

REAKTION VON 2-HALO-1-PHENYL-CYCLOBUT-1-EN-3,4-DION  
MIT NATRIUMAZID <sup>1)</sup>

A. H. Schmidt<sup>\*)</sup> und W. Ried

Institut für Organische Chemie der Universität  
Frankfurt am Main

Herrn Prof. Dr. J. Schmidt-Thomé zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received in Germany 9 May 1969; received in UK for publication 19 May 1969)

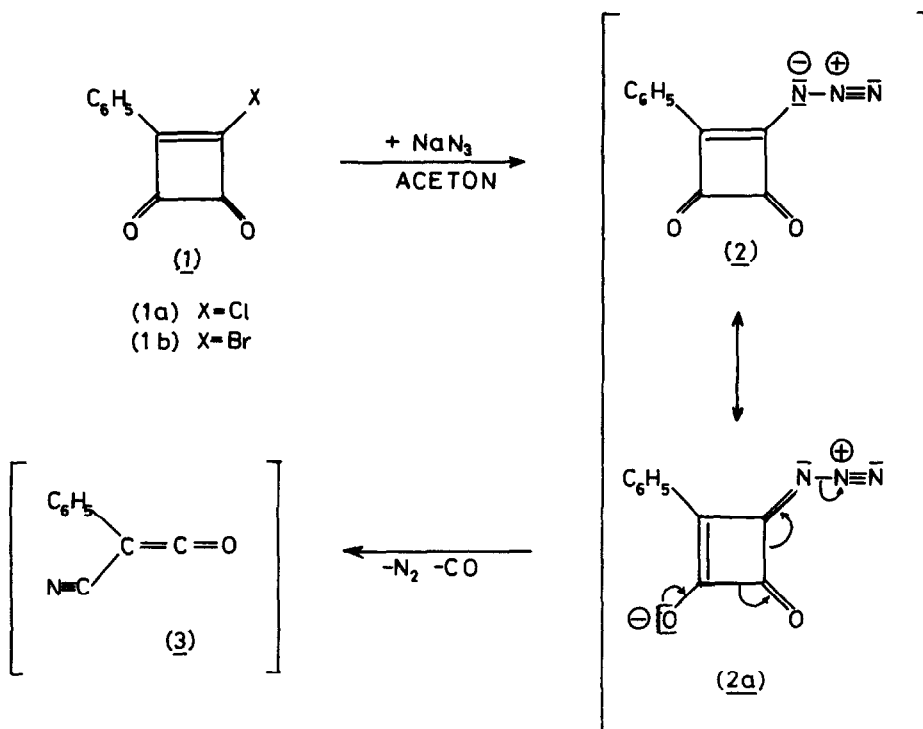
J. D. Roberts zeigte <sup>2)</sup>, daß ein Austausch des Broms im 2-Brom-1-phenyl-cyclobut-1-en-3,4-dion (1a) gegen Jod unter den Bedingungen der Finkelstein-Reaktion ohne Schwierigkeiten möglich ist. Daher erschien es uns sinnvoll, zu untersuchen, ob das Halogenatom in (1) unter gleichen Bedingungen auch gegen die Azidgruppe ausgetauscht werden kann.

Zu einer Suspension von Na-Azid in Aceton ließen wir eine acetonische Lösung von (1) bei Raumtemperatur zutropfen. In schwach exothermer Reaktion erfolgte dabei eine Gasentwicklung, deren Heftigkeit sich mit zunehmender Eintropfgeschwindigkeit vergrößerte. Die Gasanalyse ergab, daß nahezu 2 Mole Gas - bezogen auf einen 1-molaren Ansatz - entstanden waren und daß ein Gemisch aus gleichen Volumenanteilen N<sub>2</sub> und CO vorlag. Die Aufarbeitung des Ansatzes führte zu einem orangefarbenen Öl, aus dem geringe Mengen einer festen Substanz isoliert wurden, über deren Struktur wir jedoch noch keine Angaben machen können.

Obwohl die Darstellung des zu (1) analogen Azides (2) damit gescheitert war, erregte die Reaktion unsere Aufmerksamkeit. Wir können nämlich annehmen, daß sich das erwartete Azid (2) intermediär bildet, infolge Instabilität jedoch sofort zerfällt. Die Reaktion bietet somit Gelegenheit, die thermische Zersetzung eines vinylogenen Säureazides zu studieren.

-----  
\*) Erstmals vorgetragen im Wissenschaftlichen Kolloquium der BADISCHEN ANILIN-& SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen am Rhein, am 7. März 1969

Die Abspaltung von je einem Mol  $N_2$  und CO sollte zur Bildung von Phenylcyan-  
keten (3) Anlaß geben. Seine Entstehung wird verständlich, wenn man die  
mesomere Grenzstruktur (2a) des Azides berücksichtigt. Auf die große Bedeu-  
tung mesomerer Formen vom Typ (2a) für das Verhalten des Phenylcyclobuten-  
dionsystems wurde erst kürzlich von uns hingewiesen <sup>3)</sup>.

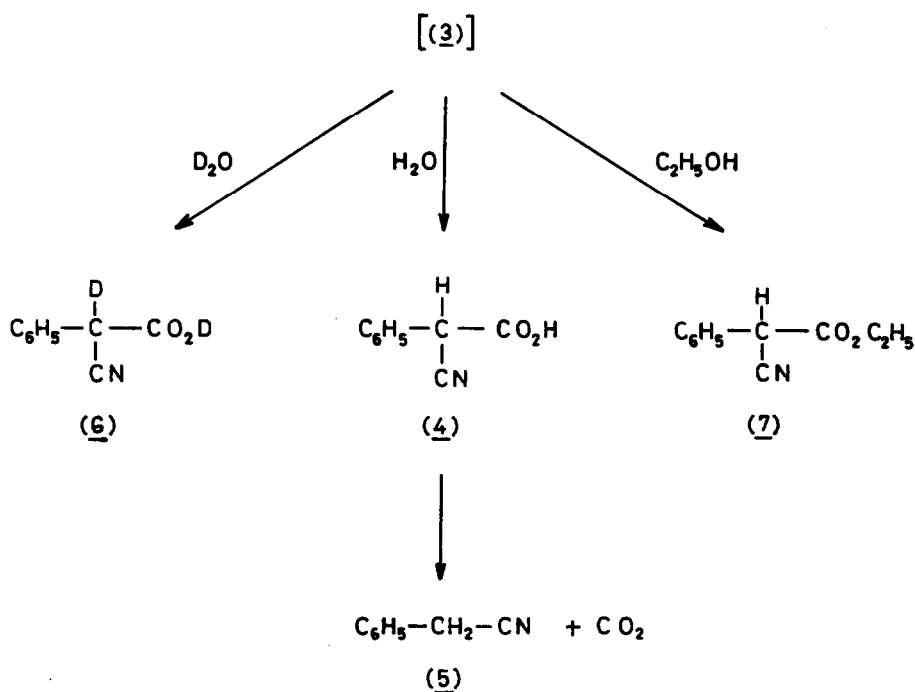


Der chemische Nachweis von (3) gestaltete sich recht einfach.

Auf Grund allgemeiner Betrachtungen über die Reaktionsfähigkeit von Ketenen <sup>4)</sup> sollte man erwarten, daß Phenylcyanacetylen (3) in Abwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners "unkontrolliert" zerfällt - was mit dem Experiment in Einklang steht -, durch nucleophile Agenzien jedoch abgefangen werden kann.

So sollte man bei Anwesenheit von  $H_2O$  die Bildung von Phenylcyanessigsäure (4) erwarten.

Wir änderten unser Experiment daher so ab, daß wir eine wäßrige Lösung von Na-Azid zu einer Lösung von (1) in Aceton (bei verschiedenen Temperaturen) tropfen ließen. Aus dem Reaktionsansatz konnten wir tatsächlich Phenylcyanessigsäure (4) in ca. 90 %iger Ausbeute isolieren <sup>5)</sup>. Die rohe Phenylcyanessigsäure war jedoch stets durch kleine Mengen Benzylcyanid (5) verunreinigt, was zu einer starken Schmelzpunktsdepression Anlaß gab.



Das unerwartete Auftreten von Benzylcyanid (5) wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß Phenylcyanessigsäure (4) zur Decarboxylierung neigt <sup>6)</sup>. In der Tat konnten wir in dem bei dieser Reaktion anfallenden Gasgemisch kleine Mengen CO<sub>2</sub> nachweisen.

In gleicher Weise fingen wir das Phenylcyaneten (3) mit D<sub>2</sub>O und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ab und gelangten dabei zu den erwarteten Verbindungen (6) und (7).

ANMERKUNGEN UND LITERATURHINWEISE

- 1) Kurz vor Beendigung dieses Manuskriptes erschien von R. C. De Selms , Tetrahedron Letters 15 (1969) 1179 eine Abhandlung über das gleiche Thema.
- 2) E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts J. Am. Chem. Soc. 82 1793 (1960)
- 3) W. Ried und A. H. Schmidt Tetrahedron Letters , im Druck
- 4) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie , VII/4 52ff
- 5) Die rohe Phenylcyanessigsäure (4) wurde fünf mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Die Elementaranalyse lieferte danach folgende Werte (= berechnet) :  
C : 66,77 % (67,07), H : 4,29 % (4,38), N : 8,88 % (8,69)  
IR-Spektrum : (KBr-Preßling)  $2260\text{cm}^{-1}$  C $\equiv$ N  
 $3100 - 2200\text{ cm}^{-1}$  und  $1720\text{ cm}^{-1}$  COOH - Gruppe  
NMR-Spektrum: ( $\text{CDCl}_3$  Lösung bei 60 MHz)  
Singlett bei 4,78 ppm ( $\delta$ ) C-H,  
Singlett bei 7,42 ppm ( $\delta$ ) Phenyl,  
Singlett bei 8,42 ppm ( $\delta$ ) COOH  
Massenspektrum : Mg : 161 (161,15)
- 6) J. C. Hessler Am. Chem. J. 32 119 (1904)

Wir danken der BADISCHEN ANILIN-& SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen am Rhein, für die Anfertigung von Massenspektren.