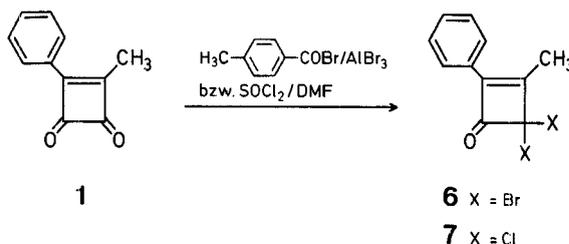


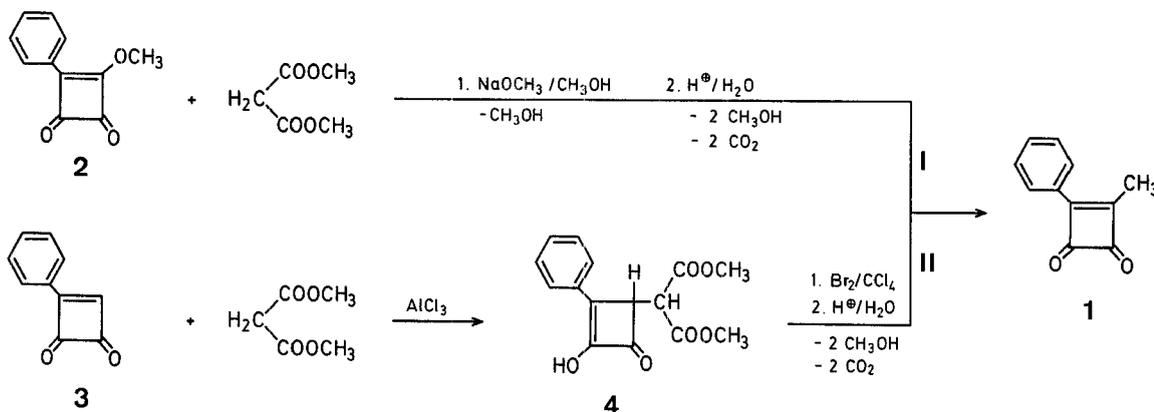
Reaktionen mit Cyclobutendionen. XXVI¹. Herstellung und Reaktionen des Methyl-phenyl- cyclobutendions

Walter RIED und Helmut KOHL²

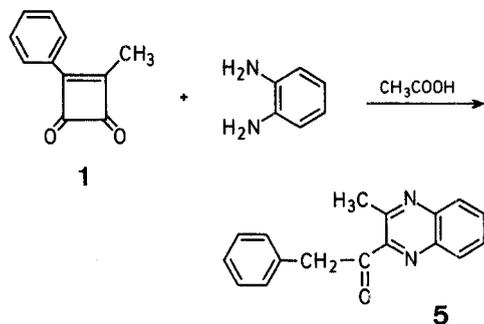
Institut für Organische Chemie der Universität
D-6 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Straße 7-9



Über Alkyl-aryl-cyclobutendione finden sich in der Literatur nur wenige Hinweise; Äthyl-phenyl-cyclobutendion wurde von Dehmlow³ beschrieben. Uns gelang die Synthese der einfachsten Verbindung dieser Art, des Methyl-phenyl-cyclobutendions (1) nach den folgenden zwei Reaktionswegen (I und II):



Die Struktur der Verbindung 1 kann aufgrund der spektralen Daten und deren Vergleich mit den von Roberts⁴ für Phenylcyclobutendion (3) angegebenen Werten als gesichert angesehen werden. Weiterhin wird die Struktur durch eine von Ried und Bätz⁵ durchgeführte Synthese bestätigt: Durch Umsetzung von Brom-phenyl-cyclobutendion mit Keten-diäthylacetal und anschließende Hydrolyse erhielten sie ebenfalls Verbindung 1. Analog dem Phenylcyclobutendion (3) erleidet 1 bei der Umsetzung mit *o*-Phenyldiamin eine Ringöffnung unter Bildung von 3-Methyl-2-phenylacetyl-chinoxalin (5):



Die Struktur von 5 wurde durch das I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spectrum bestätigt.

Die Umsetzung von 1 mit aromatischen Säurebromiden und Lewis-Säuren nach Ried und Schmidt⁸ ergibt 3,3-Dibrom-2-methyl-4-oxo-1-phenyl-cyclobuten (6); die Chlorierung von 1 mit Thionylchlorid in Dimethylformamid nach De Selms⁹ führt zu 3,3-Dichlor-2-methyl-4-oxo-1-phenylcyclobuten (7):

Die Strukturen der Verbindungen 6 und 7 ergeben sich aus den Analysen und den I.R.- U.V.- und ¹H-N.M.R.-Spektren.

Die Reaktion von Phenylcyclobutendion (3) mit Thionylchlorid in Dimethylformamid gibt entgegen den Angaben

von DeSelms⁹ das schon beschriebene¹⁰ 2,4-Dichlor-3-oxo-1-phenyl-cyclobuten (8):



Phenylcyclobutendion (3) und Methoxy-phenyl-cyclobutendion (2) wurden nach Lit.⁶ hergestellt.

Methyl-phenyl-cyclobutendion (1):

Reaktionsweg I: Methoxy-phenyl-cyclobutendion (2; 0.01 mol) wird zusammen mit Malonsäure-dimethylester (0.01 mol) und Natrium-methanolat (0.02 mol) in absolutem Methanol (50 ml) 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei 2 langsam in Lösung geht. Das Gemisch wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fällt 1 als schmutzig-gelbes Pulver aus; es wird über Phosphorpentoxid getrocknet und bei 90°/3 torr sublimiert; Ausbeute: 60%; lange, gelbe Nadeln, F: 102–103°.

Reaktionsweg II: Phenylcyclobutendion (3; 0.02 mol) wird zusammen mit Malonsäure-dimethylester (0.02 mol) und Aluminiumchlorid (0.04 mol) in 1,2-Dichlor-äthan (100 ml) 2 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 2 N Salzsäure (30 ml) angesäuert und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und eingedampft, wobei 3-Dimethoxycarbonylmethyl-1-hydroxy-4-oxo-2-phenyl-cyclobuten (4) als schmutzig-weißes Pulver erhalten wird. Nach Umkristallisieren aus Benzol ist 4 zur Weiterverarbeitung genügend sauber. – Verbindung 4 (0.005 mol) wird mit Brom (2 ml) in Tetrachlormethan (100 ml) unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz färbt sich sofort gelb. Nach 1 Stunde engt man das Gemisch ein. Das hierbei anfallende Öl wird in

Methanol/verdünnter Salzsäure suspendiert und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt **1** aus und wird wie unter **1** beschrieben aufgearbeitet; Ausbeute 48%.

$C_{11}H_8O_2$ ber. C 76.73 H 4.68
gef. 76.56 4.68

I.R. (KBr): $\nu_{C=O} = 1780, 1760 \text{ cm}^{-1}$; diese Carbonyl-Valenzschwingungen sind für Cyclobutendion-Systeme charakteristisch.

U.V. (CH_3OH): $\lambda_{max} = 286 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20000$).

1H -N.M.R. ($CDCl_3/HMDSO^{12}$): $\delta = 8.05-7.3$ (m, 5H), 2.5 (s, 3H)

3-Methyl-2-phenylacetyl-chinoxalin (5):

Verbindung **1** (0.003 mol) wird mit *o*-Phenylendiamin (0.003 mol) und wasserfreiem Natrium-acetat (0.5 g) in Eisessig (30 ml) 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbt sich langsam dunkelrot. Anschließend wird das Lösungsmittel bis zur Hälfte abdestilliert. Beim Abkühlen fällt **5** als braunes Pulver aus. Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser gibt bräunliche Nadeln; Ausbeute: 40%; F: 102–103°.

$C_{17}H_{22}N_2O$ ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68
gef. 77.80 5.50 10.60

I.R. (KBr): $\nu_{C=O} = 1705 \text{ cm}^{-1}$.

1H -N.M.R. ($CDCl_3/HMDSO$): $\delta = 8.1-7.18$ (m, 9H), 4.48 (s, 2H), 2.74 (s, 3H).

3,3-Dibrom-2-methyl-4-oxo-1-phenyl-cyclobuten (6):

Ein Gemisch von Verbindung **1** (0.003 mol), Aluminiumbromid (0.005 mol) und 4-Methyl-benzoylbromid (5 ml) wird 3 Stunden auf 50° erwärmt. Der Ansatz wird mit Benzol aufgenommen und das überschüssige Säurebromid vorsichtig hydrolysiert. Nach Abfiltrieren der Säure wird die Lösung durch Säulenchromatographie an Silica-Gel gereinigt. Beim Eluieren mit Benzol/Chloroform (3:1) wird in der 2. Fraktion **6** als helles Öl erhalten. Nach Anreiben mit Hexan fällt **6** nach längerem Stehen bei –15° in farblosen Nadeln aus; Ausbeute: 30%; F: 114°.

$C_{11}H_8Br_2O$ ber. C 41.81 H 2.55 Br 50.58
gef. 42.30 2.40 50.40

I.R. (KBr): $\nu_{C=O} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. die Werte für 3,3-Dichlor-2-äthyl-4-oxo-1-phenyl-cyclobuten in Lit.¹¹).

U.V. ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 272 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16000$) (vgl. Lit.¹¹).

N.M.R. ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 2.54$ (s, 3H, CH_3).

3,3-Dichlor-2-methyl-4-oxo-1-phenyl-cyclobuten (7):

Verbindung **1** (0.003 mol) wird mit Dimethylformamid (1 ml) in Thionylchlorid (30 ml) 2 Stunden gekocht. Der Ansatz wird auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wird wie bei **6** beschrieben aufgearbeitet; Ausbeute 39%; farblose Nadeln, F: 89°.

$C_{11}H_8OCl_2$ ber. C 58.18 H 3.56
gef. 58.50 3.60

I.R. (KBr): $\nu_{C=O} = 1780 \text{ cm}^{-1}$.

1H -N.M.R. ($CDCl_3/HMDSO$): $\delta = 2.46$ (s, 3H, CH_3).

2,4-Dichlor-3-oxo-1-phenyl-cyclobuten (8):

Verbindung **3** (0.01 mol) wird mit Dimethylformamid (1 ml) in Thionylchlorid (30 ml) 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz wird wie bei **6** und **7** beschrieben aufgearbeitet. Aus Äthanol/Wasser erhält man **8** in langen, gelblichen Nadeln; Ausbeute: 40%; F: 77° (Lit.⁶, F: 78–80°).

$C_{10}H_6OCl_2$ ber. C 56.36 H 2.84 Cl 33.29
gef. 56.33 2.92 33.25

Eingang: 7. Juli 1971

⁴ E. J. SMUTNY, J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3420 (1955).

⁵ F. BÄTZ, Dissertation, Universität Frankfurt, 1970.

⁶ E. J. SMUTNY, M. C. CASERIO, J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1793 (1960).

⁷ A. T. BLOMQUIST, E. A. LALANCETTE, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1387 (1961).

⁸ W. RIED, A. H. SCHMIDT, Tetrahedron Lett. **1969**, 1443.

⁹ R. C. DE SELMS, C. J. FOX, R. C. RIORDAN, Tetrahedron Lett. **1970**, 781

¹⁰ Y. KITAHARA, M. C. CASERIO, F. SCARDIGLIA, J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3106 (1960).

¹¹ E. V. DEHMLow, Tetrahedron Lett. **1965**, 4003.

¹² HMDSO = Hexamethyldisiloxan.

¹ XX. Mitteilung: W. RIED, R. LANTZSCH, Chem. Ber. **104**, 679 (1971). Die weiteren Publikationen sind im Druck.

² H. KOHL, Dissertation, Universität Frankfurt, 1971.

³ E. V. DEHMLow, Chem. Ber. **100**, 3829 (1967).