

Hans-Georg Heine

Cyclobutandion-(1.2)

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,
D-415 Krefeld-Uerdingen

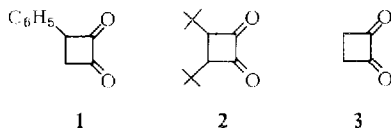
(Eingegangen am 24. Mai 1971)

Die Synthese des bislang unbekanntenen Cyclobutandions-(1.2) (**3**) durch Bromierung des 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclobutens-(1) (**4**) wird beschrieben. **3**, das ausschließlich als α -Diketon vorliegt, lagert sowohl säure- als auch basenkatalysiert zu der 1-Hydroxy-cyclopropan-carbonsäure-(1) (**5**) um.

Cyclobutane-1.2-dione

The synthesis of the hitherto unknown cyclobutane-1.2-dione (**3**) by bromination of 1.2-bis-(trimethylsiloxy)cyclobut-1-ene (**4**) is described. The rearrangement of **3** to 1-hydroxycyclopropane-1-carboxylic acid (**5**) is catalyzed by acids as well as by bases.

Während zahlreiche 1.2-Diketone fünf- sowie höhergliedriger Ringe bekannt sind, gibt es bisher nur wenige Verbindungen, wie z. B. das 3-Phenyl-cyclobutandion-(1.2) (**1**)¹⁾ oder das 3.4-Di-tert.-butyl-cyclobutandion-(1.2) (**2**)²⁾, die den 1.2-Dion-Chromophor in einem Vierring enthalten³⁻⁶⁾.



Der Grundkörper, das Cyclobutandion-(1.2) (**3**), ist bislang im Unterschied zu den höher homologen Cycloalkandionen-(1.2)⁷⁾ nicht beschrieben worden.

Maskiert liegt **3** in dem durch photochemische Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an Äthylen erhaltenen 1.2-Dichlor-1.2-carbonyldioxy-cyclobutan vor, dessen Hydrolyse in Gegenwart von Semicarbazid zu dem bekannten⁸⁾ Bis-semicarbazon von **3** führt. **3** wurde als Zwischenprodukt dieser Umwandlung postuliert⁹⁾.

¹⁾ E. F. Silversmith und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4083 (1958).

²⁾ A. de Groot, D. Oudman und H. Wynberg, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 1529.

³⁾ D. C. England, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2205 (1961).

⁴⁾ ^{4a)} J. J. Bloomfield, J. R. S. Irelan und A. P. Marchand, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5647; ^{4b)} J. J. Bloomfield und R. E. Moser, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5625 (1968).

⁵⁾ J. M. Conia und J. M. Denis, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3545.

⁶⁾ H. Wynberg, S. Reiffers und J. Strating, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **89**, 982 (1970).

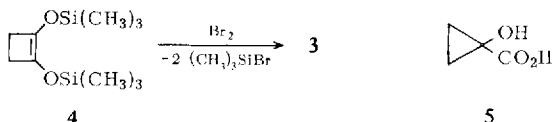
⁷⁾ C. W. N. Cumper, G. B. Leton und A. I. Vogel, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2067.

⁸⁾ J. M. Conia und J. L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France **1963**, 755.

⁹⁾ H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, Angew. Chem. **80**, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 215 (1968).

Im Rahmen präparativer Untersuchungen in der Reihe substituierter Cyclobutandiole-(1.2)¹⁰⁾ sowie photochemischer Studien an α -substituierten Cyclobutanonen haben wir uns mit der Darstellung von **3** befaßt.

Versucht man, **3** durch Kornblum-Oxydation¹¹⁾ bzw. durch Oxydation des leicht zugänglichen α -Hydroxy-cyclobutanons¹²⁾ mit DMSO/Acetanhydrid¹³⁾ zu erhalten, so läßt sich kein definiertes Reaktionsprodukt isolieren. Vorteilhaft erwies sich dagegen die Bromierung^{6, 14)} des 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclobutens-(1) (**4**)^{12, 15)}. Im Hinblick auf die zu erwartende hohe Reaktivität von **3** wurde die Umsetzung bei -70° in Isopentan als inertem Lösungsmittel durchgeführt.



Erwärmt man die nach Aufnahme der äquivalenten Menge Brom nur schwach gelbe Lösung auf ca. -10° , so kristallisiert **3** in prächtigen gelben Nadeln (70%) vom Schmp. $67-68^\circ$ aus.

Verfolgt man die Bromierung von **4** in Tetrachlorkohlenstoff NMR-spektroskopisch bei ca. -25° , so erkennt man, daß in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Brom die Intensität der **4** zugehörigen Signale bei τ 9.82 und 7.91 abnimmt und dafür Signale bei τ 9.70 (s), 9.41 (s) sowie zwischen 7.67 und 6.80 (m) auftreten. (Das Intensitätsverhältnis der Singulets bei τ 9.70 und 9.41 ist nicht konstant.) Das IR-Spektrum zeigt im Carbonylbereich eine Bande bei 1800/cm. Beim Erwärmen der Lösung tritt auf Kosten der Signale bei τ 9.70 sowie zwischen 7.67 und 6.80 allmählich das **3** zuzuordnende Signal bei τ 6.96 auf. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals bei τ 9.41 zu; die Lösung färbt sich intensiv gelb.

In Übereinstimmung mit den für einige substituierte Cyclobutandione-(1.2) angegebenen spektroskopischen Daten (s. Tab.) treten im IR-Spektrum (KBr) von **3** Banden bei 1775 und 1805/cm auf. Das UV-Spektrum (n-Hexan) zeigt Absorptionsbanden niedriger Extinktion im Bereich von 380–515 nm. Erwartungsgemäß weist das NMR-Spektrum lediglich ein Singulett auf.

Im Unterschied zu **1** und den höherhomologen Cycloalkandionen-(1.2)¹⁶⁾ liegt **3** demnach ausschließlich in der Keto-Form vor. **3** ist eine leichtflüchtige, in ihrem stechenden Geruch an Chinon erinnernde Verbindung, die bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Licht, protischen Lösungsmitteln sowie Sauerstoff stabil ist. Sie löst sich unter Entfärbung in Wasser und lagert sich sowohl in saurem als auch alkalischem Medium erwartungsgemäß⁹⁾ zu der 1-Hydroxy-cyclopropan-carbonsäure-(1) (**5**) um.

10) 10a) *W. Hartmann*, Chem. Ber. **101**, 1643 (1968); 10b) *M. Fischler* und *W. Hartmann*, Publ. in Vorbereitung.

11) *N. Kornblum*, *J. W. Powers*, *G. J. Anderson*, *W. J. Jones*, *H. O. Larson*, *O. Levand* und *W. M. Weaver*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6562 (1957).

12) *K. Rühlmann*, *H. Seefuth* und *H. Becker*, Chem. Ber. **100**, 3820 (1967).

13) *J. D. Albright* und *L. Goldman*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4214 (1965); **89**, 2416 (1967); *M. Van Dyke* und *N. D. Pritchard*, J. org. Chemistry **32**, 3204 (1967).

14) *K. Rühlmann* und *S. Poredda*, J. prakt. Chem. **12**, 18 (1960).

15) *J. J. Bloomfield*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 587.

16) *G. Schwarzenbach* und *Ch. Wittwer*, Helv. chim. Acta **30**, 663 (1947).

Tab. Spektroskopische Daten einiger Cyclobutandione-(1.2)

Verbindung	IR (cm ⁻¹)	NMR (τ)	UV λ_{\max} (nm) (ϵ)
3	1775 und 1805 (KBr)	6.96 (CDCl ₃) 7.99 (C ₆ D ₆)	422 (8), 435 (14), 452 (25), 462 (23), 487 (53) und 498 (36) (n-Hexan)
2²⁾ Dispiro[2.0.2.2]- octandion-(7.8) ⁵⁾	1758 und 1785 1738, 1765, 1785, 1795, 1818 und 1842 (KBr)	7.27	536 (64) 439 (12) und 470 (45) (Cyclohexan)
[4.4.2]Propelladien- (3.8)-dion-(11.12) ^{4b)}	1759 und 1794 (CCl ₄)		537.5 (71.7) (Cyclohexan)
Spiro[adamantan- 2.1'-cyclobutan]- dion-(2'.3') ⁶⁾	1760 und 1786 (KBr)	7.06	516 (44.5), 530 (33.5) und 479 (22.5)

Orientierende Belichtungen in Aceton, Äther, Benzol und n-Hexan unter Sauerstoff-ausschluß zeigen, daß **3** überraschend^{4a)} praktisch keiner Decarbonylierung oder Cycloeliminierung unterliegt. Statt dessen erhält man zu > 90% ein polymeres Material, das auch aus einer unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch bei -75° belichteten ätherischen Lösung von **3** isoliert wird.

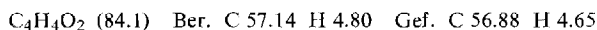
Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A-60 A-Gerät (Tetramethylsilan als innerer Standard, $\tau = 10$). Die Belichtungen erfolgten unter Stickstoff mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in einer Apparatur mit wasser- oder methanolgekühltem GWV-Filterschacht (Wertheim), durchlässig für Licht mit $\lambda > 366$ nm, die mit einer Schubertschen Gasbürette verbunden war.

Cyclobutandion-(1.2) (**3**)

a) Zu 46 g (0.2 Mol) 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclobuten-(1) (**4**) in 50 ccm absol. Isopentan wurden bei -70° unter Rühren in 20 Min. 32 g (0.2 Mol) Brom (in 50 ccm absol. Isopentan) getropft. Aus der klaren, schwach gelben Lösung schieden sich beim Erwärmen auf ca. -10° gelbe Kristalle ab, die nach Zugabe von 50 ccm absol. Isopentan bei -40° abgetrennt wurden. Nach zweimaligem Digerieren mit je 20 ccm absol. Isopentan bei -70° wurden 11.7 g **3** (70%) vom Schmp. 67-68° erhalten. Kristallisation aus Äther/Isopentan bzw. Sublimation bei 30-40°/760 Torr erhöhten den Schmp. nicht.

b) Analog lieferte die Bromierung von 46 g **4** bei 0 bis -10° nach Zugabe von 150 ccm absol. Isopentan 9.9 g (59%) **3**.



Massenspektrum:

m/e : 84 56 42 28 27 26 14

relat. Intens.: 1 42 33 100 25 31 13

Bis-semicarbazon von **3**: Schmp. 265-267° (Lit.⁸⁾; 267-269°).

1-Hydroxy-cyclopropan-carbonsäure-(1) (5)

a) 4.2 g (5×10^{-2} Mol) **3** wurden mit 80 ccm 1 *n* NaOH 1 Stde. bei 10° gerührt. Versetzen mit 100 ccm 1 *n* HCl, Extraktion mit Äther in einer Kutscher-Stuedel-Apparatur (2 Stdn.) und Trocknen über MgSO₄ lieferte nach Eindampfen der Ätherphase 5.1 g **5** vom Schmp. 105–107° (aus Xylo) (Lit.¹⁷⁾: 109–110°).

b) 4.2 g (5×10^{-2} Mol) **3** wurden mit 30 ccm 1 *n* HCl 1 Stde. bei 10° gerührt. Extraktion mit Äther analog a) ergab 5.0 g **5**, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

IR (KBr): 3380 und 1720/cm.

NMR (Aceton-d₆): τ 8.80 (m, 4) und 2.02 (s, 2).

C₄H₆O₃ (102.1) Ber. C 47.06 H 5.92 Gef. C 47.08 H 5.81

Methylester: Durch Veresterung von **5** mit Diazomethan in Äther, Sdp.₉ 92–94° (Kugelrohr), n_D^{20} 1.4495.

C₅H₈O₃ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 51.60 H 7.12

IR (CHCl₃): 3560 und 1730/cm.

NMR (Aceton-d₆): τ 5.10 (br. s, 1), 6.33 (s, 3) und 8.90 (m, 4).

Belichtungen

a) 2 mMol **3** wurden jeweils in 130 ccm absol. Aceton, Äther, Benzol bzw. n-Hexan gelöst und unter Ausschluß von Sauerstoff solange belichtet, bis die Lösungen entfärbt waren. Innerhalb der Meßgenauigkeit (3%) trat keine CO-Eliminierung ein. Aus den mit Anilin versetzten, filtrierten Lösungen ließ sich kein Acetanilid isolieren.

b) 2 g **3** wurden bei –75° in 130 ccm absol. Äther 1 Stde. belichtet. Filtrieren der Lösung lieferte 1.85 g eines Polymeren, dessen IR-Spektrum (KBr) im Carbonylbereich eine Bande bei 1715/cm zeigte.

¹⁷⁾ Ch. K. Ingold, S. Sako und J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] **121**, 177 (1922).