

DARSTELLUNG UND OXIDATION VON CIS-1,2-BIS(PHENYLÄTHINYL)-3-CYCLOBUTEN-1,2-DIOLEN
EINE NEUE STEREOSPEZIFISCHE SYNTHESE VON CIS-4-OCTEN-1,7-DIIN-3,6-DIONEN

Jürgen Hambrecht und Henner Straub
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Lehrstuhl für Organische Chemie II, 74 Tübingen/Germany

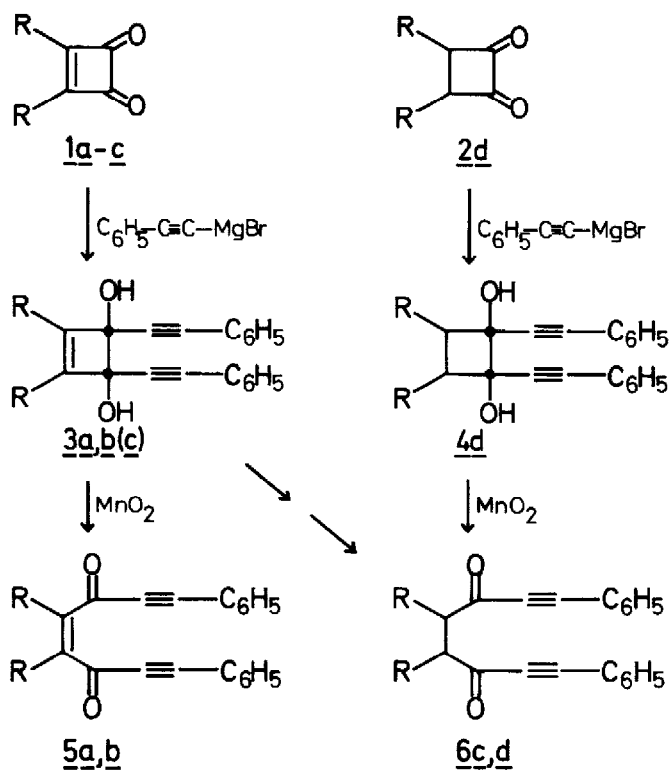
(Received in Germany 6 February 1976; received in UK for publication 23 February 1976)

1,2-Diäthynyl-substituierte Cyclobut-3-ene sind als Ausgangsverbindungen für Benzocyclobutadiene von Interesse^{1,2)}. Auf der Suche nach neuen Synthesewegen für solche Verbindungen haben wir bereits früher³⁾ die Reaktion von Phenyläthynylmagnesiumbromid mit 3,4-Diphenylcyclobuten-1,2-dion (1c) überprüft. Hierbei bildet sich unter spontaner elektrocyclischer Ringöffnung des Primäradduktes 3c und anschließender Tautomerisierung das 1,4,5,8-Tetraphenyl-1,7-octadiin-3,6-dion (6c)³⁾. Da die thermische, konrotatorische Ringöffnung von Cyclobut-3-enen allgemein durch Alkyl-Gruppen in 3,4-Stellung erschwert wird⁴⁾, haben wir nun die Synthese der Bis-Addukte 3a,b aus 3,4-Dimethyl⁵⁾- und 3,4-Diäthyl-cyclobuten-1,2-dion^{6,7)} (1a,b) versucht.

Führt man die Umsetzung mit überschüssigem Phenyläthynylmagnesiumbromid bei 0°C in Äther durch, so lassen sich tatsächlich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches⁸⁾ die kristallinen, bei Raumtemperatur stabilen⁹⁾ *c i s* - Diole 3a,b in 40 bzw. 50 proz. Ausbeute gewinnen. Die entsprechenden *t r a n s* - Isomeren können im Reaktionsgemisch nicht gefunden werden.

In ähnlicher Weise entsteht auch aus Cyclobutan-1,2-dion (2d)¹⁰⁾ ausschließlich das *c i s* - Addukt 4d (50% d.Th.). Diese stereospezifischen *c i s* - Additionen¹¹⁾ können möglicherweise auf eine intramolekulare Chelatbildung der O-MgBr-Funktion des Mono-Adduktes mit der benachbarten, noch unversehrten Carbonyl-Funktion zurückgeführt werden.

Die Strukturen der Diole 3a,b und 4d gehen eindeutig aus den Massen-, IR-, ¹H- NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sowie den Elementaranalysen¹²⁾ hervor. Die *cis*-Konfiguration der Diole läßt sich im IR-Spektrum durch Aufspaltung der OH-Valenzschwingungs-



R = a: CH₃, b: C₂H₅, c: C₆H₅, d: H

Tabelle: Ausbeuten und physikalisch-chemische Daten von 3a,b, 4d, 5a,b und 6d

	R	Ausb. %	Fp. °C	¹ H-NMR (δ-Werte in ppm, CDCl ₃ /TMS)		
				R	C ₆ H ₅	OH ⁺
<u>3a</u>	CH ₃	40	124 (Zers.)	1,79 (s, 6)	7,1-7,6 (m, 10)	3,52 (s, 2)
<u>3b</u>	C ₂ H ₅	45	87 (Zers.)	1,19 (t, 6) 2,28 (q, 4)	7,1-7,6 (m, 10)	3,26 (s, 2)
<u>4d</u>	H	50	92	2,29 (m, 4)	7,1-7,6 (m, 10)	3,03 (s, 2)
<u>5a</u>	CH ₃	95	83	2,12 (s, 6)	7,3-7,9 (m, 10)	-
<u>5b</u>	C ₂ H ₅	90	60	1,26 (t, 6) 2,53 (q, 4)	7,2-7,8 (m, 10)	-
<u>6d</u>	H	95	109	3,24 (s, 4)	7,2-7,8 (m, 10)	-

⁺) Signal verschwindet nach D₂O-Austausch.

bande bei Aufnahme einer ca. 2 mmolaren Lösung in Tetrachlorkohlenstoff¹³⁾ und durch die Farbreaktion mit Osmium-VIII-oxid¹⁴⁾ beweisen. Die cis-Konfiguration ergibt sich auch aus der folgenden Umsetzung.

Nach G. Ohloff und W. Giersch¹⁵⁾ können vicinale, cis-konfigurierte Diole höhergliedriger Ringsysteme mit aktivem Braunstein unter Ringöffnung oxidiert werden. Die entsprechende Oxidation der Diole 3a,b und 4d in Methylenchlorid bei 0°C liefert in über 90 proz. Ausbeute die Bisacetylenketone 5a,b bzw. 6d¹⁶⁾. Da die cis-Konfiguration der Doppelbindung in 3a,b auch bei der oxidativen Ringöffnung erhalten bleibt, stellt diese Reaktion eine ausgezeichnete Methode dar, um die bisher unbekanntenen cis-konfigurierten 4,5-Dialkyl-4-octen-1,7-dien-3,6-dione (5) in stereospezifischer Weise herzustellen¹⁷⁾.

Die Strukturen der Bisacetylenketone 5a,b und 6d werden durch die spektroskopischen Daten und die Analytik gesichert¹²⁾. Die cis-Konfiguration von 5a,b läßt sich u.a. durch die für räumlich benachbarte Bisacetylene charakteristische Komplexierung mit Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)chlorid¹⁸⁾ beweisen. Über diese Reaktionen berichten wir demnächst ausführlich an anderer Stelle.

Mit der Addition weiterer Grignard-Verbindungen an 1a,b und mit Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus sind wir zur Zeit beschäftigt.

Herrn Prof. Dr. Eugen Müller danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung durch Sachmittel und der Farbwerke Hoechst AG für die Bereitstellung von Hexafluor-1,2-dichlorcyclobutan zu Dank verpflichtet.

Literatur und Anmerkungen

- 1) H. Straub, Angew. Chem. 86, 412 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 405 (1974) und dort zit. Lit.
- 2) Zur Pyrolyse von 1,2-Diäthynyl-cyclobutan: L. Eisenhut u. H. Hopf, Chem. Ber. 108, 2635 (1975).
- 3) J. Hambrecht, H. Straub und E. Müller, Chem. Ber. 107, 3962 (1974).
- 4) H. M. Frey, Trans. Faraday Soc. 59, 1619 (1963).
- 5) A. T. Blomquist u. R. A. Vierling, Tetrahedron Lett. 1961, 655.
- 6) J. D. Park u. J. R. Lacher, US. Govt. Res. Develop. Rept. 41, 42 (1966); C. A. 67, 11268 (1967).
- 7) J. Hambrecht, Dissertation, Universität Tübingen 1975.
- 8) Die Säulenchromatographie wurde an Kieselgel (Akt.-St. III) mit einem Benzol/Essigester (5:1)-Gemisch als Eluiermittel durchgeführt.

- 9) 3a zersetzt sich in Lösung erst oberhalb 90°C unter Isomerisierung bzw. Dehydratisierung.
- 10) H.G.Heine, Chem.Ber. 104, 679 (1971).
- 11) Auch die Addition von Methylmagnesiumbromid an 2d verläuft unter c i s - Addition: J.P.Barnier, J.M.Denis, J.Salaun u. J.M.Conia, Tetrahedron 30, 1397 (1974).
- 12) Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die spektroskopischen Daten, die nicht in der Tabelle aufgeführt sind, werden später im Rahmen einer zusammenfassenden Arbeit veröffentlicht.
- 13) A.T.Blomquist u.E.A.Lancette, J.Org.Chem. 29, 2331 (1964).
- 14) R.Criegee, B.Marchand u. H.Wannowius, Liebigs Ann.Chem. 550, 99 (1942).
- 15) G.Ohloff u. W.Giersch, Angew.Chem. 85, 401 (1973); Angew.Chem.internat.Edit. 12, 401 (1973).
- 16) K.Medne, A.Zile, N.P.Glazunowa u. N.P.Vereshchagin, Latv.PSR Zinat.Akad. Vestis, 1969, 137; C.A. 71, 99218c (1969). Im Referat sind weder die physikalischen Konstanten von 6d noch dessen Herstellungsmethode angegeben.
- 17) Den Grundstoff 5d haben wir kürzlich zusammen mit seinem trans-Isomeren aus Maleindialdehyd synthetisiert: J.Hambrecht, H.Straub u. E.Müller, Chemiker-Ztg. 100, (1976), im Druck.
- 18) E.Müller, Synthesis 1974, 761.