

Michael Hanack und Karl Riedlinger

Untersuchungen an Cyclopropanverbindungen, XI¹⁾

Solvolyse von Δ^2 -Cyclobutenylmethyltosylat²⁾

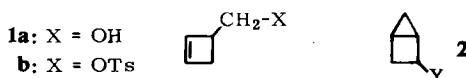
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen³⁾

(Eingegangen am 24. Dezember 1966)

Δ^2 -Cyclobutenylmethanol (**1a**) wird synthetisiert. Die Solvolyse seines Tosylates (**1b**) verläuft nicht mehr unter Homoallyl-Umlagerung, sondern unter Ringerweiterung zu den isomeren Cyclopentenolen.

Die unter Beteiligung einer Doppelbindung verlaufenden Cyclisierungen von Homoallyl-Verbindungen zu Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivaten sind von verschiedenen Autoren eingehend studiert worden⁴⁾. Besonderes Interesse verdienen dabei die Umlagerungsreaktionen cyclischer Homoallyl-Verbindungen, da sie nicht nur zusätzliche Einblicke in den Mechanismus der Umlagerung gewähren, sondern auch neue Wege zu sonst nur schwer zugänglichen Cyclopropan- und Cyclobutan-Verbindungen aufzeigen⁴⁾.

Die an Δ^2 -Cyclopentenylmethyl-Derivaten begonnenen Untersuchungen über kationische Umlagerungsreaktionen cyclischer Homoallyl-Verbindungen⁵⁾ wurden jetzt auf das nächst niedere Homologe, das Δ^2 -Cyclobutenylmethyl-System (**1**), ausgedehnt. Tritt neben der dabei zu erwartenden Ringerweiterung auch eine Homoallyl-Umlagerung ein, so sollten sich Bicyclopentan-Derivate (**2**) nachweisen lassen.



Zum Studium der Umlagerungen von **1** wurden Solvolysereaktionen des Δ^2 -Cyclobutenylmethyltosylates (**1b**) gewählt. Dafür war es notwendig, das noch unbekanntes Δ^2 -Cyclobutenylmethanol (**1a**) darzustellen.

1) X. Mittel.: M. Hanack und H. M. Ensslin, Liebigs Ann. Chem. 697, 100 (1966).

2) Aus der Dissertat. K. Riedlinger, Univ. Tübingen 1967.

3) Herrn Prof. Dr. H. Austerhoff, Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Institutes der Universität Tübingen, danken wir für die Überlassung von Arbeitsplätzen in seinem Institut.

4) Vgl. die zusammenfassende Darstellung: M. Hanack und H.-J. Schneider, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

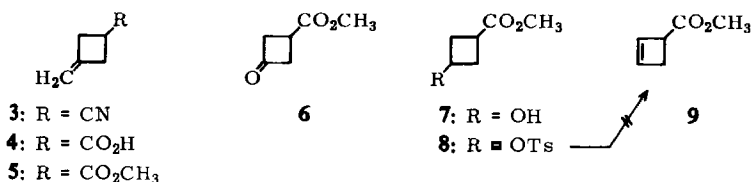
5) M. Hanack und H.-J. Schneider, Tetrahedron [London] 20, 1863 (1964).

Synthese von Δ^2 -Cyclobutenylmethanol (1a)

Während Δ^1 -Cyclobutenyl-Derivate wie das Δ^1 -Cyclobutenylmethanol⁶⁾, die Cyclobuten-(1)-carbonsäure-(1)⁷⁾, ihr 3,3-Dimethyl-Derivat⁸⁾ und dessen Methylester⁸⁾ als labile, leicht polymerisierende Verbindungen bekannt sind, wurden mit Ausnahme von 1-Methyl- Δ^2 -cyclobuten⁹⁾ Δ^2 -Cyclobutenylmethyl-Verbindungen (1) unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben.

Zur Darstellung von 1a wurden zwei Synthesewege eingeschlagen, von denen nur Weg 2 zum Ziel führte.

Weg 1: Das aus Allen und Acrylnitril zugängliche^{10,11)} Nitril 3 wurde zur Carbonsäure 4 verseift¹⁰⁾ und mit Diazomethan in den Methylester 5 übergeführt. Dessen Ozonisierung in Methylenechlorid unter Zusatz von Pyridin¹²⁾ lieferte zu 67% gaschromatographisch einheitliches 3-Oxo-Derivat 6. Dieses ließ sich katalytisch zur 3-Hydroxy-Verbindung 7 hydrieren, die mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin das Tosylat 8 ergab.



Wir versuchten nun, 8 durch Abspaltung von Toluolsulfonsäure mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol bzw. mit Natriumisopropylat in Isopropylalkohol in das Cyclobuten-Derivat 9 umzuwandeln. Diese bei der Darstellung von 1-Methyl-cyclobuten-(2) mit Erfolg angewandte Methode⁹⁾ versagte jedoch in unserem Falle trotz Variation der Reaktionsbedingungen. Es wurden nur gesättigte Produkte isoliert, deren IR- und NMR-Spektren auf eine Substitution durch die tert.-Butyloxy- bzw. Isopropoxyoxygruppe deuteten. Das zum Vergleich unter denselben Bedingungen umgesetzte Cyclobutyltosylat führte ebenfalls nur zu einem gesättigten Substitutionsprodukt.

Weg 2: Hier wurde so verfahren, daß die Stufe des vermutlich instabilen Methylesters 9¹³⁾ nicht mehr durchlaufen werden mußte. Weiterhin versuchten wir nunmehr, die Doppelbindung durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus einem Chlorcyclobutan-Derivat einzuführen. Wie an anderen Beispielen gezeigt werden konnte¹⁴⁾, überwiegt bei Halogenverbindungen im Vergleich zu Tosylaten die Eliminierungsreaktion.

Cyclobutan-dicarbon säure-(1.1)-dichlorid (10), aus der Dicarbon säure leicht zugänglich, wurde nach Nevill¹⁵⁾ mit Sulfurylchlorid unter Zusatz von Benzoylperoxid bei 115° radikalisch chloriert. Dabei entsteht ausschließlich das 3-Chlor-Derivat 11.

6) S. Searles jr. und E. F. Lutz, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3674 (1959).

7) N. A. Domin und I. P. Yokovlev, J. allg. Chem. (russ.) **17**, 1899 (1947), C. A. **42**, 4149f (1948).

8) A. Campbell und H. N. Rydon, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3002.

9) E. Gil-Av und J. Shabtai, J. org. Chemistry **29**, 257 (1964).

10) F. F. Caserio jr., S. H. Parker, R. Piccolini und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5507 (1958).

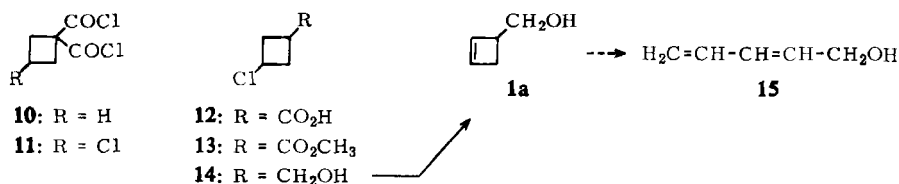
11) H. N. Cripps, J. K. Williams und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. **80**, 751 (1958).

12) Vgl. J. M. Conia, P. Lerverend und J. L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France **1961**, 1803.

13) Vgl. E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. **615**, 14 (1958).

14) P. Veeravagu, R. T. Arnold und E. W. Eigenmann, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3072 (1964).

15) W. A. Nevill, D. S. Frank und R. D. Trepka, J. org. Chemistry **27**, 422 (1962).



Die Verseifung von **11** und die sich anschließende Decarboxylierung führten zur 3-Chlor-cyclobutan-carbonsäure-(1) (**12**)¹⁵⁾. Der mit Diazomethan erhaltene Methyl-ester **13** enthielt, wie die Gaschromatographie zeigte, die *cis-trans*-Isomeren im Verhältnis 40:60. Die Reduktion des Estergemisches führte zum 3-Chlor-cyclobutylmethanol (**14**). Eine gaschromatographische Trennung der Stereoisomeren gelang nicht mehr.

Die Umsetzung des Esters **13** mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid ergab wiederum keine definierten ungesättigten Produkte. Daher wurde **14** unter trockenem Stickstoff mit einem Überschuß von Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid 20 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach der Aufarbeitung zeigte die gaschromatographische Analyse zwei Verbindungen im Verhältnis 80:20. Das Hauptprodukt identifizierten wir als Δ^2 -Cyclobutenylmethanol (**1a**), die zweite Komponente als Pentadien-(2,4)-ol-(1) (**15**).

Nach Trennung durch präparative Gaschromatographie bei 120° war das NMR-Spektrum von **1a** in Übereinstimmung mit der Struktur, das IR-Spektrum zeigte die für eine Verring-Doppelbindung charakteristischen Banden bei 685 und 3050/cm. Die Hydrierung ergab nur Cyclobutylmethanol.

1a ist thermisch nicht sehr stabil. Schon während der Destillation i. Vak. tritt teilweise Ringöffnung zum Pentadienol **15** ein. Auch bei der Gaschromatographie wurde der Alkohol bei einer Säulentemp. von 160° praktisch quantitativ zu **15** isomerisiert. Durch Auffangen bei -40° ist **15** so einer weiteren Charakterisierung zugänglich. Sein UV-Spektrum zeigte in Übereinstimmung mit Literaturdaten ein Absorptionsmaximum bei λ_{max} 223 m μ (log $\epsilon = 4.40$)¹⁶⁻¹⁸⁾. In benzolischer Lösung reagierte **15** schon bei Raumtemp. mit Maleinsäureanhydrid zum Lacton der 3-Hydroxymethyl-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäure¹⁸⁾.

Das gaschromatographisch einheitliche **15** dürfte nach bisherigen Erfahrungen über die Valenzisomerisierung von substituierten Cyclobutenen¹⁹⁾ die *trans*-Konfiguration besitzen. Darauf deutet nicht nur die Lage seines UV-Maximums, das mit dem in der Literatur als *trans*-Pentadienol angesprochenen übereinstimmt¹⁶⁻¹⁸⁾, sondern auch die leichte Bildung seines Dienadduktes. Die Isomerisierung des Cyclobutenylmethanols **1a** erfolgt damit stereospezifisch.

Solvolysen von Δ^2 -Cyclobutenylmethyltosylat (**1b**)

Zur Verfolgung der Umlagerungen des Δ^2 -Cyclobutenylmethylcarbonium-Ions wurde das aus **1a** mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin leicht zugängliche Tosylat **1b**

¹⁶⁾ L. Crombie, S. H. Harper und D. Thompson, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2906.

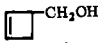


¹⁷⁾ E. A. Braude und C. J. Timmons, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2007.

¹⁸⁾ I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. T. McCombie und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1945**, 84; I. Heilbron, E. R. H. Jones und F. Sondheimer, ebenda **1947**, 1586.

¹⁹⁾ R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H.-A. Brune, Chem. Ber. **98**, 2339 (1965), dort weitere Literatur.

in Lösungsmitteln verschiedener Nucleophilie und Ionisierungsstärke solvolysiert. Die Reaktionsgemische wurden, gegebenenfalls nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, direkt gaschromatographisch mit Hilfe authent. Vergleichssubstanzen analysiert. Die bei der Hydrolyse (Aceton/Wasser 40 : 60), Formolyse (absol. Ameisensäure unter Zusatz von Natriumformiat als Puffer) und Methanolyse (absol. Methanol unter Zusatz von Natriummethylat) erhaltenen Umlagerungsprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Reaktionsprodukte bei den Solvolysen von Δ^2 -Cyclobutenylmethyltosylat (**1b**)

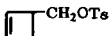
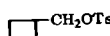
Temp.	Reaktionszeit in Stdn.	 1a			ungesätt. Kohlenwasserstoff, nicht identifiziert	
		%	%	%		
Hydrolyse	65°	120	2	67	17	13
Formolyse	30°	48	3 *)	63 *)	—	34
Methanolyse	50°	120	80 **)	—	—	20

*) Nach Reduktion der Formiate mit LiAlH_4 .

***) Entstanden war der entsprechende Methyläther.

Die Nachbargruppenbeteiligung der Doppelbindung bei der Solvolyse des Δ^2 -Cyclobutenylmethyltosylates (**1b**) läßt sich außer durch die Aufklärung der Solvolysenprodukte mit Hilfe der Kinetik festlegen⁴). Die Acetolyse- und Formolyse-Konstanten von **1b** sind ein wenig kleiner als die des gesättigten Cyclobutylmethyltosylates (Tab. 2). Alle Solvolysen gehorchten dem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse

	$k \cdot 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	
	Acetolyse (Temp. 75°)	Formolyse (Temp. 30°)
	3.56 ± 0.1	3.47 ± 0.09
	4.68 ± 0.1	4.32 ± 0.06

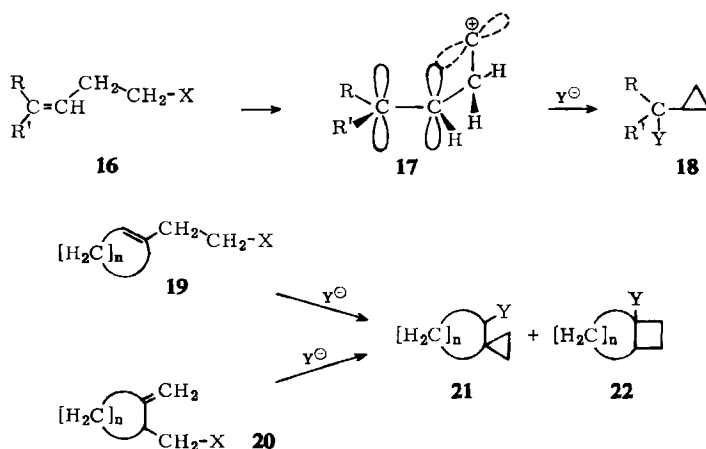
Diskussion der Ergebnisse

Bei den Solvolysen von **1b** war in keinem der angewandten Lösungsmittel eine Homoallyl-Umlagerung zu Bicyclopentan-Derivaten (**2**) nachzuweisen (Tab. 1). Sieht man von der Methanolyse ab, bei der durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion überwiegend der strukturgleiche Methyläther (**1**, $\text{X} = \text{OCH}_3$) gebildet wird, so verlaufen die Solvolysen praktisch ausschließlich unter Bildung von Cyclopenten-(3)- und Cyclopenten-(2)-ol-(1). Das intermediäre Δ^2 -Cyclobutenylmethyl-Kation stabilisiert sich somit nicht mehr durch Homoallyl-Umlagerung, sondern nur durch Ringerweiterung. Dafür sind folgende Gründe verantwortlich:

Die bisher untersuchten Umlagerungen cyclischer Homoallyl-Verbindungen erfüllten zum Teil oder vollständig die Bedingungen des Homoallyl-Resonanzmodells⁴),

wonach die Voraussetzung für eine Beteiligung der Doppelbindung und damit der Umlagerung in den günstigen Überlappungsbedingungen zwischen den Orbitalen der Doppelbindung und dem vakanten Orbital des sich bildenden Carbonium-Ions besteht. Die Geometrie für eine günstige Überlappung der Orbitale ist dabei von *Winstein* und *Simonetta* sowie von *Roberts* und *Howden*^{4,20,21}) eindeutig definiert worden.

So lagern offenkettige Homoallyl-Verbindungen der Struktur **16** bei der Solvolyse quantitativ in die Cyclopropylmethyl-Derivate **18** um^{4,22}). Die für eine Überlappung der Orbitale günstige Konformation **17** kann hier ohne Behinderung eingenommen werden. Zu Carboniumionen-Reaktionen befähigte Verbindungen der Struktur **19** isomerisieren zu Cyclopropan-spiro- (**21**) und kondensierten Cyclobutan-Derivaten (**22**)^{4,23}). Zu diesen gelangt man neben anderen Produkten auch, wenn man von Homoallyl-Verbindungen der Formel **20** ausgeht²⁴). Auch hier ist bei genügender Beweglichkeit des Ringes die für das Homoallyl-Resonanzmodell notwendige Konformation **17** der beteiligten Gruppen möglich.



Befinden sich Doppelbindung und Carboniumion beide in einem Ring, so ist eine Umlagerung zum Cyclopropan-Derivat ebenfalls nur dann möglich, wenn der Ring eine genügend große konformative Beweglichkeit besitzt, um günstige Überlappungsbedingungen der Orbitale zu erlauben. So solvolysieren Δ^3 -Cyclopentenyl-Derivate ohne Homoallyl-Umlagerung^{25,26}), Δ^3 -Cyclohexenyl-Derivate unter teilweiser²⁷), Δ^3 -Cycloheptenyl- und Δ^3 -Cyclooctenyl-Derivate unter vollständiger Umlagerung zu den entsprechenden Cyclopropan-Verbindungen²⁸).

Δ^2 -Cycloalkenylmethyl-Verbindungen (vgl. **1**) sind bisher nur vereinzelt umgelagert worden. So reagiert das 2.3-Diphenyl- Δ^2 -cyclopropenylmethyltosylat ausschließlich

²⁰) *M. Simonetta* und *S. Winstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 18 (1954).

²¹) *M. E. H. Howden* und *J. D. Roberts*, *Tetrahedron* [London] **19**, Suppl. 2, 403 (1963).

²²) *M. Hanack*, *S. Kang*, *J. Häffner* und *K. Görler*, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 98 (1965).

²³) *M. Hanack* und *H.-J. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 8 (1965).

²⁴) *H. Schneider-Bernlöhr*, *H.-J. Schneider* und *M. Hanack*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 1425.

²⁵) *P. D. Bartlett* und *M. R. Rice*, *J. org. Chemistry* **28**, 3351 (1963).

²⁶) *M. Hanack*, *Angew. Chem.* **77**, 624 (1965).

²⁷) *M. Hanack* und *W. Keberle*, *Chem. Ber.* **96**, 2937 (1963).

²⁸) *A. C. Cope*, *C. H. Park* und *P. Scheiner*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4862 (1962); *A. C. Cope* und *P. E. Peterson*, ebenda **81**, 1643 (1959); *A. C. Cope*, *S. Moon* und *P. E. Peterson*, ebenda **84**, 1935 (1962).

unter Bildung von Ringerweiterungsprodukten²⁹⁾, während Δ^2 -Cyclopentenylmethyl-Derivate weitgehend zu Bicyclo[3.1.0]hexyl-(2)-Verbindungen isomerisieren⁵⁾. Die aus der Beweglichkeit des Homoallyl-Kations verständliche Nachbargruppenwirkung der Doppelbindung äußert sich auch in der um den Faktor 10 beschleunigten Acetolyse von Δ^2 -Cyclopentenylmethyltosylat im Vergleich zum gesättigten Cyclopentenylmethyltosylat⁵⁾.

Das sich bei der Solvolyse von **1b** bildende Δ^2 -Cyclobutenylmethyl-Kation ist als starres System nicht in der Lage, die optimale sterische Anordnung für eine günstige Überlappung der Orbitale (vgl. **17**) einzunehmen. Die für eine Annäherung an das Homoallyl-Resonanzmodell (Bicyclobutoniumionen-Modell)^{20,21)} notwendige Deformation des Winkels zwischen dem funktionellen C-Atom und dem gespannten Cyclobutenring ist ebenfalls erschwert. Obwohl das bei einer Homoallyl-Umlagerung zu erwartende Bicyclo[2.1.0]pentyl-(2)-Kation (vgl. **2**) als Kombination eines sekundären Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Kations eine Stabilisierung durch Ladungsdelokalisierung aufweisen sollte, tritt eine Homoallyl-Umlagerung aus den angeführten Gründen nicht ein.

Die fehlende Nachbargruppenwirkung der Doppelbindung bei der Solvolyse des Δ^2 -Cyclobutenylmethyltosylates (**1b**) läßt sich auch aus der Kinetik herleiten. Während sich bei anderen zu Umlagerung befähigten Homoallyl-Verbindungen die Beteiligung der Doppelbindung durchweg in einer Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit im Vergleich zu den entsprechenden gesättigten Derivaten auswirkt⁴⁾, solvolysiert **1b** bei der Acetolyse und Formolyse langsamer als das gesättigte Cyclobutylmethyltosylat (Tab. 2). Hier wirkt sich somit nur der induktive Effekt der Doppelbindung aus.

Tab. 1 zeigt, daß bei der Hydrolyse und Formolyse von **1b** überwiegend Cyclopenten-(3)-ol-(1) entsteht, während Cyclopenten-(2)-ol-(1) bei der Hydrolyse nur in geringer Menge, bei der Formolyse überhaupt nicht gefunden wurde. Das durch Vinylgruppenwanderung aus dem Δ^2 -Cyclobutenylmethyl-Kation (vgl. **1**) entstehende Cyclopenten-(3)-ol-(1) ist ein weiteres Beispiel dafür, daß bei Ringerweiterungen die Wanderung einer Vinylgruppe infolge der erreichbaren Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch Delokalisierung der Ladung mit Hilfe der π -Elektronen der Doppelbindung bevorzugt ist^{5,30)}.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

3-Methylen-cyclobutan-carbonsäure-(1)-nitril (**3**)^{10,11)}: In einen 1-l-Autoklaven wurden bei -50° 212 g (4.0 Mol) frisch dest. monomeres *Acrylnitril*, 50 g Toluol, 2 g Hydrochinon und 40 g (1.0 Mol) *Allen*³¹⁾ gebracht und nach Aufpressen von 40 at Stickstoff langsam in 2 Stdn. auf 175° erhitzt. Nach 12 Stdn. wurde der Autoklav abgekühlt und die braunschwarze Flüssigkeit nach Abziehen des Toluols langsam über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 35.5 g, Sdp.₂₁ $64-65^\circ$ (Lit.-Sdp.₂₁ $64-65^\circ$ ¹¹⁾).

²⁹⁾ R. Breslow, J. Lockhart und A. Small, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2793 (1962).

³⁰⁾ S. Winstein und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4399 (1959).

³¹⁾ Org. Syntheses **42**, 12 (1962).

3-Methylen-cyclobutan-carbonsäure-(1) (**4**)¹⁰: 20 g (0.22 Mol) **3**, 56 g (0.86 Mol) *Kaliumhydroxid* und 400 ccm 50-proz. Äthanol wurden auf dem Wasserbad 7 Stdn. erwärmt. Nach kurzer Zeit setzte heftige Ammoniakentwicklung ein. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt, der Rückstand in 150 ccm Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure auf pH 4.5 gebracht. Nach Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels wurden 21 g (82%) **4** vom Sdp.₁₁ 110–111° gewonnen (Lit.-Sdp.₉ 99–101°¹⁰).

3-Methylen-cyclobutan-carbonsäure-(1)-methylester (**5**): 4.7 g (40 mMol) **4** in 70 ccm absol. Äther versetzte man bei Raumtemp. solange mit äther. *Diazomethan*, bis sich dieses nicht mehr entfärbte. Der Äther wurde i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der farblose Rückstand über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp.₁₆ 54.5–56.5°; Ausb. 5.2 g (53%), n_D^{25} 1.4453.

$C_7H_{10}O_2$ (126.2) Ber. C 66.67 H 8.00 Gef. C 66.17 H 8.24

Die gaschromatographische Untersuchung (2-m-Polyäthylenglykol-Säule, 30 psi, 100°) ergab eine einheitliche Substanz.

IR (in CS₂): 1260, 1750 (Estergruppe), 879 und 1680/cm (Methylengruppe).

3-Oxo-cyclobutan-carbonsäure-(1)-methylester (**6**): 5.0 g (39 mMol) **5** in 70 ccm Methylenchlorid wurden unter Zusatz von 5 g (63 mMol) Pyridin bei –80° bis zur leichten Blaufärbung ozonisiert. Danach ließ man langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich das *Ozonid* zersetzte. Nach dem Zugeben von verd. Salzsäure, Ausäthern, Trocknen und Verdampfen der Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 3.4 g (67%) gaschromatographisch (3-m-Polyäthylenglykol-Säule, 160°, 30 psi, Trägergas Helium) einheitlichen Ester vom Sdp.₁₄ 90–93°.

$C_6H_8O_3$ (128.0) Ber. C 56.25 H 6.30 Gef. C 56.23 H 6.35

IR (in CS₂): 1800 (Ketogruppe), 1260, 1740 und 2820/cm (Estergruppierung).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 161–162°.

$C_{12}H_{12}N_4O_6$ (308.2) Ber. C 46.75 H 3.92 N 18.17 Gef. C 46.81 H 4.40 N 17.71

3-Hydroxy-cyclobutan-carbonsäure-(1)-methylester (**7**): 5.7 g (44 mMol) **6** in 100 ccm absol. Äthanol wurden unter Zusatz von 0.57 g Platindioxid hydriert. Innerhalb von 2.5 Stdn. war die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Nach Verdampfen des Äthanol erbrachte die Destillation 4.2 g (73%) vom Sdp.₁₃ 110°.

p-Nitro-benzoat: Schmp. 71–72° (aus Methanol).

$C_{13}H_{13}NO_6$ (279.2) Ber. C 56.11 H 4.38 N 5.03 Gef. C 56.24 H 4.01 N 5.46

p-Toluolsulfonat 8 des Esters 7: 6.6 g (40 mMol) **7** in 5 g (63 mMol) wasserfreiem Pyridin wurden bei 0° mit 7.8 g (41 mMol) *p-Toluolsulfochlorid* in 10 ccm wasserfreiem Pyridin versetzt und 2 Tage bei 0° stehengelassen. Dann gab man 150 ccm Äther zu und neutralisierte mit Salzsäure das überschüssige Pyridin. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers verblieb ein farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach Umlösen aus Petroläther (30–50°) Ausb. 14.0 g (96%).

IR (in CS₂): 1180 und 1380 (–O–SO₂–R-Gruppierung); keine OH-Bande.

Versuch zur Darstellung von Cyclobuten-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (**9**)

a) *Mit Natriumisopropylat*: Zu der noch heißen Lösung aus 24 g (1.04 g-Atom) *Natrium* und 450 ccm (6.0 Mol) wasserfreiem *Isopropylalkohol* wurden langsam 8.4 g (30 mMol) **8** in 10 ccm *Isopropylalkohol* getropft. Dabei färbte sich die klare, farblose Lösung gelb und wurde nach einiger Zeit trübe. Es wurde noch 14 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Abkühlung verdünnte man mit Wasser, säuerte an und extrahierte die wäbr. Phase mit Äther. Der Auszug wurde mit verd. Salzsäure und mit gesätt. Calciumchloridlösung zur Entfernung von *Isopropylalkohol* ge-

schüttelt und getrocknet. Die Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen ergab 1.2 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 142–146°. Das schwach sauer reagierende Produkt ergab keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung wurde verestert und i. Vak. destilliert; Sdp.₁₃ 90–92°, Ausb. 0.9 g. Das Gaschromatogramm (3-m-Polyäthylenglykol-Säule, 160°, 30 psi, Trägergas Helium) des Destillats zeigte drei Verbindungen, die nicht weiter identifiziert wurden. Die Banden im IR-Spektrum (in CS₂) des Gemisches deuteten auf eine Ester- und eine Alkyläthergruppierung hin, jedoch waren keine Banden, die für eine C=C-Doppelbindung charakteristisch sind, zu erkennen.

b) Mit *Kalium-tert.-butylat*: Zu 80 ccm einer 1 m *Kalium-tert.-butylat*-Lösung in *tert.-Butylalkohol* wurden bei 60° 6.0 g (21 mMol) **8** in 10 ccm *tert.-Butylalkohol* getropft, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbte. Nach 5stdg. Erwärmen auf 60° wurde wie unter a) aufgearbeitet, mit äther. *Diazomethan*-Lösung verestert und i. Vak. destilliert. Man erhielt 2.2 g vom Sdp.₁₂ 90–99°. Die gaschromatographische Untersuchung ergab wiederum drei Verbindungen. Das IR-Spektrum (in CS₂) des Gemisches zeigte Banden einer Ester- sowie einer Alkyläthergruppierung, jedoch keine C=C-Banden.

Umsetzung von Cyclobutyl-p-tosylat mit Kalium-tert.-butylat: Zu 100 ccm einer 1 m *Kalium-tert.-butylat*-Lösung tropfte man bei 60° eine Lösung von 7.0 g (30 mMol) *Cyclobutyltosylat*³²⁾ in 10 ccm *tert.-Butylalkohol* und rührte noch 5 Stdn. bei derselben Temp. An die Apparatur waren zwei Kühlfallen angeschlossen, um eventuell entstandenes Cyclobuten aufzufangen. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde der *tert.-Butylalkohol* über eine Vigreux-Kolonnen vorsichtig abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert: 2 g vom Sdp.₁₄ 25–27°.

IR (in CS₂): 842 und 1120/cm für R–O–C(CH₃)₃-Gruppierung

Cyclobuten konnte nicht nachgewiesen werden.

*Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dichlorid (10)*¹⁵⁾: 342 g (2.88 Mol) frisch dest. *Thionylchlorid* wurden in 20 Min. zu 104 g (0.72 Mol) *Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)* (aus *Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester*³³⁾ durch Verseifen mit konz. Salzsäure) getropft und unter Rückfluß 3 Stdn. erhitzt. Durch fraktionierte Destillation i. Vak. unter Stickstoff wurden 100 g (77%) reines *Dichlorid* vom Sdp.₆₀ 108–110° erhalten (Lit.-Sdp.₆₀ 108–110°¹⁵⁾).

*3-Chlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dichlorid (11)*¹⁵⁾: 100.7 g (0.55 Mol) **10**, 2.33 g *Benzoylperoxid* und 78.8 g (0.58 Mol) frisch dest. *Sulfurylchlorid* wurden unter Rückfluß und unter Stickstoff erhitzt, bis die Innentemp. von anfänglich 90° auf 115° angestiegen war. Dazu waren 2–3 Stdn. notwendig. Danach hörte die starke Nebelbildung auf; aus der rotorangefarbenen Lösung wurden durch fraktionierte Destillation 59 g (50%) **11** vom Sdp.₁₄ 92–98° gewonnen (Lit.-Sdp.₁₄ 96–98°¹⁵⁾).

*3-Chlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)*¹⁵⁾: 10.0 g (46 mMol) **11** wurden mit 20 ccm *Wasser* auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit setzte eine exotherme Reaktion ein. Durch Extrahieren mit Äther wurden 7.5 g (91%) *Dicarbonsäure* vom Schmp. 157–158° (aus Äthanol) gewonnen (Lit.-Schmp. 158–159.5°¹⁵⁾).

3-Chlor-cyclobutan-carbonsäure-(1) (**12**)¹⁵⁾: 30.0 g (0.16 Mol) des rohen Kristallbreies von *3-Chlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)* wurden 12 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren einer kleinen Probe aus Petroläther (30–50°) konnten Kristalle vom Schmp. 51–52° erhalten werden. Der Hauptteil wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₄ 107 bis 115°; Ausb. 13.2 g (59%) (Lit.-Schmp. 51–52.2°¹⁵⁾).

³²⁾ J. D. Roberts und V. C. Chambers, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5034 (1951).

³³⁾ Org. Syntheses **23**, 16 (1943).

3-Chlor-cyclobutan-carbonsäure-(1)-methylester (13): 7.0 g (52 mMol) **12** in 20 ccm Äther wurden mit 90 ccm 0.6 *m* äther. *Diazomethan*-Lösung verestert. Nach Verdampfen des Äthers ergab die Destillation 7.2 g (93%) vom Sdp.₉₈ 124–127°.

C₆H₉ClO₂ (148.6) Ber. C 48.68 H 6.09 Cl 23.86 Gef. C 48.72 H 6.16 Cl 23.83

Die gaschromatographische Untersuchung auf einer 5-m-Polyäthylenglykol-Säule (40 psi, 130°, Trägergas N₂) zeigte, daß sich *cis*- und *trans*-Ester im Verhältnis 40 : 60 gebildet hatten.

3-Chlor-cyclobutylmethanol (14): Zu einer auf 0° gekühlten Suspension von 2.0 g (50 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 70 ccm absol. Äther wurden 6.5 g (44 mMol) **13** in Äther getropft und 2 Stdn. bei dieser Temp. gerührt. Danach erhitze man noch 2.5 Stdn. unter Rückfluß, zersetzte mit Wasser und arbeitete wie üblich auf. Ausb. 4.6 g (87%) gaschromatographisch einheitliches **14** (5-m-Polyäthylenglykol-Säule, 40 psi, 175°, Trägergas N₂) vom Sdp.₁₀ 92–93°.

C₅H₉ClO (120.5) Ber. C 49.75 H 7.46 Cl 29.46 Gef. C 49.41 H 7.52 Cl 29.32

3,5-Dinitro-benzoat: Schmp. 72–74° (aus Methanol/Wasser).

C₁₂H₁₁ClN₂O₆ (314.7) Ber. C 45.81 H 3.52 Gef. C 45.45 H 3.55

Δ²-Cyclobutenylmethanol (1a): 16 g (0.14 Mol) *Kalium-tert.-butylat* (10 Stdn. bei 100°/0.05 Torr getrocknet) suspendierte man unter Stickstoff in 100 ccm absol. Dimethylsulfoxid und tropfte 7.8 g (65 mMol) **14** in 20 ccm absol. Dimethylsulfoxid so zu, daß die Temp. nicht über 30° anstieg. Weitere 20 Stdn. wurde auf 50° erwärmt, das Reaktionsgemisch dann auf Eiswasser gegossen und mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Nach Sättigen mit NaCl wurde mit Äther extrahiert und nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. fraktioniert. Ausb. 2.2 g (40%), Sdp.₁₀ 44–47°.

Das Gaschromatogramm (3-m-Polyäthylenglykol-Säule, 120°, 30 psi, Trägergas N₂) zeigte 80% **1a** und 20% *Pentadien-(2,4)-ol-(1) (15)*. Ließ man das Gemisch von **1a** und **15** 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen, so waren durch Gaschromatographie unter gleichen Bedingungen nur noch Spuren von **15** nachweisbar. Daß **15** erst bei der Destillation entstanden ist, zeigt die gaschromatographische Analyse des nichtdestillierten Abspaltungsproduktes: Neben tert.-Butylalkohol und Dimethylsulfoxid wurde nur **1a** gefunden. Die Gaschromatographie des Gemisches von **1a** und **15** bei 160° (4-m-Polyäthylenglykol-Säule) ergab dagegen praktisch einheitliches **15**.

1a wurde durch präparative Gaschromatographie (4-m-Diglycerol-Säule, 120°, 30 psi, Trägergas N₂) abgetrennt.

C₅H₈O (84.1) Ber. C 71.48 H 9.52 Gef. C 71.07 H 9.85

3,5-Dinitro-benzoat: Schmp. 93.5–95°.

C₁₂H₁₀N₂O₆ (278.2) Ber. N 10.03 Gef. N 9.66

NMR (in CS₂): s 3.92 τ (olefin. H), d 6.45 (–CH₂–O–), s 6.2 (OH), m 6.8–8.4 (tert. H und CH₂–) (2 : 2 : 1 : 3).

–IR (in CS₂): 685 und 3050 (C=C im Cyclobutenring), 1020 und 3620/cm (prim. OH).

Hydrierung: 1.0 g **1a** wurde in absol. Methanol mit 150 mg Platindioxid als Katalysator hydriert. Nach 12 Stdn. war die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Nach Abdampfen des Methanols erhielt man 0.9 g (88%) gaschromatographisch einheitliches *Cyclobutylmethanol* vom Sdp. 142–144°. Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe im Gaschromatographen sowie durch Vergleich des Infrarotspektrums mit dem einer authent. Probe.

Umsetzung von 15 mit Maleinsäureanhydrid zum Lacton der 3-Hydroxymethyl-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäure: Zu 30 mg (0.3 mMol) **15** in 0.5 ccm Benzol wurden 44 mg (0.4 mMol) *Maleinsäureanhydrid* in 2 ccm Benzol gegeben. Nach 20 Stdn. wurde vom Benzol dekantiert und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 174.5–175.5° (Lit.-Schmp. 175–176°¹⁸).

Solvolysen

*Δ*²-Cyclobutenylmethyltosylat (**1b**): Bei 0° gab man zu 2.7 g (32 mMol) **1a** in 5 g (60 mMol) absol. Pyridin 6 g (32 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid, ließ über Nacht bei 0° stehen, gab dann 50 ccm Äther zu und neutralisierte das überschüss. Pyridin mit verd. Salzsäure bei 0° und unter pH-Kontrolle. Nach Trocknen und Abziehen des Äthers i. Vak. Schmp. 47–48° (aus Petroläther (30–50°)); Ausb. 1.9 g (24%).

C₁₂H₁₄O₃S (238.3) Ber. C 60.50 H 5.94 S 13.39 Gef. C 60.59 H 6.20 S 13.00

IR (in CS₂): Keine OH-Absorption, dagegen 1180 und 1380/cm für –O–SO₂–R-Gruppierung.

Hydrolyse: 0.1 g (0.4 mMol) **1b** wurden in 50 ccm Aceton/Wasser (40 : 60) in Gegenwart von 60 mg Calciumcarbonat 120 Stdn. bei 65° hydrolysiert. Nach Abfiltrieren verdünnte man mit 50 ccm Wasser und sättigte mit NaCl. Dann wurde mit Äther extrahiert und nach Trocknen und Verdampfen des Äthers der farblose Rückstand auf einer 4.8-m-Diglycerol-Säule (30 psi, 120°, Trägergas N₂) gaschromatographisch analysiert. Erhalten wurden in der Reihenfolge steigender Retentionszeiten in Relativausbb.: 13% ungesättigter Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert) (8 Min.), 2% **1a** (22 Min.), 67% Cyclopenten-(3)-ol-(1) (32 Min.) und 17% Cyclopenten-(2)-ol-(1) (34 Min.). Die Identifizierung erfolgte durch Mischproben mit authent. Verbindungen.

Formolyse: Eine Lösung von 0.3 g (1.25 mMol) **1b** in 10 ccm absol. Ameisensäure rührte man unter Zusatz von 0.14 g (2 mMol) wasserfreiem Natriumformiat 48 Stdn. bei 30°, verdünnte dann mit 300 ccm Wasser, sättigte mit NaCl und ätherte aus. Nach Trocknen und Einengen der äther. Lösung wurden die Formiate durch Zutropfen zu 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Äther reduziert. Nach Aufarbeiten analysierte man die Alkohole auf einer 4.8-m-Diglycerol-Säule (120°). Gefunden wurden 34% ungesättigter Kohlenwasserstoff (nicht identifiziert), 3% **1a** und 63% Cyclopenten-(3)-ol-(1).

Methanolyse: Zu einer aus 10 ccm absol. Methanol und 23 mg Natrium (1 mg-Atom) bereiteten Methylatlösung gab man 0.24 g (1 mMol) **1b**, erwärmte unter Rühren 5 Tage auf 50°, verdünnte dann mit Wasser und extrahierte nach Sättigen mit NaCl mehrmals mit Äther. Nach Entfernen des Äthers zeigte die gaschromatographische Analyse (4.8-m-Polyäthylenglykol-Säule, 30 psi, 100°) neben 20% nichtidentifiziertem Kohlenwasserstoff nur einen Peak, der durch IR- und NMR-Spektroskopie als der Methyläther **1** (X = OCH₃) erkannt wurde.

IR (in CS₂): 690 und 3050 (C=C im Cyclobutenring), 1105 und 1150/cm (Äthergruppierung).

NMR (in CS₂): s 3.99 τ (olefin. H), t 6.68 (OCH₃), m zwischen 6.8 und 8.1 (tert. H und CH₂-Gruppe des Vierringes).

Kinetik: Je 10 ccm der etwa 0.01–0.02 *m* Lösungen der reinen, frisch bereiteten Tosylate in absol. Eisessig bzw. absol. Ameisensäure wurden ohne Zusatz eines Puffers in einen auf die gewünschte Temp. eingestellten Thermostaten gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurde die entstandene Toluolsulfonsäure unter Zusatz von 20 ccm Dioxan mit *n*/100 Natriumformiatlösung in absol. Ameisensäure potentiometrisch titriert.

[553/66]