

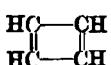
## 47. Christoph Grundmann und Eva Litten: Die Konstitution zweier angeblicher Abkömmlinge des Cyclobutadiens\*)

[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin]

(Eingegangen am 7. Dezember 1951)

Zwei in der Literatur als Cyclobutadien-Abkömmlinge beschriebene Verbindungen, die „2-Methyl-3-acetyl-1-phenyl-cyclobutadien-carbonsäure-(4)“ und das „Methyl-acetyl-benzoylen-cyclobutadien“, wurden als aromatische Verbindungen erkannt, ihr Bildungsmechanismus aufgeklärt und die Struktur durch Synthese bewiesen. Es handelt sich in Wirklichkeit um die 5-Oxy-3-methyl-2-phenyl-benzoesäure und das 2-Oxy-4-methyl-fluoren.

Im Verlauf seiner Untersuchungen über die Grenzen der Gültigkeit der Thieleschen Valenztheorie hat R. Willstätter auch wiederholt Versuche unternommen, das Cyclobutadien (I) darzustellen<sup>1)</sup>. Bekanntlich haben diese



I Versuche zu der Erkenntnis geführt, daß das Cyclobutadien nicht existenzfähig ist; wo sein Auftreten zu erwarten war, entstanden an seiner Stelle entweder 2 Moleküle Acetylen oder Polymere. Auch die neuerdings von W. Reppe ausgeführte thermische Spaltung der Dien-Addukte von Cyclooctatetraen an  $\alpha$ -Naphthochinon und Acetylen-dicarbonsäureester, die Cyclobutadien liefern sollte, hat nur zu harzartigen Polymerisaten geführt<sup>2)</sup>.

Etwa gleichzeitig mit den angeführten Willstätterschen Arbeiten haben S. Ruhemann und R. Merriman<sup>3)</sup> zwei Verbindungen, die sie durch eine Reihe von Reaktionen ausgehend von Phenylpropionsäure und Acetylacetone erhalten haben, als Abkömmlinge des Cyclobutadiens beschrieben.

Aus Phenylpropionsäure-chlorid und Natrium-acetylacetone erhielten sie ein Kondensationsprodukt, für das sie auf Grund seiner Alkaliunlöslichkeit eine Furan(IIa)- und eine  $\gamma$ -Pyron(IIb)-Struktur diskutieren. Wenn auch auf Grund von Analogiefällen die Pyron-Struktur zunächst wahrscheinlicher erscheint, so sind doch die weiteren Reaktionen dieses Produkts zwangsläufig nur mit der erstgenannten Formel (IIa) vereinbar. Durch Piperidin wird IIa unter vorübergehender Ringöffnung in ein Cyclopentadienolon III umgelagert. Die rote Farbe dieses Stoffes selbst sowie die blaue seiner Alkalialze ist mit der angenommenen Struktur gut vereinbar. Unter verhältnismäßig gelinder Einwirkung von Alkalien lagert sich III in eine isomere farblose Verbindung, die den Charakter einer Carbonsäure hat, um. Diese Reaktion wird von den englischen Autoren als eine Ringöffnung zu IVa interpretiert, das dann unter Wasserabspaltung spontan in die 2-Methyl-3-acetyl-1-phenyl-cyclobutadien-carbonsäure-(4) (Va) übergeht. Aus Va haben sie dann durch Wasserabspal-

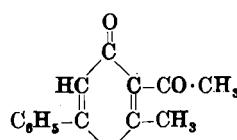
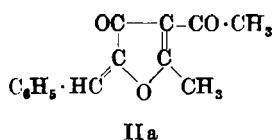
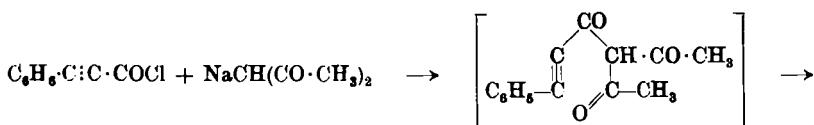
<sup>1)</sup> Vorgetragen im Berliner Chemischen Colloquium vom 26. 10. 1951.

<sup>2)</sup> R. Willstätter, Aus meinem Leben (Verlag Chemie, GmbH., Weinheim 1949), S. 99; R. Willstätter u. W. v. Schmädel, B. 88, 1992 [1905]; R. Willstätter u. J. Bruce, B. 40, 3979 [1907], 41, 1486 [1908].

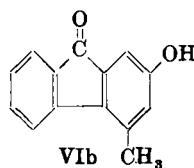
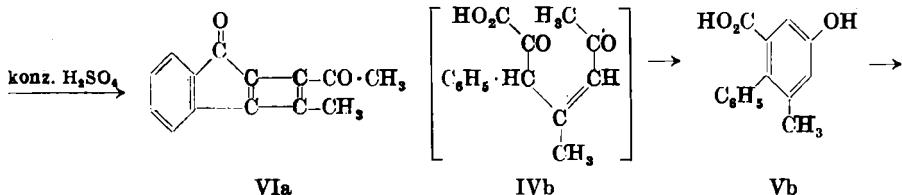
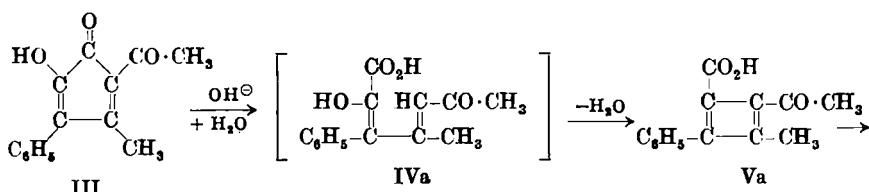
<sup>3)</sup> W. Reppe, O. Schlichting, K. Kläger u. T. Töpel, A. 560, 28 [1948].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 87, 1392 [1905].

tung mit konz. Schwefelsäure ein orangerotes Keton vom Schmp. 217° erhalten, das sie als 2-Methyl-3-acetyl-1,4-benzoylen-cyclobutadien (VIa) ansehen.



Piperidin

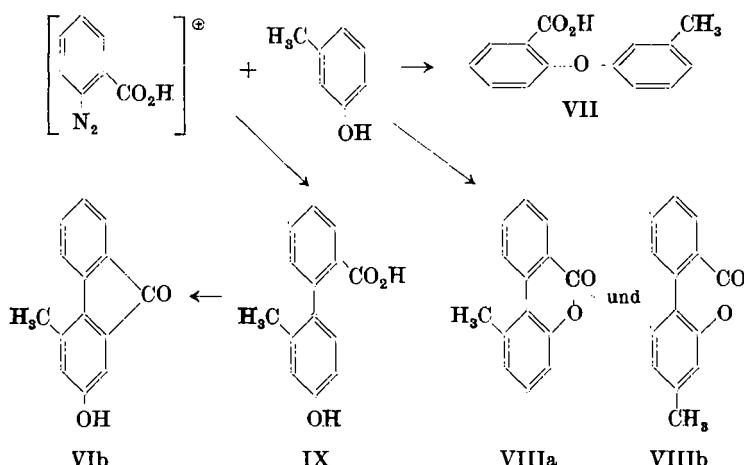


Nachdem uns auf Grund der eingangs erörterten Befunde die Auffassung von der Konstitution der Verbindungen Va und VIa als Cyclobutadien-Derivate fraglich erschien, haben wir uns zunächst durch Nacharbeitung von der Richtigkeit der experimentellen Beobachtungen der englischen Autoren überzeugt, sie dann allerdings etwas anders gedeutet. Die bei der Bildung der Cyclobutadien-carbonsäure Va als Zwischenprodukt angenommene Verbindung IVa kann man auch – nicht enolisiert – als IVb formulieren und sieht dann sofort, daß hier ein 1,5-Diketon vorliegt, von denen ja bekannt ist, daß sie bei entsprechender Konstitution unter Wasserabspaltung außerordentlich leicht in Cyclohexenone übergehen. Aus IVb würde man dann so nicht die

Cyclobutadien-carbonsäure Va, sondern die 5-Oxy-3-methyl-2-phenylbenzoësäure (Vb) erhalten. Der Übergang der Säure in das orangefarbene Keton wäre dann als Übergang in das 2-Oxy-4-methyl-fluorenon (VIb) zu verstehen, womit die Eigenschaften dieses Stoffes in völligem Einklang stehen.

Zum Beweis dieser Auffassung haben wir das noch unbekannte 2-Oxy-4-methyl-fluorenon (VIb) auf folgendem Wege synthetisiert:

Nach den Arbeiten von C. Graebe und P. Schestakow<sup>4)</sup> über Einwirkung von trockenem o-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat auf Phenol in der Hitze waren bei der analogen Reaktion mit m-Kresol neben der aromatischen Äthersäure VII als Produkte einer Reaktion an den beiden ortho-Stellungen zwei isomere 2-Oxy-4(bzw. 6)-methyl-diphenyl-carbonsäure-(2')-lactone (VIIIa und VIIIb) zu erwarten und schließlich als Ergebnis der Reaktion in para-Stellung eine 4-Oxy-2-methyl-diphenyl-carbonsäure-(2') (IX).



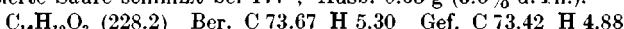
Wir konnten aus den Reaktionsgemischen durch die im Versuchsteil näher beschriebene Aufarbeitung nur ein anscheinend einheitliches Lacton isolieren, dessen Konstitution im Sinne der obigen Formeln VIIIa oder VIIIb nicht festgestellt wurde. Aus sterischen Gründen erscheint uns aber die Formel VIIIb wahrscheinlicher. Daneben erhielten wir in allerdings sehr geringen Ausbeuten die Äthersäure VII und die 4-Oxy-2-methyl-diphenyl-carbonsäure-(2') (IX), die durch ihren Methyläther charakterisiert wurde. Die Säure IX kann bei der Wasserabspaltung nur das gesuchte 2-Oxy-4-methyl-fluorenon (VIb) ergeben. Im Gegensatz zu der mit IX isomeren Säure Vb von Ruhemann wird hier die Wasserabspaltung vorteilhaft mit Aluminiumchlorid vorgenommen, da konz. Schwefelsäure offenbar auch sulfurierend wirkt. Das so synthetisch erhaltene 2-Oxy-4-methyl-fluorenon (VIb) erwies sich nach Kristallform, Farbe, Misch-Schmelzpunkt, durch das charakteristische violette Alkalii-

<sup>4)</sup> A. 284, 317 [1895]; vergl. a. P. Griess B. 21, 981 [1888].

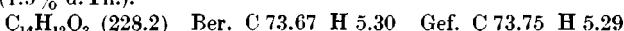
salz und das Acetyl-Derivat als identisch mit der bisher<sup>3)</sup> als „Methyl-acetylbenzoylen-cyclobutadien“ (VIa) beschriebenen Verbindung. Damit ist zugleich auch die Konstitution der angeblichen „2-Methyl-3-acetyl-1-phenyl-cyclobutadien-carbonsäure-(4)“ (Va) als 5-Oxy-3-methyl-2-phenyl-benzoesäure (Vb) erwiesen.

### Beschreibung der Versuche<sup>5)</sup>

**Umsetzung von *m*-Kresol mit dem Sulfat der *o*-Diazobenzoësäure:** 25 g Anthranilsäure werden in 200 ccm Äthanol gelöst und unter kräftigem Rühren und Eiskühlung schnell 26.8 g Schwefelsäure zugetropft, wobei sich das Anthranilsäuresulfat in feinen Kristallen ausscheidet. Man gibt dann bei 0° 21.5 g Isoamylnitrit tropfenweise zu, führt noch einige Stunden und vervollständigt nach Stehenlassen über Nacht die Ausscheidung des Diazoniumsulfats durch Zugabe von 200 ccm Äther. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther erhält man 40 g (85% d.Th.). Die Mischung von 20 g des trockenen Diazoniumsulfats mit 60 g reinem *m*-Kresol wird auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung 1–1½ Stdn. erhitzt und das dunkelrote Produkt nach Zugabe der dreifachen Menge Wasser durch Wasserdampf von überschüss. *m*-Kresol befreit. Die Trennung der definierten Reaktionsprodukte von den überwiegend gebildeten Harzen beruht auf der Unlöslichkeit der Lactone in Natriumcarbonat-Lösung einerseits und auf den Löslichkeitsunterschieden der Säuren in Wasser bzw. organ. Lösungsmitteln andererseits. Die Äthersäure VII ist in Wasser nahezu unlöslich, hingegen leicht löslich in allen organ. Lösungsmitteln, die Oxysäure IX hingegen namentlich in heißerem Wasser gut, dagegen in Benzol und Petroläther nur sehr schwer löslich. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit 40 g festem Natriumcarbonat versetzt und die zähe ungelöste Masse nach 24 Stdn. unter der Lösung im Mörser durchgeknetet, wobei sie nach weiteren 24 Stdn. körnig wird. Man filtriert nun ab; im Filtrat befinden sich die Äthersäure VII und die Oxysäure IX, die durch Zugabe von konz. Salzsäure als zähes Öl abgeschieden werden. Das Rohprodukt wird in 1500 ccm Wasser durch Kochen gelöst, mit viel Aktivkohle versetzt und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich die Oxysäure IX teilweise kristallin aus. Ohne abzufiltrieren, wird ausgeäthert, die nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Rohsäure in wenig Ammoniak-Lösung gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, wieder ausgefällt und abfiltriert. Zur Befreiung von noch anhaftender Äthersäure extrahiert man mit 10 ccm Benzol und zieht das Unlösliche mit heißem Wasser aus, wobei die 4-Oxy-2-methyl-diphenyl-carbonsäure-(2') (IX) in langen, dünnen, weißen Nadeln vom Schmp. 169° erhalten wird. Die aus dem Schmelzfluß kristallisierte Säure schmilzt bei 177°; Ausb. 0.65 g (3.6% d.Th.).



Die bei der Trennung der Rohsäuren zurückbleibende Aktivkohle enthält die in Wasser kaum lösliche Äthersäure VII, die dem Filterrückstand durch Ausköchen mit Benzol entzogen werden kann. Nach dem Abdampfen des Benzols wird der harzige Rückstand mit Petroläther extrahiert, wobei die Äthersäure neben geringen Mengen Salicylsäure in Lösung geht, von denen sie nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch Umfällen aus währ. Alkohol befreit werden kann. Völlig rein erhält man die 2-[*m*-Kresoxy]-benzoësäure (VII) durch wiederholte Destillation i. Vak. (Sdp.<sub>12</sub> 210°) und schließlich i. Hochvak. (Sdp.<sub>0,01</sub> 120–130°). Aus verd. Alkohol rhombische Blättchen vom Schmp. 85°; Ausb. 0.35 g (1.9% d.Th.).



Aus dem harzigen Rückstand des Sodaauszuges kann man mit überhitztem Wasserdampf bei 200° die Lactone VIIIa bzw. VIIIb abtreiben, die sich im Destillat in fester Form abscheiden. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in heißen 2*n*NaOH, Behandeln mit Aktivkohle, Wiederausfällen mit Salzsäure, Aufnehmen in Äther und Anschütteln der Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Abdestillieren des Äthers wird

<sup>5)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

der Rückstand dreimal aus Alkohol umkristallisiert, wobei man ein anscheinend einheitliches Lacton einer 2-Oxy-x-methyl-diphenyl-carbonsäure-(2') in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 161° erhält; Ausb. 4 g (23.5% d.Th.).

$C_{14}H_{10}O_2$  (210.2) Ber. C 79.98 H 4.80 Gef. C 80.01 H 4.82

2-Oxy-4-methyl-fluorenon (VIb): 0.5 g Oxysäure IX wurden mit 0.65 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 10 ccm Nitrobenzol 1½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit 20-proz. Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde nach mehrmaligem Waschen mit 20-proz. Salzsäure und 2n  $KHCO_3$  mit 2nNaOH behandelt, wobei sich das Oxy-methyl-fluorenon als violettertes Alkalialsalz in der wäßr. Schicht löste. Beim Ansäuern schieden sich orangefarbene Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden; Ausb. 0.27 g (59% d.Th.). Schmp. und Misch-Schmelzpunkt mit einem nach Ruhemann<sup>3)</sup> dargestellten Präparat 217 bzw. 216.5°.

$C_{14}H_{10}O_2$  (210.2) Ber. C 79.98 H 4.80 Gef. C 79.90 H 4.77

2-Acetoxy-4-methyl-fluorenon: 50 mg 2-Oxy-4-methyl-fluorenon wurden mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 3stdg. Stehenlassen wurde mit Wasser durchgeschüttelt, wobei gelbe Nadeln ausfielen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 115° schmolzen.

Das aus dem nach Ruhemann<sup>3)</sup> gewonnenen 2-Oxy-4-methyl-fluorenon dargestellte Acetyl-Derivat war nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit obigem Präparat identisch.

$C_{16}H_{12}O_3$  (252.3) Ber. C 76.17 H 4.80 Gef. C 76.10 H 4.75

4-Methoxy-2-methyl-diphenyl-carbonsäure-(2'): Die Säure IX lässt sich nur schwer vollständig methylieren. Man löste daher 0.2 g der Säure in einer aus 2 g Nitrosomethylharnstoff hergestellten ätherischen Diazomethan-Lösung unter Zusatz von 5 ccm Methanol und ließ acht Tage bei Raumtemperatur stehen. Zur Entfernung nicht vollständig umgesetzter Säure wurde dann mit 2nNaOH ausgeschüttelt und nach Verdampfen des Äthers der Rückstand mit 20-proz. methylalkohol. Kalilauge 3 Stdn. unter Rückfluß verseift. Nach dem Neutralisieren wurde der Methylalkohol abdestilliert, die 4-Methoxy-2-methyl-diphenyl-carbonsäure-(2') mit verd. Salzsäure ausgefüllt und durch Umfällen aus Natriumhydrogencarbonat-Lösung mit Mineralsäure gereinigt; schließlich wurden durch zweimalige Sublimation bei 130–145°/0.01 Torr 41 mg analysenrein gewonnen; Schmp. 128° nach Sintern ab 118°.

$C_{15}H_{14}O_3$  (242.3) Ber. OCH<sub>3</sub> 12.80 Gef. OCH<sub>3</sub> 12.69