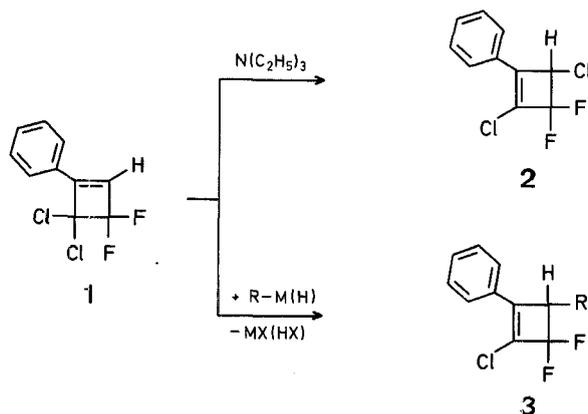


### Umsetzung von 4,4-Dichlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobuten mit nucleophilen Agentien

Walter RIED, Arthur H. SCHMIDT und Horst GILDEMEISTER<sup>1</sup>

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

Nach Roberts et al.<sup>2,3,4</sup> sowie Jenny und Druey<sup>5</sup> entsteht aus 4,4-Dichlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobuten (**1**) bei der Reaktion mit nucleophilen Agentien entweder die isomere Verbindung **2** oder das Substitutionsprodukt **3**:

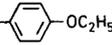
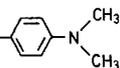
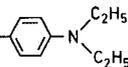
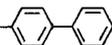


Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Cyclobutenone<sup>6</sup> konnten wir die Reaktion **1**→**3** auf eine Reihe von Aryl-lithium-Verbindungen, Pyridine und Natriumthiophenolate ausdehnen.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Reaktion von **1** mit verschiedenen Aryl-lithium-Verbindungen zusammengefaßt.

Bei der Aufarbeitung entsprechender Reaktionsansätze von **1** mit Alkyl-lithium-Verbindungen ( $R = n-C_4H_9$ ,  $C_6H_5-CH_2-$ ) sowie mit Lithium-phenylacetylenid ( $R = C_6H_5-C \equiv C-$ ) erhielten wir dunkelbraune, nicht identifizierbare Teere.

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysenwerte der aus **1** und Aryl-lithium-Verbindungen erhaltenen 4-Aryl-2-chlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobutene (**3**)

	M	R	Ausbeute [%]	F (umkristallisiert aus)	Analysenwerte
<b>3a</b>	Li		52	67° (Pentan)	ber. C 70.23 H 4.51 Cl 12.20 gef. 70.18 4.72 12.31
<b>3b</b>	Li		14	71° (Pentan)	ber. C 67.40 H 4.71 Cl 11.05 gef. 67.60 4.99 11.06
<b>3c</b>	Li		44	115° (vakuum-sublimiert)	ber. C 73.51 H 4.01 Cl 10.85 gef. 73.62 4.26 11.02
<b>3d</b>	Li		36	139° (vakuum-sublimiert)	ber. C 73.51 H 4.01 Cl 10.85 gef. 73.50 4.20 11.00
<b>3e</b>	Li		21	117° (vakuum-sublimiert)	ber. C 67.60 H 5.04 Cl 11.09 N 4.38 gef. 67.49 5.08 10.89 4.68
<b>3f</b>	Li		35	77° (Pentan)	ber. C 69.06 H 5.80 Cl 10.19 N 4.03 gef. 69.14 5.82 10.54 4.24
<b>3g</b>	Li		72	157° (Benzol)	ber. C 74.89 H 4.29 Cl 10.05 gef. 74.91 4.53 9.72
<b>3h</b>	Li		17	117° (Pentan)	ber. C 52.94 H 3.14 Cl 18.38 (Cl+Br bezogen auf Cl) gef. 53.00 3.13 17.85

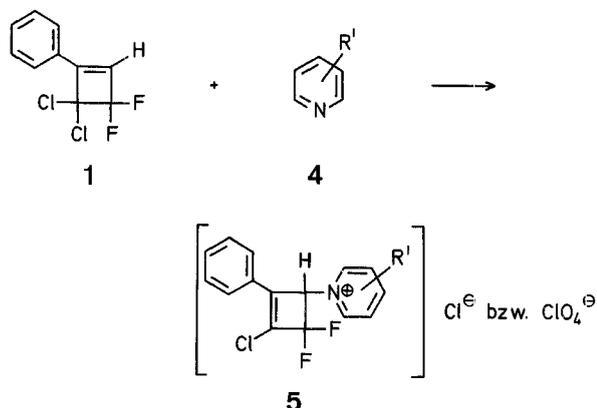
Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der aus **1** und Pyridinen erhaltenen 2-Chlor-3,3-difluor-1-phenyl-4-pyridinio-cyclobuten-chloride bzw. -perchlorate (**5**)

	Pyridin-Derivat	Ausbeute	F		Analysenwerte
			Chlorid	Perchlorat	
<b>5a</b>		fast quantitativ	210° (Zers.)	209°	ber. C 47.64 H 2.93 N 3.70 gef. 47.90 3.30 3.70
<b>5b</b>			169° (Zers.)	206°	ber. C 49.00 H 3.34 N 3.57 gef. 49.30 3.40 3.60
<b>5c</b>			198° (Zers.)	172°	ber. C 49.00 H 3.34 Cl 18.08 N 3.57 gef. 48.82 3.62 18.00 3.78
<b>5d</b>			171°	231°	ber. C 53.29 H 3.06 Cl 16.56 N 3.27 gef. 53.38 3.28 16.68 2.99

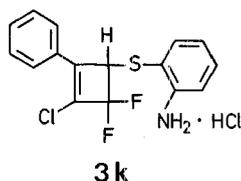
Tab. 3. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der aus **1** und Natrium-thiophenolaten erhaltenen 4-Arylmercapto-2-chlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobutene (**3**, R=Ar—S—)

	M	R	Ausbeute [%]	F (umkristallisiert aus)	Analysenwert
<b>3i</b>	Na		61	32° (Methanol)	ber. C 62.24 H 3.59 S 10.38 gef. 62.34 3.76 10.27
<b>3j</b>	Na		63	84° (Äthanol)	ber. C 63.25 H 4.06 Cl 10.98 gef. 63.31 4.22 10.86
<b>3k</b>	Na		23	172° (Aceton)	ber. C 53.35 H 3.64 Cl 19.68 N 3.89 S 8.90 gef. 54.29 3.82 20.05 3.70 9.26

Die Umsetzung von **1** mit Pyridinen als nucleophilen Reaktionspartnern ergab die Pyridinium-chloride **5**, die zur Gewinnung analysenreiner Produkte in die entsprechenden Perchlorate umgewandelt wurden (Tab. 2):



Bei der Umsetzung von **1** mit Natrium-thiophenolaten ( $R = Ar-S-$ ) wurden 4-Arylmercapto-2-chlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobutene (**3**,  $R = Ar-S-$ ) erhalten (Tab. 3). Unter den eingesetzten Thiophenolaten kommt dem Natrium-2-amino-thiophenolat besondere Bedeutung zu; es besitzt zwei reaktionsfähige Zentren, reagiert aber einheitlich unter Bildung von 4-(2-Amino-phenylmercapto)-2-chlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobuten (**3k**), das als Hydrochlorid isoliert werden konnte:



#### Umsetzung von 4,4-Dichlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobuten (**1**) mit Aryl-lithium-Verbindungen:

Zu einer Lösung von **1** (5.9 g, 0.025 mol) in absolutem Äther (50 ml) läßt man langsam unter Rühren eine Lösung der lithiumorganischen Verbindung (0.031 mol) in Äther (70 ml) tropfen. Anschließend wird die Suspension noch 40 Min. gerührt und dann auf Eis/2 N Salzsäure gegossen (Salzsäure entfällt bei **3e** und **3f**). Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgt durch Vakuum-Sublimation (**3c**, **d**, **e**), Umkristallisieren (**3f**, **g**, **h**) oder Vakuum-Destillation mit nachfolgendem Umkristallisieren (**3a**, **b**).

#### Umsetzung von 4,4-Dichlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobuten (**1**) mit Pyridinen:

Man versetzt eine Lösung von **1** in Benzol unter Rühren mit der äquivalenten Menge einer Lösung der Pyridin-Komponente in Benzol und kocht das Gemisch kurze Zeit unter Rückfluß. Das ausgeschiedene Salz wird gut mit Äther gewaschen und aus Isopropanol mit Petroläther umgefällt. Zur Herstellung der Perchlorate löst man das entsprechende Chlorid in Isopropanol bzw. absolutem Äthanol und läßt unter Rühren langsam einen geringen Überschuß an Perchlorsäure zutropfen. Das ausfallende Perchlorat wird gründlich mit Isopropanol bzw. absolutem Äthanol gespült und mit Äther gewaschen.

#### Umsetzung von 4,4-Dichlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobuten (**1**) mit Natrium-thiophenolaten:

Zu einer Suspension des betreffenden Natrium-thiophenolates (0.025 mol) in absolutem Tetrahydrofuran (30 ml) läßt man unter Rühren das Cyclobuten-Derivat **1** (4.75 g, 0.020 mol) tropfen. Danach wird die Mischung noch 40 Min. gerührt und dann auf Eis/2 N Salzsäure gegossen. Es wird mit Äther extra-

hiert, der organische Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Aufarbeitung erfolgt bei **3k** durch Umkristallisieren, bei **3i** und **3j** durch Vakuum-Destillation mit anschließendem Umkristallisieren.

*Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. W. Kern zum 65. Geburtstag zugeeignet.*

*Wir danken den Farbwerken Hoechst AG für die Möglichkeit, das 4,4-Dichlor-3,3-difluor-1-phenyl-cyclobuten im Technikum dieser Firma herstellen zu dürfen. H. Gildemeister dankt der Prof.-Dr.-Zerweck-Stiftung für ein Stipendium.*

Eingang: 3. Februar 1971

<sup>1</sup> Teil der Diplomarbeit H. GILDEMEISTER, Universität Frankfurt/Main, 1970.

<sup>2</sup> J. D. ROBERTS, G. B. KLINE, H. E. SIMMONS, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4765 (1953).

<sup>3</sup> E. F. JENNY, J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2005 (1956).

<sup>4</sup> Y. KITAHARA, M. C. CASERIO, F. SCARDIGLIA, J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3106 (1960).

<sup>5</sup> E. F. JENNY, J. DRUEY, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3111 (1960).

<sup>6</sup> W. RIED, R. LANTZSCH, Synthesis **1970**, 303.