

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 2 · SEITE 403–832

Dieses Heft wurde am 3. Februar 1982 ausgegeben.

Reaktionen mit Cyclobutendionen, LX¹⁾

Umsetzungen von 3-Alkyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dionen mit Carbonylverbindungen

Walter Ried* und Manfred Vogl²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., Laboratorium Niederrad,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70

Eingegangen am 4. Mai 1981

Die 3-Alkyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dione **1a–c** kondensieren mit aromatischen Aldehyden zu den Alkenylcyclobutenedionen **2a–r**, **3a–i**, **4a, b** und **5a, b**. Aldoladditionen führen zu **6**, **7** und **8**. **1a** wird durch 3-Methoxy-4-phenylcyclobutendion **10** zu **11** acyliert, das in der tautomeren Form **12** beständig ist. Die Phenylstyrylcyclobutendione **2a, c, d, i** und **m** werden zu den (2-Phenylethyl)phenylcyclobutenedionen **13a, c, d, i** und **m** hydriert.

Reactions with Cyclobutenediones, LX¹⁾

Reactions of 3-Alkyl-4-phenyl-3-cyclobutene-1,2-diones with Carbonyl Compounds

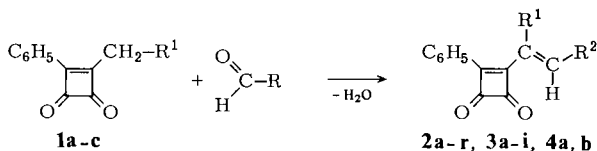
Condensation of the 3-alkyl-4-phenyl-3-cyclobutene-1,2-diones **1a–c** with aromatic aldehydes produces the alkenylcyclobutenediones **2a–r**, **3a–i**, **4a, b**, and **5a, b**. Aldol additions lead to **6**, **7**, and **8**. Product **1a** can be acylated with 3-methoxy-4-phenylcyclobutenedione **10** to give **11**, which is stable in the tautomeric form **12**. Hydration of phenylstyrylcyclobutenediones **2a, c, d, i**, and **m** produces the (2-phenylethyl)phenylcyclobutenediones **13a, c, d, i**, and **m**.







Die 3-Alkyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dione **1a–d**¹⁾ können als vinyloge Ketone aufgefaßt werden. Sie sollten daher als CH-acide Komponente in Aldolisierungsreaktionen fungieren.

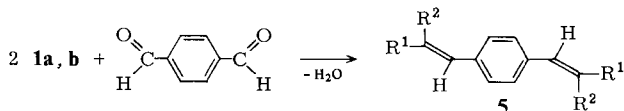
Methylphenylcyclobutendion **1a** reagiert weder mit Ketonen noch mit aliphatischen Aldehyden, ergibt jedoch mit aromatischen Aldehyden unter Aldolkondensation die β -(*trans*)-substituierten 3-Phenyl-4-vinyl-3-cyclobuten-1,2-dione **2a–r** sowie das Bisvinyl-benzol **5a**. Die Reaktion bleibt in keinem Fall auf der Additionsstufe stehen.

Chem. Ber. **115**, 403–413 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982
0009–2940/82/0202–0403 \$ 02.50/0



	R ¹	R ¹	R ²	R ¹	R ²		
1a	H	2a	H	C ₆ H ₅	3a	CH ₃	C ₆ H ₄ CN-(4)
b	CH ₃	b	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	b	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)
c	C ₆ H ₅	c	H	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2, 4, 6)	c	CH ₃	C ₆ H ₄ F-(4)
		d	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	d	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(4)
		e	H	C ₆ H ₄ CN-(4)	e	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(2)
		f	H	C ₆ H ₄ CONH ₂ -(4)	f	CH ₃	C ₆ H ₃ Cl-(5)-NO ₂ -(2)
		g	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	g	CH ₃	C ₆ H ₄ NMe ₂ -(4)
		h	H	C ₆ H ₄ Cl-(4)	h	CH ₃	C ₆ H ₄ CO ₂ CH ₃ -(4)
		i	H	C ₆ H ₄ Cl-(2)	i	CH ₃	
		k	H	C ₆ H ₃ Cl-(5)-NO ₂ -(2)			
		l	H	C ₆ H ₄ NMe ₂ -(4)	4a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ F-(4)
		m	H	C ₆ H ₄ CO ₂ CH ₃ -(4)	b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl-(4)
		n	H	C ₆ H ₄ CO ₂ H-(4)			
		o	H				
		p	H				
		q	H		5a	C ₆ H ₅	H
		r	H		b		CH ₃



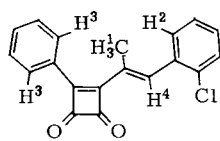
Für reaktive Aldehyde eignen sich kalte konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäure/Eisessig als Reaktionsmedium. Desaktivierend substituierte Benzaldehyde werden unter Zusatz molarer Mengen AlCl₃ in siedendem 1,2-Dichlorethan umgesetzt. Basische Katalyse mit Natriumethylat ist in einigen Fällen erfolgreich.

Die kristallinen Verbindungen sind meist gelb, doch treten auch längerwellige Absorptionen bis hin zu weinrot (**2i**) auf. Die IR-Spektren weisen folgende typische Cyclobutendion-Absorptionen³⁾ auf: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei 1745–1790 (1–2 Signale), $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1600–1615 cm⁻¹. Ein bei allen Substanzen auftretendes Signal bei 970–990 cm⁻¹ ist charakteristisch für die CH-Waggingschwingung 1,2-disubstituierter *trans*-Olefine^{4a)}, so daß **2a–r** und **5a** ausschließlich mit *trans*-konfigurierter Seitenkette vorliegen müssen. Die in den ¹H-NMR-Spektren beobachteten großen Kopplungskonstanten der Doppelbindungsprotonen (z. B. **2c**: $J = 16.2$, **2d, p**: 15.4 Hz) bestätigen die angenommene Konfiguration.

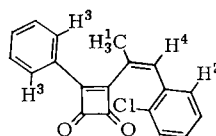
Ethylphenylcyclobutendion **1b** reagiert mit reaktiven aromatischen Aldehyden zu den 3-(1-Methyl-2-arylvinyl)-4-phenylcyclobuten-1,2-dionen **3a–h** und dem Bis(1-propenyl)benzol **5b**. Die Umsetzungen sind nur in Protonensäuren (Schwefelsäure; Schwefelsäure/Eisessig; Polyphosphorsäure, 80 °C) durchführbar, AlCl₃- und basische Katalyse versagen, was die Einschränkung der Reaktivität von **1b** gegenüber **1a** zeigt.

Die physikalischen Daten von **3a–h** und **5b** gleichen denen der homologen Verbindungen **2e–m** und **5a**. In fast allen IR-Spektren tritt bei 1375–1380 cm⁻¹ ein Signal der symmetrischen CH-Deformationsschwingung^{4b)} der Seitenkettenmethylgruppe auf. Weder aus IR-Daten noch aus den allylischen Kopplungskonstanten der Propenstrukturen (⁴J_{3e} = 1.5, ⁴J_{3f} = 1.46 Hz) kann eindeutig auf die Seitenkettenkonfiguration geschlossen werden.

Die sterischen Verhältnisse lassen sich jedoch an **3e** durch ein Kern-Overhauser-Experiment klären.



3e
(*E*)-Isomeres

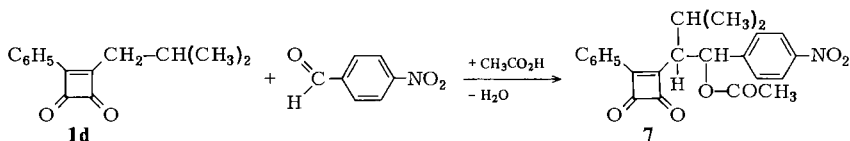
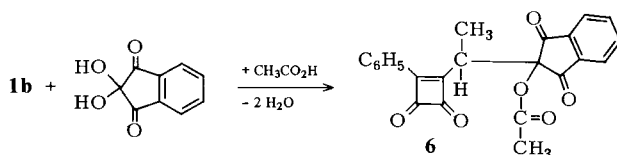


3e
(*Z*)-Isomeres

Wird die Resonanz der Methylgruppe (H¹: δ = 2.24; d, *J* = 1.5 Hz) bestrahlt, so läßt sich eine Intensitätssteigerung der Absorption eines Phenylen-Protons (H²: δ = 7.41–7.48; m) sowie der *o*-Phenyl-Protonen (H³: δ = 7.91–7.97; m) von je 11% feststellen. Das Vinylproton H⁴ (δ = 8.02; q, *J* = 1.5 Hz) erfährt eine Signalverstärkung von lediglich 2%. Die wesentlich höhere Intensität der H²-NOE-Absorption gegenüber derjenigen von H⁴ ist nur mit einer (*E*)-Konfiguration zu vereinbaren, da das (*Z*)-Isomere aufgrund des geringen H¹/H⁴-Abstands eine umgekehrte Signalverstärkung erwarten läßt.

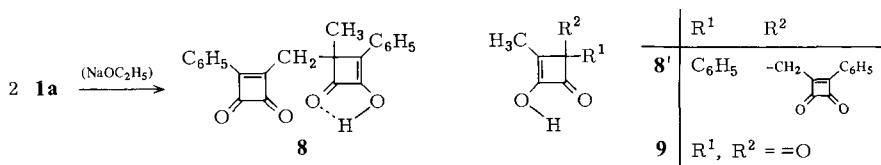
Durch Untersuchungen an Molekülmodellen wird ein Vorliegen der gesamten Verbindungsreihe (**3a–h**, **5b**) mit der sterisch begünstigten (*E*)-Konfiguration nahegelegt.

Von den Cyclobutendionen **1a–d** reagierte nur **1b** mit Ninhydrin zu der Additionsverbindung **6**. Weitere Reaktionsprodukte mit Ketonen wurden nicht erhalten.



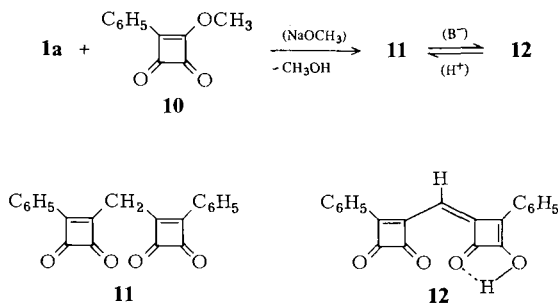
Benzyl- und Isobutylphenylcyclobuten-1,2-dion **1c** bzw. **d** zeigen eine so geringe Reaktivität, daß lediglich die Kondensationsprodukte **4a** und **b** sowie das acetylierte Addukt **7** abgefangen werden können. Die Konfiguration von **4a** und **b** läßt sich nicht aus den Spektren ableiten.

1a dimerisiert unter Einwirkung von Natriumethylat im Sinne einer Aldoladdition vinyloger Ketone (Michael-Addition) zu **8**. Dessen Struktur wird durch Analyse und Spektren belegt.



Im IR-Spektrum sind sowohl die C=O-Valenzschwingungen eines Phenylcyclobuten-1,2-dions³⁾ bei 1770 und 1785 cm⁻¹ als auch die für 2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-one typischen Signale^{5,6,7)} (νOH 3400–2800, Max. 3215; νC=O 1740; νC=C 1640; γOH 1395 cm⁻¹) zu beobachten. Das im ¹H-NMR-Spektrum bei tiefem Feld (δ = 10.65) als Singulett absorbierende und mit D₂O austauschbare Hydroxyl-Proton bestätigt die zuletzt genannte Teilstruktur. Ein zu **8** isomeres Hydroxycyclobutenon **8'** kann dadurch ausgeschlossen werden, da die Hauptabsorption des UV-Spektrums (in Ethanol) bei λ = 355 nm wesentlich längerwellig ist, als sie für einen 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclobuten-1-on-Chromophor erwartet wird (vergleiche **9**⁸⁾: λ_{max} = 260 nm).

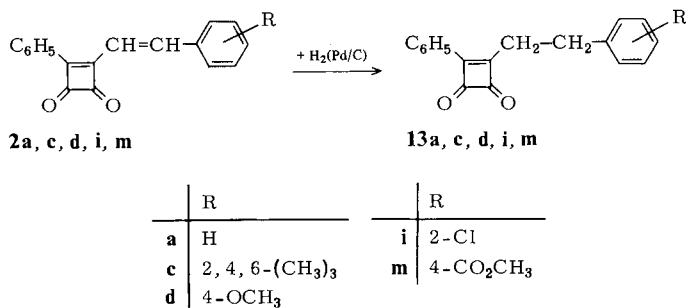
1a reagiert mit 3-Methoxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion⁹⁾ (**10**) zu dem symmetrischen gelben Bis[3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl]methan (**11**), das durch Einwirkung von Dimethylformamid/Wasser in das beständige tiefrote Tautomere **12** umgewandelt wird.



Das IR-Spektrum von **11** zeigt erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem von **1a**, die Carbonylabsorptionen liegen bei 1785 und 1760 cm⁻¹. **12** weist ebenso wie **8** eine Phenylcyclobuten-1,2-dion- sowie eine 2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-on-Struktur auf, die durch IR-Signale bei 1785 und 1768 (νC=O) bzw. 3700–2800/ Max. 3210 (νOH), 1740 (νC=O), 1645 (νC=C) und 1390 cm⁻¹ (γOH) charakterisiert werden.

Der Keto-Enol-Übergang von **11** zu **12** wird im UV-Spektrum besonders deutlich: λ_{\max} **11** (CHCl_3) = 300 nm ($\epsilon = 17000$), λ_{\max} **12** (CHCl_3/DMF) = 480 nm ($\epsilon = 19000$). Eine Betrachtung an Molekülmodellen macht für **12** das Vorliegen der (*Z*)-Konfiguration wahrscheinlich.

Die 3-Phenyl-4-styryl-3-cyclobuten-1,2-dione **2a, c, d, i, m** werden durch elementaren Wasserstoff unter Palladium/Aktivkohle-Katalyse bei Raumtemp. zu den 3-(2-Phenylethyl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dionen **13a, c, d, i, m** hydriert.



In den IR-Spektren werden je zwei Carbonylabsorptionen bei 1760–1800 cm^{-1} beobachtet, die gegenüber den Ausgangsverbindungen durch die aufgehobene Styrylkonjugation nach höheren Frequenzen verschoben sind. Das Fehlen der Eduktsignale um 975 cm^{-1} bestätigt nachträglich deren Zuordnung zur CH-Waggingschwingung der Doppelbindungen.

Wir danken der *Hoechst AG* für die Bereitstellung eines Autoklaven sowie für Chemikalienpenden. Herrn Dr. *G. Zimmermann* danken wir für die Aufnahme des NOE-Spektrums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat der Fa. Elektrothermal Ltd., korrigiert. – IR-Spektren (KBr): Gerät Perkin Elmer 177. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (TMS interner Standard): Geräte Varian EM 360 und Bruker WH-270. – UV-Spektren: Gerät Beckman DB-GT. – CHN-Analysen: Elemental Analyser 1104 (Carlo Erba).

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der 3-Phenyl-4-vinyl-3-cyclobuten-1,2-dione 2a–r und des 1,4-Bis[2-(3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzols (5a)

Variante A: 1.72 g (10 mmol) **1a**^{1,10} und 40 mmol Aldehyd werden in 100 ml trockenem 1,2-Dichlorethan gelöst. Unter Kühlung gibt man vorsichtig 4.0 g (30 mmol) sublimiertes Aluminiumchlorid hinzu. Die Lösung wird 3.5 h unter Rückfluß gekocht, wobei sie sich dunkeltrüb färbt. Der abgekühlte Ansatz wird mit Eis/HCl zersetzt und mit 300 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Neutralwaschen und Trocknen engt man i. Vak. ein. Reste an Aldehyd werden mit 100 ml warmem *n*-Hexan herausgelöst und verworfen. Das Rohprodukt wird entsprechend Tab. 1 umkristallisiert.

Variante B: 1.38 g (8.0 mmol) **1a** werden mit 8.4 mmol Aldehyd in 40 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren gelöst. Man läßt 4 d bei Raumtemp. stehen und gießt anschließend auf Eis. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, gewaschen, über P_2O_5 getrocknet und aus den angegebenen Lösungsmitteln (s. Tab. 1 und 2) umkristallisiert.

Folgende Besonderheiten sind zu beachten:

2m, n: Das abgesaugte Rohprodukt wird mit 300 ml $CHCl_3$ geschüttelt und abfiltriert. Im Filtrat ist fast reines **2m** enthalten; nach Einengen zur Trockne wird umkristallisiert. Der unlösliche Rückstand enthält die Säure **2n**. Nach Trocknen erfolgt Kristallisation laut Tab. 1.

2l: Das tiefrote, flockige Rohprodukt wird mit $CHCl_3$ extrahiert. Nach Neutralwaschen und Trocknen erhält man beim Entfernen des Lösungsmittels rohe Kristalle.

2q: Der abgesaugte Filterkuchen wird in $NaHCO_3$ -Lösung suspendiert und die Suspension mit Chloroform extrahiert. Weiterverarbeitung wie bei **2l**.

5a: Es werden nur 4.0 mmol Terephthalaldehyd eingesetzt.

Variante C: 860 mg (5.0 mmol) **1a** und 870 mg (5.0 mmol) 3-Formylchromon werden in 60 ml konz. Schwefelsäure/Eisessig (1 : 1) gelöst und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit Eis hydrolysiert und mit $CHCl_3$ extrahiert. Man wäscht neutral, trocknet, engt ein und kristallisiert das Rohprodukt laut Tab. 2 um.

Variante D: 1.72 g (10 mmol) **1a**, (10 mmol) Aldehyd und 680 mg (10 mmol) Natriumethylat werden 1.5 h in 70 ml absol. Ethanol gerührt und dann mit 300 ml verd. Salzsäure hydrolysiert. Man extrahiert das Produkt mit Ether, wäscht neutral, trocknet und engt ein. Kristallisation laut Tab. 1 und 2.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-(α -Methylstyryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dionen **3a-i** und 1,4-Bis[2-(3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)-1-propenyl]benzol (**5b**)*

Variante A: Die Lösung von 930 mg (5.0 mmol) **1b**^{1,11} und 5.0 mmol Aldehyd in 50 ml konz. Schwefelsäure wird 3 1/2 d bei Raumtemp. gerührt, dann mit Eis hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Man wäscht neutral, trocknet und engt ein. Die Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester (8 : 2) gereinigt. Der Vorlauf wird verworfen, die Produkte erscheinen als tiefgelbe (**3b**) bzw. orange (**3c**) Fraktionen. Kristallisation nach Einengen aus den in Tab. 4 angegebenen Lösungsmitteln.

Variante B: 744 mg (4.0 mmol) **1b** und 4.0 mmol Aldehyd werden in 50 ml Essigsäure/konz. Schwefelsäure (1 : 1) 3 d bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit Eis hydrolysiert und mit $CHCl_3$ extrahiert (bei **3g** muß der Ansatz zuerst neutralisiert werden!). Man wäscht neutral, trocknet und engt i. Vak. ein. Kristallisation siehe Tab. 4.

Variante C: 744 mg (4.0 mmol) **1b** und 4.0 mmol Aldehyd (Ausnahme: 2.0 mmol Terephthalaldehyd) werden in 60 ml heißer Polyphosphorsäure gelöst. Unter Beibehaltung der Temp. wird 1 3/4 h gerührt. Man löst die Ansätze dann in Wasser auf. **3a** und **5b** fallen flockig aus, werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die restlichen Ansätze extrahiert man wie bei B mit $CHCl_3$. Kristallisation der Rohprodukte s. Tab. 4.

*3-(4-Fluor- α -phenyl-trans-styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**4a**) und 3-(4-Chlor- α -phenyl-trans-styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**4b**):* 992 mg (4.0 mmol) **1c**¹⁾ und 520 mg (4.2 mmol) 4-Fluorbenzaldehyd (bzw. 590 mg (4.2 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd) werden 5 (bzw. 2) d in 60 ml Eisessig/konz. Schwefelsäure (1 : 1) gerührt. Man gießt dann auf Eis und extrahiert mit $CHCl_3$. Es wird neutral gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Die festen Rohprodukte werden aus wenig CCl_4 umkristallisiert.

Tab. 1. Dargestellte 3-Phenyl-4-*trans*-styryl-3-cyclobuten-1,2-dione **2a-n**

Name	Eigenschaften (umkrist. aus)	Vari- ante	Schmp. [°C] (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) (Verring)
3-Phenyl-4- <i>trans</i> -styryl-3-cyclobuten-1,2-dion (2a)	gelborange Kristalle (Essigester)	A	160 (81)	$C_{18}H_{12}O_2$ (260.3)	Ber. 83.06 4.65 Gef. 83.22 4.64	1760
3-(4-Methyl- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2b)	tieffgelbe Kristalle (Ethanol/Dioxan)	A	163 (72)	$C_{19}H_{14}O_2$ (274.3)	Ber. 83.19 5.14 Gef. 82.92 5.24	1755
3-Phenyl-4-(2,4,6-trimethyl- <i>trans</i> -styryl)-3-cyclobuten-1,2-dion (2c)	orange Kristalle (Ethanol/Dioxan)	A	217 (56)	$C_{22}H_{18}O_2$ (302.4)	Ber. 83.42 6.00 Gef. 83.27 5.84	1770, 1750
3-(4-Methoxy- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2d)	gelbbraune Kristalle (Dioxan)	A	156 (74)	$C_{19}H_{14}O_3$ (290.3)	Ber. 78.61 4.86 Gef. 78.46 4.91	1750
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzotriazol (2e)	gelbe Nadeln (Ethanol/Dioxan)	D	237 (30)	$C_{19}H_{11}NO_2$ (285.3)	Ber. 79.99 3.89 4.91 Gef. 79.72 4.05 5.22	1790, 1760
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzamid (2f)	gelbe Kristalle (Eisessig)	B	270 (Zers.) (64)	$C_{19}H_{13}NO_3$ (303.3)	Ber. 75.23 4.32 4.62 Gef. 75.01 4.25 4.84	1770
3-(4-Nitro- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2g)	gelborange Nadeln (Dioxan)	B	244 (74)	$C_{18}H_{11}NO_4$ (305.3)	Ber. 70.81 3.63 4.59 Gef. 70.59 3.76 4.74	1780, 1750
3-(4-Chlor- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2h)	gelbe Nadeln (Ethanol/Dioxan)	B	185 (41)	$C_{18}H_{11}ClO_2$ (294.7)	Ber. 73.35 3.76 Gef. 73.21 3.70	1760 (breit)
3-(2-Chlor- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2i)	gelbe Nadeln (Ethanol/Dioxan)	B	183 (69)	$C_{18}H_{11}ClO_2$ (294.7)	Ber. 73.35 3.76 Gef. 73.28 3.66	1755
3-(5-Chlor-2-nitro- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2k)	orange Kristalle (Chloroform/Dioxan)	B	238 (Zers.) (57)	$C_{19}H_{10}ClNO_4$ (339.7)	Ber. 63.65 2.95 4.12 Gef. 63.92 3.02 4.32	1750
3-[4-(Dimethylamino)- <i>trans</i> -styryl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2l)	weinrote Kristalle (Methanol/Aceton)	B	227 (63)	$C_{20}H_{17}NO_2$ (303.4)	Ber. 79.18 5.65 4.62 Gef. 79.28 5.66 4.81	1765, 1745
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzoesäure-methylester (2m)	tieffgelbe Kristalle (Dioxan)	B	201 (Zers.) (50)	$C_{20}H_{14}O_4$ (318.3)	Ber. 75.46 4.43 Gef. 75.22 4.41	1760
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzoesäure (2n)	gelbe Kristalle (Dioxan/DMF)	B	276 (Zers.) (23)	$C_{19}H_{12}O_4$ (304.3)	Ber. 74.99 3.98 Gef. 74.91 3.91	1750

Tab. 2. Dargestellte 3-(*trans*-2-Heteroarylvinyl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dione **2o-r** und 1,4-Bis[2-(3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzol (**5a**)

Name	Eigenschaften (umkrist. aus)	Vari- ante	Schmp. [°C] (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) (Vierling)
3-[<i>trans</i> -2-(Benzol[<i>b</i>]thiophen-2-yl)vinyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2o)	orange Kristalle (Ethanol/2-Propanol)	D	190 (13)	$C_{20}H_{12}O_2S$ (316.4)	Ber. 75.92 3.83 Gef. 76.01 4.00	1765, 1750
3-[<i>trans</i> -2-(2-Furyl)vinyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2p)	gelbbraune Nadeln (Ethanol/2-Propanol)	D	146 (36)	$C_{16}H_{10}O_3$ (250.2)	Ber. 76.79 4.03 Gef. 76.71 3.98	1770, 1750
3-[<i>trans</i> -2-(4-Chinolinyl)vinyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2q)	dunkelbraune Kristalle (Essigester)	B	196 (Zers.) (11)	$C_{21}H_{13}NO_2$ (311.3)	Ber. 81.01 4.21 4.50 Gef. 80.80 4.24 4.59	1760
3-[<i>trans</i> -2-(4-Oxo-4 <i>H</i> -chromen-3-yl)vinyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (2r)	gelbe Kristalle (Toluol/Xylol)	C	249 (41)	$C_{21}H_{12}O_4$ (328.3)	Ber. 76.82 3.69 Gef. 76.66 3.98	1770, 1750
1,4-Bis[2-(3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzol (5a)	rote Kristalle (Dioxan/DMF)	B	313 (Zers.) (51)	$C_{30}H_{18}O_4$ (442.5)	Ber. 81.44 4.10 Gef. 81.22 4.00	1745

Tab. 3. Durch Hydrierung dargestellte 3-Phenyl-4-(2-phenylethyl)-3-cyclobuten-1,2-dione **13a, c, d, i** und **m**

Name	Eigenschaften (umkrist. aus)	Schmp. [°C] (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) (Vierling)
3-Phenyl-4-(2-phenylethyl)-3-cyclobuten-1,2-dion (13a)	gelbe Kristalle (<i>n</i> -Hexan)	60 (27)	$C_{18}H_{14}O_2$ (262.3)	Ber. 82.42 5.38 Gef. 82.42 5.58	1780, 1768
3-Phenyl-4-[2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyl]-3-cyclobuten-1,2-dion (13c)	gelbe Kristalle (Tetrachlormethan)	186.5 (61)	$C_{21}H_{30}O_2$ (304.4)	Ber. 82.86 6.62 Gef. 82.61 6.49	1780, 1762
3-[2-(4-Methoxyphenyl)ethyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (13d)	gelbe Kristalle (Ether)	79.5 (33)	$C_{19}H_{16}O_3$ (292.3)	Ber. 78.06 5.52 Gef. 78.32 5.49	1782, 1760
3-[2-(2-Chlorphenyl)ethyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (13i)	gelbe Kristalle (<i>n</i> -Hexan)	88.5 (49)	$C_{18}H_{13}ClO_2$ (296.8)	Ber. 72.86 4.41 Gef. 73.03 4.66	1780, 1767
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)ethyl]benzoesäuremethyl ester (13m)	gelbe Kristalle (Methanol)	94 (46)	$C_{20}H_{16}O_4$ (320.4)	Ber. 74.99 5.04 Gef. 75.18 5.16	1800, 1768

Tab. 4. Dargestellte 3-(α -Methylstyryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dione **3a-i** und 1,4-Bis[2-(3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)-1-propenyl]benzol (**5b**)

Name	Eigenschaften (umkrist. aus)	Schmp. [°C] (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) (Vierling)
4-[2-(3,4-Dioxo-3-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)-1-propenyl]benzonnitril (3a)	tiefgelbe Kristalle (Ethanol)	190 (Zers.) (40)	$C_{20}H_{15}NO_3$ (317.3)	Ber. 75.69 4.76 4.42 Gef. 75.51 4.75 4.39	1765, 1745
3-(α -Methyl-4-nitro- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (3b)	gelbe Kristalle (Essigester)	175 (28)	$C_{19}H_{13}NO_4$ (319.3)	Ber. 71.47 4.10 4.39 Gef. 71.65 4.13 4.46	1765, 1745
3-(4-Fluor- α -methyl- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (3c)	orange Kristalle (Tetrachlormethan)	175 (Zers.) (18)	$C_{19}H_{13}FO_2$ (292.3)	Ber. 78.07 4.48 Gef. 77.95 4.48	1765
3-(4-Chlor- α -methyl- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (3d)	gelbe Nadeln (Methanol/Ethanol)	148.5 (47)	$C_{19}H_{13}ClO_2$ (308.8)	Ber. 73.91 4.24 Gef. 73.71 4.36	1770, 1750
3-(2-Chlor- α -methyl- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (3e)	gelbe Kristalle (Methanol)	138 (47)	$C_{19}H_{13}ClO_2$ (308.8)	Ber. 73.91 4.24 Gef. 73.76 4.31	1770, 1750
3-(5-Chlor- α -methyl-2-nitro- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (3f)	gelbe Kristalle (Lugroin 100/140)	162 (42)	$C_{19}H_{12}ClNO_2$ (353.8)	Ber. 64.51 3.42 3.96 Gef. 64.56 3.63 3.92	1780, 1765
3-[4-(Dimethylamino)- α -methyl- <i>trans</i> -styryl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (3g)	violette Kristalle (Methanol/Aceton)	176 (61)	$C_{22}H_{19}NO_2$ (317.4)	Ber. 79.47 6.03 4.41 Gef. 79.74 6.03 4.61	1765, 1737
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)-1-propenyl]benzoesäure-methylester (3h)	gelbe Kristalle (Ethanol)	185 (35)	$C_{21}H_{16}O_4$ (332.4)	Ber. 75.89 4.85 Gef. 75.69 4.97	1770, 1755
3-[1-Methyl-2-(4-oxo-4 <i>H</i> -chromen-3-yl)vinyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (3i)	gelbe Kristalle (Ethanol/Dioxan)	208 (26)	$C_{22}H_{19}O_4$ (342.3)	Ber. 77.18 4.12 Gef. 77.07 4.16	1775, 1750
1,4-Bis[2-(3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)-1-propenyl]benzol (5b)	gelborange Kristalle (Essigsäure/Xylo)l	233.5 (19)	$C_{32}H_{22}O_4$ (470.5)	Ber. 81.69 4.71 Gef. 81.42 4.94	1770, 1745

4a: Tiefgelbe Nadeln, Ausb. 795 mg (56%), Schmp. 170 °C. – IR: 1778, 1757 (C=O), 1596, 1565, 1495 (C=C), 840, 770, 693 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.7–7.5 (m; 14H), 8.35 (s; 1H).
C₂₄H₁₅FO₂ (354.4) Ber. C 81.34 H 4.27 Gef. C 81.19 H 4.41

4b: Gelbes Kristallpulver, Ausb. 785 mg (53%), Schmp. 167.5 °C. – IR: 1780, 1753 (C=O), 1600, 1590, 1495 (C=C), 835, 770, 690 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.9–7.5 (m; 14H), 8.32 (s; 1H).
C₂₄H₁₅ClO₂ (370.8) Ber. C 77.73 H 4.08 Gef. C 77.89 H 4.14

2-Acetoxy-2-[1-(3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)ethyl]-1,3-indandion (6): Darstellung analog der von **4** mit 712 mg (4.0 mmol) Ninhydrin anstelle des Aldehyds. Das Rohprodukt kristallisiert aus Benzol in gelben Kristallen. Ausb. 590 mg (38%), Schmp. 209 °C. – IR: 3070, 2950 (CH), 1785, 1768, 1746 (C=O), 1603, 1585, 1498 (C=C), 770, 690 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (s, J = 7.2 Hz; 3H), 1.9 (s; 3H), 4.13 (q, J = 7.2 Hz; 1H), 7.3–7.7 (m; 3H, *m/p*-Phenyl-H), 7.9 (s; 4H, *o*-Phenyl-H), 7.95–8.2 (s; 2H, *o*-Phenyl-H).
C₂₃H₁₆O₆ (388.4) Ber. C 71.12 H 4.15 Gef. C 70.90 H 4.35

3-[1-(α -Acetoxy-4-nitrobenzyl)-2-methylpropyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (7): 856 mg (4.0 mmol) **1d** und 756 mg (5.0 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd werden entsprechend der Darstellung von **4** umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Ausb. 570 mg (35%), Schmp. 170 °C. – IR: 1787, 1767, 1745 (C=O), 1602, 1570, 1493 (C=C), 1520, 1350 cm⁻¹ (NO₂).
C₂₃H₂₁NO₆ (407.4) Ber. C 67.81 H 5.20 N 3.44 Gef. C 67.68 H 4.94 N 3.47

3-(3-Hydroxy-1-methyl-4-oxo-2-phenyl-2-cyclobuten-1-ylmethyl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (8): 1.72 g (10 mmol) **1a** und 680 mg (10 mmol) Natriumethylat werden in 100 ml absol. Ethanol 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit Eis/HCl hydrolysiert. Man extrahiert mit CHCl₃, wäscht neutral und trocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. schlämmt man das Rohprodukt mit Ether auf, saugt ab und kristallisiert aus Methanol um. Gelbe Kristalle, Ausb. 540 mg (32%), Schmp. 163 °C. – IR: 3400–2800/Max. 3215 (OH), 1785, 1770, 1740 (C=O), 1648, 1605, 1585, 1498 (C=C), 1395 cm⁻¹ (OH). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 355 nm (4.14). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (s; 3H), 3.52 (s; 2H), 7.0–8.0 (m; 10H), 10.65 (s; 1H).
C₂₂H₁₆O₄ (344.2) Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 76.78 H 4.68

Bis[3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl]methan (11): 1.38 g (8.0 mmol) **1a**, 1.5 g (8.0 mmol) **10^{1,9}** und 440 mg (10 mmol) Natriumethylat werden 4.5 h in 200 ml absol. Methanol bei Raumtemp. gerührt. Man gießt dann in 500 ml verd., eiskalte Salzsäure und extrahiert mit CHCl₃. Die organische Phase wird einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen (kein Neutralwaschen!), über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Aus Benzol erhält man gelbe Blättchen. Ausb. 1.2 g (45%), Schmp. 193 °C (Zers.). – IR: 1785, 1760 (C=O), 1598, 1580, 1495 (C=C), 775, 687 cm⁻¹ (CH). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 300 nm (4.23). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.70 (s; 2H), 7.4–7.7 (m; 6H, *m/p*-Phenyl-H), 7.9–8.2 (m; 4H, *o*-Phenyl-H).
C₂₁H₁₂O₄ (328.3) Ber. C 76.82 H 3.68 Gef. C 76.85 H 3.70

(Z)-3-(3-Hydroxy-4-oxo-2-phenyl-2-cyclobuten-1-ylidenmethyl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (12): Die Lösung von 490 mg (1.5 mmol) **11** in 2 ml DMF wird tropfenweise mit 50 ml Wasser versetzt. **12** fällt in roten Flocken aus. Man läßt noch 1 h stehen, saugt ab und trocknet i. Vak. über P₂O₅. Ausb. 400 mg (72%), Schmp.: ab 170 °C Sintern. – IR: 3700–2800/Max. 3450, 3210 (OH), 1785, 1768, 1740 (C=O), 1645, 1603, 1582, 1495 (C=C), 1390 cm⁻¹ (OH). – UV (CHCl₃/DMF): λ_{max} (lg ε) = 380 (4.28). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.2 (s; 1H), 7.3–7.8 (m; 6H, *m/p*-Phenyl-H), 7.8–8.2 (m; 4H, *o*-Phenyl-H), 13.5 (s; 1H).
C₂₁H₁₂O₄ · 2.5 H₂O (373.4) Ber. C 67.56 H 4.55 Gef. C 67.35 H 4.66

Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Hydrierung von 4-Phenyl-3-styryl-3-cyclobuten-1,2-dionen: Zu 2.5 mmol des Cyclobutendions in 100 ml Dioxan p. a. gibt man 100 mg Pd/Aktivkohle (10%). Das Gefäß wird gründlich mit Argon gespült, das dann vollständig durch Wasserstoff verdrängt wird. Man rührt 1.5 h bei Raumtemp. mit einem Druck von 500 mm Wassersäule. Nach Abziehen des Wasserstoffs i. Vak. wird vom Katalysator abfiltriert und eingeengt. Die Produkte **13** werden von Nebenprodukten (mit kleinerem R_F -Wert) durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl_3 gereinigt. Kristallisation erfolgt aus den in Tab. 3 angegebenen Lösungsmitteln.

-
- 1) LIX. Mitteil.: *W. Ried* und *M. Vogl*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, im Druck.
 - 2) *M. Vogl*, Dissertation, Univ. Frankfurt/Main 1981.
 - 3) *W. Ried* und *A. H. Schmidt*, Angew. Chem. **84**, 1048 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 997 (1972).
 - 4) *L. J. Bellamy*, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966, ^{4a)} S. 36, ^{4b)} S. 15.
 - 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 *M. Vogl*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 101.
 - 8) *J. S. Chickos*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5750 (1970).
 - 9) *E. J. Smuth*, *M. C. Caserio* und *J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1793 (1960).
 - 10) *W. Ried* und *H. Kohl*, Synthesis **1971**, 542.
 - 11) *E. V. Dehmlow*, Chem. Ber. **100**, 3829 (1967).

[173/81]