

# 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, LX<sup>1)</sup>

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

Walter Ried\* und Manfred Vogl<sup>2)</sup>

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, LX<sup>1)</sup>

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

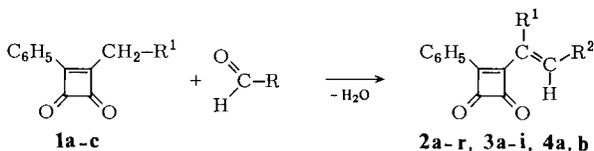
Condensation of the 3-alkyl-4-phenyl-3-cyclobutene-1,2-diones **1a–c** with aromatic aldehydes produces the alkenylcyclobutenediones **2a–r**, **3a–i**, **4a, b**, and **5a, b**. Aldol additions lead to **6**, **7**, and **8**. Product **1a** can be acylated with 3-methoxy-4-phenylcyclobutenedione **10** 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**.

---

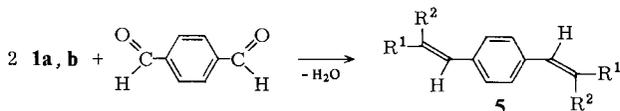
Die 3-Alkyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dione **1a–d**<sup>1)</sup> können als vinyloge Ketone aufgefaßt werden. Sie sollten daher als CH-acide Komponente in Aldolisierungsreaktionen fungieren.

Methylphenylcyclobutendion **1a** reagiert weder mit Ketonen noch mit aliphatischen Aldehyden, ergibt jedoch mit aromatischen Aldehyden unter Aldolkondensation die  $\beta$ -(*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)



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



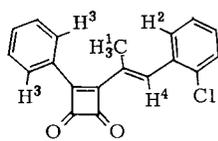
Für reaktive Aldehyde eignen sich kalte konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäure/Eisessig als Reaktionsmedium. Desaktivierend substituierte Benzaldehyde werden unter Zusatz molarer Mengen AlCl<sub>3</sub> in siedendem 1,2-Dichlorethan umgesetzt. Basische Katalyse mit Natriumethylat ist in einigen Fällen 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-Absorptionen<sup>3)</sup> auf:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  bei 1745–1790 (1–2 Signale),  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  bei 1600–1615 cm<sup>-1</sup>. Ein bei allen Substanzen auftretendes Signal bei 970–990 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für die CH-Waggingschwingung 1,2-disubstituierter *trans*-Olefine<sup>4a)</sup>, so daß **2a–r** und **5a** ausschließlich mit *trans*-konfigurierter Seitenkette vorliegen müssen. Die in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beobachteten großen Kopplungskonstanten der Doppelbindungsprotonen (z. B. **2c**:  $J = 16.2$ , **2d, p**: 15.4 Hz) bestätigen die angenommene Konfiguration.

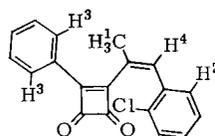
Ethylphenylcyclobutendion **1b** reagiert mit reaktiven aromatischen Aldehyden zu den 3-(1-Methyl-2-arylvinyl)-4-phenylcyclobuten-1,2-dionen **3a–h** und dem Bis(1-propenyl)benzol **5b**. Die Umsetzungen sind nur in Protonensäuren (Schwefelsäure; Schwefelsäure/Eisessig; Polyphosphorsäure, 80 °C) durchführbar, AlCl<sub>3</sub>- 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<sup>-1</sup> ein Signal der symmetrischen CH-Deformationsschwingung<sup>4b)</sup> der Seitenkettenmethylgruppe auf. Weder aus IR-Daten noch aus den allylischen Kopplungskonstanten der Propenstrukturen (<sup>4</sup>J<sub>3e</sub> = 1.5, <sup>4</sup>J<sub>3f</sub> = 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

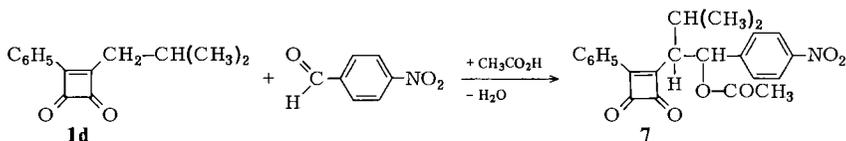
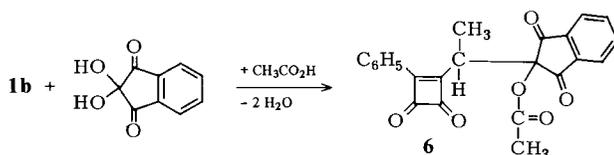


**3e**  
(*Z*)-Isomeres

Wird die Resonanz der Methylgruppe (H<sup>1</sup>: δ = 2.24; d, *J* = 1.5 Hz) bestrahlt, so läßt sich eine Intensitätssteigerung der Absorption eines Phenylen-Protons (H<sup>2</sup>: δ = 7.41–7.48; m) sowie der *o*-Phenyl-Protonen (H<sup>3</sup>: δ = 7.91–7.97; m) von je 11% feststellen. Das Vinylproton H<sup>4</sup> (δ = 8.02; q, *J* = 1.5 Hz) erfährt eine Signalverstärkung von lediglich 2%. Die wesentlich höhere Intensität der H<sup>2</sup>-NOE-Absorption gegenüber derjenigen von H<sup>4</sup> ist nur mit einer (*E*)-Konfiguration zu vereinbaren, da das (*Z*)-Isomere aufgrund des geringen H<sup>1</sup>/H<sup>4</sup>-Abstands eine umgekehrte Signalverstärkung erwarten läßt.

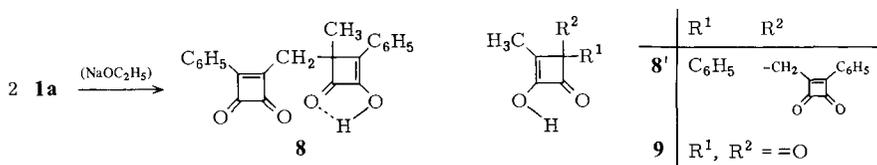
Durch Untersuchungen an Molekülmodellen wird ein Vorliegen der gesamten Verbindungsreihe (**3a–h**, **5b**) mit der sterisch begünstigten (*E*)-Konfiguration nahegelegt.

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



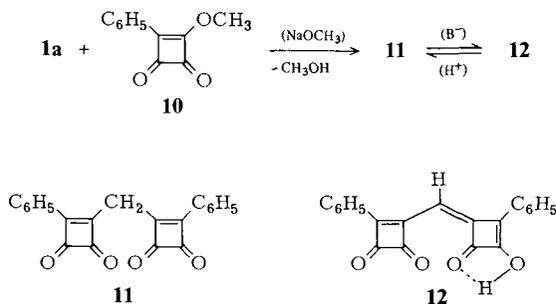
Benzyl- und Isobutylphenylcyclobuten-1,2-dion **1c** bzw. **d** zeigen eine so geringe Reaktivität, daß lediglich die Kondensationsprodukte **4a** und **b** sowie das acetylierte Addukt **7** abgefangen werden können. Die Konfiguration von **4a** und **b** läßt sich nicht aus den Spektren ableiten.

**1a** dimerisiert unter Einwirkung von Natriummethylat 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-dions<sup>3)</sup> bei 1770 und 1785 cm<sup>-1</sup> als auch die für 2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-one typischen Signale<sup>5,6,7)</sup> (νOH 3400–2800, Max. 3215; νC=O 1740; νC=C 1640; γOH 1395 cm<sup>-1</sup>) zu beobachten. Das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei tiefem Feld (δ = 10.65) als Singulett absorbierende und mit D<sub>2</sub>O 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**<sup>8)</sup>: λ<sub>max</sub> = 260 nm).

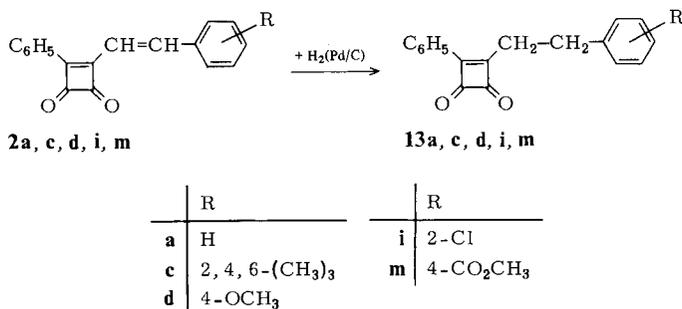
**1a** reagiert mit 3-Methoxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion<sup>9)</sup> (**10**) zu dem symmetrischen gelben Bis[3,4-dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl]methan (**11**), das durch Einwirkung von Dimethylformamid/Wasser in das beständige tiefrote Tautomere **12** umgewandelt wird.



Das IR-Spektrum von **11** zeigt erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem von **1a**, die Carbonylabsorptionen liegen bei 1785 und 1760 cm<sup>-1</sup>. **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<sup>-1</sup> (γOH) charakterisiert werden.

Der Keto-Enol-Übergang von **11** zu **12** wird im UV-Spektrum besonders deutlich:  $\lambda_{\max}$  **11** ( $\text{CHCl}_3$ ) = 300 nm ( $\epsilon = 17000$ ),  $\lambda_{\max}$  **12** ( $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$ ) = 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  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die gegenüber den Ausgangsverbindungen durch die aufgehobene Styrylkonjugation nach höheren Frequenzen verschoben sind. Das Fehlen der Eduktsignale um 975  $\text{cm}^{-1}$  bestätigt nachträglich deren Zuordnung zur CH-Waggingschwingung der Doppelbindungen.

Wir danken der *Hoechst AG* für die Bereitstellung eines Autoklaven sowie für Chemikalien-spenden. 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**<sup>1,10</sup> 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-( $\alpha$ -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**<sup>1,11</sup> 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- $\alpha$ -phenyl-trans-styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**4a**) und 3-(4-Chlor- $\alpha$ -phenyl-trans-styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**4b**):* 992 mg (4.0 mmol) **1c**<sup>1)</sup> 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	$\nu_{C=O}$ ( $cm^{-1}$ ) (Verringerung)
3-Phenyl-4- <i>trans</i> -styryl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>2a</b> )	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 ( <b>2b</b> )	tiefgelbe 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 ( <b>2c</b> )	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 ( <b>2d</b> )	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 ( <b>2e</b> )	gelbe Nadeln (Ethanol/Dioxan)	D	237 (30)	$C_{19}H_{11}NO_2$ (285.3)	Ber. 79.99 3.89 Gef. 79.72 4.05	1790, 1760
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzamid ( <b>2f</b> )	gelbe Kristalle (Eisessig)	B	270 (Zers.) (64)	$C_{19}H_{13}NO_3$ (303.3)	Ber. 75.23 4.32 Gef. 75.01 4.25	1770
3-(4-Nitro- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>2g</b> )	gelborange Nadeln (Dioxan)	B	244 (74)	$C_{18}H_{11}NO_4$ (305.3)	Ber. 70.81 3.63 Gef. 70.59 3.76	1780, 1750
3-(4-Chlor- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>2h</b> )	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 ( <b>2i</b> )	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 ( <b>2k</b> )	orange Kristalle (Chloroform/Dioxan)	B	238 (Zers.) (57)	$C_{19}H_{10}ClNO_4$ (339.7)	Ber. 63.65 2.95 Gef. 63.92 3.02	1750
3-[4-(Dimethylamino)- <i>trans</i> -styryl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>2l</b> )	weinrote Kristalle (Methanol/Aceton)	B	227 (63)	$C_{20}H_{17}NO_2$ (303.4)	Ber. 79.18 5.65 Gef. 79.28 5.66	1765, 1745
4-[2-(3,4-Dioxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)vinyl]benzoesäure-methylester ( <b>2m</b> )	tiefgelbe 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 ( <b>2n</b> )	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 ( <b>2o</b> )	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 ( <b>2p</b> )	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 ( <b>2q</b> )	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-4H-chromen-3-yl)vinyl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>2r</b> )	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 ( <b>5a</b> )	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 ( <b>13a</b> )	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 ( <b>13c</b> )	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 ( <b>13d</b> )	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 ( <b>13i</b> )	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 ( <b>13m</b> )	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-( $\alpha$ -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 ( <b>3a</b> )	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-( $\alpha$ -Methyl-4-nitro- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>3b</b> )	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- $\alpha$ -methyl- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>3c</b> )	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- $\alpha$ -methyl- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>3d</b> )	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- $\alpha$ -methyl- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>3e</b> )	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- $\alpha$ -methyl-2-nitro- <i>trans</i> -styryl)-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>3f</b> )	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)- $\alpha$ -methyl- <i>trans</i> -styryl]-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion ( <b>3g</b> )	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 ( <b>3h</b> )	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 ( <b>3i</b> )	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 ( <b>5b</b> )	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<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.7–7.5 (m; 14H), 8.35 (s; 1H).

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>FO<sub>2</sub> (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<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.9–7.5 (m; 14H), 8.32 (s; 1H).

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub> (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<sup>-1</sup> (CH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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).

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (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<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> (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) Natriummethylat werden in 100 ml absol. Ethanol 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit Eis/HCl hydrolysiert. Man extrahiert mit CHCl<sub>3</sub>, 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<sup>-1</sup> (OH). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 355 nm (4.14). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65 (s; 3H), 3.52 (s; 2H), 7.0–8.0 (m; 10H), 10.65 (s; 1H).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (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<sup>1,9</sup>** und 440 mg (10 mmol) Natriummethylat werden 4.5 h in 200 ml absol. Methanol bei Raumtemp. gerührt. Man gießt dann in 500 ml verd., eiskalte Salzsäure und extrahiert mit CHCl<sub>3</sub>. Die organische Phase wird einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen (kein Neutralwaschen!), über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup> (CH). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 300 nm (4.23). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.70 (s; 2H), 7.4–7.7 (m; 6H, *m/p*-Phenyl-H), 7.9–8.2 (m; 4H, *o*-Phenyl-H).

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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<sup>-1</sup> (OH). – UV (CHCl<sub>3</sub>/DMF): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 380 (4.28). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]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).

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O (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  $\text{CHCl}_3$  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, <sup>4a)</sup> S. 36, <sup>4b)</sup> 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]