

PHENYLOGE DER QUADRATSAEURE

W. Broser und M. Seekamp¹⁾
Institut für Organische Chemie
der Freien Universität Berlin

(Received 18 October 1966)

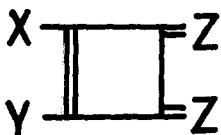
Die hohe Acidität der Quadratsäure (2a)^{2,3)} wird auf die besonderen Bindungsverhältnisse des Diketocyclobutensystems zurückgeführt^{2b,4,5)} Es erscheint deshalb interessant zu untersuchen, ob der Einfluß dieses Systems auch bei den Phenylonen der Quadratsäure erhalten bleibt. Das Mono- und das Diphenyloge 2b und 2d stellten wir wie folgt dar:

4-Bromphenol (200 mMol in 300 ml abs. Aether) ergibt bei 0°C mit n-Butyllithium (200 mMol in 150 ml abs. Aether) das Lithiumphenolat, aus dem durch Zugabe zu weiterem n-Butyllithium (200 mMol) in siedendem Aether die lithiumorganische Verbindung entsteht. Diese liefert mit Perfluorocyclobuten in einer in Analogie zu S. Dixon⁶⁾ durchgeführten Reaktion 1d. p-Anisylmagnesiumbromid reagiert mit Perfluorocyclobuten oder 1.2-Dichlortetrafluorocyclobuten-1 analog zu J.D. Park und R. Fontanelli⁷⁾ zu 1a bzw. 1b. Beim Behandeln von 1a bzw. 1b (40 mMol in 50 ml Aethanol) mit 200 mMol Kaliumhydroxid in 200 ml Aethanol in der Siedehitze entsteht 1c.
Achtstündiges Sieden von 1d (50 mMol) in 70 ml Bromwasser-

stoff/Eisessig-Lösung (37%), anschließendes Eingießen in 2 l Wasser, Aufkochen, Dekantieren von öligen Nebenprodukten und Einengen der wässrigen Lösung liefert nach dem Abkühlen 2d als hellgelbes amorphes Pulver. Umkristallisation erfolgt aus Wasser bzw. Methanol/Wasser-Mischungen. 1a und 1b ergeben unter diesen Bedingungen 2c, während 1c schon mit verdünnter wässriger Salzsäure zu 2c reagiert. Werden 1a - 1c mit wässriger Bromwasserstoffsäure (63%) in der Siedehitze behandelt, entsteht 2b.

TABELLE 1

	X	Y	Z
<u>1a</u>	-F	-C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	=F ₂
<u>1b</u>	-Cl	-C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	=F ₂
<u>1c</u>	-OC ₂ H ₅	-C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	=F ₂
<u>1d</u>	-C ₆ H ₄ OH(p)	-C ₆ H ₄ OH(p)	=F ₂
<u>2a</u>	-OH	-OH	=O
<u>2b</u>	-OH	-C ₆ H ₄ OH(p)	=O
<u>2c</u>	-OH	-C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	=O
<u>2d</u>	-C ₆ H ₄ OH(p)	-C ₆ H ₄ OH(p)	=O



Die IR-Spektren der Cyclobutene 1a - 2d zeigen die für die -C=C-Bindung (1540-1780 cm⁻¹) und die -CF₂- (1050-1150 cm⁻¹) und >C=O -Gruppen (1700-1800 cm⁻¹) charakteristischen Banden. Die pK-Werte 1d, 2a - 2d und der Vergleichssubstanzen 4.4'-Dihydroxystilben und Phenol wurden durch potentiometrische Titration unter Verwendung kombinierter Glaselektrodenketten (Einstabmeßketten mit Thalamidableitung der Fa. Schott und Gen., Mainz), die durch Titrisol-Puffergemische und Standardacetatpuffer-Merck geeicht wurden, bei 20°C bestimmt. Titriert wurde mit 0,4 n bzw. 1 n wässriger

Natriumhydroxid-Lösung mit Hilfe einer Ultramikrobürette. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit von 1d, 2d und 4.4'-Dihydroxystilben mußte auch im Lösungsmittelsystem Aceton-Wasser gemessen werden. Die dabei erhaltenen 'scheinbaren' pK'-Werte sind nach W. Simon^{9,10}) in ein und demselben Lösungsmittelsystem miteinander vergleichbar. Zur Titration lag Verbindung 2a in wässriger Lösung 10^{-1} molar, in 50% Aceton $4 \cdot 10^{-2}$ molar vor, die Verbindung 2d war in 25% Aceton 10^{-4} molar, 4.4'-Dihydroxystilben in 50% Aceton 10^{-2} molar. Die übrigen pK-Werte wurden in Wasser und 50% Aceton in ca. 10^{-2} molaren Lösungen gemessen.

TABELLE 2

	Schmp. °C	Ausb. %	IR _{KBr} cm ⁻¹	pK (Wasser)	pK' (25% Aceton)	pK' (50% Aceton)
<u>1a</u>	36	79	1710 1090 1115			
<u>1b</u>	39	32	1640 1085 1115			
<u>1c</u>	53	90	1670 1090 1110			
<u>1d</u>	217	40	3450 1090 1130			pK ₁ ' 9,32 pK ₂ ' 10,57
<u>2a</u>	293 Zers.	2)	2)	pK ₁ 1,50 ⁸⁾ pK ₂ 2,93 ⁸⁾		pK ₁ ' 1,75 pK ₂ ' 5,35
<u>2b</u>	250 Zers.	25	1760 1780 1660	pK ₁ 1,85 pK ₂ 8,35		pK ₁ ' 2,00 pK ₂ ' 8,98
<u>2c</u>	207 Zers.	30	1710 1770 1660	pK 2,05		pK' 2,27
<u>2d</u>	254 Zers.	20	1725 1780 1550		pK ₁ ' 5,75 pK ₂ ' 9,00	pK ₁ ' 7,82 pK ₂ ' 9,33

Wie ein Vergleich mit den pK - bzw. pK' -Werten von 2a, 2c und 2d ergibt, entsprechen in 2b die pK_1 - bzw. pK_1' -Werte der Dissoziation der Vierring-, die pK_2 - bzw. pK_2' -Werte der phenolischen Hydroxylgruppe. Die phenolischen Hydroxylgruppen von 2b und 2d sind, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, wesentlich stärker sauer als die der Vergleichssubstanzen 1d, 4.4'-Dihydroxystilben (in 50% Aceton sind pK_1' 10,83, pK_2' 11,70) und Phenol (in Wasser pK 9,90; in 25% Aceton pK' 10,40; in 50% Aceton pK' 11,40). Die besonderen Bindungsverhältnisse des Diketocyclobutensystems wirken sich also auch auf die Acidität der Phenylogene der Quadratsäure aus.

Dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung.

- 1) Teil der in Arbeit befindlichen Dissertation, Freie Universität Berlin.
- 2) (a) S.Cohen, J.R.Lacher, J.D.Park, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3480 (1959)
 (b) J.D.Park, S.Cohen, J.R.Lacher, J.Amer.Chem.Soc. 84, 2919 (1962)
- 3) G.Maahs, Angew.Chem. 75, 982 (1963); Angew.Chem.internat. Edit. 2, 690 (1963)
- 4) (a) R.West, H.Y.Niu, D.L.Powell, M.V.Evans, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6204 (1960) (b) R.West, J.D.Powell, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2577 (1963)
- 5) S.Cohen, S.G.Cohen, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1533 (1966)
- 6) S.Dixon, J.Org.Chem. 21, 400 (1956)
- 7) J.D.Park, R.Fontanelli, J.Org.Chem. 28, 258 (1963)
- 8) Die in dieser Arbeit angegebenen pK -Werte weichen von den in der Literatur genannten, z.T. einander widersprechenden Werten $pK_1 \approx 1^{2a}$, $pK_2 = 2,2^{2a,5}$ und $pK_2 = 3,0^{2b}$ ab.
- 9) W.Simon, Angew.Chem. 76, 772 (1964)
- 10) Weitere Hinweise zur Problematik der Titration in nichtwässrigen Lösungsmittelsystemen finden sich bei 9).