

- [73] Y. Yoshizawa, H. Saito u. K. Nakada, persönliche Mitteilung.
- [74] K. Siegbahn et al.: ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almquist u. Wiksell, Uppsala 1967.
- [75] K. Siegbahn et al.: ESCA applied to free Molecules. North Holland, Amsterdam, London 1969.
- [76] C. Nordling, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).
- [77] J. C. Helmer u. N. H. Weichert, Appl. Phys. Lett. 13, 266 (1968).
- [78] C. Nordling, E. Sokolowski u. K. Siegbahn, Phys. Rev. 105, 1676 (1957).
- [79] Y. Baer, P. F. Heden, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 55 (1970).
- [80] Y. Baer, P. F. Heden, J. Hedman, M. Klasson u. C. Nordling, Solid State Commun. 8, 1479 (1970).
- [81] A. Medera u. R. Moody, Vortrag, Pittsburgh Conference for Analytic-al Chemistry and Applied Spectroscopy (1970).
- [82] W. Bremser, persönliche Mitteilung.
- [83] J. J. Jack u. D. M. Hercules, Anal. Chem. 43, 729 (1971).
- [84] P. Finn, R. K. Pearson, J. M. Hollander u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 10, 378 (1971).
- [85] R. Holm, GIT-Fachz. Lab. 16, 12, 112 (1972).
- [86] D. N. Hendrickson, J. M. Hollander u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 8, 2642 (1969).
- [87] M. Patsch u. P. Thieme, Angew. Chem. 83, 588 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 569 (1971).
- [88] J. Hocker u. R. Holm, unveröffentlichte Messungen; H. Hagemann u. K. Ley, Angew. Chem. 84, 1063 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).
- [89] R. Holm, Angew. Chem. 83, 632 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 591 (1971).

Zur Chemie der Phenylcyclobutendione

Von Walter Ried und Arthur H. Schmidt^[*]

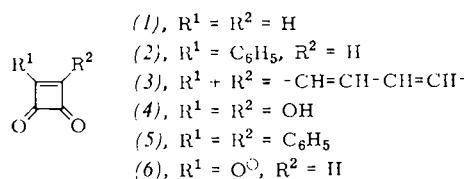
Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag herzlichst zugeeignet

Phenylcyclobutendione zeichnen sich durch leichte Zugänglichkeit und hohe Stabilität aus. Je nach der Natur des in 3-Stellung befindlichen Substituenten R können sie formal als vinylogre Carbonsäureabkömmlinge (R = Halogen, OCH₃, OH, SH) oder als α,β-ungesättigte Diketoverbindungen (R = H, Alkyl, Aryl) angesehen werden. Ihr reaktives Verhalten rechtfertigt diese Betrachtungsweise. Ringverengungs-, Ringerweiterungs- und Ringöffnungsreaktionen werden beschrieben.

1. Einleitung

Untersuchungen an dem erst seit kurzem^[1] in unsubstituierter Form bekannten Cyclobutendion (1) beschäftigten sich mit drei charakteristischen Derivaten:

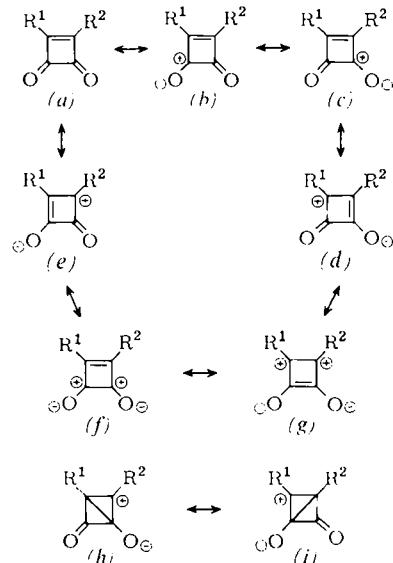
1. dem Phenylcyclobutendion (2),
2. dem Benzocyclobutendion (3),
3. der Quadratsäure (4).



Da über Synthesen und Reaktionen der Quadratsäure^[2, 3] sowie des Benzocyclobutendions^[4, 5] zusammenfassende Berichte neueren Datums vorliegen, stellen wir hier die Phenylcyclobutendione^[6] in den Mittelpunkt der Betrachtungen.

2. Stabilität der Cyclobutendione

Einfache LCAO-MO-Berechnungen führen zu dem Ergebnis, daß Cyclobutendion (1) über eine Delokalisierungsenergie von 1.24 β verfügen sollte^[7]. In Abhängigkeit von den Substituenten in Stellung 3 und 4 erhöht sich die-



[*] Prof. Dr. W. Ried und Dr. A. H. Schmidt [**]

Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7 9

[**] z. Z. Department of Chemistry, Columbia University
New York, N.Y. 10027 (USA)

ser Wert für Phenylcyclobutendion (2) auf 3.68β , für 3,4-Diphenylcyclobutendion (5) auf 6.03β . Entsprechend dienen zur Beschreibung des Grundzustandes der Cyclobutendione die Resonanzformeln (a) bis (g).

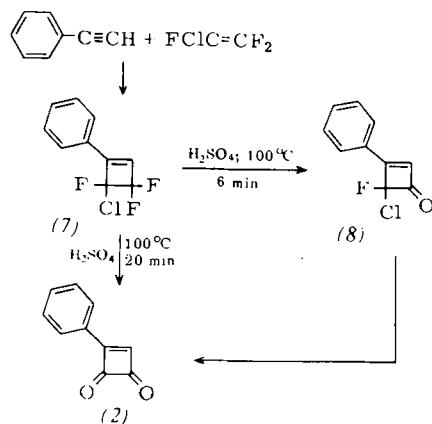
Berücksichtigt man auch die Formeln (h) und (i), so bedeutet dies, daß man eine weitere Stabilisierung durch elektronische Wechselwirkung quer durch den Ring zwischen den Orbitalen der Kohlenstoffatome in 1,3- und 2,4-Stellung in Betracht zieht. Die Delokalisierungsenergie von Cyclobutendion (1) erhöht sich dann von 1.24β auf $1.99 \beta^{[8]}$, die des Dioxocyclobutenolates (6)^[9] von 6.11β auf $6.94 \beta^{[7]}$.

Da alle Angaben über die Ringspannung der Cyclobutendione mit großer Unsicherheit behaftet sind, können die Werte für ihre Resonanzenergie nur in grober Näherung angegeben werden. So wird für Phenylcyclobutendion (2) ein Wert zwischen 31 und 60 kcal/mol diskutiert^[7].

3. Synthese einfacher Phenylcyclobutendione

3.1. Phenylcyclobutendion

Die Darstellung von Phenylcyclobutendion (2), dem ersten Cyclobutendion überhaupt, gelang J. D. Roberts et al.^[7, 10] durch Cycloaddition von Chlortrifluoräthylen an Phenylacetylen und anschließende Hydrolyse des gebildeten 4-Chlor-3,3,4-Trifluor-1-phenylcyclobutens (7) mit Schwefelsäure (Reaktionstemperatur: 100°C ; Dauer der Einwirkung: 20 Minuten). Phenylcyclobutendion (2) fällt dabei in Form gelber Kristalle mit einer Ausbeute von 86% an.

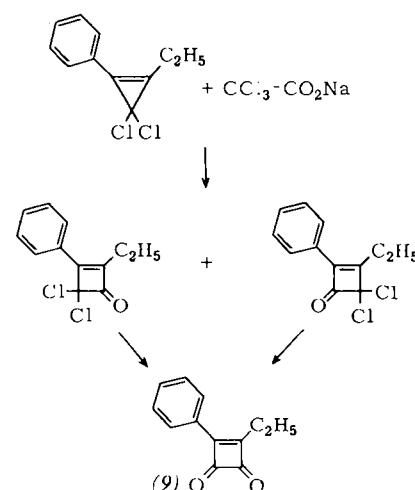


Unterwirft man (7) der kurzzeitigen Hydrolyse mit Schwefelsäure (6 Minuten), so kann 4-Chlor-4-fluor-3-phenylcyclobutonen (8) abgesfangen werden. Die erneute Einwirkung von Schwefelsäure auf (8) führt zu (2)^[7].

Anderen Verfahren zur Darstellung von (2) liegt das gleiche Syntheseschema zugrunde: Durch Cycloaddition eines perhalogenierten Äthylens^[11] an Phenylacetylen gelangt man zu tetrahalogenierten Phenylcyclobutenen, die direkt^[7] oder nach vorheriger Umwandlung in dihalogenierte Phenylcyclobutonen^[7, 12] oder substituierte Phenylcyclobutene^[13] der sauren Hydrolyse unterworfen werden.

Auf der Grundlage der Synthese von (2) konnten auch am Phenylkern substituierte Cyclobutendione [3,3'-(1,4-Phenyl)dicyclobuten-1,2-dion]^[14], 4-Nitrophenyl-cyclobutendion, 4-Methoxyphenyl-cyclobutendion^[15] sowie Cyclohexenyl-cyclobutendion^[16] dargestellt werden. Die Umsetzung von Cyclohexenyl-cyclobutendion mit einer äquimolaren Menge Brom bewirkt die Aromatisierung des Cyclohexenyl-Restes, so daß sich neben unidentifizierten Produkten geringe Mengen (2) bilden^[16].

Weitere Phenylcyclobutendione wurden in Analogie zu (2) durch saure Hydrolyse dihalogenierter Phenylcyclobutenone und tetrahalogenierter Phenylcyclobutene zugänglich. Die Einbeziehung von (2) und seinen Derivaten in Substitutionsreaktionen gestattet ebenfalls den Zugang zu Phenylcyclobutendionen. Wie die Synthese von 3-Äthyl-4-phenyl-cyclobutendion (9) zeigt, können dihalogenierte

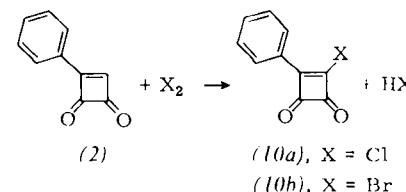


Phenylcyclobutenone mit mäßigen Ausbeuten durch Einwirkung überschüssigen Natrium-trichloracetats auf Di-halogencyclopropene oder Acetylene gewonnen werden^[17, 18].

Zur Darstellung tetrahalogenierter Arylcyclobutene bietet sich die Umsetzung von Perfluorocyclobuten oder 1,2-Dichlor-tetrafluor-cyclobuten mit Aryl-lithium^[19, 20] oder Aryl-Grignard-Verbindungen^[20, 21] an. Auf diese Weise erhaltenes Tetrafluor-1,2-diphenyl-cyclobuten diente zur Synthese von 3,4-Diphenylcyclobutendion (5)^[22].

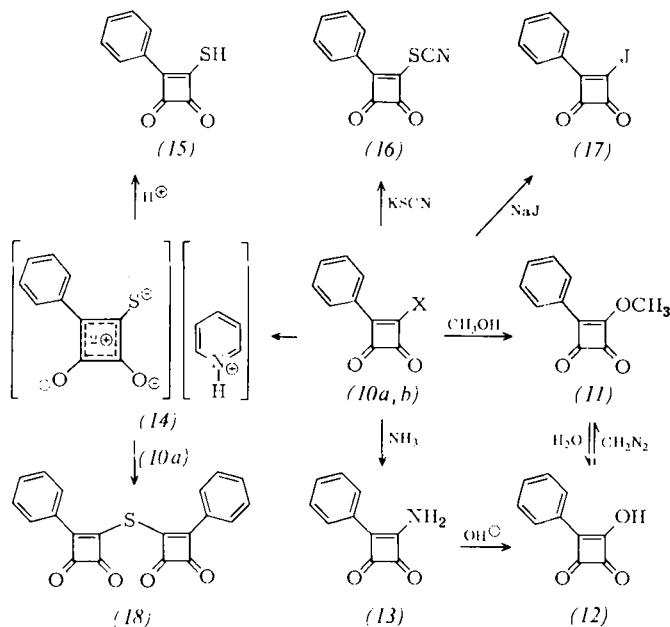
3.2. Derivate des Phenylcyclobutendions

Eine auffallende Eigenschaft des Phenylcyclobutendions (2) ist die Leichtigkeit, mit der es in Eisessig halogeniert werden kann. Unter Abspaltung von Halogenwasserstoff entstehen dabei die Chlor- und Brom-Derivate (10a) bzw. (10b).



Eine entsprechende Umsetzung wurde in CCl_4 nicht beobachtet, was auf eine Teilnahme des Lösungsmittels an der Reaktion hinweist. Da alle Versuche, Zwischenprodukte abzufangen, fehlschlugen, kann nicht entschieden werden, ob die Einführung des Halogens durch einen Additions-Eliminierungs-Schritt oder durch direkten elektrophilen Angriff erfolgt^[7].

(10a) und (10b) zeichnen sich durch hohe Reaktivität aus. Ihre Umsetzung mit Methanol, Wasser oder Ammoniak liefert die Derivate (11), (12) und (13).



Bei der Einwirkung einer acetonischen Lösung von NaJ auf Brom-phenylcyclobutendion (10b) bildet sich die Jod-Verbindung (17)^[7]. Auf ähnlichem Weg erhielten wir das Thiocyanato-Derivat (16)^[23]. Erst in neuester Zeit gelang die Synthese des Thiols (15)^[24]. Der eingeschlagene Weg führt über das Pyridinium-Salz (14), aus dem (15) mit Säure freigesetzt werden kann. Die Umsetzung von (14) mit (10a) liefert das Sulfid (18).

4. Physikalische Eigenschaften

4.1. Löschlichkeit

Die Phenylcyclobutendione (2), (10a), (10b), (11), (17), (16), (15), (12) und (13) zeigen in der angegebenen Reihenfolge eine merkliche Farbaufhellung. Während (2), (10a) und (10b) tiefgelb sind, bilden (12) und (13) weiße Kristalle. Die Verbindungen (2), (10a), (10b) und (17) lösen sich gut in den gewöhnlichen organischen Solventien, (12) ist darüber hinaus auch in Wasser glatt löslich. Das Thiol (15) und das Thiocyanat (16) besitzen mittlere Lösungseigenschaften, während (13) in organischen Solventien nahezu unlöslich ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder siedendem Eisessig kann (13) jedoch hinlänglich in Lösung gebracht werden.

4.2. Acidität

Als vinyloge Carbonsäure zeichnet sich (12) durch eine ungewöhnliche Säurestärke aus. Sein pK_a -Wert beträgt $0.37^{[7]}$ und übertrifft damit den der Pikrinsäure ($0.71^{[25]}$)

Tabelle 1. pK_a -Werte einiger Hydroxycyclobutendione.

	pK_a	Lit.
(12)	0.37 - 0.04	[7]
(2), $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{OH}$	2.05	[20]
(2), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OH}$	0.69 ± 0.03	[28]
(4)	1; 2.2 1.5; 2.93	[26] [20]

und den der Quadratsäure (4)^[27]. Tabelle 1 enthält die pK_a -Werte einiger Hydroxycyclobutendione.

4.3. Spektren

Ein sicherer analytischer Nachweis der Phenylcyclobutendione ist aufgrund ihrer IR-Spektren möglich. Die beiden Carbonylgruppen bewirken starke Absorptionen im Bereich von 1800 bis 1740 cm^{-1} , die für die Valenzschwingungen von Carbonylfunktionen in viergliedrigen Ring-Systemen charakteristisch sind. Die konjugierte $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung absorbiert bei ca. 1600 cm^{-1} , während die $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen des Phenylkernes im Bereich von 1550 bis 1450 cm^{-1} auftreten. Die CH-Deformations-Schwingungen des monosubstituierten Phenylrestes sind erwartungsgemäß bei 740 und 690 cm^{-1} erkennbar.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2) zeigt folgende Signale^[29]: $\delta = 7.3$ bis 7.6 ppm (3 H; M), $\delta = 7.8$ bis 7.9 ppm (2 H; M), $\delta = 9.45 \text{ ppm}$ (1 H; S). Die Lage des Signals für das olefinische Vierringproton entspricht der eines aldehydischen Protons^[30]. Über $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weiterer Phenylcyclobutendione, berichtet J. E. Thorpe^[31].

Die UV-Spektren der Phenylcyclobutendione weisen in Äthanol eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum im Bereich von 280 bis 330 nm auf. In unpolaren Lösungsmitteln (Isooctan) spaltet die Absorptionsbande in eine Hauptbande und eine kleine Nebenbande oder Schulter auf. Die Phenylcyclobutendione besitzen keine Absorption im Sichtbaren; die gelbe Farbe von (2), (10a), (10b) und (11) erklärt sich aus der starken Verbreiterung der UV-Hauptbande bis in den sichtbaren Bereich^[7].

5. Reaktionen der Phenylcyclobutendione

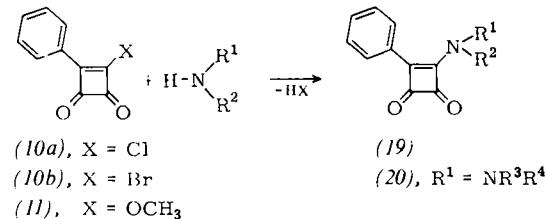
Während (10), (11) und (13) als vinyloge Carbonsäure-abkömmlinge vorwiegend unter Substitution reagieren, zeigen (2) und (12) eine große Reaktionsvielfalt. Neben der bereits erwähnten Umsetzung von (2) mit Halogenen werden Additionen nucleophiler Agentien sowie Kondensationsreaktionen beobachtet. Die Produkte können stabil und isolierbar sein oder unter Erweiterung, Öffnung oder Verengung des Vierrings weiterreagieren.

5.1. Substitutionsreaktionen

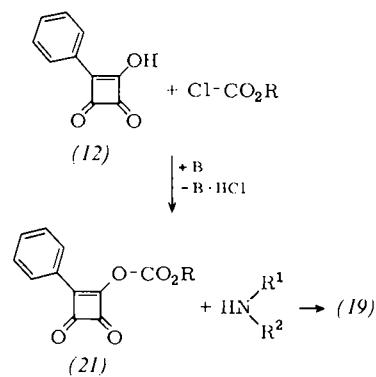
5.1.1. Mit Aminen und Hydrazinen

Bei der Umsetzung von (10a) und (10b) mit aliphatischen^[32] und aromatischen Aminen^[33] bilden sich glatt die vinylogen Amide (19) (Methode a).

In gleicher Weise reagiert (11) mit Aminen^[31, 34]. Seine Umsetzung mit Hydrazinen gestattet ebenso die Synthese der vinylogen Hydrazide (20)^[35] (Methode b). Zur Darstellung von (19) können auch die aus (12) und Chlor-



kohlensäurealkylestern erhältlichen „gemischten Anhydride“ (21) dienen^[36] (Methode c). Ihre Verwendung ermöglicht nicht nur die Einhaltung äußerst schonender

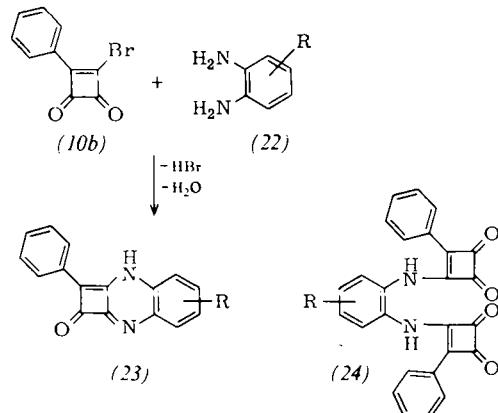


Reaktionsbedingungen, sondern auch eine große Variationsbreite hinsichtlich der nucleophilen Agentien^[36]. In Tabelle 2 sind einige nach verschiedenen Methoden hergestellte Amide (19) und Hydrazide (20) zusammengefaßt.

Tabelle 2. Beispiele für Amide (19) und Hydrazide (20).

R ¹	R ²	Fp (°C)	Ausb. (%)	Meth.	Lit.
H	H	282–283 (Zers.)	82	a	[7]
CH ₃	H	267–269	100	a	[32]
C ₂ H ₅	H	214–216	100	a	[32]
CH ₂ —C ₆ H ₅	H	235–236	86	a	[32]
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	190–192	51	c	[36]
C _n H _n	H	252	56	a, c	[33, 36]
4-Cl—C ₆ H ₄	H	224	92	a	[33]
4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	H	190	41	a	[33]
CH ₃	CH ₃	133–134	75	b	[31]
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	84–85	51	b	[31]
CH ₂ —C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	88–89	30	b	[31]
C ₆ H ₅	CH ₃	200	34	a, b	[33, 31]
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	176	32	a	[33]
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	95	20	a	[33]
N(CH ₃) ₂	H	151–154	83	b	[35]
Piperidyl	H	217–218	79	b	[35]
NH—SO ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₃ (1,4)	H	231–232	43	b	[35]

Die Umsetzung der Halogen-phenyl-cyclobutendione (10) mit Aminen wurde auch auf o-Phenyldiamine (22) ausgedehnt. Dabei entstanden Cyclobuta[b]chinoxaline (23)^[37]. Es konnte gezeigt werden, daß stets die ba-



sischste Aminogruppe der Komponente (22) die Brom-Verbindung (10b) in 3-Position angreift, so daß die Stellung des Substituenten R in den Chinoxalinen (23) festgelegt ist. Nur bei Verwendung symmetrischer o-Phenyldiamine traten Verbindungen vom Typ (24) als Nebenprodukte auf.

Über die Umsetzung der Phenylcyclobutendione (10) bis (12) mit Aziridin siehe^[32, 38].

5.1.2. Mit Aromaten

Eine elegante Methode zur Herstellung von Aryl-phenyl-cyclobutendionen (25) beruht auf der Umsetzung von (10) mit Aromaten unter Verwendung molarer Mengen Aluminiumchlorid^[2, 39].

Die Reaktionsbedingungen gleichen denen einer Friedel-Crafts-Acylierung mit Säurehalogeniden. Wie Tabelle 3 zeigt, kann die aromatische Komponente weitgehend variiert werden. Auch Heterocyclen mit aromatischem Charakter, wie Thiophen, sind der Reaktion zugänglich.

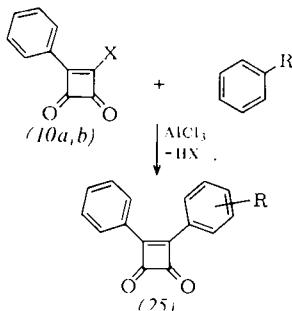


Tabelle 3. Aryl-phenyl-cyclobutendione (25).

R	Fp (°C)	Ausb. (%)
H	98	65
4-CH ₃	138.5	48
2,4-(CH ₃) ₂	127	54
4-F	168	67.5
4-Cl	157	67
4-Br	152	32
4-OCH ₃	144	77
4-N(CH ₃) ₂	177	5

5.1.3. Mit elektronenreichen Olefinen

Die sinngemäße Ausdehnung der in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 beschriebenen Reaktionen auf elektronenreiche Olefine (Enamine, Ketenaminale, Ketenacetale) führt in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triäthylamin zu den Phenylcyclobutendionen (26)^[40] (Tabelle 4).

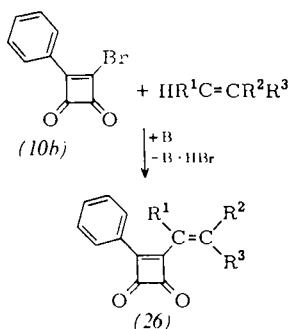
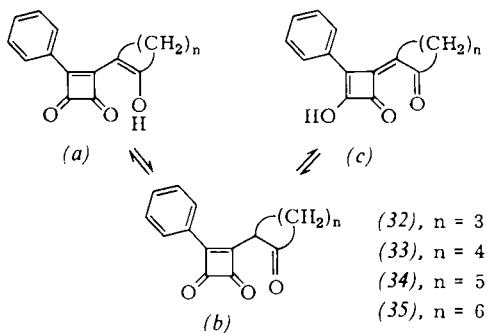


Tabelle 4. Phenylcyclobutendione vom Typ (26).

	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	Ausb. (%)
(27)	C ₆ H ₅	Piperidyl	H	212 213	47
(28)	(CH ₂) ₃ -	Morpholino	160 162 (Zers.)	65	
(29)	(CH ₂) ₄ -	Morpholino	136 138	56	
(30)	(CH ₂) ₅ -	Morpholino	146 148	65	
(31)	(CH ₂) ₆ -	Morpholino	167 168	46	

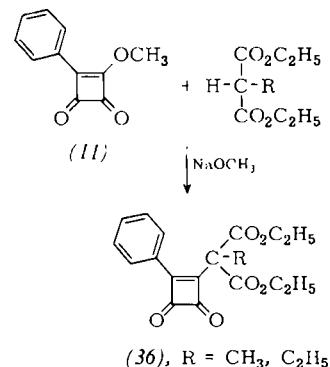
Die Konfiguration der Phenylcyclobutendione vom Typ (27) konnte NMR-spektroskopisch festgelegt werden. Danach befinden sich der Cyclobutenyl- und der Piperidyl-Rest in *trans*-Stellung^[40].

Die Verbindungen (28) bis (31) können mit Salzsäure leicht zu (32) bis (35) hydrolysiert werden. Das Gleichgewicht zwischen den Formen (a) bis (c) liegt bei (32) auf Seiten der Form (a), bei (33) bis (35) hingegen auf Seiten der Ketoform (b). Ein Auftreten des Cyclobutenols (c) wurde in keinem der Fälle beobachtet.

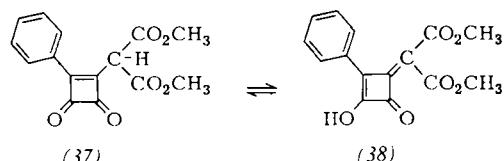


5.1.4. Mit Carbanionen

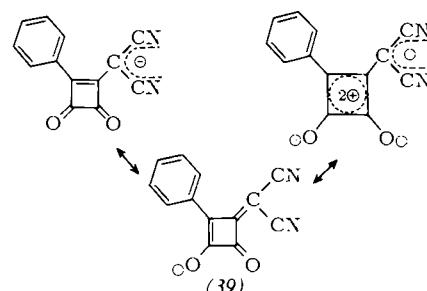
Besonders interessant sind die Umsetzungen von Methoxy-phenylcyclobutendion (11) mit methylenaktiven Verbindungen in Gegenwart von Alkalien^[41]. Während (11) mit substituierten Malonsäureestern unter Bildung der 3-Alkyl-4-phenyl-cyclobutendione (36) reagiert, erhielten wir mit Malonsäurediäthylester das Hydroxy-phenyl-cyclo-



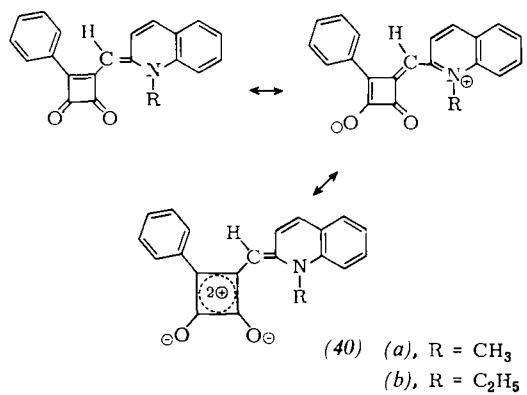
butenon (38), was auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen dem Phenylcyclobutendion (37) und seiner Enolform (38) zugunsten der letzteren hinweist.



Unter gleichen Bedingungen entsteht mit Malonsäuredinitril das Anion (39).



Verbindungen mit einem ähnlichen mesomeren Vierring-System erhielten wir bei der Umsetzung von (11) mit Chinaldinium-jodiden.

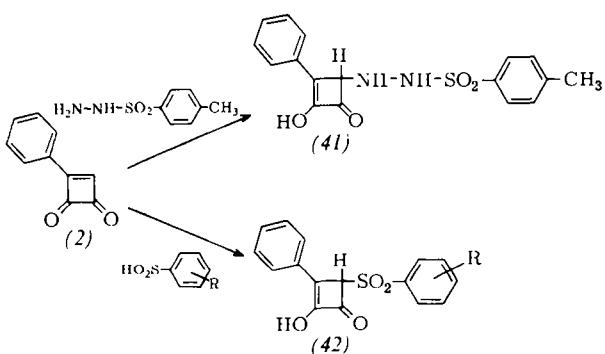


Die starke Beteiligung mesomerer Grenzformeln am Grundzustand der Verbindungen (40a) und (40b) läßt sich aus ihrer Eigenschaften folgern. Im Gegensatz zu den Phenylcyclobutendionen (36) sind sie in den gewöhnlichen organischen Solventien nahezu unlöslich. Sie zeichnen sich ferner durch tiefe Farbigkeit und ungewöhnlich hohe Zersetzungspunkte aus und sind eng mit den aus Quadratsäure-diäthylester und Pyridinium-, Chinolinium- sowie Benzthiazolium-jodiden synthetisierten Farbstoffen^[42] verwandt, die jedoch gleichartige Substituenten in den Stellungen 3 und 4 aufweisen.

5.2. Additionsreaktionen

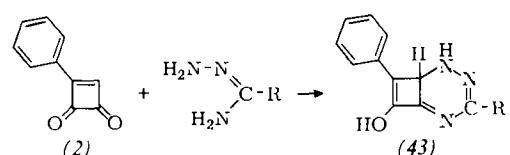
5.2.1. Mit Tosylhydrazin und Sulfinsäuren

Ein Hinweis auf die Möglichkeit von Additionen an Phenylcyclobutendion (2) unter Bildung von Cyclobutenolen ergab sich bei der Umsetzung mit Tosylhydrazin. Anstelle eines Tosylhydrazons wurde das Additionsprodukt (41) isoliert^[43].



In gleicher Weise reagiert (2) mit Arensulfinsäuren unter Bildung von 4-Arensulfonyl-cyclobutenolen (42)^[44] und läßt damit in seinem Verhalten Parallelen zu Aldehyden^[45] und Chinonen^[46] erkennen.

Die Umsetzung von (2) mit Amidrazenen zu (43) schließt neben einem Kondensationsschritt ebenfalls eine Addition an das Vierring-System ein^[43].



5.2.2. Mit Aromaten

In Gegenwart einer äquimolaren Menge Aluminiumchlorid lassen sich Aromaten leicht an Phenylcyclobutendion (2) addieren. Es ist anzunehmen, daß sich intermediär der Komplex (44) bildet, der ein starkes elektrophiles Agens ist^[47].

In Tabelle 5 sind einige 3,4-Diaryl-2-hydroxy-2-cyclobuten-1-one (45) aufgeführt.

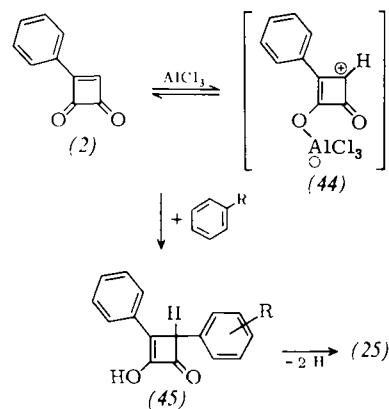


Tabelle 5. 3,4-Diaryl-2-hydroxy-2-cyclobuten-1-one (45).

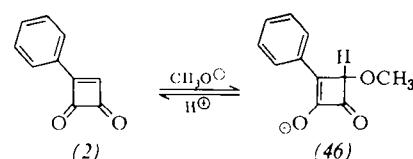
R	Fp (°C)	Ausb. (%)
H	198	95
4-CH ₃	188	85
2,4-(CH ₃) ₂	191	91
4-F	163	85
4-Cl	172	89
4-Br	175	61
4-OCH ₃	198	80
4-N(CH ₃) ₂	220	74

Die Nucleophilie der Aromaten ist wichtig für die Reaktionsbedingungen. Schwach nucleophile Aromaten (Benzol, Halogenbenzol) werden ohne Lösungsmittel in der Siedehitze, stärker nucleophile Aromaten (Methoxybenzol) in 1,2-Dichloräthan und bei niedriger Temperatur addiert. Dialkylaniline können bereits in siedendem Eisessig umgesetzt werden^[33]. Auch methylen-aktive Verbindungen vom Typ der Malonsäure wurden in Gegenwart molarer Mengen Aluminiumchlorid an (2) addiert^[48].

Die Diaryl-hydroxy-cyclobutenone (45) lassen sich mit Chlor, Brom oder N-Bromsuccinimid mit hohen Ausbeuten zu Aryl-phenyl-cyclobutendionen (25) oxidieren^[47], deren Darstellung durch Friedel-Crafts-Reaktion im Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurde.

5.2.3. Mit Carbanionen

In einer methanolischen Lösung von Phenylcyclobutendion (2) stellt sich nach Zugabe der äquimolaren Menge Natriummethylat das Gleichgewicht (2) ⇌ (46) ein^[49]:



Von dieser Beobachtung ausgehend konnte (2) mit Carb-anionen im Sinne einer Michael-Addition unter Bildung Alkyl-hydroxy-phenyl-cyclobutenonen (47) umgesetzt werden^[48] (s. Tabelle 6).

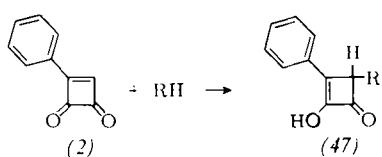
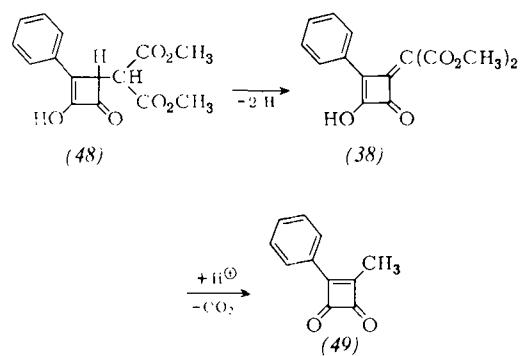


Tabelle 6. Alkyl-hydroxy-phenyl-cyclobutonen (47).

R	Fp (°C)	Ausb. (%)
C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	174	38
C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ C ₂ H ₅	127	30
C(CO ₂ CH ₃) ₂ H	149	54

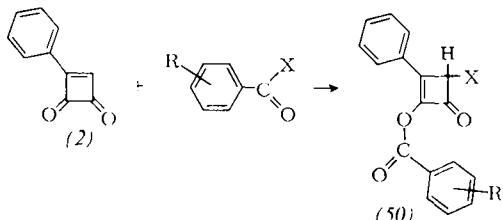
Die Hydroxycyclobutenone (47) sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Reaktivität den Verbindungen (45) vergleichbar. Überraschenderweise bleibt jedoch bei der Oxidation von (48) das Hydroxycyclobutenon-System erhalten; es entsteht das 2-[Bis(methoxycarbonyl)methyl-



len]-4-hydroxy-cyclobutenon (38)^[41] (siehe Abschnitt 5.1.4), dessen Verseifung und Decarboxylierung zum 3-Methyl-4-phenyl-cyclobutendion (49) führt^[50].

5.2.4. Mit Aroylhalogeniden

Die Einwirkung von Aroylhalogeniden auf Phenylcyclobutendion (2) führt unter Aroylierung der dem Phenylrest benachbarten Carbonylgruppe zu 2-Aroyloxy-4-halogen-3-phenyl-2-cyclobuten-1-onen (50)^[51], deren Konstitution chemisch und spektroskopisch wie folgt bewiesen wurde:



a) Bei der kurzzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure auf (50), X = Cl, R = H, bildet sich (2) zurück, d.h. die Verbindung enthält einen viergliedrigen Ring.

b) Die Banden bei 1775 cm⁻¹ – mit einer Schulter bei 1800 cm⁻¹ und 1625 cm⁻¹ im IR-Spektrum von (50). X = Cl, R = H, können als C=O- bzw. C=C-Valenzschwingungen eines Cyclobutenon-Systems gedeutet werden. Ebenso weist das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 24\,895$ in Acetonitril) auf ein Cyclobutenon hin.

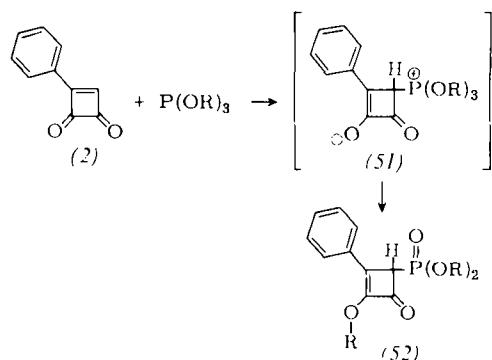
c) Das ¹H-NMR-Spektrum von (50), X = Cl, R = H, zeigt ein Multiplett bei $\delta = 7.4$ bis 8.3 (10 H) sowie ein Singulett bei $\delta = 5.6$ (1 H). Die Lage des Singulets ist charakteristisch für ein „allylisches“ Proton im Cyclobutenon-System^[52, 53].

Die Natur des Halogens X der Aroylhalogenide ist von Bedeutung für den Reaktionsablauf. Während mit Benzoylbromid und Aroylchloriden keine Umsetzung stattfindet, ist die Reaktion mit Benzoyljodid bereits nach kurzer Zeit beendet. In Anwesenheit von Lewis-Säuren können jedoch auch Aroylchloride und Aroylbromide glatt an (2) addiert werden^[54].

Die Cyclobutenone (50), die nach der Umkristallisation in Form weißer bis gelblich-weißer Kristalle vorliegen, sind photochrom^[55]. Die Umsetzung von 3,4-Diphenylcyclobutendion (5) mit Benzoylbromid in Gegenwart katalytischer Mengen Zinkchlorid^[56] oder mit Thionylchlorid in Dimethylformamid^[57] führt zu 2,2-Dihalogen-3,4-diphenyl-cyclobutenonen.

5.2.5. Mit Trialkylphosphit

De Selms^[58] konnte zeigen, daß auch Trialkylphosphite mit Phenylcyclobutendion (2) unter Addition reagieren. Dabei wird eine Alkylgruppe auf die polarisierte Carbonylgruppe des hypothetischen Zwischenproduktes (51) übertragen, so daß die Cyclobutenone (52) entstehen.



5.3. Kondensationsreaktionen

Die Produkte, die bei der Umsetzung von Phenylcyclobutendionen mit Reagentien auf Carbonylgruppen entstehen, wurden nur wenig untersucht. Während 3,4-Diphenylcyclobutendion (5) mit Tosylhydrazin ein Gemisch aus Mono- und Ditosylhydrazen liefert^[22], erhält man mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ausschließlich das Monokondensationsprodukt. Monokondensationsprodukte entstehen auch bei der Umsetzung von (2) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin sowie mit Hydroxylamin^[7].

Es liegen keine Untersuchungen vor, welche der beiden Carbonylgruppen des Cyclobutendion-Systems angegrif-

fen wird oder ob ein Isomerengemisch entsteht. Auch das Auftreten ringoffener Produkte kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden^[4].

5.3.1. Kondensationsreaktionen des 3-Hydroxy-4-phenylcyclobutendions

3-Hydroxy-4-phenylcyclobutendion (12) reagiert mit primären Aminen unter Kondensation zu Abkömmlingen des 2-Imonio-3-oxo-4-phenylcyclobuten-1-olates^[34, 59] (Tabelle 7), die den aus Quadratsäure und Aminen gewonnenen intramolekularen Salzen^[42, 60] ähneln.

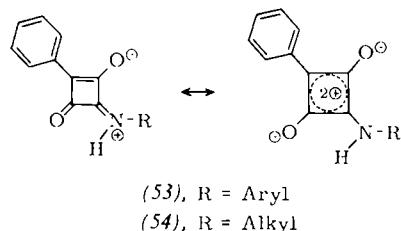
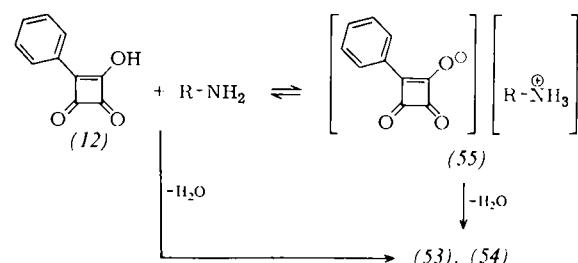


Tabelle 7. Kondensationsprodukte (53) aus (12) und aromatischen Aminen und (54) aus (12) und aliphatischen Aminen.

R	Fp (°C)	Ausb. (%)
Phenyl	275	72
3-Bromphenyl	280	83
4-Bromphenyl	284	80
3-Nitrophenyl	273	78
4-Aminophenyl	320	72
1-Naphthyl	276	80
2-Naphthyl	262	61
n-Butyl	197 198	89
Benzyl	239 240	64
Cyclohexyl	211 213	65

Die Verbindungen (53) bilden gelbe bis orange-gelbe Kristalle, die in Lösungsmitteln geringer Polarität nur wenig, hingegen gut in DMF, DMSO und Nitrobenzol löslich sind. Ihre Zersetzungspunkte lassen auf eine hohe Polarität schließen. Dagegen sind die Verbindungen (54) gelblich-weiss und gut löslich. Der Phenylrest am Stickstoffatom muß somit für die unterschiedlichen Eigenschaften der Cyclobutenolate verantwortlich gemacht werden.

Unter schonenden Bedingungen führt die Umsetzung von (12) mit Aminen zu den Ammoniumsalzen (55), deren Stabilität mit zunehmender Basizität des Amins wächst.



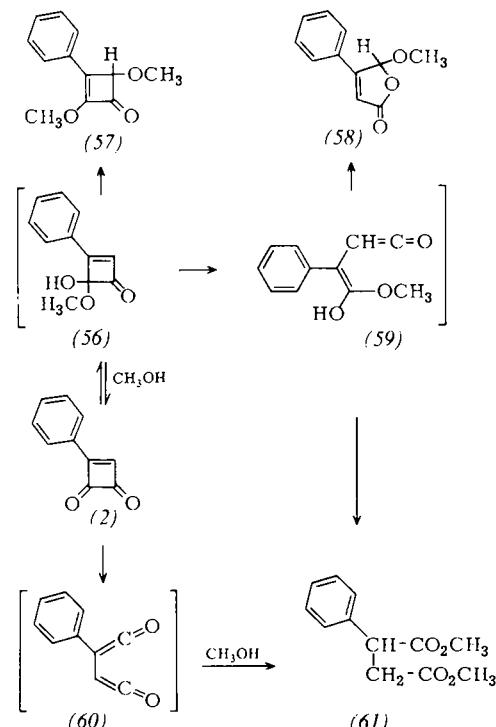
Bei erhöhter Temperatur spalten die Salze (55) leicht Wasser ab und gehen in die Cyclobutenolate (53) oder (54) über^[59].

5.4. Ringöffnungsreaktionen

5.4.1. Mit Alkoholen

Beim Erhitzen von Phenylcyclobutendion (2) in neutralem oder angesäuertem Methanol entstehen drei Produkte, deren Ausbeuten stark von den Reaktionsbedingungen – besonders der Temperatur – abhängen: Phenylbernsteinsäure-dimethylester (61), 5-Methoxy-4-phenyl-2,5-dihydrofuran-2-on (58) sowie 2,4-Dimethoxy-3-phenyl-cyclobutenon (57)^[61].

Werden Temperaturen von 135 °C nicht überschritten, so ist (57) das Hauptprodukt. Seine Ausbeute kann durch Säurekatalyse auf maximal 49% gesteigert werden.



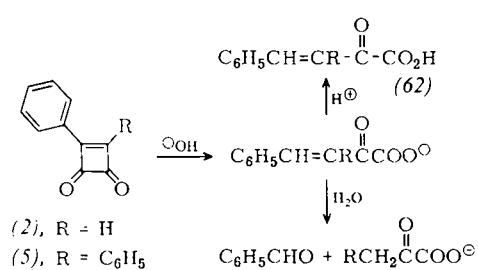
Bei höherer Temperatur (150 °C) überwiegt (61) (64%), während (58) mit 8% Ausbeute anfällt. Als Vorstufe der Verbindungen (57), (58) und (61) wurde das 4-Hydroxy-4-methoxy-3-phenyl-cyclobutenon (56) postuliert, das in methanolischer Lösung mit Phenylcyclobutendion (2) im Gleichgewicht stehen sollte.

Für (61) eröffnet sich ein weiterer Bildungsweg durch thermische Ringöffnung von (2) zum Diketen (60) und dessen Addition an Methanol. Über die Stufe eines Diketens verläuft vermutlich auch die Spaltung von 3,4-Diphenylcyclobutendion (5) in Äthanol. Sie führt zu einem Gemisch der Mesoform und des Racemats des Diphenylbernsteinsäure-diäthylesters^[22].

5.4.2. Mit Alkalien

Beim Erhitzen in methanolischem Alkali erleidet Phenylcyclobutendion (2) Ringöffnung. Als primäres Zerfallsprodukt wurde Benzyliden-brenztraubensäure (62), R = H, gefunden. Unter den gegebenen Bedingungen zerfällt (62), R = H, jedoch in Umkehrung einer Aldolreaktion zum überwiegenden Teil in Benzaldehyd und Brenztraubensäure^[49].

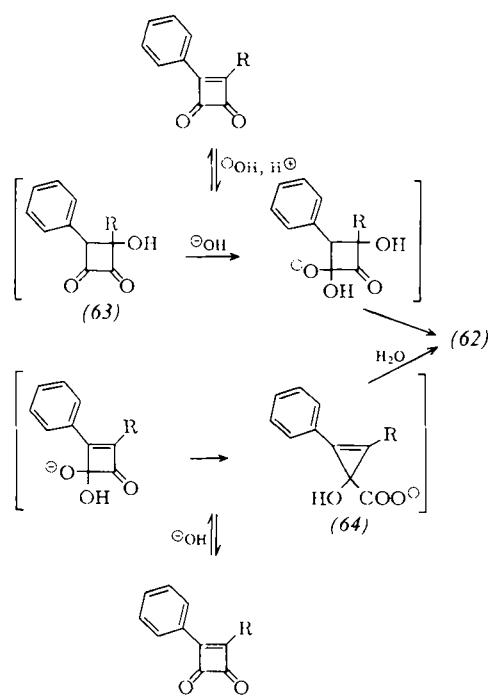
Analog liefert die Einwirkung von methanolischer Natronlauge auf Diphenyl-cyclobutendion (5) Benzaldehyd und Benzyliden-phenylbrenztraubensäure (62), R = C₆H₅,



die als 2,3-Diphenyl-tetrahydrofuran-4,5-dion isoliert wurde^[62].

Zwei Mechanismen wurden für die alkalische Ringöffnung der Phenylcyclobutendione (2) und (5) vorgeschlagen:

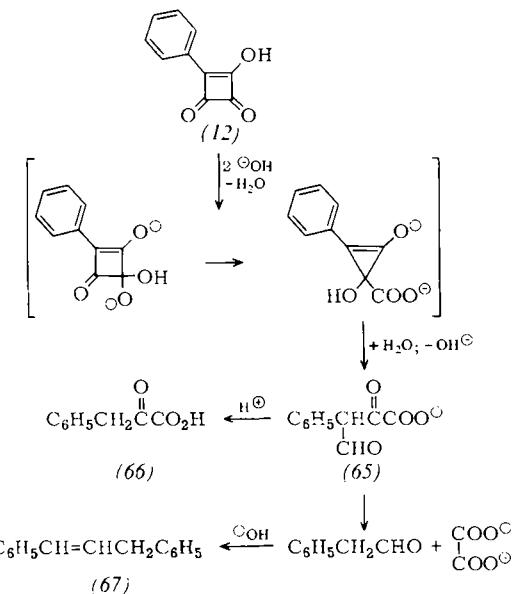
1. Addition eines Hydroxid-Ions an die Doppelbindung des Cyclobutendion-Systems und anschließende Aufnahme eines Protons führt zum Hydroxy-cyclobutandion (63),



das durch Einwirkung weiteren Alkalis im Sinne einer Ringöffnung-Eliminierungsreaktion in (62) übergeführt wird^[62].

2. Durch Addition eines Hydroxid-Ions an eine der beiden Carbonylgruppen des Cyclobutendions entsteht ein Cyclobutenon, das sich zur Hydroxy-phenyl-cyclopropencarbonsäure (64) umlagert, die schließlich Ringöffnung zu (62) erfährt^[49].

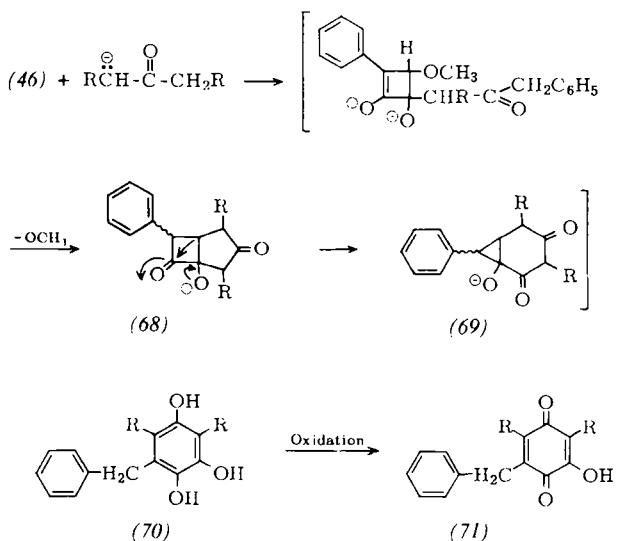
Ein ähnlicher Mechanismus wird der alkalischen Ringöffnung von Hydroxy-phenyl-cyclobutendion (12) zugrundegelegt, bei der Phenylbrenztraubensäure (66), 1,3-Diphenylpropen (67) sowie Oxalsäure entstehen^[49].



Die Annahme von 3-Formyl-brenztraubensäure (65) als erstem Ringöffnungsprodukt^[49] wurde vor kurzem durch deren Isolierung bestätigt^[37b].

5.4.3. Mit Carbanionen

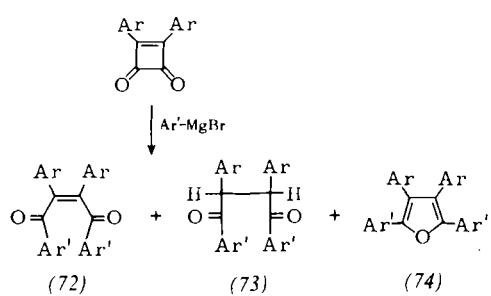
In Anlehnung an den von *Roberts* für die alkalische Zersetzung von 2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-on diskutierten Mechanismus^[49] ist eine Deutung der Umsetzung von Phenylcyclobutendion (2) mit Dibenzylketon in methanolischem Alkali möglich. Sie führt zum 1,2,4-Trihydroxy-3,5-diphenyl-6-benzylbenzol (70), das mit



Luft zum *p*-Chinon (71) oxidiert und als dieses isoliert werden kann^[63]. Verengung des Vierringes im Bicyclus (68) sowie Umlagerung des entstehenden Cyclopropanol-Systems (69) werden als charakteristische Reaktionsschritte angenommen.

Bei der Einwirkung von Arylmagnesiumbromiden auf Diaryl-cyclobutendione entsteht ein Gemisch der Produkte (72) bis (74), in dem die *cis*-Diaroylstilbene (72) den Hauptbestandteil bilden^[64].

Mit Phenyl-lithium reagiert Phenylcyclobutendion (2) bei 0°C und auch bei -90°C unter Bildung komplizierter Stoffgemische, deren Untersuchung noch aussteht^[65].



5.4.4. Mit Enaminen

Der im Abschnitt 5.4.3 beschriebene Reaktionsablauf findet eine Stütze in der Umsetzung von (2) mit Enaminen. Es entstehen Azabicyclo[4.1.0]heptene (77)^[66], die sich in alkalischem Medium glatt in die 3-Hydroxypyridone (78) umlagern^[67].

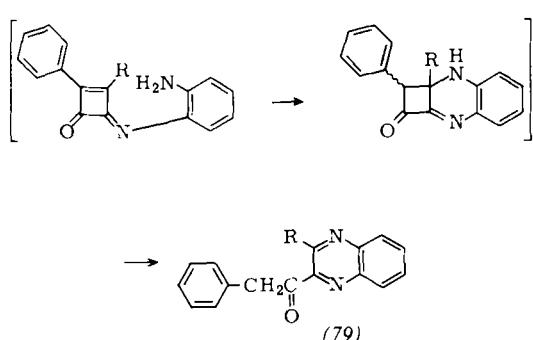
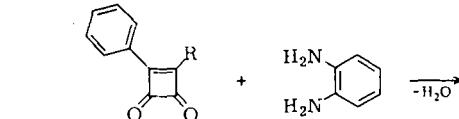
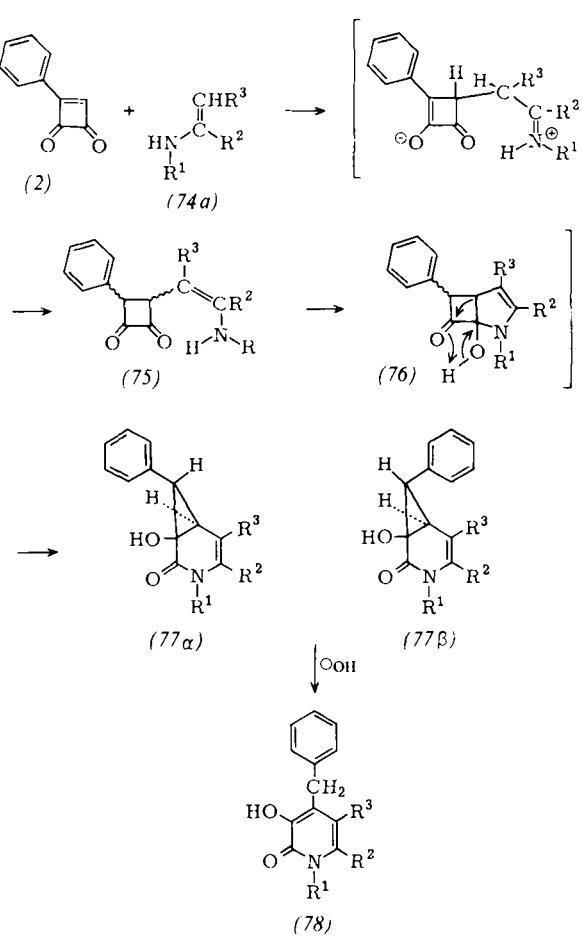
Man kann annehmen, daß sich über die Stufe des Cyclobutan-1,2-dions (75) der zu (68) heteroanaloge Bicyclus (76) bildet; Ringverengung führt von dort zu (77). Ähnliche Ringverengungen sind in der Reihe der Cyclobutan-1,2-dione seit geraumer Zeit bekannt^[68]. Für das 2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclobuten-1-on wurde ein derartiges Verhalten bereits 1958 vermutet^[49]. Ebenso erfahren Diaryl-hydroxy-cyclobutene (45) bei der Einwirkung von

Aminen und Hydrazinen eine Ringverengung zu 2,3-Diaryl-1-hydroxycyclopropan-1-carbonsäure-amiden und -hydraziden^[69].

Während bei der Umsetzung von (2) mit 3-Aminocroton-säure-äthylester (74a), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ein Bicyclohepten (77) der Konfiguration α isoliert wurde, fällt mit *N*-Phenyl-3-aminocroton-säure-äthylester (74a), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, ein Produkt der Konfiguration β an. Aus einem Ansatz mit *N*-Methyl-3-aminocroton-säure-äthylester (74a), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, konnte β - (65%) und α -konfigurierte Verbindung (2%) erhalten werden.

5.4.5. Mit *o*-Phenyldiamin

Benzocyclobutendion (3)^[70] und 1,2-Cyclobutandione^[71, 68b,c] reagieren mit *o*-Phenyldiamin unter Bildung von Cyclobuta[b]chinoxalinen. Gänzlich unerwartet verhält sich hingegen Phenylcyclobutendion (2). Beim Schmelzen eines Gemisches von (2) und *o*-Phenyldiamin beobachteten J. D. Roberts et al.^[71] die Bildung von 2-Phenylacetyl-chinoxalin (79), $\text{R} = \text{H}$. In gleicher Weise reagieren Diphenyl-cyclobutendion (5)^[62] und Methyl-phenyl-cyclobutendion (49)^[50].

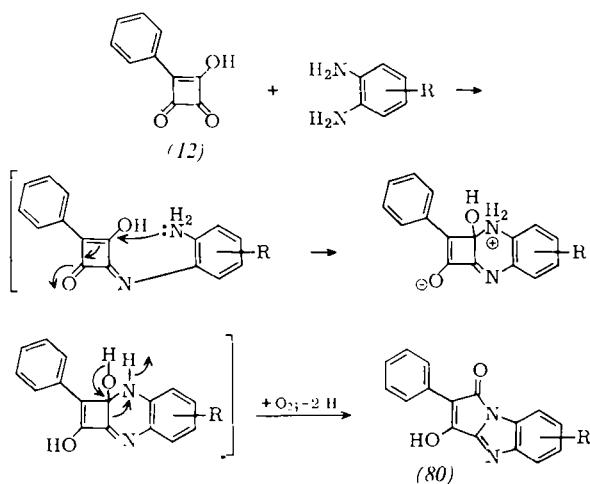


5.5. Reaktionen unter Ringerweiterung

5.5.1. Mit *o*-Phenyldiamin

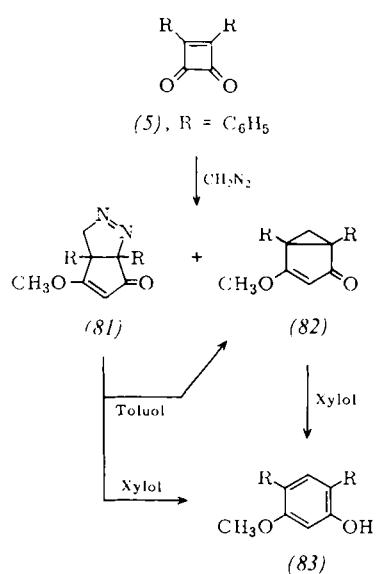
Ein neuer Reaktionstyp wurde bei der Umsetzung von *o*-Phenyldiamin mit Hydroxy-phenyl-cyclobutendion (12) gefunden. Bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel sowie in Anwesenheit von Luftsauerstoff erfolgt Erweiterung des Cyclobutendion-Systems zu dem des Pyrrolo-benzimidazols (80)^[72, 73].

Die Sonderstellung des Hydroxy-phenyl-cyclobutendions (12) unter den Phenylcyclobutendionen, die schon bei der alkalischen Zersetzung festgestellt wurde, wird somit durch sein Verhalten im Sauren bestätigt.



5.5.2. Mit Diazomethan

Die Einwirkung überschüssigen Diazomethans auf Diphenyl-cyclobutendion (5) führt mit nahezu gleichen Ausbeuten zum Cyclopentapyrazol (81) und zum Bicyclo[3.1.0]hexenon (82).



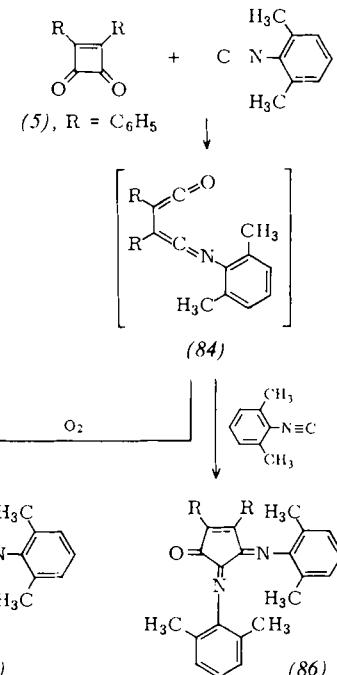
Beim Kochen in Toluol geht (81) unter Abspaltung von N_2 in (82) über, das durch 12-stündiges Erhitzen in XyloL zum 4'-Hydroxy-6'-methoxy-m-terphenyl (83) umgelagert wird^[74].

Aufgrund der sofortigen Bildung von (81) und (82) nach Vereinigung der Reaktionskomponenten sowie des Verhaltens von Cyclopentadienonen^[75] und 2,4,5-Triphenyl-4-cyclopenten-1,3-dion^[76] gegenüber Diazomethan kann ein Cyclopentadienon oder Cyclopentendion als Zwischenstufe ausgeschlossen werden. Wir nehmen an, daß der erste Schritt eine 1,3-dipolare Addition des Diazomethans an die Doppelbindung des Cyclobutendions ist und erst dann eine CH_2 -Gruppe zwischen die Carbonylgruppen eingeschoben wird. Enolisierung und Methylierung vollenden die Reaktion.

5.5.3. Mit Isocyaniden

Obata und Takizawa fanden, daß beim Kochen von Diphenyl-cyclobutendion (5) mit 2,6-Dimethylphenyl-

isocyanid unter Abspaltung von Kohlenmonoxid 4,5 Bis(2,6-dimethylphenylimino)-2,3-diphenyl-cyclopenten-1-on (86) und 5-(2,6-Dimethylphenylimino)-3,4-diphenyl-2,5-dihydrofuran-2-on (85) entstehen^[77]. Sie nehmen an, daß intermediiär das Phenyliminoäthylenketen (84) entsteht,

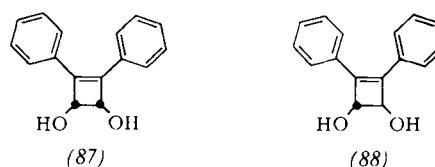


das mit weiterem Isocyanid zu (86), mit Luftsauerstoff hingegen zu (85) reagiert. Eine Einschiebung des Isocyanids in das Vierringssystem wird ausgeschlossen. Der Nachweis einer Verbindung vom Typ (84) gelang ihnen bei der Photolyse von (5) oder seinem Iminderivat^[78].

6. Verschiedenes

6.1. Reduktion

Phenylcyclobutendion (2) ist gegen Reduktionsmittel außerordentlich beständig. Versuche einer katalytischen Hydrierung scheiterten, da (2) oder ein in geringen Mengen entstehendes Produkt als Katalysatorgift wirken. Auch beim Kochen mit Brenzcatechin in Toluol wurde keine Veränderung beobachtet. Polarographische Untersuchungen zeigen, daß die Reduktion von (2) irreversibel und pH-abhängig verläuft. Unter den drastischen Bedingungen der Clemmensen-Reduktion wird (2) in Phenylcyclobutan übergeführt^[77]. Die Reduktion von Diphenyl-cyclobuten-



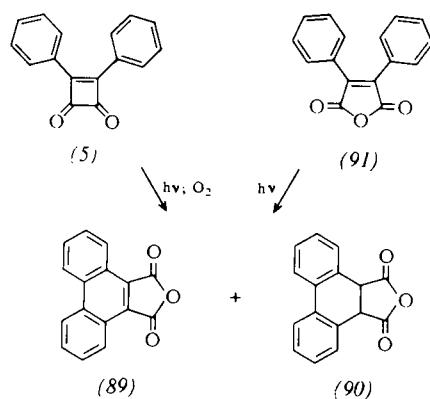
dion (5) mit Lithiumaluminiumhydrid liefert ein Gemisch aus 23% des *cis*- und 3% des *trans*-3,4-Diphenylcyclobuten-1,2-diols (87) bzw. (88)^[79].

6.2. Oxidation

Die Oxidation von Phenylcyclobutendion (2)^[7] und der Diphenyl-Verbindung (5)^[22] mit Permanganat führt zu Benzoesäure. Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf (2) oder (5) tritt Ringerweiterung im Sinne einer Baeyer-Villiger-Reaktion unter Bildung substituierter Maleinsäureanhydride ein^[7, 22].

6.3. Photolyse

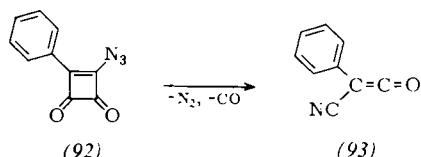
Die Photooxidation von (5) in Benzol oder Acetonitril ergibt ein Gemisch aus Phenanthren-9,10-dicarbonsäure-anhydrid (89) und seinem Dihydroderivat (90).



Die gleichen Produkte erhält man beim Bestrahlen von Diphenylmaleinsäure-anhydrid (91), das als Zwischenprodukt vermutet wird^[80]. Die Photolyse von Phenylcyclobutendion (2) in Methanol bei 60°C führt in rascher Reaktion zum Phenylbernsteinsäure-dimethylester (61) sowie zu einer Substanz unbekannter Struktur^[61, 81].

6.4. Phenyl-cyanketen

Bei der Einwirkung von Natriumazid auf eine Lösung von Halogen-phenyl-cyclobutendion (10a) oder (10b) in Acetonitril^[82] oder Aceton^[83] setzt sofort Gasentwicklung ein. Es ist anzunehmen, daß das intermedial entstehende



Azid (92) unter Abspaltung von CO und N₂ zerfällt. Dabei entsteht Phenyl-cyanketen (93), das mit OH-Verbindungen abgefangen werden konnte.

Unsere Untersuchungen zum vorliegenden Thema wurden durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Hermann-Schlosser-Stiftung sowie die Farbwirke Hoechst AG gefördert, denen wir auch an dieser Stelle danken möchten. Seinen in den Literaturzitaten genannten Mitarbeitern dankt W. R. für ihre fleißige

und aufgeschlossene Mitarbeit. A. H. S. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

Eingegangen am 18. Oktober 1971,
ergänzt am 19. August 1972 [A 919]

- [1] J. C. Hinshaw, Chem. Commun. 1971, 630.
- [2] G. Maahs u. P. Hegenberg, Angew. Chem. 78, 927 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 888, (1966).
- [3] H. E. Sprenger u. W. Ziegenhein, Angew. Chem. 80, 541 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 530 (1968).
- [4] M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967, S. 219.
- [5] J. L. Klundt, Chem. Rev. 70, 471 (1970).
- [6] J. D. Roberts, Rec. Chem. Progr. 17, 95 (1956), sowie [4], S. 128.
- [7] E. J. Smutny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1793 (1960).
- [8] E. A. La Lancette, Dissertation Abstracts 21, 1760 (1961), zitiert in [4], S. 140.
- [9] Über die Synthese des zu (6) gehörenden Enols, des einfachsten Hydroxy-cyclobutendions, berichten R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus u. H. Häuser, Chem. Ber. 104, 873 (1971).
- [10] E. J. Smutny u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3420 (1955).
- [11] J. D. Roberts u. C. M. Sharts, Org. React. 12, 8 (1962).
- [12] E. F. Jenny u. J. Druey, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3111 (1960).
- [13] Y. Kitahara, M. C. Caserio, F. Scardiglia u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3106 (1960).
- [14] W. Ried, A. H. Schmidt u. V. B. Saxena, Chem. Ber. 103, 2709 (1970).
- [15] W. Ried, A. H. Schmidt u. W. Kuhn, Chem. Ber. 104, 2622 (1971).
- [16] C. M. Sharts u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 83, 871 (1961).
- [17] E. V. Dehmlo, Tetrahedron Lett. 1965, 2317, 4003; Chem. Ber. 100, 2779 (1967).
- [18] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacs, J. Murata, R. A. Peterson u. J. Posner, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1326 (1965).
- [19] S. Dixon, J. Org. Chem. 21, 400 (1956).
- [20] W. Broser u. M. Seekamp, Tetrahedron Lett. 1966, 6337.
- [21] J. D. Park u. R. Fontanelli, J. Org. Chem. 28, 258 (1963).
- [22] A. T. Blomquist u. E. A. La Lancette, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1387 (1961).
- [23] W. Ried, H. Dietschmann u. A. H. Schmidt, noch unveröffentlicht.
- [24] A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemek u. H. Dietschmann, Angew. Chem. 84, 110 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 142 (1972).
- [25] J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes u. J. W. Laxton, J. Chem. Soc. 1956, 2995.
- [26] S. Cohen, J. R. Lacher u. J. D. Park, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3840 (1959).
- [27] Die in [26] angegebenen pK_a-Werte weichen von anderen in der Literatur aufgeführten Werten ab. Siehe hierzu: a) J. D. Park, S. Cohen u. J. R. Lacher, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2919 (1962); b) S. Cohen u. S. G. Cohen, ibid. 88, 1533 (1966).
- [28] J. S. Chickos, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5749 (1970).
- [29] CDCl₃; HMDSO als innerer Standard; 100 MHz.
- [30] R. M. Silverstein u. G. C. Bassler: Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2. Aufl., Wiley, New York 1967, S. 140.
- [31] J. E. Thorpe, J. Chem. Soc. B 1968, 1534.
- [32] A. H. Schmidt, Dissertation, Universität Frankfurt 1970.
- [33] W. Ried u. W. Kunstmänn, Chem. Ber. 102, 1431 (1969).
- [34] W. Ried, W. Kunkel u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 102, 2688 (1969).
- [35] W. Ried, A. H. Schmidt u. H. Medem, unveröffentlicht.
- [36] W. Ried u. A. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 742, 116 (1970).
- [37] W. Ried u. W. Kunstmänn, a) Angew. Chem. 80, 121 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 135 (1968); b) Chem. Ber. 102, 1422 (1969).
- [38] W. Ried u. A. H. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1969, 2435, 3007.
- [39] D. P. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1968.
- [40] W. Ried u. F. Bätz, Liebigs Ann. Chem. 755, 32 (1972).
- [41] W. Ried, H. Kohl u. A. H. Schmidt, unveröffentlicht.
- [42] H.-E. Sprenger u. W. Ziegenhein, Angew. Chem. 79, 581 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 553 (1967).
- [43] W. Ried u. P. Schomann, Liebigs Ann. Chem. 714, 140 (1968). – Die hier angenommene Cyclobutendion-Struktur für das Additionsprodukt muß durch die Hydroxy-cyclobutonen-Form (41) ersetzt werden.
- [44] W. Ried, A. H. Schmidt u. H. Knorr, unveröffentlicht.
- [45] E. v. Meyer, J. Prakt. Chem. (2) 63, 167 (1901); K. Schank, Chem. Ber. 99, 48 (1965).
- [46] O. Hinsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 3259 (1894).
- [47] W. Ried u. D. P. Schäfer, Chem. Ber. 102, 4193 (1969).
- [48] W. Ried u. H. Kohl, Chem. Ber. 104, 2896 (1971).
- [49] L. Skattebol u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4085 (1958).
- [50] W. Ried u. H. Kohl, Synthesis 1971, 542.
- [51] W. Ried u. A. H. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1969, 1443.
- [52] M. C. Caserio, H. E. Simmons, A. E. Johnson u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3102 (1960).
- [53] W. Ried u. D. P. Schäfer, Chem. Ber. 103, 2225 (1970).

- [54] Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Acylierung von Aldehyden gemacht: R. Adams u. E. H. Vollweiler, J. Amer. Chem. Soc. 40, 1732 (1918).
- [55] W. Ried u. A. H. Schmidt, DOS 1958 485 (1969).
- [56] W. Ried u. A. H. Schmidt, unveröffentlicht.
- [57] R. C. De Selms, C. J. Fox u. R. C. Riordan, Tetrahedron Lett. 1970, 781.
- [58] R. C. De Selms, Tetrahedron Lett. 1968, 5545.
- [59] W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck u. F. Bätz, Chem. Ber. 105, 325 (1972).
- [60] G. Manecke u. J. Gauger, Tetrahedron Lett. 1967, 3509, 1339; J. Gauger u. G. Manecke, Chem. Ber. 103, 2696 (1970).
- [61] F. B. Mallory u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 83, 393 (1961).
- [62] A. T. Blomquist u. E. A. La Lancette, J. Amer. Chem. Soc. 84, 220 (1962).
- [63] W. Ried u. W. Kunkel, Liebigs Ann. Chem. 717, 54 (1968).
- [64] W. Ried u. R. Lantzsch, Chem. Ber. 104, 679 (1971).
- [65] R. E. Hess, Dissertation, Cornell University 1967.
- [66] W. Ried u. F. Bätz, Angew. Chem. 83, 763 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 735 (1971).
- [67] W. Ried u. F. Bätz, Liebigs Ann. Chem. 725, 230 (1969).
- [68] a) H. D. Scharf, W. Drosté u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968); b) J. J. Bloomfield, J. R. S. Ireland u. A. B. Marchand, Tetrahedron Lett. 1968, 5647; c) A. de Groot, D. Oudmann u. H. Wynberg, ibid. 1969, 1529; d) H. D. Scharf u. R. Klar, Liebigs Ann. Chem. 739, 166 (1970); e) J. M. Conia u. J. M. Denis, Tetrahedron Lett. 1971, 2845.
- [69] W. Ried, A. H. Schmidt u. H. Medem, noch unveröffentlicht.
- [70] a) M. P. Cava u. D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3606 (1957); b) M. P. Cava, D. R. Napier u. R. J. Pohl, ibid. 85, 2076 (1963).
- [71] A. Fujino, K. Kusuda u. T. Sakan, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 160 (1966).
- [72] W. Ried u. G. Isenbruck, Angew. Chem. 82, 807 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 793 (1970).
- [73] W. Ried u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 105, 337 (1972).
- [74] W. Ried, W. Kuhn u. A. H. Schmidt, Angew. Chem. 83, 764 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 736 (1971).
- [75] B. Eistert u. A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).
- [76] E. Grens u. G. Vanags, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser. 2, 233 (1963); Chem. Abstr. 60, 443 g (1964).
- [77] N. Obata u. T. Takizawa, Tetrahedron Lett. 1969, 3403.
- [78] N. Obata u. T. Takizawa, Chem. Commun. 1971, 587.
- [79] A. T. Blomquist u. E. A. La Lancette, J. Org. Chem. 29, 2331 (1964).
- [80] C. W. Bird, Chem. Commun. 1968, 1537.
- [81] F. M. Beringer u. R. E. K. Winter, Tetrahedron Lett. 1968, 6183.
- [82] R. C. De Selms, Tetrahedron Lett. 1969, 1179.
- [83] A. H. Schmidt u. W. Ried, Tetrahedron Lett. 1969, 2431.

Seit der Abfassung dieses Manuskriptes wurden folgende Arbeiten auf dem vorliegendem Gebiet veröffentlicht:

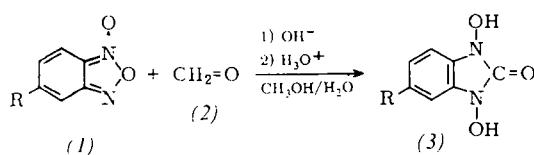
- a) Die Einwirkung von Basen auf 1-Hydroxy-2,3-diphenyl 2-cyclopropen-1-carbonsäureäthylester führt im Sinne einer reversiblen Benzilsäureumlagerung zum Diphenylcyclobutendion und eröffnet einen neuen Weg zur Klasse der Cyclobutendione. C. D. De Boer, Chem. Commun. 1972, 377.
- b) Über zwei neuartige Substitutionsreaktionen am Phenylcyclobutendion berichteten W. Ried, A. H. Schmidt, W. Kuhn u. A. Bierendempel, Tetrahedron Lett. 1972, im Druck.
- c) Trimethylphosphit sowie Dimethylphosphit lassen sich an Diphenylcyclobutendion addieren, wobei das Vierringsystem erhalten bleibt. — P. R. Ortiz de Montellano u. P. C. Thorstenson, Tetrahedron Lett. 1972, 787.
- d) Die Synthese eines Thienocyclobutadiens durch Umsetzung von Diphenylcyclobutendion mit DCM aus Dimethylthioäther- α,α' -bis(trifluorophosphoniumchlorid) gewonnenen Di-ylid gelang P. J. Garrett u. K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1022 (1972).
- e) Das Auftreten eines Diketens bei der Photolyse von Diphenylcyclobutendion wurde von O. L. Chapman, C. L. Mc. Intosh u. L. L. Barber, Chem. Commun. 1971, 1162, bestätigt.

ZUSCHRIFTEN

Reaktion von Benzofuroxan mit Formaldehyd

Von Florin Seng und Kurt Ley*

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet
Formaldehyd (2) reagiert mit Benzofuroxanen (1) in Gegenwart von Alkali exotherm zu den noch nicht bekannten *N,N'*-Dihydroxy-benzimidazolinonen (3).

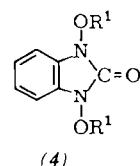


(3), R =	Zers.-P. [°C]	Farbe	Ausb. [%]
H	227	blaßgelb	91
Cl	206	braunrot	65
CH ₃	209	gelb	80
CH ₃ O	153	gelb	62
COOH	260	gelb	76
H ₂ N-CO	220	gelbbraun	67

Reduktion von (3) mit Natriumdithionit führt zu den Benzimidazolinonen. An den Hydroxygruppen können

* Prof. Dr. K. Ley und Dr. F. Seng
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

zahlreiche Umsetzungen durchgeführt werden (Alkylierung, Acetylierung, Addition von Isocyanaten und Acrylnitril). Man erhält Verbindungen des Typs (4).



- (a), R¹ = CH₃; Fp = 99 °C
 (b), R¹ = CO—CH₃; Fp = 91 °C
 (c), R¹ = CO—NH—C₆H₅; Fp = 183 °C
 (d), R¹ = CH₂—CH₂—CN; Fp = 172 °C

Bei der Oxidation von (3) mit PbO₂ oder beim Belichten von (3) in Tetrahydrofuran entsteht ein Radikal mit folgenden Aufspaltungsparametern:

$$a_N = 5.96 \text{ G}; a_{H_{1,3}} = 0.92 \text{ G}; a_{H_{1,4}} = 2.76 \text{ G} (= 3 \times a_{H_{2,3}}); \\ a_{H_{2,4}} = 0.18 \text{ G}; a_N = 0.92 \text{ G} (= a_{H_{1,3}})$$

N,N'-Dihydroxy-benzimidazolinon (3), R = H:

136 g (1 mol) Benzofuroxan werden in 500 ml Methanol und 500 ml Wasser suspendiert und mit 100 g (1 mol) 30-proz. wässriger Formaldehydlösung versetzt. Dazu tropft man eine Lösung von 114 g (2 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser und 100 ml Methanol. Durch Kühlen