

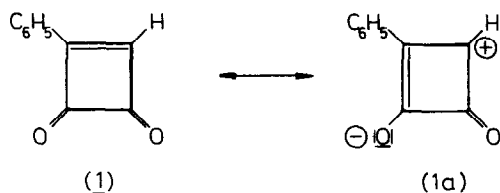
REAKTION VON PHENYLCYCLOBUTENDION MIT SÄUREHALOGENIDEN

W. Ried und A. H. Schmidt

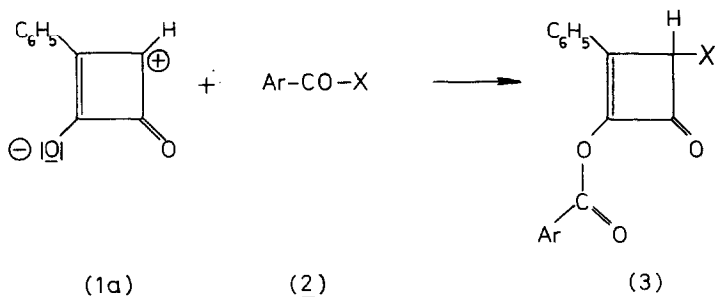
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Received in Germany 12 March 1969; received in UK for publication 19 March 1969)

Neben zahlreichen Reaktionen, die unter Öffnung des Vierringes verlaufen¹⁾, sind solche Umsetzungen des Phenylcyclobutendions(1) von besonderem Interesse, die unter Erhalt des Vierringes eine Verschiebung der Doppelbindung im Ring bewirken und zu 1,4-Additionen Anlass geben²⁾³⁾. Dabei kann man annehmen, daß Phenylcyclobutendion(1) aus seiner polaren Grenzstruktur(1a) heraus reagiert.



Eine Reaktion dieses Typs entdeckten wir bei der Umsetzung von Phenylcyclobutendion(1) mit Aroylhalogeniden(2). Unter Berücksichtigung der polaren Struktur(1a) nehmen wir folgenden summarischen Reaktionsverlauf an :






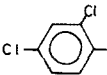
Es zeigte sich, daß die Natur des Halogens X weitgehend für den Reaktionsablauf verantwortlich ist. Während bei Verwendung von Benzoylbromid und Aroylchloriden ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) selbst nach 48 Stunden keine Umsetzung stattgefunden hatte, war die Reaktion mit Benzoyljodid ($X = \text{J}$) bereits nach einer Stunde beendet.

Durch systematische Untersuchungen fanden wir, daß die Reaktion von (1) mit Benzoyljodid durch wasserfreies Zinkchlorid katalysiert wird. In seiner Gegenwart war die Umsetzung bereits nach wenigen Minuten beendet, wobei eine sehr starke Wärmeentwicklung beobachtet werden konnte.

Bei Verwendung katalytischer Mengen Zinkchlorid gelang es nun auch, Benzoylbromid und Aroylchloride mit (1) umzusetzen. Benzoylbromid reagierte dabei ähnlich heftig wie Benzoyljodid; die Umsetzung mit Aroylchloriden verlief hingegen sehr langsam. Erst nach ca. 48 Stunden hatten sich die Additionsprodukte (3a) und (3d) in hoher Ausbeute gebildet.

Die erhaltenen Additionsprodukte und ihre charakteristischen Absorptionen im UV-Bereich *) sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

TABELLE Nr. 1

Nr.	Ar	X	Fp °C	λ_{max} m μ	ϵ_{max}
(3a)		Cl	118-120	294	24 895
(3b)		Br	136-138	297	22 770
(3c)		J	118-119	303	17 090
(3d)		Cl	124-126	293	22 245

*) Cary Spektrophotometer, Modell 15.
Acetonitril als Lösungsmittel

Die Struktur der Verbindungen (3a - 3d) konnte durch spektroskopische Untersuchungen gesichert werden.

Das NMR-Spektrum von (3a) (CDCl_3 Lösung bei 60 MHz) zeigt zwei Signale : Ein Multiplett bei 7,4 - 8,3 ppm (δ), das auf die Absorption der 10 Phenylprotonen zurückzuführen ist, sowie ein Singlett bei 5,59 ppm (δ) für das Proton am C_4 Atom des Ringes.

Bei folgenden Wellenzahlen treten charakteristische IR-Absorptionsbanden auf :

1775 cm^{-1} (vs) C=O des Vierringes, 1750 cm^{-1} (vs) C=O der Estergruppierung, 1630 cm^{-1} (s) C=C, 1240 cm^{-1} (s,broad) und 1175 cm^{-1} (m) C-O der Estergruppierung, 600 cm^{-1} (m) C-Cl.

Die Absorptionen bei 1775 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} wurden bereits für C=O und C=C Gruppierungen ähnlicher Vierringsysteme beobachtet^{1b)3)}

In gleicher Weise stehen die UV-Absorptionsspektren der Verbindungen (3a - 3d) (Tabelle Nr.1) in guter Übereinstimmung mit den UV-Spektren ähnlicher Substanzen^{1b)3)4)}.

Die Werte aus den Elementaranalysen sowie die Deutung des Massenspektrogrammes der Verbindung (3b) sind in Einklang mit der angenommenen Struktur(3).

Die Substanzen (3a - 3d) müssen somit als 2-Aroyloxy-4-halogeno-3-phenyl-2-cyclobutenone angesehen werden.

Alle Versuche, aus Phenylcyclobutendion(1) und aliphatischen Säurehalogeniden analoge Verbindungen herzustellen, verliefen bisher ohne Erfolg.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST AG für die Bereitstellung eines Autoklaven sowie für Chemikalienspenden.

LITERATUR

- 1 a) L. Skattebøl und J. D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. , 80 4085 (1958)
- b) E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 82 1793 (1960)
- 2) F. B. Mallory und J. D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 83 393 (1961)
- 3) R. C. De Selms
Tetrahedron Letters 53 5545 (1968)
- 4) M.C. Caserio, H.E. Simmons Jr, A.E. Johnson und J.D. Roberts
J. Am. Chem. Soc. 82 3102 (1960)