

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
herausgegeben von der
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 1

S. 1–400

Darstellung von 3-Alkoxy-4-alkyl-3-cyclobuten-1,2-dionen

Eckehard V. Dehmlow * und *Hans G. Schell*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 8. März 1979

Verschiedene Quadratsäureester (**2a–g**) werden dargestellt und mit Grignard-Reagentien in die Titelverbindungen (**11a–n**) verwandelt. 1,2- gegen 1,4-Grignard-Additionen und die Benzyl-Tolyl-Umlagerung bei der Grignard-Reaktion werden diskutiert. Hydrolyse der Verbindungen **11** liefert 4-Alkyl-3-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione (**12**).

Preparation of 3-Alkoxy-4-alkyl-3-cyclobutene-1,2-diones

Several squaric acid esters (**2a–g**) are prepared. They react with Grignard compounds to give the title compounds (**11a–n**). 1,2- vs. 1,4-Grignard addition and the benzyl-tolyl rearrangement coincidental with the Grignard reaction are discussed. Hydrolysis of compounds **11** leads to 4-alkyl-3-hydroxy-3-cyclobutene-1,2-diones (**12**).

Vor einiger Zeit zeigte der eine von uns, daß Dialkoxypropenone durch Photodecarbonylierung aus 3,4-Dialkoxy-3-cyclobuten-1,2-dionen („Quadratsäureestern“) hergestellt werden können¹. Als Zugang zur noch unbekanntem Substanzklasse der 2-Alkoxy-3-alkylcyclopropenone auf demselben Wege wurden die Titelverbindungen benötigt. Zu Beginn der vorliegenden Untersuchung² war nur die Umsetzung des Quadratsäure-diethylesters mit Methylmagnesiumbromid bekannt, die beim Aufarbeiten zum 3-Hydroxy-4-methyl-3-cyclobuten-1,2-dion führt^{3,4}. Soeben wurde noch über die Addition von Keten an Tetraalkoxyethen berichtet, die nach Hydrolyse verschiedene Vertreter der gleichen Substanzklasse liefert⁵.

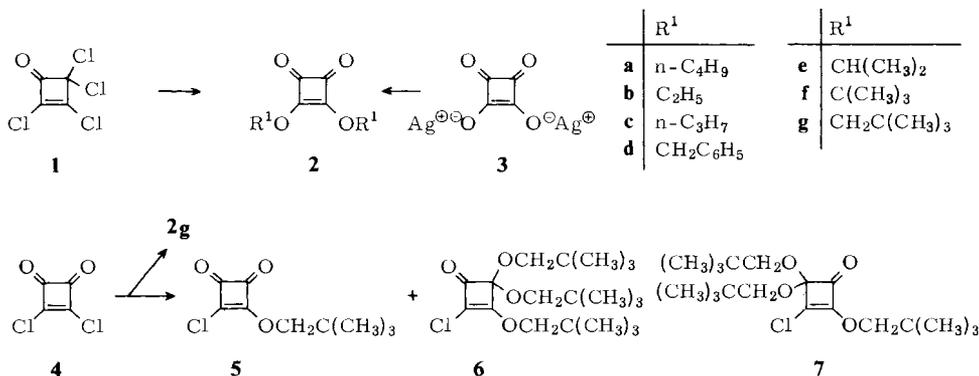
Quadratsäureester 2

Die metallorganische Darstellung der Titelverbindungen hatte ergiebige Synthesen der verschiedensten 3,4-Dialkoxy-3-cyclobuten-1,2-dione (Quadratsäureester, **2**) zur Chem. Ber. **113**, 1–8 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009–2940/80/0101–0001 \$ 02.50/0

Voraussetzung. *Maahs* zeigte, daß das sehr leicht zugängliche, billige Perchlorcyclobutenon (**1**) mit überschüssigem n-Butanol den Quadratsäure-dibutylester (**2a**) liefert⁶. Wir konnten auf gleiche Weise die Diethyl- und Dipropylderivate **2b** und **2c**, nicht aber die Dibenzyl- und Diisopropylverbindungen **2d** und **2e** gewinnen. Beim Versuch, die Ausbeuten an **2a**–**c** durch Zugabe der wasserfreien Basen Kaliumcarbonat (fest) oder Triethylamin zu verbessern, traten Ringöffnung und starke Verharzung auf.



Die Verbindungen **2d**–**f** wurden aus dem Silbersalz der Quadratsäure in absol. Ether gewonnen. Schließlich konnte das 3,4-Bis(neopentyl-oxo)-3-cyclobuten-1,2-dion (**2g**) aus Quadratsäurechlorid (**4**)^{6b,7} durch Erhitzen mit dem Alkohol erhalten werden. Dabei wurden außerdem das Halbesterechlorid **5** sowie in geringer Ausbeute eine die Neopentylgruppen tragende Verbindung gefunden, der die Konstitution **6** oder **7** zukommen muß. Für die Konstitution **6** spricht die Polarisierung der Vorstufe **5**, aber das ¹H-NMR-Signal der Enolether-CH₂-Gruppe ($\delta = 4.18$) ist gegenüber **2g** ($\delta = 4.37$) und **5** ($\delta = 4.48$) zu höherem Feld verschoben, was eher zur Konstitution **7** paßt, wo die Konjugation zum Carbonyl aufgehoben ist.

Alle Verbindungen **2** zeigten im IR-Spektrum charakteristische Banden bei 1600–1610, 1730–1735 und 1805–1810 cm⁻¹, nur bei **2f** war die erste Bande nach 1580 cm⁻¹ verschoben.

3-Alkoxy-4-alkyl-3-cyclobuten-1,2-dione **11**

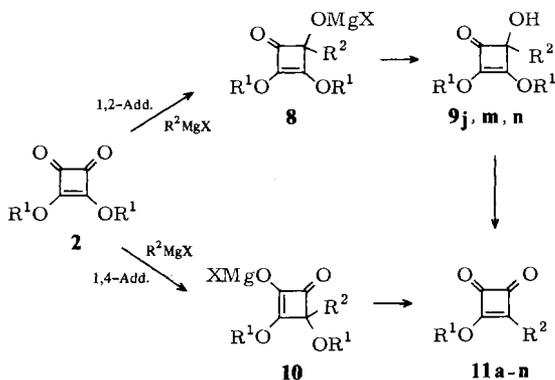
Durch Umsetzung der Verbindungen **2** mit Grignard-Reagentien wurden die Verbindungen **11** der Tab. 2 zugänglich. Die mit 10–60% teilweise mäßigen Ausbeuten lassen sich wie folgt begründen: Es mußten milde Reaktionsbedingungen (0°C, kurze Reaktionszeit) gewählt werden, um die Bildung von Dialkylcyclobutendionen⁴) zu vermeiden. Bei erhöhter Temperatur und längerer Reaktionszeit traten zahlreiche Nebenprodukte (insbesondere Ringöffnung) auf. Schließlich waren die Verbindungen **11** teilweise labil, wurden u. a. bei der Aufarbeitung und Chromatographie hydrolytisch gespalten. – Die Verwendung lithiumorganischer Verbindungen statt Grignard-Verbindungen führte zu starker Verharzung.

In den IR-Spektren der Verbindungen **11** finden sich charakteristische Banden bei 1580–1610, 1750–1765 und 1785–1800 cm⁻¹; d. h. die beiden Banden mit der höhe-

ren Wellenzahl sind gegenüber den Quadratsäureestern weiter zusammengedrückt. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 1) sind dagegen die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Alkoxygruppen in 2- und 11-Derivaten kaum merklich.

Die Bildung der Verbindungen 11 aus 2 kann prinzipiell durch 1,2- oder durch 1,4-Grignard-Addition erfolgen (Schema 1).

Schema 1



9, 11	R ¹	R ²
a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
b	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
c	C ₂ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
d	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
e	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅
f	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
g	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
h	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅
i	CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅
j	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
k	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
l	CH ₂ C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
m	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
n	CH ₂ C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃

Tab. 1. Charakteristische NMR-Signale (δ -Werte) ausgewählter Quadratsäureester (2) und 3-Alkoxy-4-alkyl-3-cyclobuten-1,2-dione (11)

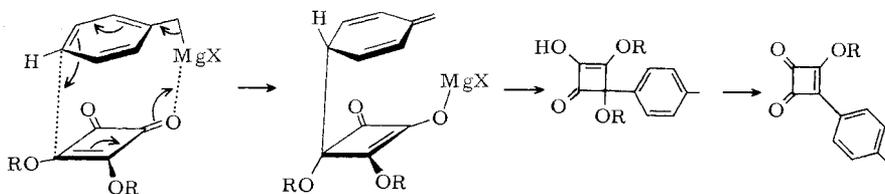
Verb.	OR ¹	R ²
2a	OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ 4.62 1.2 - 1.8 0.98	-
11d	4.67 1.3 - 1.9 1.00	CH ₂ -CH ₃ 2.58 1.26
11e	4.58 1.2 - 1.9 0.98	CH ₂ -C ₆ H ₅ 3.81
2e	OCH(CH ₃) ₂ 5.28 1.44	-
11i	5.34 1.40	CH ₂ -CH ₃ 2.57 1.26
11j	5.36 1.43	CH(CH ₃) ₂ 2.93 1.26
2f	OC(CH ₃) ₃ 1.61	-
11m	1.60	C(CH ₃) ₃ 1.33

Solche 1,4-Grignard-Additionen sind auch in Abwesenheit von Kupfer(I)-Salzen bei Enolethern von β -Diketonen sowie bei sterisch anspruchsvollen Reaktanden literaturbekannt. In unserem Falle sollte bei energischer Hydrolyse aus beiden Primäraddukten (8 und 10) 11 entstehen, jedoch durfte man für das Zwischenprodukt 9 der Hydrolyse

des 1,2-Adduktes **8** eine gewisse Stabilität erwarten. In der Tat konnten in drei Fällen neben den erwarteten Verbindungen **11j**, **11m** und **11n** auch die 2,3-Dialkoxy-4-alkyl-4-hydroxy-2-cyclobuten-1-one **9j**, **9m** und **9n** (IR: 1625, 1765 cm^{-1}) isoliert werden, die bei weiterer Hydrolyse in die Verbindungen **11** übergingen. Die Tatsache, daß bei den anderen Reaktionen keine Substanzen **9** auftraten, spricht nicht zwangsläufig für den 1,4-Additionsmechanismus in diesen Fällen. Die sterische Situation der isolierten Verbindungen **9** macht diese relativ inert, was bei den einfacheren Vertretern nicht der Fall ist. So lag z. B. **9n** selbst nach 15 h Rühren mit halbkonz. Salzsäure noch zu 5% unverändert vor. Bei uneingeschränkter Gültigkeit des 1,2-Additionsmechanismus sollte andererseits nach vorsichtiger Hydrolyse von **8** nur **9** auftreten. Es zeigte sich jedoch, daß bei Zersetzung von **8j** mit NH_4Cl oder HCl -Gas bereits kleinere Mengen **11j** entstanden.

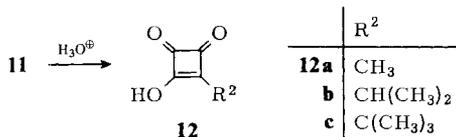
Bei den Reaktionen zwischen **2b** bzw. **2a** und Benzylmagnesiumchlorid wurden neben den erwarteten Produkten **11b** bzw. **11e** auch die analogen *p*-Tolylderivate **11c** bzw. **11f** gefunden. Diese erwiesen sich als identisch mit den direkt aus *p*-Tolylmagnesiumbromid erhaltenen Produkten. Literaturbekannt sind solche *p*-Umlagerungen bei Benzyl-Grignard-Additionen an Aldehyde. Sie verlaufen unter Beteiligung von zwei Molekülen der Grignard-Komponente⁸⁾. Im hier betrachteten Fall ist es denkbar, daß im Zuge einer 1,4-Addition an das α,β -ungesättigte Carbonylsystem der in Schema 2 gezeigte Prozeß abläuft.

Schema 2



4-Alkyl-3-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione (**12**)

Die Verbindungen **11** sind als vinyloge Ester leicht zu hydrolysieren, und die entstehenden Verbindungen **12** können als Derivate der „Semiquadratsäure“ aufgefaßt werden. Literaturbekannt sind neben dem Stammkörper^{9,10)} bisher nur **12a**³⁾ und das Phenylderivat¹¹⁾.



Wir haben **12b** und **12c** neu dargestellt. Interessanterweise entsteht **12c** bereits beim Erhitzen von **11m** auf 90°C/0.04 Torr, während **11m** bei 75°C/0.03 Torr noch unzer setzt sublimiert werden kann, wenn Feuchtigkeit ausgeschlossen wird.

Die Förderung unserer Arbeiten durch den *Fonds der Chemischen Industrie* wird dankbar anerkannt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur einer Kugelrohrdestillation. IR-Spektren wurden in CCl_4 oder CHCl_3 mit dem IR-9 der Fa. Beckman, NMR-Spektren in CCl_4 oder CDCl_3 mit TMS als innerem Standard mit den Geräten Bruker WH-270 oder HA-100 bzw. EM-390 der Fa. Varian gemessen. Das hochaufgelöste Massenspektrum wurde mit dem Varian MAT 711 aufgenommen. Die Analysen verdanken wir Frau Dr. U. Faass in unserem Institut.

Darstellung von Quadratsäureestern aus Perchlorcyclobutenon (1): **1** wurde mit einem 5–10fachen Überschuß des absol. Alkohols gemischt zum Sieden erhitzt. Es wurde bis zum Ende der HCl-Entwicklung (einige h) unter Rückfluß gekocht, dann eingengt, in Ether aufgenommen, mit Na_2CO_3 entsäuert und mit Na_2SO_4 getrocknet, sodann am Kugelrohr destilliert bzw. chromatographiert.

3,4-Dibutoxy-3-cyclobuten-1,2-dion (2a): 68% Ausb., Sdp. 110–115°C/0.03 Torr (Lit.-Sdp. 139°C/0.5 Torr^{6a}).

3,4-Diethoxy-3-cyclobuten-1,2-dion (2b): Durch Chromatographie an Kieselgel nach Elution von Verunreinigungen (mit 20% Ether/Petrolether (Sdp. 40–60°C)) als mit Ether/Petrolether (1:1) eluierte Fraktion. 28% Ausb., Sdp. 88–92°C/0.4 Torr (Lit.-Sdp. 89–91°C/0.4 Torr¹²).

3,4-Dipropoxy-3-cyclobuten-1,2-dion (2c): 51% Ausb., Sdp. 100–105°C/0.05 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198.1) Ber. C 60.58 H 7.12 Gef. C 60.30 H 7.18

3,4-Bis(benzyloxy)-3-cyclobuten-1,2-dion (2d): Durch Zutropfen von 20 ml Benzylchlorid zu einer Suspension von 2.8 g Ag-Salz der Quadratsäure in 20 ml absol. Ether im Dunkeln. Es wurde 2 h unter Rückfluß gekocht, 18 h bei Raumtemp. nachgerührt, filtriert und eingengt. Nach Abziehen des Benzylchlorids wurde an Kieselgel mit Ether/Petrolether (Sdp. 40–60°C) (45:55) chromatographiert. Ausb. 2.0 g (81%), Schmp. 66°C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (294.1) Ber. C 73.45 H 4.80 Gef. C 73.40 H 4.82

3,4-Diisopropoxy-3-cyclobuten-1,2-dion (2e): Analog vorstehender Vorschrift, 80% Ausb., Sdp. 110°C/0.04 Torr, Schmp. 43–44°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198.1) Ber. C 60.58 H 7.12 Gef. C 60.79 H 7.21

3,4-Di-tert-butoxy-3-cyclobuten-1,2-dion (2f): Analog vorstehender Vorschrift, aber ohne Rückflußkochen, sodann Rühren des Filtrats vom AgCl mit wasserfreiem K_2CO_3 . 58% Ausb., Schmp. 100–102°C (Zers.) (Lit.-Schmp. 104–105°C¹³).

3,4-Bis(neopentyloxy)-3-cyclobuten-1,2-dion (2g): 4.9 g 3,4-Dichlor-3-cyclobuten-1,2-dion (**4**) wurden, in wenig absol. Ether gelöst, zu 16 g geschmolzenem Neopentylalkohol gegeben. Das sich bildende HCl-Gas wurde im N_2 -Strom ausgetrieben, während 20 h bei 60°C Badtemp. gerührt wurde. Nach Abdestillieren des Alkohols (100°C/14 Torr) wurde im Kugelrohr destilliert (120°C/0.1 Torr), wobei 6.1 g übergingen, aus denen im Kühlschrank 1.05 g **2g** kristallisierten. Chromatographie der mit dem Destillationsrückstand vereinigten Mutterlauge an Kieselgel mit 15% Ether in Petrolether (Sdp. 40–60°C) lieferte nach unpolaren Komponenten weitere 2.08 g **2g**. Gesamtausb. 38%, Schmp. 59–60°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254.2) Ber. C 66.10 H 8.73 Gef. C 66.15 H 8.58

3-Chlor-4-neopentyloxy-3-cyclobuten-1,2-dion (5)

a) Als Nebenprodukt der Chromatographie von **2g** durch Elution mit 10% Ether/Petrolether, 21% Ausb., Sdp. 80–85°C/0.05 Torr.

Tab. 2. Dargestellte 3-Alkoxy-4-alkyl-3-cyclobuten-1,2-dione (II)



	R ¹	R ²	Schmp. (°C) bzw. Sdp. (°C)/Torr	Ausb. %	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
-3-cyclobuten-1,2-dion						
3-Ethoxy-4-ethyl-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	75–80/ 0.04	20	C ₈ H ₁₀ O ₃ (154.1)	Ber. 62.31 6.54 Gef. 62.59 6.55
4-Benzyl-3-ethoxy-	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	150–155/ 0.1	38	C ₁₃ H ₁₂ O ₃ (216.1)	Ber. 72.20 5.60 Gef. 72.34 5.34
3-Ethoxy-4- <i>p</i> -tolyl-	C ₂ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	140–142	8	C ₁₃ H ₁₂ O ₃ (216.1)	Ber. 72.20 5.60 Gef. 72.03 5.57
3-Butoxy-4-ethyl-	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	105/0.03	36	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (182.1)	Ber. 65.90 7.75 Gef. 65.51 7.50
4-Benzyl-3-butoxy-	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	130–140/ 0.08	13	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ (244.1)	Ber. 73.74 6.61 Gef. 73.54 6.79
3-Butoxy-4- <i>p</i> -tolyl-	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	102	2	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ (244.1)	Ber. 73.74 6.61 Gef. 73.96 6.85
4-Ethyl-3-propoxy-	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	75/0.03	33	C ₉ H ₁₂ O ₃ (168.1)	Ber. 64.25 7.20 Gef. 64.15 7.23
4-Benzyl-3-propoxy-	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	150–160/ 0.08	40	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ (230.1)	Ber. 73.01 6.13 Gef. 72.80 6.27
4-Ethyl-3-isopropoxy-	CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	75–80/ 0.05	43	C ₉ H ₁₂ O ₃ (168.1)	Ber. 64.25 7.20 Gef. 64.20 7.08
3-Isopropoxy-4-isopropyl-	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	75–80/ 0.05	65	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ (182.1)	Ber. 65.90 7.75 Gef. 65.74 7.52
4- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropoxy-	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	ca. 15/ 70/0.04	14	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ (196.1)	Ber. 67.31 8.22 Gef. 67.09 8.01
3-Benzylbutoxy-4-isopropyl-	CH ₂ C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	110–120/ 0.03	26	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ (230.1)	Ber. 73.01 6.13 Gef. 73.12 6.11
3- <i>tert</i> -Butoxy-4- <i>tert</i> -butyl-	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	43–44/ 80/0.03	36	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ (210.1)	Ber. 68.53 8.63 Gef. 68.24 8.52
4- <i>tert</i> -Butyl-3-neopentyl-oxo-	CH ₂ C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	70–75 0.02	41	C ₁₃ H ₂₀ O ₃ (224.1)	MS (hochaufge- löst): Ber. 224.1412 Gef. 224.1410

b) Durch ähnliche Umsetzung, wie unter **2g** beschrieben, aber nur 15 min Erwärmen unter N₂-Durchleiten und anschließendes Rühren über Nacht bei Raumtemp.; 72% Ausb., Schmp. ca. 6°C. – MS: M⁺ *m/e* = 202 (³⁵Cl). – IR: 1600, 1765, 1790, 1810 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 4.48 (s, 2H), 1.07 (s, 9H).

C₉H₁₁ClO₃ (202.6) Ber. C 53.33 H 5.47 Gef. C 53.61 H 5.45

2-Chlor-3,4,4-tris(neopentyloxy)- oder 3-Chlor-2,4,4-tris(neopentyloxy)-2-cyclobuten-1-on (6 oder 7): Als Komponente mittlerer Polarität bei der Chromatographie von **2g/5**, Elution mit 10% Ether/Petrolether (Sdp. 40–60°C), 4.5% Ausb., Sdp. 95°C/0.03 Torr. – MS: M⁺ *m/e* = 360 (³⁵Cl). – IR: 1620, 1785, 1795 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (s, 18H), 1.05 (s, 9H), 3.28 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 3.40 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 4.18 (s, 2H).

C₁₉H₃₃ClO₄ (360.9) Ber. C 63.21 H 9.22 Gef. C 63.84 H 9.13

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Alkoxy-4-alkyl-3-cyclobuten-1,2-dione (11) der Tab. 2: Überschüssige (10–50%) etherische Grignard-Lösungen wurden bei 0°C zu den absol. etherischen Lösungen der Verbindungen **2** getropft. Man rührte $\frac{1}{2}$ bis (bei sterisch gehinderten Verbindungen) 4 h bei Raumtemp. und zersetzte mit halbkonz. Salzsäure. Nach Extraktion mit Ether und Trocknen mit Na₂SO₄ wurde eingengt und am Kugelrohr destilliert bzw. chromatographiert (Kieselgel, Ether/Petrolether (Sdp. 40–60°C)).

4-Hydroxy-2,3-diisopropoxy-4-isopropyl-2-cyclobuten-1-on (9j): Aus **2e** und (CH₃)₂CHMgBr (30% Überschuß) nach der allgem. Vorschrift. Chromatographie des Rohproduktes lieferte mit 20% Ether/Petrolether zuerst 24% **11j**, dann 31% **9j**, Sdp. 92–95°C/0.05 Torr. – IR: 1625, 1765, 3430 (breit), 3600 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 0.98 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 1.24 (d, 3H), 1.27 (d, 3H), 1.38 (d, 6H), 2.04 (sept, 1H), 3.35 (breites s, 1H), 4.82 (sept, 1H), 4.85 (sept, 1H).

C₁₃H₂₂O₄ (242.2) Ber. C 64.42 H 9.16 Gef. C 64.84 H 9.15

Die Umwandlung in **11j** erfolgte durch 2 h Rühren der etherischen **9j**-Lösung mit halbkonz. Salzsäure. 57% Ausb. an **11j**.

2,3-Di-tert-butoxy-4-tert-butyl-4-hydroxy-2-cyclobuten-1-on (9m): Als Nebenprodukt der Chromatographie von **11m** (15% Ether/Petrolether (Sdp. 40–60°C)) und Nachreinigung über präparative DC. 3.5% Ausb., Schmp. 99–100°C. – IR: 1610, 1760, 3450 (breit), 3600 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.05 (s, 9H), 1.46 (s, 9H), 1.53 (s, 9H), 2.15 (breites s, 1H).

C₁₆H₂₈O₄ (284.2) Ber. C 67.56 H 9.93 Gef. C 67.85 H 9.96

Die Umwandlung in **11m** erfolgte durch 10 h Rühren mit 10proz. Salzsäure. 30% Ausb. an **11m**.

4-tert-Butyl-4-hydroxy-2,3-bis(neopentyloxy)-2-cyclobuten-1-on (9n): Als Nebenprodukt der Chromatographie von **11n** (10% Ether/Petrolether), 5% Ausb., Schmp. 119°C. – IR: 1640, 1770, 3450 (breit), 3600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (s, 9H), 1.01 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 2.11 (s, 1H), 3.94 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.99 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 4.07 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 4.21 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H). – MS (hochaufgelöst): M⁺ ber. für C₁₈H₃₂O₄ 312.2301, gef. 312.2304.

3-Hydroxy-4-isopropyl-3-cyclobuten-1,2-dion (12b): 550 mg **11j** wurden mit 1.5 ml Aceton und 0.5 ml verd. Salzsäure 6 h bei 60°C gerührt. Es wurde i. Vak. abgedampft, dann mit Petrolether gefällt. Zweimalige Sublimation (80°C/0.2 Torr) erbrachte 250 mg (59%) **12b**, Schmp. 86–87°C. – IR: 1615, 1755, 1800, 2640 (breit), 3480 cm⁻¹ (breit). – ¹H-NMR: δ = 1.34 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 3.07 (sept, *J* = 7 Hz, 1H), 10.83 (breites s, 1H).

C₇H₈O₃ (140.0) Ber. C 59.98 H 5.76 Gef. C 59.79 H 5.69

4-*tert*-Butyl-3-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (**12c**): Aus **11m**, wie vorstehend beschrieben, 60% Ausb., Schmp. 119°C. – IR: 1605, 1740, 1790, 2610 (breit), 3480 cm⁻¹ (breit). – ¹H-NMR: δ = 1.38 (s, 9H), 10.7 (breites s, 1H).

C₈H₁₀O₃ (154.1) Ber. C 62.31 H 6.54 Gef. C 64.54 H 6.63

Literatur

- 1) E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1271.
- 2) Auszug aus der Dissertation H. G. Schell, Technische Univ. Berlin 1979.
- 3) J. S. Chickos, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5749 (1970).
- 4) A. Treibs, K. Jacob und R. Tribollet, *Liebigs Ann. Chem.* **741**, 101 (1970).
- 5) D. Belluš, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 8026 (1978).
- 6) 6a) G. Maahs, *Angew. Chem.* **75**, 982 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 690 (1963). –
6b) *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 55 (1965).
- 7) R. C. De Selms, C. J. Fox und R. C. Riordan, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 781.
- 8) W. G. Young und S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 354 (1944).
- 9) R. W. Hoffmann und U. Dressel, *Chem. Ber.* **104**, 873 (1971).
- 10) H. D. Scharf, *Angew. Chem.* **86**, 567 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 520 (1974).
- 11) E. J. Smutney und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3420 (1955); E. J. Smutney, M. C. Caserio und J. D. Roberts, ebenda **82**, 1793 (1960).
- 12) S. Cohen und S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1533 (1966).
- 13) M. A. Pericás und F. Serratos, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4437.

[83/79]