Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen; 21. Mitteilung.[1] Diels-Alder Reaktion von 3-Halogeno-3-cyclobuten-1,2-dionen mit 1,1′-Bi-1-cycloalkenylen: Synthese dicycloalkano-anellierter Dihydrobenzocyclobutendione und Benzocyclobutendione

Arthur H. Schmidt,* Christian Künz, Marianne Malmbak,[2] Jörg Zylla[3]

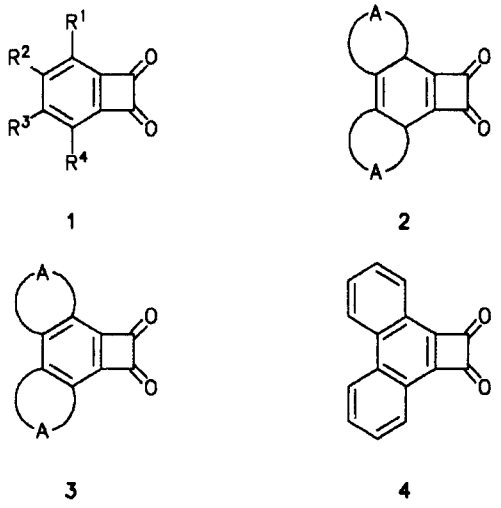
Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius, Kapellenstraße 11–15, D-65193 Wiesbaden, Germany

Received 30 August 1993

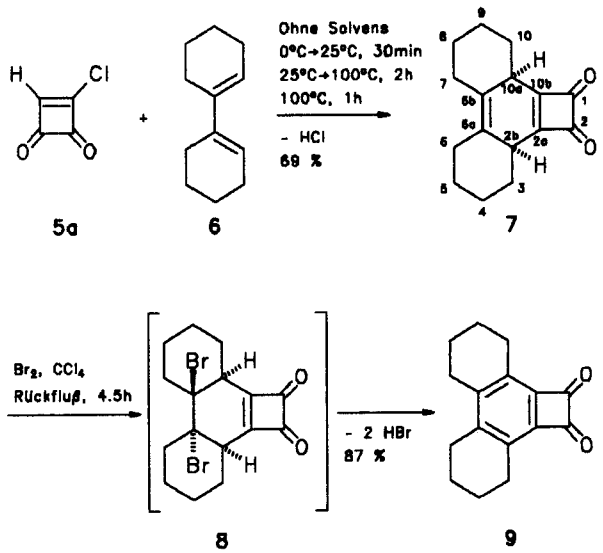
Oxocarbons and Related Compounds; Part 21.[1] Diels-Alder Reactions of 3-Halogeno-3-cyclobutene-1,2-diones with 1,1′-Bi-1-cycloalkenyls. Synthesis of Dicycloalkano-annulated Dihydrobenzocyclobutenediones and Benzocyclobutenediones

On controlled heating to 100 °C, 3-chloro-3-cyclobutene-1,2-diones **(5a)** reacted with 1,1′-bi-1-cyclohexenyl **(6)** and 1,1′-bi-1-cyclopentenyl **(13)** to give the dicycloalkano-annulated dihydrobenzocyclobutenediones **7** and **16**, respectively. Treatment of carbon tetrachloride solutions of **7** and **16** with bromine at reflux temperature afforded the corresponding benzocyclobutenediones **9** and **17**. Surprisingly, the reaction of **5a** with 1,1′-bi-1-cycloheptenyl **(14)** and 1,1′-bi-1-cyclooctenyl **(15)** gave directly the benzocyclobutenediones **20** and **21**. The hitherto unknown 3-bromo-3-cyclobutene-1,2-dione **(5c)** was prepared by treatment of 3-hydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione **(5b)** with oxalic dibromide in 76% yield. Its reaction with the dienes **6, 13, 14** has been investigated.

Benzocyclobutendione **1** wurden in neuerer Zeit als wertvolle Bausteine erkannt, die sich zum Aufbau komplexer organischer Moleküle heranziehen lassen.[4] Obwohl mehrere Synthesen von Benzocyclobutendionen **1** zur Verfügung stehen,[5] ist der Zugang häufig beschwerlich, da mehrere Methoden nur niedrige Produktausbeuten liefern oder für bestimmte Substituenten R^1–R^4 nicht verallgemeinerbar sind. Zwei neuere Methoden für die Synthese substituierter Benzocyclobutendione **1** zeichnen sich durch „einfache Durchführbarkeit im Multigramm-Maßstab"[6,7] aus. Den gleichen Anspruch erheben wir für eine von uns[8] vor kurzem vorgestellte Synthese von Benzocyclobutendion (**1**, R^1–R^4 = H) und substituierten Benzocyclobutendionen. Dabei wird 3-Chloro-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäurechlorid) **(5a)** mit Dienen in einer Diels-Alder Reaktion umgesetzt. Die nach Abspaltung von Chlorwasserstoff erhaltenen Bicyclo[4.2.0]octa-1,(6),3-dien-7,8-dione ließen sich durch Dehydrierung mit aktiviertem Mangan(IV)-oxid in guter Ausbeute in die entsprechenden Benzocyclobutendione **1** überführen.[8] Wir berichten nachstehend über die Ausweitung dieses Syntheseprinzips auf 1,1′-Bi-1-cycloalkenyle. Die hierbei zu erwartenden dicycloalkano-anellierten Dihydrobenzocyclobutendione **2** und die durch Dehydrierung von **2** zu erwartenden dicycloalkano-anellierten Benzocyclobutendione **3** gehören einer Klasse dioxocyclobuta-anellierter tricyclischer Kohlenwasserstoffe an, von denen nur der vollständig aromatisierte Vertreter, das Phenanthro[*f*]cyclobutendion **(4)**,[9] bekannt geworden ist.[10]



Äquimolekulare Mengen Semiquadratsäurechlorid **(5a)** und 1,1′-Bi-1-cyclohexenyl **(6)** wurden in der Eiskälte miteinander vereinigt. Wir ließen auf Raumtemperatur kommen, erhitzten sodann im Verlauf von 2 Stunden auf 100 °C und beließen noch eine Stunde bei dieser Temperatur. Ab ca. 40 °C setzte die Abspaltung von Chlorwasserstoff ein, welcher ab 60 °C im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen wurde. Hierbei wechselte die Farbe langsam von dunkelrot nach braun. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung blieb das Decahydrocyclobuta[*f*]phenanthren-1,2-dion **(7)** kristallin und in guter Ausbeute zurück (Schema 1, Tabellen 1 und 2).



Schema 1

Beim Versuch, **7** analog den Angaben in Lit.[8] mittels aktiviertem Mangan(IV)-oxid zu dem Octahydrocyclobuta[*f*]phenanthren-1,2-dion **(9)** zu dehydrieren, traten Probleme auf. Die Ausbeuten ließen sich nur mangelhaft reproduzieren. Auf der Suche nach einem zuverlässigen und effektiven Dehydrierungsreagenz erwies sich elementares Brom als geeignet. Bei der Einwirkung der 1.2 molekularen Menge Brom auf **7** in Tetrachlorkohlenstoff in der Siedehitze wurde das Octahydrocyclobuta[*f*]phenanthren-1,2-dion **(9)** in guter und reproduzierbarer Ausbeute erhalten (Schema 1, Tabellen 1 und 2).

Heruntergeladen von: University of Waterloo. Urheberrechtlich geschützt.

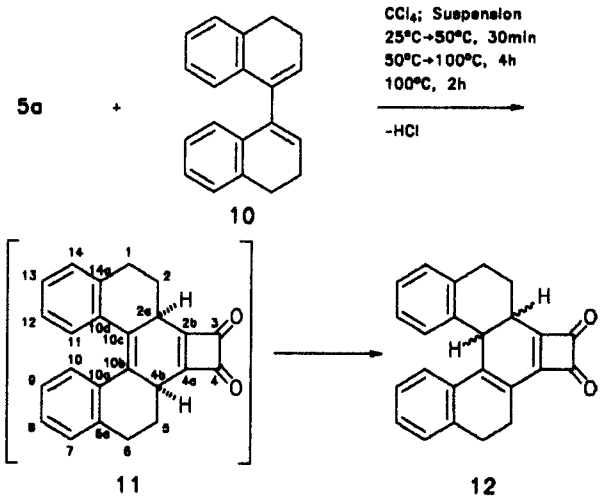
Tabelle 1. Hergestellte dicycloalkano-anellierte Dihydrobenzocyclobutendione **7**, **16** und Benzocyclobutendione **9**, **17**, **20**, **21**

Produkt[a]	Ausbeute[b] (%)	mp (°C)[c] (Solvens) Farbe	IR (KBr) $\nu_{C=O, C=C}$ (cm^{-1})	UV (MeOH) λ_{max} (nm) (log ε)
7	69	147–148 (EtOH) beige	1820–1730 (vs, br), 1650 (w), 1600 (s)	204 (4.40)
9	87	311–312 (EtOAc) gelblich	1810–1700 (vs, br), 1590 (w)	249 (4.74)
16	55	140–141 (EtOH) gelblich	1820–1730 (vs, br), 1570 (s)	204 (4.31)
17	73	262–264 (EtOAc) gelblich	1810–1690 (vs, br), 1590 (w)	249 (4.70)
20	22	257–258 (EtOAc) beige	1810–1690 (vs, br), 1590 (m)	249 (4.67)
21	31	203–204 (EtOAc) beige	1810–1690 (vs, br), 1590 (m), 1550 (w)	249 (4.71)

[a] Zufriedenstellende Mikroanalysen: C ± 0.29, H ± 0.03.
[b] Die Werte beziehen sich auf analysenreines Produkt.
[c] Kupferblock, unkorrigiert.

Es liegt nahe, für die Dehydrierung **7** → **9** mittels Brom die Dibrom-Additionsverbindung **8**[11] als Zwischenstufe zu postulieren. In der Tat ließ sich bei Einwirkung der äquimolekularen Menge Brom auf **7** bei Raumtemperatur eine bromhaltige Verbindung isolieren. Diese spaltete jedoch bereits in der Kälte Bromwasserstoff ab, so daß auf eine spektroskopische Strukturabsicherung verzichtet wurde. Beim trockenen Erhitzen der Substanz blieb **9** zurück, was beim Versuch der Schmelzpunktbestimmung leicht zu erkennen war.

Polycylische Analoge des 1,1′-Bi-1-cyclohexenyls **(6)** lassen sich ebenfalls in Diels-Alder Reaktionen einbeziehen. So liegt beispielsweise ein breites Erfahrungsmaterial über Umsetzungen von 3,3′,4,4′-Tetrahydro-1,1′-binaphthyl **(10)** mit Dienophilen vor.[12] Wie Schema 2 zeigt, sind für eine Umsetzung von Semiquadratsäurechlorid **(5a)** mit **10** weitaus drastischere Bedingungen erforderlich als für die entsprechende Umsetzung mit **6** und bestätigt die abgeschwächte Dien-Reaktivität von **10**.[13] Unter Rückgriff auf literaturbekannte Diels-Alder Reaktionen von **10** sowie auf Schema 1 war das *cis*-1,2,2a,4b,5,6-Hexahydro-dibenzo[*c*,*g*]cyclobuta[*l*]phenanthren-3,4-dion **(11)** als Produkt der Umsetzung von **5a** mit **10** zu erwarten. Hieran knüpfte sich die Frage nach einer sterischen Behinderung der beiden Wasserstoffe in den Ringpositionen 10 und 11 und einem Abweichen der beiden Benzolkerne aus der Planarität.[14]



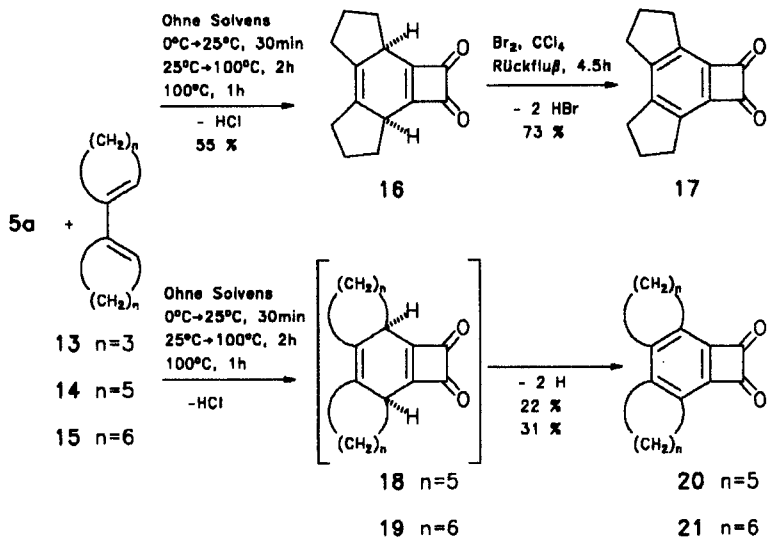
Schema 2

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der hergestellten dicycloalkano-anellierten Dihydrobenzocyclobutendione **7**, **16** und Benzocyclobutendione **9**, **17**, **20**, **21**

Produkt	^{1}H NMR ($CDCl_3$/TMS) δ, *J* (Hz)	^{13}C NMR ($CDCl_3$)[a] δ	MS (70 eV) *m*/*z* (%)
7	1.14–1.29 (m, 4H, H_5, $H_{5'}$, H_8, $H_{8'}$), 1.53–1.73 (m, 4H, H_4, $H_{4'}$, H_9, $H_{9'}$), 1.83–1.92 (m, 4H, H_6, $H_{6'}$, H_7, $H_{7'}$), 2.32–2.38 (m, 2H, H_3, H_{10}), 2.81–2.84 (m, 2H, $H_{3'}$, $H_{10'}$), 3.23–3.28 (m, 2H, H_{2b}, H_{10a})	26.25, 27.93, 29.33, 32.81 (CH_2), 39.18 (C-2b/10a), 127.43 (C-6a/6b), 197.55 (C-2a/10b), 201.75 (C=O)	242 (M^+, 59), 214 (M^+-CO, 15), 213 (29), 200 (12), 186 (M^+-2CO, 42), 185 (76), 129 (100)
16	1.31–1.39 (m, 2H, H_3, H_8), 1.74–1.94 (m, 4H, H_4, $H_{4'}$, H_7, $H_{7'}$), 2.13–2.31 (m, 4H, H_5, $H_{5'}$, H_6, $H_{6'}$), 2.38–2.45 (m, 2H, $H_{3'}$, $H_{8'}$), 3.38–3.43 (m, 2H, H_{2b}, H_{9a})	24.08, 26.94, 28.60 (CH_2), 41.50 (C-2b/8a), 196.23 (C-2a/8b), 205.21 (C=O)	214 (M^+, 48), 186 (M^+-CO, 5), 185 (11), 158 (M^+-2CO, 100), 157 (15)
9	1.77–1.89 (m, 8H, H_4, $H_{4'}$, H_5, $H_{5'}$, H_8, $H_{8'}$, H_9, $H_{9'}$), 2.64–2.67 (t, 4H, H_6, $H_{6'}$, H_7, $H_{7'}$, $J_{5,6} = J_{7,8} = 6.1$), 3.03–3.06 (t, 4H, H_3, $H_{3'}$, H_{10}, $H_{10'}$, $J_{5,6} = J_{7,8} = 6.2$)	21.13, 22.44, 27.47 (CH_2), 131.53, 145.37, 170.35 (C=C), 195.51 (C=O)	240 (M^+, 15), 212 (M^+-CO, 100), 284 (M^+-2CO, 28)
17	2.20–2.28 (m, 4H, H_4, $H_{4'}$, H_7, $H_{7'}$), 2.91–2.95 (t, 4H, H_5, $H_{5'}$, H_6, $H_{6'}$, $J_{4,5} = J_{6,7} = 7.6$), 3.14–3.18 (t, 4H, H_3, $H_{3'}$, H_8, $H_{8'}$, $J_{3,4} = J_{7,8} = 7.5$)	25.13, 30.99, 31.84 (CH_2), 137.83, 150.13, 167.99 (C=C), 195.26 (C=O)	212 (M^+, 16), 184 (M^+-CO), 156 (M^+-2CO, 58)
20	1.56–1.91 (m, 12H, H_4, $H_{4'}$, H_5, $H_{5'}$, H_6, $H_{6'}$, H_9, H_{10}, $H_{10'}$, H_{11}, $H_{11'}$), 2.93–2.98 (m, 4H, H_7, $H_{7'}$, H_8, $H_{8'}$), 3.16–3.19 (m, 4H, H_3, $H_{3'}$, H_{12}, $H_{12'}$)	26.06, 26.83, 30.47, 30.65, 31.84 (CH_2), 138.59, 150.80, 168.01 (C=C), 196.05 (C=O)	268 (M^+, 11), 240 (M^+-CO, 100), 212 (M^+-2CO, 10), 211 (22)
21	1.24–1.77 (m, 16H, H_4, $H_{4'}$, H_5, $H_{5'}$, H_6, $H_{6'}$, H_7, $H_{7'}$, H_{10}, $H_{10'}$, H_{11}, $H_{11'}$, H_{12}, $H_{12'}$, H_{13}, $H_{13'}$), 2.91–2.94 (t, 4H, H_8, $H_{8'}$, H_9, $H_{9'}$, $J_{7,8} = J_{9,10} = 6.3$), 3.05–3.08 (t, 4H, H_3, $H_{3'}$, H_{14}, $H_{14'}$, $J_{3,4} = J_{13,14} = 6.1$)	25.49, 26.61, 27.02, 29.10, 30.35, 31.32 (CH_2), 137.19, 148.34, 170.09 (C=C), 195.80 (C=O)	296 (M^+, 27), 268 (M^+-CO, 100), 240 (M^+-2CO, 8)

[a] $CDCl_3$ diente als interner Standard: δ = 76.999

Heruntergeladen von: University of Waterloo. Urheberrechtlich geschützt.



Schema 3

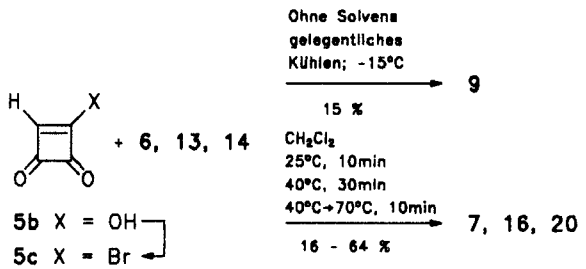
Aus dem Reaktionsgemisch wurde die Hauptkomponente abgetrennt. Ihre Elementaranalyse und ihr Massenspektrum bestätigten die erwartete Summenformel $C_{24}H_{18}O_2$. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (^{1}H NMR-, Entkopplungs-, NOE-Spektren)[15] zeigten jedoch, daß nicht **11** sondern das 1,2,2a,5,6,10c-Hexahydro-dibenzo[*c*,*g*]cyclobuta[*l*]-phenanthren-3,4-dion **(12)** vorlag. In Einklang mit der Struktur **12** erscheinen im ^{13}C NMR Spektrum 24 Signale, die die geforderte Multiplizitätenverteilung (C_q: 10; C_t: 10; C_s: 4) aufweisen. Es ist anzunehmen, daß **12** durch [1,3]-Wasserstoffverschiebung aus **11** hervorgeht.

Eine noch geringere Dien-Reaktivität als 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyl **(10)** ist Perylen zuzuschreiben, und es konnte nur unter oxidativen Bedingungen mit Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht werden.[16] Weder 3-stündiges Erhitzen von Semiquadratsäurechlorid **(5a)** mit Perylen auf 100 °C in Substanz noch 6-stündiges Erhitzen beider Verbindungen in siedendem Xylol lieferte Anhaltspunkte für das Stattfinden einer Diels-Alder Reaktion. Beim Erhitzen der Verbindungen in Nitrobenzol zum Rückfluß erfolgte Zersetzung des Semiquadratsäurechlorids **(5a)**.

Im folgenden wurde untersucht, ob die Ringgröße von 1,1'-Bi-1-cycloalkenylen deren Reaktionsverhalten gegenüber Semiquadratsäurechlorid **(5a)** beeinflußt. 1,1'-Bi-1-cyclopentenyl **(13)** reagierte mit **5a** analog zu 1,1'-Bi-1-cyclohexenyl **(6)**. Das in 55% Ausbeute erhaltene Octahydrocyclobuta[*e*]-*as*-indacen-1,2-dion **(16)** ließ sich mittels Brom glatt zum Hexahydrocyclobuta[*e*]-*as*-indacen-1,2-dion **(17)** dehydrieren (Schema 3, Tabellen 1 und 2).

Einen unerwarteten Reaktionsverlauf beobachteten wir bei der Umsetzung von 1,1'-Bi-1-cycloheptenyl **(14)** und 1,1'-Bi-1-cyclooctenyl **(15)** mit Semiquadratsäurechlorid **(5a)**. Anstelle des dicycloheptano-anellierten Dihydrobenzocyclobutendions **18** und des dicyclooctano-anellierten Dihydrobenzocyclobutendions **19** fielen deren Dehydrierungsprodukte **20** und **21** an. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten wir auch, als wir **14** und **15** mit **5a** bei niedrigerer Temperatur (60 °C) umsetzten.[17]

Es lag auf der Hand, die vorstehenden Untersuchungen auf das noch unbekannte 3-Bromo-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäurebromid) **(5c)** auszudehnen. **5c** ließ sich durch Einwirkung von Oxalylbromid auf 3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäure) **(5b)** in 76% Ausbeute darstellen. Bei der Vereinigung von **5c** mit 1,1'-Bi-1-cyclohexenyl **(6)** in Substanz fand eine äußerst heftige Reaktion statt. Die Reaktionsmischung färbte sich augenblicklich tiefrot, erhitzte sich sehr stark, und es setzte sofort Bromwasserstoff-Abspaltung ein. Selbst durch intensive Kühlung konnte die Bildung dunkelbrauner Zersetzungsprodukte nicht gänzlich unterbunden werden. Aus der tiefbraunen, zähen Reaktionsmischung isolierten wir überraschenderweise das Benzocyclobutendion **9** (Schema 4). Dies läßt erkennen, daß bei unkontrollierter Reaktionsführung zunächst gebildetes **7** leicht zu **9** dehydriert wird.



Schema 4

Aufgrund dieser Beobachtung lag es nahe, die Diels-Alder Reaktionen mit **5c** in Lösung durchzuführen. Erwartungsgemäß reagierte **5c** mit 1,1'-Bi-1-cyclohexenyl **(6)** und 1,1'-Bi-1-cyclopentenyl **(13)** in Dichloromethan bereits bei 30 minütigem Erhitzen zum Rückfluß und 10 minütigem Erhitzen der vom Solvens befreiten Reaktionsmasse auf 70 °C glatt und in guten Ausbeuten zu

Heruntergeladen von: University of Waterloo. Urheberrechtlich geschützt.

den dicycloalkano-anellierten Dihydrobenzocyclobutendionen **7** und **16** (Schema 4). Es fällt auf, daß selbst unter derart milden Bedingungen Semiquadratsäurebromid **(5c)** mit **14** nicht zum Dihydrobenzocyclobutendion **18** sondern zum Benzocyclobutendion **20** reagiert.

Unsere Untersuchungen machen deutlich, daß die Umsetzung von Semiquadratsäurehalogeniden **5** mit Dienen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff eine allgemeine und äußerst effiziente Synthese von Dihydrobenzo- und Benzocyclobutendionen darstellt. Die Mehrzahl der vorstehend synthetisierten Cyclobutendione ist nach anderen Methoden nicht zugänglich. Die Cyclobuta[*l*]phenanthren-1,2-dione **7** und **9** lenken schließlich den Blick auf die noch unbekannten Cyclobuta[*a*]phenanthren-1,2-dione, die – wie bereits das Hexahydro-dibenzo[*c,g*]cyclobuta[*l*]phenanthren-3,4-dion **(12)** – als Steroid-Vorläufer angesehen werden können. Wir sind damit beschäftigt, Vertreter dieser Verbindungsklasse nach dem von uns vorstehend sowie in Lit.[8] aufgezeigten Verfahren zu synthetisieren.

Semiquadratsäurechlorid **(5a)** wurde nach Lit.[18] bzw. durch Umsetzung von Semiquadratsäure **(5b)** mit Oxalylchlorid dargestellt. Letzteres Verfahren liefert **5a** in vergleichbarer Ausbeute, läßt sich jedoch gefahrloser, billiger und bequemer gestalten. 1,1'-Bi-1-cyclohexenyl **(6)**,[13a,19] 3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyl **(10)**,[12a,20] 1,1'-Bi-1-cyclopentenyl **(13)**,[13a,21,22] 1,1'-Bi-1-cycloheptenyl **(14)**[22] und 1,1'-Bi-1-cyclooctenyl **(15)**[22] wurden in Anlehnung an die Literatur durch reduktive Dimerisierung der Ketone und anschließende Dehydratisierung der Pinakole – siehe hierzu auch Lit.[23,24] – dargestellt. Eine allgemeine Vorschrift, die einzelne Arbeitsgänge vereinfacht und reproduzierbare Ausbeuten sicherstellt, soll an anderer Stelle mitgeteilt werden.

IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 1310 aufgenommen, UV-Spektren mit dem Perkin-Elmer Lambda 2-Spektrophotometer, NMR-Spektren mit einem Bruker AM 400 Spektrometer und Massenspektren mit einem Varian CH 7A Spektrometer. Hiervon abweichend wurde Semiquadratsäurebromid **(5c)** mit den Geräten Perkin-Elmer 1710 (IR) und Bruker AC-300 (NMR) vermessen.

3-Chloro-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäurechlorid 5a) durch Umsetzung von 5b mit Oxalylchlorid:
Semiquadratsäure **(5b)**; (10.00 g, 10.2 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL), Oxalylchlorid (12.40 g, 9.8 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) und DMF (katalytische Menge; 0.3 mL) wurden analog den Angaben für die Herstellung von Semiquadratsäurebromid **(5c)** (siehe nachstehend) umgesetzt. Nach zweimaliger Destillation: Hellgelbes Öl; Ausbeute: 8.95 g (75%); bp 43–45°C/0.03 mbar (Lit.[18] bp 37–45°C/0.04 Torr).

***cis*-2b,3,4,5,6,7,8,9,10,10a-Decahydrocyclobuta[*l*]phenanthren-1,2-dion (7); repräsentatives Beispiel:**
Semiquadratsäurechlorid **(5a**; 2.92 g, 25 mmol) wurde auf –10°C gekühlt und unter Eiskühlung mit 1,1'-Bi-1-cyclohexenyl (**6**; 3.85 g, 23.7 mmol) vereinigt. Hierbei verflüssigte sich die Mischung unter Rotfärbung. Unter magnetischem Rühren ließ man auf 25°C kommen und beließ ca. 20 min bei dieser Temperatur. Sodann wurde im Verlauf von 2 h auf 100°C erhitzt. Die Rotfärbung nahm bis ca. 40°C an Intensität zu. Ab 60°C wurde der freigesetzte HCl am Wasserstrahl-Vakuum abgezogen. Die Farbe wechselte allmählich nach braun, und die Reaktionsmischung verfestigte sich langsam. Es wurde noch 1 h bei 100°C belassen, bis eine HCl-Entwicklung nicht mehr feststellbar war. Nach Abkühlung wurde die braune Kristallmasse aus EtOH umkristallisiert. Weitere Behandlung sowie Eigenschaften siehe Tabellen 1 und 2.

Analog wurden dargestellt: *cis*-2b,3,4,5,6,7,8,9a-Octahydro-cyclobuta[*e*]-*as*-indacen-1,2-dion **(16)**, 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Decahydrocyclobuta[5,6]benzo[1,2:3,4]dicyclohepten-1,2-dion **(20)** und 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-Dodecahydrocyclobuta[5,6]-benzo [1,2:3,4]dicycloocten-1,2-dion **(21)** (Tabellen 1 und 2).

3,4,5,6,7,8,9,10-Octahydrocyclobuta[*l*]phenanthren-1,2-dion (9) durch Dehydrierung von 7; repräsentatives Beispiel:
Eine Lösung von **7** (1.00 g; 4.13 mmol) in CCl_4 (100 mL) wurde mit Br_2 (800 mg, 5.00 mmol) versetzt und die Lösung zum Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit setzte HBr-Entwicklung ein, die nach 4–5 h beendet war. Beim Abkühlen im Eisbad fielen gelbe Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Aceton (5 mL) gewaschen und aus EtOAc umkristallisiert. Eigenschaften siehe Tabellen 1 und 2.

Analog wurde dargestellt: 3,4,5,6,7,8-Hexahydrocyclobuta[*e*]-*as*-indacen-1,2-dion **(17)** (Tabellen 1 und 2).

1,2,2a,5,6,10c-Hexahydro-dibenzo[*c,g*]cyclobuta[*l*]phenanthren-3,4-dion (12):
3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyl (**10**; 5.17 g, 20 mmol) wurde in CCl_4 (10 mL) eingetragen und die Suspension gut verrührt. Semiquadratsäurechlorid (**5a**; 2.33 g, 20 mmol) wurde hinzugefügt und die Temperatur unter Rühren in ca. 15 min auf 50°C erhöht. Nach weiteren 15 min bei 50°C lag eine Lösung vor. Es wurde ein Wasserstrahl-Vakuum angelegt und die Temperatur im Verlauf von 4 h auf 100°C erhöht. Hierbei wurden CCl_4 und HCl abgezogen. Schließlich wurde noch 2 h bei 100°C belassen. Nach Abkühlen der braunen (nicht schwarzen!) Reaktionsmasse wurde mit EtOH (30 mL) versetzt, gut verrührt und abgesaugt. Der so erhaltene hellbraune Feststoff (1.80 g) wurde dreimal aus EtOH (je 180 mL) und sodann unter Zusatz von Aktivkohle aus MeCN (120 mL) umkristallisiert. Die resultierende dunkelgelbe Substanz (0.80 g) wurde aus Toluol (60 mL) (Bildung ca. 0.5 mm großer Kristalle) und sodann aus EtOAc (80 mL) umkristallisiert. Senfgelbe, feine Kristalle; Ausbeute: 420 mg (6.2%); mp 228–230°C (unter Rotfärbung).

$C_{24}H_{18}O_2$ ber. C 85.18 H 5.36
(338.4) gef. 84.95 5.21

IR (KBr): ν = 2920 (m), 1780–1740 (vs, br), 1580 (w), 1520 cm^{-1} (m).

^1H NMR ($CDCl_3$/TMS): δ = 2.34–3.05 (m, 8H, H_5, $H_{5'}$, H_6, $H_{6'}$, H_1, $H_{1'}$, H_{12}, $H_{12'}$), 3.74 (m, 1H, H_{2a}), 4.40 (d, 1H, H_{10c}, $J_{2a,10c}$ = 7.4 Hz), 6.73 (d, 1H, H_{14}, $J_{13,14}$ = 7.9 Hz), 6.91–7.38 (m, 6H, H_7, H_8, H_9, H_{11}, H_{12}, H_{13}), 7.51 (d, 1H, H_{10}, $J_{10,11}$ = 7.4 Hz).

^{13}C NMR ($CDCl_3$/TMS): δ = 22.31 (C_s), 22.39 (C_s), 27.38 (C_s), 27.71 (C_s), 36.55 (C_t), 38.93 (C_t), 125.23 (C_q), 126.13 (C_t), 126.42 (C_t), 127.03 (C_t, 127.46 (C_t), 127.48 (C_t), 128.58 (C_t), 128.73 (C_t), 130.27 (C_t), 134.31 (C_q), 134.78 (C_q, 137.07 (C_q), 138.01 (C_q), 146.26 (C_q), 194.27 (C_q), 194.27 (C_q), 194.91 (C_q), 199.00 (C_q).

MS (70 eV): m/z (%) = 339 (M^+ + 1, 27), 338 (M^+, 100), 310 (M^+ – CO, 31), 282 (M^+ – 2CO, 31), 281 (75), 268 (42), 267 (99), 266 (58), 265 (99), 254 (50), 253 (85), 252 (99), 239 (47), 207 (31), 165 (38), 128 (35), 115 (49).

3-Bromo-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäurebromid) (5c):
Eine Aufschlämmung von 3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (**5b**;[25] Semiquadratsäure, Moniliformin, 9.81 g, 10 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) wurde mit einer katalytischen Menge (0.3 mL) DMF versetzt und eine Lösung von Oxalylbromid (21.60 g, 10 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter magnetischem Rühren 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von wenig Feststoff (nicht umgesetztes **5b**) durch Filtration über einen Faltenfilter befreit und das CH_2Cl_2 im Vakuum abgezogen. Das verbleibende braune Öl wurde im Feinvakuum destilliert, wobei die Temperatur des Heizbades auf 70°C begrenzt wurde. **5c** ist ein gelbes, zähflüssiges Öl, mit schwach stechendem, süßlichen Geruch; Ausbeute: 12.20 g (76%); bp 64°C/0.05 mbar.

C_4HBrO_2 ber. C 29.85 H 0.63 Br 49.64
(161.0) gef. 28.94 0.97 48.94

IR (KBr): ν = 3120 (m), 1850–1750 (vs, br), 1670 (m), 1500 (s), 1190 (m), 1060 (m), 1020 (m), 890 (m), 840 (m), 770 (m), 610 (w), 480 cm^{-1} (m).

^1H NMR ($CDCl_3$/TMS): δ = 9.65 (s).

Heruntergeladen von: University of Waterloo. Urheberrechtlich geschützt.

^{13}C NMR ($CDCl_3$/TMS): δ = 182.82 (=C–Br), 189.52 (=C–H), 194.48, 194.75 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 162 (M^+, 6), 160 (M^+, 6), 134 (30), 132 (31), 106 (43), 104 (43), 53 (100).

Umsetzung von 3-Bromo-3-cyclobuten-1,2-dion (5c) mit 1,1'-Bi-1-cycloalkenylen; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 3-Bromo-3-cyclobuten-1,2-dion (**5c**; Semiquadratsäurebromid, 1.61 g, 10 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) wurde mit einem 1,1'-Bi-1-cycloalkenyl **6, 13, 14** (10 mmol) versetzt und die Lösung 10 min bei RT gerührt. Hierbei nahm die Lösung eine weinrote Farbe an. Sodann wurde zum Rückfluß erhitzt (Badtemperatur 60°C) und im Verlauf von 30 min CH_2Cl_2 abdestilliert und HBr abgezogen. Sodann wurde ein Wasserstrahl-Vakuum angelegt, die Badtemperatur auf 70°C erhöht und noch 10 min bei dieser Temperatur belassen. Es wurde abgekühlt, die braune Masse mit EtOH (10 mL) versetzt und mit einem Glasstab digeriert. Die so erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und umkristallisiert. **7** (EtOH); Ausb.: 64%. **16** (EtOH); Ausb.: 51%. **20** (EtOAc); Ausb.: 16%. (Ausbeuten nicht optimiert).

Wir danken Herrn Dr. G. Penzlin, Beilstein-Institut, Frankfurt am Main, für hilfreiche Diskussionen die stereochemischen Aspekte vorliegender Arbeit betreffend sowie für die Beratung in Nomenklaturfragen. Herr Prof. Dr. H. Ringsdorf, Universität Mainz, genehmigte uns in dankenswerter Weise die Aufnahme von NMR- und Massen-Spektren. Unser Dank gilt ferner der Bayer AG, Leverkusen, für großzügige Chemikalienspenden.

(1) 20. Mitteilung: Schmidt, A.H.; Petri, M.; Fuchs, M.; Endres, H.; Kortmann, S. *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
(2) Malmbak, M. *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1991.
(3) Zylla, J. *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1993.
(4) Beispielhaft seien erwähnt:
(a) Jung, M.E.; Lowe, J.A. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2371.
(b) Spangler, L.A.; Swenton, J.S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1800, dort Hinweise auf frühere Arbeiten.
(c) Wilcox, Jr., C.F.; Farley, E.N. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 351.
(d) Spangler, L.A.; Swenton, J.S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 828.
(e) Liebeskind, L.S.; Baysdon, S.L.; South, M.S.; Iyer, S.; Leeds, J.P. *Tetrahedron* **1985**, 41, 5839; dort Hinweise auf frühere Arbeiten.
(f) Liebeskind, L.S.; Iyer, S.; Jewell, Jr., C.F. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3067.
(g) Petri, S.T.; Foland, L.D.; Decker, O.H.W.; Moore, H.W. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3067.
(5) Übersichtsarbeit:
Schmidt, A.H.; Ried, W. *Synthesis* **1978**, 869.
(6) South, M.S.; Liebeskind, L.S. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3815.
(7) Liebeskind, M.S.; Lescosky, L.J.; McSwain, Jr., C.M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1435.
(8) Schmidt, A.H.; Künz, Ch. *Synthesis* **1991**, 78.
(9) Hacker, N.P.; McOmie, J.F.W.; Meunier-Piret, J.; VanMeerssche, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 1.
(10) Ein weiterer dioxocyclobuta-anellierter tricyclischer Kohlenwasserstoff, das Phenanthro[*c*]cyclobutendion, wurde bekannt. Dieser weist jedoch ein anderes Anellierungsmuster auf als das Phenanthro[*l*]cyclobutendion **(4)**:
Adeny, M.; Brown, R.F.C.; Coulston, K.J.; Eastwood, F.W.; James, I.W. *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 967.
(11) Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das 3,4-Dibromobicyclo[4.2.0]-1(6)-en-7,8-dion wurde durch Einwirkung von Pyridinium-Perbromid auf 7,8-Bi-(trimethylsiloxy)-*cis*-bicyclo[4.2.0]-3,7-dien[a] und von Brom auf 3,6-Dihydrobenzocyclobutendion[b] erhalten.
(a) Kowar, T.; Le Gof, E. *Synthesis* **1973**, 212.
(b) Carpino, L.A.; Tsao, J.H. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2387.
(12) (a) Weidlich, H.A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, *71*, 1203.
(b) Bergmann, F.; Eschinazi, H.E.; Meeman, M. *J. Org. Chem.* **1943**, *8*, 179.
(c) Bandyopadhyay, T.K.; Bhattacharya, A.J. *Ind. J. Chem.* **1981**, *20B*, 856.
(13) (a) Barnett, E. De Barry; Lawrence, C.A. *J. Chem. Soc.* **1935**, 1104.
(b) Höhn, J.; Pickardt, J.; Weyerstahl, P. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 798.
(14) Siehe in diesem Zusammenhang Untersuchungen über die Struktur von Benzo-[*c,g*]-phenanthren:
(a) Herndon, W.C.; Connor, D.A.; Lin, P. *Pure and Appl. Chem.* **1990**, *62*, 435 sowie über die Rotationsbarrieren in 1,1'-Binaphthylen:
(b) Kranz, M.; Clark, T.; Schleyer, P. v.R. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3317.
(15) Über die ausführliche NMR-spektroskopische Analyse soll an anderer Stelle berichtet werden.
(16) (a) Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 846.
(b) Clar, E.; Zander, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4617.
(c) Hopff, H.; Schweizer, H.R. *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 2351.
(17) Das Absenken der Reaktionstemperatur auf 60°C machte eine Verlängerung der Reaktionszeit (0°C → 25°C, 30 min; 25°C → 60°C, 30 min; 60°C, 4 h) erforderlich, um den Chlorwasserstoff aus dem Diels-Alder Addukt möglichst vollständig abzuspalten. Die Ausbeuten lagen in gleicher Größenordnung: **20**: 19%; **21**: 27%.
(18) Schmidt, A.H.; Debo, M.; Wehner, B. *Synthesis*, **1990**, 237.
(19) Wallach, O. *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *381*, 112.
(20) Altmann, Y.; Ginsburg, D. *J. Chem. Soc.* **1959**, 466.
(21) Levina, R.Ya.; Skvarschenko, V.R.; Okhlobystin, O.Yu. *J. Gen. Chem. USSR* **1955**, *25*, 1411.
(22) Greidinger, D.S.; Ginsburg, D. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1406.
(23) Corey, E.J.; Danheiser, R.L.; Chandrsekaran, S. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 260.
(24) Isabelle, M.E.; Lake, D.H.; Wightman, R.H. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3268.
(25) (a) Schmidt, A.H.; Maibaum, H. *Synthesis* **1987**, 134.
Verbessertes Darstellungsverfahren:
(b) Schmidt, A.H.; Künz, Ch.; Debo, M.; Mora-Ferrer, J.P. *Synthesis* **1990**, 819.

Heruntergeladen von: University of Waterloo. Urheberrechtlich geschützt.