

Notizen

Reaktionen mit Cyclobutendionen, LXIII¹⁾

Zur Konstitution von 4-Alkyl-4-aryl-2-hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-onen

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 18. Mai 1981

Reactions with Cyclobutenediones, LXIII¹⁾

About the Structures of 4-Alkyl-4-aryl-2-hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-ones

1:1 reactions of alkylmagnesium bromides with 3,4-diphenyl-3-cyclobutene-1,2-dione (**1**) do not lead to the originally proposed 1,2-adducts (**4a'** – **d'**) but rather to the 1,4-addition products (**4a** – **d**), the structures of which are verified with the help of chemical and spectroscopic methods. 3-Methyl-4-phenyl-3-cyclobutene-1,2-dione (**2**) reacts with anisol under Friedel-Crafts conditions to give **4e**, a methoxy derivative of **4a**. Bromination of **4c** and **e** leads to the cyclobutanedione derivatives **3a** and **b**.

Die unter der Einwirkung von Alkylmagnesiumbromiden auf 3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-dion^{3,4)} (**1**) entstandenen 1:1-Additionsprodukte wurden von *Hambrecht et al.*⁵⁾ aufgrund spektroskopischer Untersuchungen als 2-Alkyl-2-hydroxy-3,4-diphenyl-3-cyclobuten-1-one (**4a'** – **d'**) angesehen. Da deren IR-Daten jedoch auffällig denen von 2-Hydroxy-2-cyclobuten-1-onen **4f** ähneln, muß die ursprüngliche Konstitutionsannahme in Zweifel gezogen werden.

Als charakteristische IR-Absorptionen von 4-Aryl-2-hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-onen **4f**^{4,6)} gelten die durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung hervorgerufene OH-Absorption bei 3400–2800 cm⁻¹ (Maximum um 3180 cm⁻¹), eine Carbonyl- und Vierringdoppelbindungs-Valenzschwingung um 1735 bzw. 1640 cm⁻¹ sowie eine OH-Deformationsschwingung um 1385 cm⁻¹⁴⁾. Vergleicht man die untereinander kaum streuenden IR-Absorptionen⁵⁾ der als Hydroxy-cyclobutenone **4a'** – **d'** beschriebenen Verbindungen mit den oben genannten Daten, so wird eine weitgehende Übereinstimmung ersichtlich (Tab. 1).

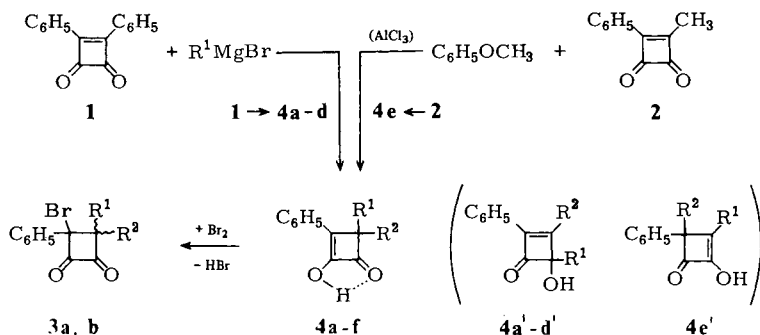
Auch die Lage des Hydroxylproton-Signals in den ¹H-NMR-Spektren von **4a'** – **d'** (CDCl₃, TMS intern) entspricht den bei **4f** (CDCl₃/[D₆]DMSO, TMS intern) beobachteten Werten, wobei für letztere eine durch das polarere Lösungsmittel bedingte leichte Tieffeldverschiebung zu berücksichtigen ist.

Es ist also anzunehmen, daß die 1:1-Umsetzung der Alkyl-Grignardverbindungen mit **1** unter 1,4-Addition zu den Cyclobutenolonen **4a** – **d** und nicht zu den 1,2-Addukten **4a'** – **d'** führt. Entsprechende nucleophile 1,4-Additionen an Phenylcyclobuten-1,2-dione sind bekannt⁷⁾.

Chem. Ber. **115**, 791 – 794 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009 – 2940/82/0202 – 0791 \$ 02.50/0



3 4	R ¹	R ²	4
a	CH ₃	C ₆ H ₅	a'
b	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	b'
a c	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	c'
d	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	d'
b e	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	e'
f	H	Aryl	

Tab. 1. Spektroskopische Daten der 4-Aryl-2-hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-one **4a-f**

4	νOH	IR [cm ⁻¹]		νC=C Vierring	δOH	¹ H-NMR δOH [ppm]
		(Maximum)	νC=O			
(a') a ^{a)}	3400–2800	(3180)	1730	1640		9.45
(b') b ^{a)}	3400–2800	(3180)	1730	1635		9.60
(c') c ^{b)}	3400–2800	(3200)	1725	1640	1385	9.08
(d') d ^{a)}		(3180)	1720	1625		9.58
e	3400–2800	(3190)	1735	1645	1390	10.60
f ^{c)}	3400–2800	(3180)	1735	1640	1385	10.50

a) Daten nach Lit.⁵⁾. – b) IR-Daten einer nach Lit.⁵⁾ dargestellten Probe. – c) Durchschnittswerte nach Lit.⁴⁾ (IR) bzw.⁶⁾ (NMR).

Außer der spektroskopischen Konstitutionszuordnung kann beispielhaft für **4c** ein chemischer Beweis für das Vorliegen eines 1,4-Additionsproduktes geführt werden. Während die Bromierungen von **4f** unter Dehydrierung zu Aryl-phenyl-cyclobuten-1,2-dionen führen^{4,6)}, reagiert **4c** zum Cyclobutandion **3a**, dessen Bildung als α-Ketohalogenierung des zu **4c** tautomeren Ketons gedeutet werden muß. Im IR-Spektrum von **3a** fehlen folglich die OH- und C=C-Absorptionen des Eduktes, dafür treten bei 1808 und 1776 cm⁻¹ zwei Carbonylbanden mit einer für Cyclobutandione typischen hohen Lage auf. Da die Bromierung von **4c'** keinesfalls zu **3a** führen kann, ist diese Konstitution durch das chemische Verhalten auszuschließen.

Ein weiterer Konstitutionsbeweis durch unabhängige Synthese von **4a** durch 1,4-Addition von Benzol an 3-Methyl-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**2**)^{8,9} unter Friedel-Crafts-Bedingungen scheiterte an den geringen Reaktivitäten der Komponenten. Wird dagegen das nucleophilere Anisol eingesetzt, so erhält man das bisher unbekannte 2-Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-3-phenyl-2-cyclobuten-1-on (**4e**).

Die Konstitution von **4e** ergibt sich aus Analyse, Spektren und dem Folgeprodukt **3b**. Die strukturelevanten IR- und ¹H-NMR-Absorptionen (s. Tab. 1) sind für ein 1,4-Addukt typisch, das als Methyl-Homologes von **4f** angesehen werden kann. Ein möglicher Angriff in 2-O,4-Stellung von **2** zu **4e'** wird durch die UV-Absorption (λ_{\max} (lg ϵ) = 361 nm (3.85)) ausgeschlossen, da ein 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclobuten-1-on-System ein langwelliges Maximum von lediglich 260 nm erwarten läßt¹⁰.

Die Bromierung von **4e** führt analog zu **4c** zu einem Monobrom-Substitutionsprodukt **3b**, das die gleiche orangefarbene Farbe wie **3a** und sehr ähnliche Carbonylabsorptionen (1807, 1782 cm⁻¹) aufweist. Das Cyclobutandion **3b** ist nur mit einem 1,4-Additionsprodukt als Edukt zu vereinbaren.

Wir danken der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden und die Bereitstellung eines Autoklaven.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Electrothermal Apparatus 6304, korrigiert. – IR-Spektren (KBr): Gerät Perkin-Elmer 177. – ¹H-NMR-Spektren (TMS interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz). – UV-Spektren (Ethanol): Gerät Beckman DB-GT. – CHN-Analysen: Elemental Analyser 1104, Carlo Erba.

2-Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-3-phenyl-2-cyclobuten-1-on (4e): Man löst 1.0 g (6.0 mmol) **2**^{8,9} in 30 ml trockenem Anisol, fügt 960 mg (7.2 mmol) AlCl₃ hinzu und hält unter Rühren 1 h bei 80°C. Man hydrolysiert mit Eis/HCl, extrahiert mit CHCl₃ und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer i. Vak. Das Rohprodukt kristallisiert aus Methanol in farblosen Kristallen aus. Ausb. 570 mg (34%), Schmp. 207°C. – IR, UV: s. allgemeiner Teil. – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO): δ = 1.8 (s; 3H, CCH₃), 3.69 (s; 3H, OCH₃), 6.55–6.8 (AA'BB'-Hälfte, 2H), 7.0–7.35 (m; 5H, AA'BB'-Hälfte und *m,p*-Phenyl-H), 7.35–7.6 (m; 2H, *o*-Phenyl-H), 10.6 (s; 1H, Enol-H).

C₁₈H₁₆O₃ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 77.11 H 5.76

3-Brom-4-isopropyl-3,4-diphenyl-1,2-cyclobutandion (3a) und 3-Brom-4-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-3-phenyl-1,2-cyclobutandion (3b): 560 mg (2.0 mmol) **4c**⁵ bzw. **4e** werden mit 320 mg (2.0 mmol) Brom in 100 ml trockenem CCl₄ unter Zugabe von 1 Tropfen Pyridin 20 min unter Rückfluß gekocht. Die Ansätze werden filtriert und im Rotationsverdampfer eingengt. Aus *n*-Hexan erhält man orangefarbene Kristalle.

3a: Ausb. 520 mg (73%), Schmp. 135°C. – IR: 3063, 2995, 2975, 2940 (CH), 1808, 1776 (C=O), 1603, 1583, 1500 (C=C), 698 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.43 (d, *J* = 6.5 Hz; 3H, CCH₃), 0.82 (d, *J* = 6.5 Hz; 3H, CCH₃), 2.37 (sept, *J* = 6.5 Hz; 1H, CH), 7.1–8.0 (m; 10H, Phenyl-H).

C₁₉H₁₇BrO₂ (357.2) Ber. C 63.88 H 4.80 Gef. C 64.08 H 4.63

3b: Ausb. 230 mg (64%), Schmp. 130°C (Zers.). – IR: 3070, 3000, 2960, 2935, 2840 (CH), 1807, 1782 (C=O), 1608, 1582, 1500 (C=C), 1253, 1040 cm^{-1} (C–O–C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (s; 3H, CCH_3), 3.85 (s; 3H, OCH_3), 6.9 (AA'BB'-Hälfte; 2H), 7.1–7.8 (m; 7H, arom. H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_3$ (359.2) Ber. C 60.19 H 4.21 Gef. C 60.00 H 4.40

-
- 1) LXII. Mittel.: W. Ried, M. Vogl und H. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **1982**, im Druck.
 - 2) M. Vogl, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1981.
 - 3) A. T. Blomquist und R. A. Vierling, Tetrahedron Lett. **1960**, 655.
 - 4) W. Ried und D. P. Schäfer, Chem. Ber. **102**, 4193 (1969).
 - 5) J. Hambrecht, H. Straub und E. Müller, Chem. Ber. **107**, 3962 (1974).
 - 6) W. Ried und M. Vogl, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 101.
 - 7) H. Knorr und W. Ried, Synthesis **1978**, 649.
 - 8) W. Ried und H. Kohl, Synthesis **1978**, 1971, 542.
 - 9) W. Ried und M. Vogl, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 - 10) J. S. Chickos, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5750 (1970).

[201/81]