordnung sperriger Reste war ein charakteristisches Kennzeichen für diesen Verbindungstyp. Eine nucleophile Addition der Ylide am C-Atom 4 des Vier-rings wurde bei keiner Umsetzung beobachtet.

Wir haben in früheren Studien festgelegt, daß das 3-Brom-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**1b**) durch seinen vinylogenen Säurebromidcharakter chemisch geprägt ist⁴⁾. Das Verhalten dieser Verbindung bei Einwirkung von Triphenylphosphoranen ist Gegenstand dieser Publikation.

a: X = C₆H₅
b: X = Br



1



2

R = H, Aryl, CO₂Alkyl
R¹ = H, CO₂Alkyl

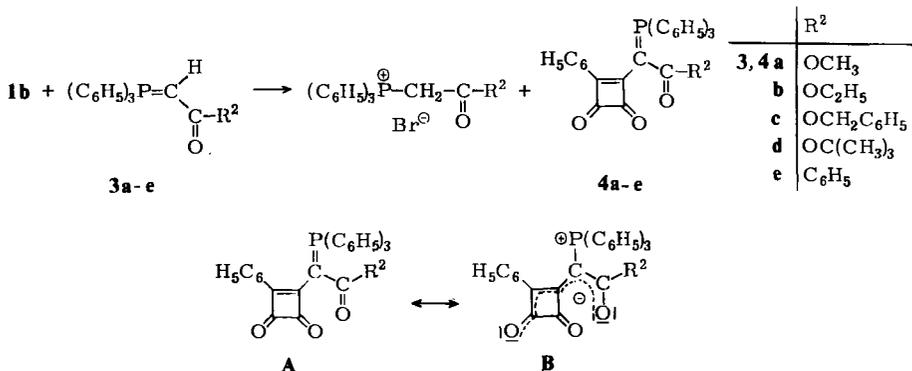
¹⁾ XLIII. Mittel.: A. H. Schmidt, P. Pustoslemsek, W. Schuckmann und W. Ried, *Angew. Chem.* **87**, 879 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 823 (1975).

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

³⁾ W. Ried, H. Knorr und U. Knorr, *Chem. Ber.* **109**, 1506 (1976).

⁴⁾ W. Ried und A. H. Schmidt, *Angew. Chem.* **84**, 1048 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 997 (1972).

Bei der Reaktion von **1b** mit den Phosphoryliden **3a–e** erhalten wir ein Produktgemisch. Farblose Stoffe, die in absol. Tetrahydrofuran unlöslich sind, werden als **3a–e** entsprechenden Phosphoniumbromide identifiziert. Als Hauptprodukte isolieren wir nach säulenchromatographischer Trennung intensiv gelbe Verbindungen **4a–e**.



Die Konstitution dieser neuartigen Vierringverbindungen ähnelt denjenigen der aus *N*-Phenacylpyridiniumbetainen und **1b** hervorgegangenen Verbindungen⁵⁾. Sie wird vor allem durch IR-Daten gestützt. Während CO-Absorptionen von Cyclobutendionen gewöhnlich bei $1780–1750\text{ cm}^{-1}$ anzutreffen sind⁶⁾, beobachten wir für **4a–e** Banden bei 1715 und $1730–1710\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 1). Diese deutliche Verschiebung steht im Einklang mit gleichsinnigen Änderungen der CO-Absorptionen offenkettiger acyl-substituierter Triphenylphosphorane⁷⁾ und wird auf die Beteiligung der mesomeren Formen **A** und **B** zurückgeführt. Hierbei scheint die Struktur **B**, die den Diketonecharakter der Verbindungen **4a–e** weniger ausdrückt, einer starken Delokalisierung der π -Elektronen am meisten Rechnung zu tragen.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **4a–e**

	IR: $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR } \delta$, ppm (TMS intern)
4a	1750, 1720, 1660–1640	3.20 (3 H), 7.3–8.0 (20 H)
b	1750, 1715, 1660	0.53 (3 H, t), 3.75 (2 H, q), $J = 7\text{ Hz}$, 7.35–8.1 (10 H)
c	1760, 1730, 1670	4.78 (2 H), 6.6–8.2 (25 H)
d	1750, 1710, 1660	0.90 (9 H), 7.3–8.2 (20 H)
e	1760, 1725	

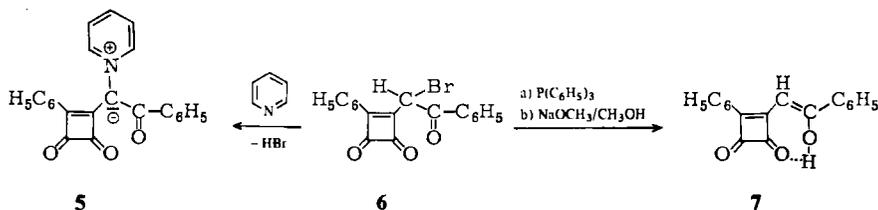
4a–e werden weder sauer noch alkalisch gespalten. Gleichfalls unterbleibt eine Reaktion mit Carbonylverbindungen. Diese chemische Eigenschaft der Vierring-Ylide dürfte auf die Nachbarschaft der resonanzstabilisierenden Substituenten, die mit der $C=P$ -Bindung in Wechselwirkung treten, zurückzuführen sein.

⁵⁾ W. Ried und H. Medem, Chem. Ber. **108**, 554 (1975).

⁶⁾ E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1793 (1960).

⁷⁾ F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Org. Chem. **22**, 41 (1957).

Während aus 3-(α -Bromphenacyl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**6**)⁸⁾ mit Pyridin glatt das Pyridiniumbetain **5** zugänglich ist, gelangen wir mit Triphenylphosphin nicht zu **4e**. Vielmehr resultierte ein stark hygroskopisches, hellgelbes Produkt, bei dem es sich höchst wahrscheinlich um ein Phosphoniumsalz von **6** handelt. In Methanol wurde diese Verbindung durch Natriummethylat in das Enol **7**⁸⁾ übergeführt.

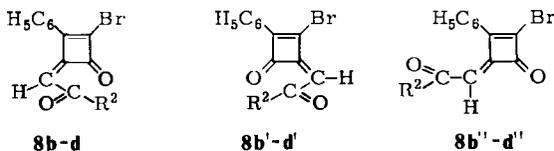


Aus dem Reaktionsgemisch von **1b** und den Phosphoranen **3b–d** konnten wir durch säulenchromatographische Trennung zusätzlich die farblosen Substanzen **8b–d** gewinnen. Überraschend weisen sämtliche Produkte noch das Bromatom auf ($m/e = 370, 368 - \text{Br} \rightarrow 289, \mathbf{8c}$). Die stark unterschiedlichen Carbonylabsorptionen bei 1790 und ca. 1700 cm^{-1} (Tab. 2) lassen auf eine Veränderung des Cyclobutendion-Systems rückschließen. Die Banden bei höherer Wellenzahl müssen einer Vierringcarbonylgruppe zugerechnet, diejenigen bei 1700 cm^{-1} vom offenkettigen Rest hervorgerufen werden. Das Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonensignale ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, CDCl_3 mit TMS intern) im Verhältnis 2:3 kann als Hinweis auf eine direkte Nachbarschaft des Vierringphenylkerns zur C=O-Gruppe verstanden werden³⁾. Die erwähnten spektroskopischen Befunde lassen jedoch unter den denkbaren Konstitutionsvorschlägen **8b–d**, **8b'–d'** und **8b''–d''** zunächst keine bevorzugte Konstitution erkennen.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen **8b–d**

	IR: $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)
8b	1790, 1700	1.40 (3 H, t), 4.30 (2 H, q), $J = 7\text{ Hz}$, 5.96 (1 H), 7.2–8.2 (5 H, m)
c	1790, 1730	5.30 (2 H), 6.03 (1 H), 7.3–8.15 (10 H)
d	1790, 1680	1.55 (9 H), 5.90 (1 H), 7.4–8.15 (5 H)

Völlig unvereinbar mit dem „Säurebromidcharakter“ der Verbindungen **8b'–d'** ist ihr chemisches Verhalten: Weder siedendes Wasser noch Alkohol verändern die Substanzen. Eine solche Eigenschaft läßt sich jedoch zwanglos mit den Vinylbromid-Vorschlägen **8b–d** sowie **8b''–d''** vereinbaren.



⁸⁾ A. Bierendempfel, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt a. M. 1972.

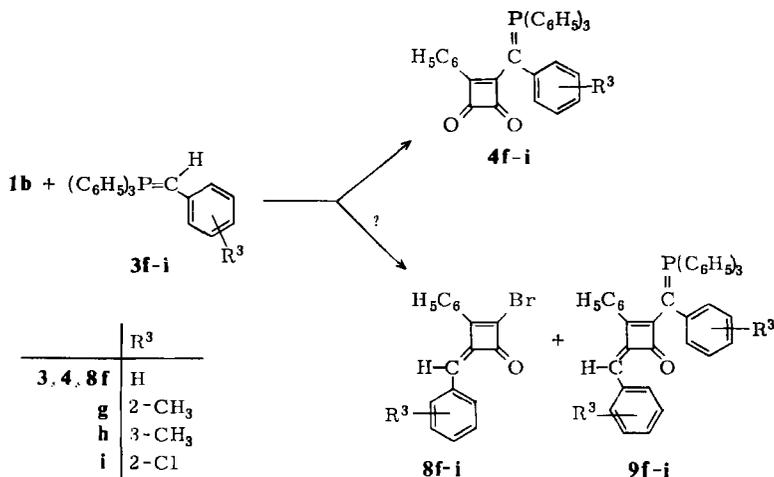
Eine Unterscheidung zwischen den letztgenannten Isomeren gelingt mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Daten nicht. Eine Röntgenstrukturanalyse⁹⁾ gibt der Verbindung **8c** den Vorrang.

Der Bildung der Produkte **8b–d** liegt somit eine Wittig-Olefinierung zugrunde. Sie steht im Einklang mit Umsetzungen von β -Chlorvinylketonen mit Phosphoranen¹⁰⁾.

Im Unterschied zu den resonanzstabilisierten Yliden **3a–e** reagieren die Benzylidientriphenylphosphorane **3f–i** mit **1b** bereits im Eisbad. Als Hauptprodukte fallen die gelben Umylidierungsprodukte **4f–i** an, deren physikalische und chemische Eigenschaften den acylsubstituierten Vertretern des gleichen Verbindungstyps stark ähneln. Die Substanzen **4f–i** werden weder von Wasser noch von Luftsauerstoff angegriffen. Auch konnten Carbonylverbindungen nicht zur Reaktion gebracht werden. Gleiche Eigenschaften werden auch bei offenkettigen Systemen beobachtet¹¹⁾. Die Ausbeuten der dargestellten Stoffe sind nur gering, was vor allem durch die aufwendige Aufarbeitungsmethode erklärlich wird.

Die neben **4f–i** gleichfalls zu erwartenden Cyclobutenone **8f–i** konnten nicht sauber isoliert werden. Jedoch deuten einige spektroskopische Werte an, daß diese Verbindungen entstanden sein müssen.

Zusätzlich wurde die Bildung eines instabilen violetten Verbindungstyps beobachtet. IR-Spektren deuten eine starke Carbonylbande bei 1750 cm^{-1} an, was auf ein intaktes Vierringsystem hinweist. Die intensive Absorption im Bereich von $480\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ wird vom $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Rest hervorgerufen. Wir schließen aus diesen Meßwerten, daß außer einer Wittig-Olefinierung noch eine Umylidierung an **1b** stattgefunden hat. Diese Befunde werden durch das ¹H-NMR-Spektrum der *o*-Tolylverbindung erhärtet, da bei $\delta = 1.70$ und 1.80 ppm CH_3 -Protonensingulets auftreten.



Wir nehmen für die violetten Verbindungen die Konstitutionen **9f–i** an. Die Farbe ist mit einem langkonjugierten Benzylidientriphenylphosphoran zu vereinbaren. Unsere Versuche, durch chemische Reaktionen Aussagen über die Konstitution zu erhalten, sind bislang gescheitert.

⁹⁾ W. Schuckmann, U. Knorr, H. Knorr und W. Ried, noch unveröffentl.

¹⁰⁾ E. Werner und E. Zbiral, *Angew. Chem.* **79**, 899 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 877 (1967).

¹¹⁾ H. J. Bestmann, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 7.

Eine Synthese der violetten Stoffe aus den Vierringverbindungen 4f–i gelang nicht. Wir werden dieser interessanten Verbindung weiter unsere Aufmerksamkeit widmen.

Völlig unübersichtlich verläuft die Reaktion von 1b mit stark nucleophilen Phosphoranen. Methylentriphenylphosphoran hinterläßt ausschließlich harzige, schnell zersetzliche Substanzen unbekannter Zusammensetzung. Dieser Verlauf der Umsetzung deckt sich mit unseren Beobachtungen am 3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (1a)³⁾.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Electrothermal Apparatus 6304, unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 337, KBr-Preßlinge. – ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 100 und EM 360, CDCl₃/TMS intern. – Kieselgel: Woelm 0.2–0.063 mm. – Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

(Benzyloxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (3c) und (tert-Butoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (3d) werden durch Einwirken von verd. Natronlauge auf Salzlösungen der Ylide erhalten^{1,2)}. Farblose Kristalle aus Petroläther/Essigester. Ausb. 40–60%.

3c: Schmp. 120°C.

C₂₇H₂₃O₂P (410.4) Ber. C 79.01 H 5.65 Gef. C 78.53 H 5.47

3d: Schmp. 147°C.

C₂₄H₂₅O₂P (376.4) Ber. C 76.58 H 6.69 Gef. C 76.05 H 6.63

(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)(triphenylphosphoranyliden)essigsäure-alkylester (4a–d), 3-Phenyl-4-[α-(triphenylphosphoranyliden)phenacyl]-3-cyclobuten-1,2-dion (4e), [(Z)-3-Brom-4-oxo-2-phenyl-2-cyclobuten-1-yliden]essigsäure-alkylester (8b–d): 2.3 g (10 mmol) 3-Brom-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (1b) werden in 50 ml absol. THF bei Raumtemp. zu 10 mmol der Phosphorane 3a–e^{3, 12)} in 20 ml absol. THF tropfenweise gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich

Tab. 3. Dargestellte Verbindungen 4a–e und 8b–d

	Name	Schmp. (°C) (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
				C	H
4a	-methylester	198 (20)	C ₃₁ H ₂₃ O ₄ P (490.5)	Ber. 75.90	4.72
				Gef. 75.83	4.82
4b	-äthylester	228 (28)	C ₃₃ H ₂₅ O ₄ P (504.5)	Ber. 76.17	4.99
				Gef. 76.29	5.01
4c	-benzylester	200 (40)	C ₃₇ H ₂₇ O ₄ P (566.6)	Ber. 78.43	4.80
				Gef. 78.10	4.76
4d	tert-butylester	216 (19)	C ₃₄ H ₂₉ O ₄ P (532.6)	Ber. 76.67	5.49
				Gef. 76.24	5.43
4e		153 (12)	C ₃₆ H ₂₅ O ₃ P (536.6)	Ber. 80.58	4.78
				Gef. 80.31	4.70
8b	-äthylester	93 (11)	C ₁₄ H ₁₁ BrO ₃ (317.1)	Ber. 54.75	3.59
				Gef. 54.34	3.39
8c	-benzylester	83 (9)	C ₁₉ H ₁₃ BrO ₃ (369.2)	Ber. 61.81	3.55
				Gef. 61.73	3.73
8d	tert-butylester	72 (20)	C ₁₆ H ₁₅ BrO ₃ (335.3)	Ber. 57.31	4.51
				Gef. 56.73	4.60

orangerot, worauf ein farbloser Niederschlag der Phosphoniumsalze ausfällt. Nach 30 min Rühren wird im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in Benzol/Essigester (10:1) an Kieselgel chromatographiert. Die zweite farblose Fraktion enthält **8b–d**, farblose Kristalle aus Äther/*n*-Hexan oder wenig Essigester (Tab. 3). Hierauf wird mit reinem Essigester weiter eluiert, bis **4a–d** in einer gelben Fraktion ausläuft. Intensiv gelbe Pulver aus CCl₄ oder Essigester (Tab. 3).

Tab. 4. Dargestellte Verbindungen **4f–i**

	-3-cyclobuten-1,2-dion	Schmp. (°C) (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
				C	H
4f	3-Phenyl-4-[α -(triphenylphosphoranyliden)benzyl]-	273 (7)	C ₃₅ H ₂₅ O ₂ P (508.6)	Ber. 82.65 Gef. 82.57	4.95 4.95
g	3-[2-Methyl- α -(triphenylphosphoranyliden)benzyl]-4-phenyl-	344 (3)	C ₃₆ H ₂₇ O ₂ P (522.6)	Ber. 82.74 Gef. 82.50	5.21 5.21
h	3-[3-Methyl- α -(triphenylphosphoranyliden)benzyl]-4-phenyl-	258 (3)	C ₃₆ H ₂₇ O ₂ P (522.6)	Ber. 82.74 Gef. 82.47	5.21 5.27
i	3-[2-Chlor- α -(triphenylphosphoranyliden)benzyl]-4-phenyl-	323 (2)	C ₃₅ H ₂₄ ClO ₂ P (543.0)	Ber. 77.42 Gef. 77.03	4.46 4.02

Umsetzung des 3-(α -Bromphenacyl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dions (6) mit Triphenylphosphin: 1.0 g (ca. 3 mmol) **6** werden in absol. Benzol gelöst und mit 800 mg (ca. 3 mmol) Triphenylphosphin in 10 ml absol. Benzol versetzt. Es fällt ein flockiger, hellgelber Niederschlag. Zur Suspension werden 162 mg (3 mmol) NaOCH₃ in 30 ml Methanol getropft. Der Niederschlag löst sich augenblicklich, und es fällt eine orangefarbene Substanz aus (Ausb. 680 mg ^{7.5}). Das IR-Spektrum entspricht einer authent. Probe von **7**.

3-Phenyl-4-[α -(triphenylphosphoranyliden)benzyl]-3-cyclobuten-1,2-dione (4f–i): 2.3 g (10 mmol) **1b** werden in 150 ml absol. THF im Eis/Kochsalzgemisch zu einer äquimolaren Lösung der Phosphorane **3f–i** – bereitet aus den Phosphoniumsalzen und Phenyllithium in absol. Äther^{3, 12)} – getropft. Die Lösung färbt sich braunviolett. Man filtriert von den Salzen ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert an Kieselgel mit Benzol/Essigester (10:1) über eine Säule. Zuerst fällt eine gelbe Fraktion an, welche vermutlich **8f–i** enthält und noch unrein ist. Man chromatographiert mit reinem Essigester weiter und fängt eine violette Zone ab. Hierauf folgt eine gelbe Fraktion, die **4f–i** enthält. Kristalle aus CCl₄/Petroläther oder aus Essigester (Tab. 4).

¹²⁾ O. Isler, H. Guttman, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser und P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **40**, 1242 (1957).