

SUBSTITUTIONEN AM 1-PHENYL-CYCLOBUTEN-(1)-DION-(3.4) ¹

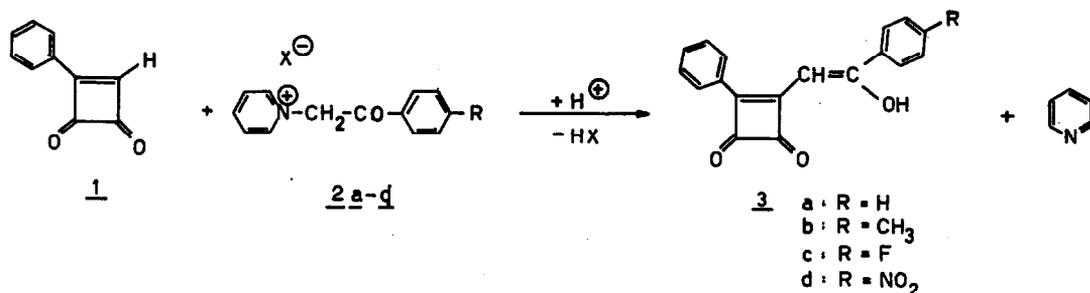
W. Ried, A. H. Schmidt, W. Kuhn und A. Bierendempfel ²

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

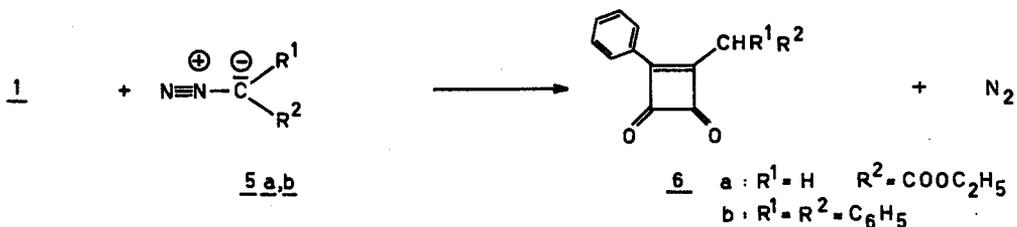
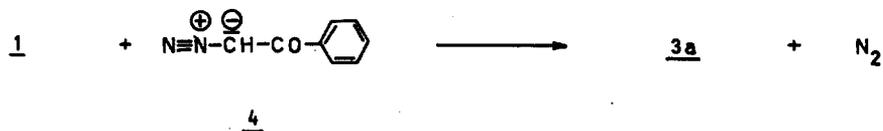
(Received in Germany 5 July 1972; received in UK for publication 10 August 1972)

Wir berichten nachstehend über zwei neuartige Substitutionen am 1-Phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) 1 und weisen auf die allgemeine Bedeutung dieses Reaktionstyps bei Umsetzungen mit 1 hin. ³ Ferner machen wir auf die ungewöhnliche Substituentenabhängigkeit einer der beiden Reaktionen aufmerksam. ⁴

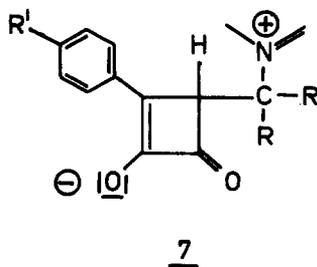
(A) 1 reagiert mit N-Phenacyl-pyridinium-halogeniden 2a-d in siedendem Eisessig zu den Cyclobutendionen 3a-d, denen aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren die angegebene Enolform zugeschrieben werden muß. 3a: Fp 133-134° aus Aceton/Methanol; 62%. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, HMDSO i. St., 100 MHz) δ 11,8 1H, s, austauschbar, enolische OH-Gruppierung; δ 8,1 - 7,75 4H, m, orthoständige Aryl-H; δ 7,5 - 7,3 6H, m, Aryl-H; δ 6,4 1H, s, olefinisches H. Acetylierung von 3a-c mittels Isopropenylacetat sowie Bromierung von 3a bestätigen die angenommene Struktur. Darüber hinaus konnten wir 3a auf unabhängigem Wege gemäß (B) synthetisieren.



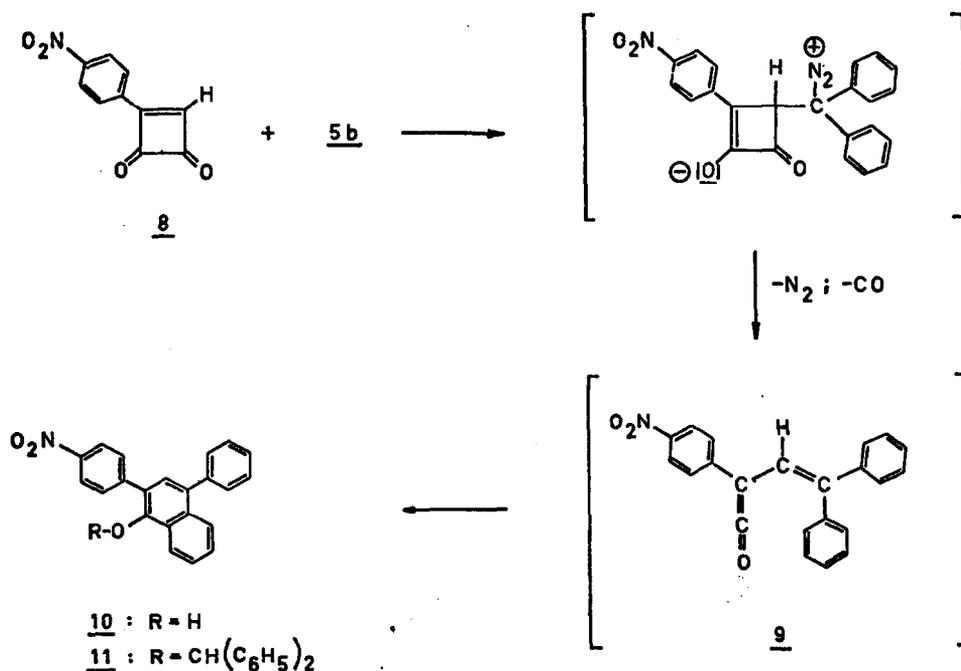
(B) Beim Eintragen von 1 in konzentrierte benzolische Lösungen der Diazoverbindungen 4, 5a, 5b entstehen Produktgemische, aus denen sich die substituierten Cyclobutendione 3a, 6a ⁵, 6b isolieren ließen. 6b: Fp 164-166° aus Athanol; 34%. ¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆, HMDSO i. St., 100 MHz) δ 8,0 - 7,8 2H, m, orthoständige Aryl-H; δ 7,6 - 6,9 13H, m, Aryl-H; δ 6,1 1H, s, Methin-H.



Wir legen beiden Reaktionen einen Additions - Eliminierungs - Mechanismus zugrunde. Der stark elektrophile Charakter von 1 in siedendem Eisessig sowie die hohe Nukleophilität der Diazoverbindungen 4, 5a, 5b deuten darauf hin, daß in beiden Umsetzungen eine gleichartige Zwischenstufe vom Typ 7 ($\text{R}^1 = \text{H}$) durchlaufen wird, die sich durch Abspaltung von Pyridin (Reaktion A) bzw. durch Eliminierung von Stickstoff und Hydridverschiebung (Reaktion B) auf einfache Weise stabilisiert.

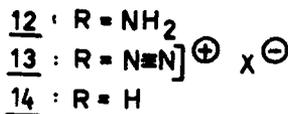
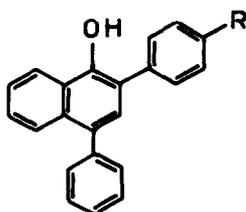


(C) Eine überraschende Möglichkeit der Stabilisierung eines Adduktes 7 ($\text{R}^1 = \text{NO}_2$) beobachteten wir bei der Umsetzung von *p*-Nitrophenylcyclobutendion 8 mit Diphenyldiazomethan 5b. Hierbei entsteht in 30% Ausbeute das α -Naphthol 10. Bei Verwendung eines Überschusses an 5b bildet sich ferner der Diphenylmethyldiäther 11. Ein Substitutionsprodukt, das in einer Reaktion gemäß (B) erwartet wurde, konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.



Die in Konjugation zur Enolatgruppierung des Vierringes befindliche Nitrogruppe wirkt offensichtlich einer Verschiebung der Doppelbindung im Vierring entgegen und verhindert einen Reaktionsverlauf nach (B). In Analogie zur Umsetzung von 2-Halogen-1-phenylcyclobuten-(1)-dion-(3.4) mit Natriumazid⁶ erfolgt vielmehr Eliminierung von N_2 und CO und - vermutlich über die Stufe des Vinylketens 9 - Bildung von 10. Wie ein Kontrollexperiment zeigt, führt die Einwirkung von 5b auf 10 zu 11 (gelbe Nadeln; Fp: 167° aus Methanol). Die intermediäre Existenz eines Vinylketens wurde bereits bei der Umlagerung von Diphenyl- α -thoxy-cyclobutenon in das entsprechende α -Naphthol in Erwägung gezogen.⁷

Die Konstitution von 10 ergibt sich aufgrund seiner spektroskopischen Daten und wurde darüber hinaus auf chemischem Wege gesichert. Über die Stufe des Amins 12 und der Diazoniumverbindung 13 gelang seine Überführung in das bekannte 2.4-Diphenyl-1-hydroxy-naphthalin 14.⁸



Vorversuche zeigen, daß Reaktion (C) auf weitere Diazoverbindungen (Phenyldiazomethan, Diazofluoren) ausgedehnt werden kann und weisen auf den allgemeinen Charakter dieser Umsetzung hin.

ANMERKUNGEN UND LITERATURHINWEISE

Von allen neuen Verbindungen liegen befriedigende Elementaranalysen vor.

1. Reaktionen mit Cyclobutendionen, 31. Mitteilung.
30. Mitteilung : A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek und H. Dietschmann, Angew. Chem., 84, 110 (1972) : Angew. Chem. internat. Edit., 11, 142 (1972).
2. Teil der geplanten Dissertation W. Kuhn sowie Teil der geplanten Diplomarbeit A. Bierendempfel ,
Universität Frankfurt am Main.
3. Zu der einzigen, bisher bekanntgewordenen Substitutionsreaktion an 1 , seiner Halogenierung mittels Brom bzw. Chlor, siehe E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1793 (1960).
4. Auf die Beeinflussung der Reaktivität von Phenylcyclobutendionen durch Substituenten in p - Stellung des Phenylkernes verweisen bereits W. Ried, A. H. Schmidt und W. Kuhn, Chem. Ber., 104, 2622 (1971).
5. 6a erwies sich identisch mit einer authentischen Probe. F. Bätz, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1971.
6. a. R. C. De Selms, Tetrahedron Letters, [London], (1969) 1179 ;
b. A. H. Schmidt und W. Ried, *ibid.* (1969) 2431.
7. J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker und R. B. Woodward, Helv. chim. Acta, 45, 600 (1962).
8. W. Mennicke, Dissertation, Universität des Saarlandes 1965.