

Cyclopropenonchemie, X<sup>1)</sup>

## 2-Alkoxy-3-alkylcyclopropenone

Eckehard V. Dehmlow\*, Rainer Neuhaus<sup>2a)</sup> und Hans G. Schell<sup>2b)</sup>Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 9. Oktober 1987

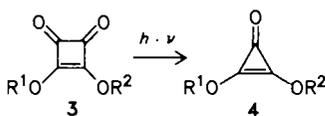
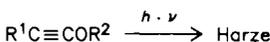
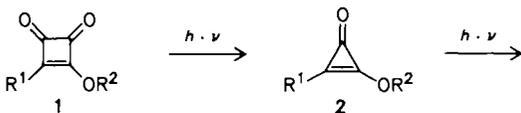
Cyclopropenone Chemistry, X<sup>1)</sup>. — 2-Alkoxy-3-alkylcyclopropenones

The title compounds **2**, members of a novel class of compounds, were obtained by photochemical decarbonylation of 3-alkoxy-4-alkyl-3-cyclobuten-1,2-diones **1**. In addition, new 2,3-dialkoxy-3-cyclopropenones (delta esters **4**) were prepared. 2-Alkoxy-3-alkylcyclopropenones **2** are unexpectedly labile towards photolysis, thermolysis, and especially hydrolysis. Therefore, only compounds with bulky residues could be prepared. Acid- or base-catalyzed ring opening of **2** yields compounds **6**.

Die Einflüsse verschiedenartigster Substituenten auf das „2π-aromatische“ Ringsystem der Cyclopropenone sind bekannt. Es zeigte sich, daß die Dialkylderivate in jeder Hinsicht sehr stabil sind, während die — zuerst von uns zugänglich gemachten<sup>3)</sup> — Dialoxyderivate (Dreiecksäureester) relativ unbeständig sind. Die dazwischen liegende Klasse der 2-Alkoxy-3-alkylcyclopropenone **2** ist bisher in der Literatur nicht verzeichnet<sup>4)</sup>, sehr wohl dagegen die der 2-Alkoxy-3-arylcyclopropenone<sup>5)</sup>.

Es wurde versucht, die Verbindungen **2** durch Methoden darzustellen, die sich bei anderen Cyclopropenonen bewährt haben. Folgende Verfahren schlugen fehl: a) Dihalogencarbon-Addition an 1-Alkoxyalkyne mit hydrolytischer Aufarbeitung, b) Bromierung/Dehydrobromierung von α-Alkoxyketonen und c) metallorganische Reaktionen von Perchlorcyclopropen mit anschließender Solvolyse. Deshalb mußte auf die Ringverengung der entsprechenden 3-Alkoxy-4-alkyl-3-cyclobuten-1,2-dione **1** zurückgegriffen werden. Die Verbindungen **1** sind, wie wir früher zeigten<sup>6)</sup>, aus 3,4-Dialkoxy-3-cyclobuten-1,2-dionen (Quadratsäureestern) mit Grignard-Reagenzien in relativ mäßiger Ausbeute zugänglich.

Aus den Erfahrungen bei der Darstellung der Dreiecksäureester<sup>3)</sup> war zu befürchten, daß die Photolyse nicht auf der Stufe von **2**



1, 2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
b	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
c	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
d	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

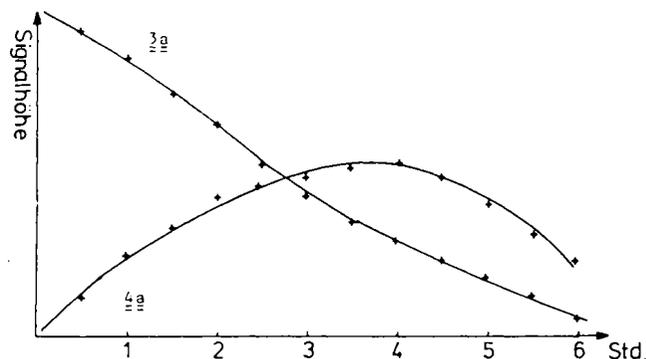
3, 4	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
b	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

stehen bleiben würde, sondern daß durch deren Decarboxylierung Alkoxyalkyne und daraus Polymere gebildet würden.

Als Modellreaktion wurde zunächst die Photolyse von Quadratsäure-di-*tert*-butylester (**3a**) zum Dreiecksäure-di-*tert*-butylester (**4a**) in Ether optimiert. Sowohl eine 15-Watt-Niederdrucktauchlampe (Hanau NN 15: Hauptwellenlänge 254 nm) wie auch eine 125-Watt-Hochdrucktauchlampe (Philips HPK 125: breite Wellenlängenverteilung) waren geeignet, jedoch gab die letztgenannte Lampe einen höheren Umsatz. Die UV-Spektren von **3a** und **4a** überdecken sich: **3a** hat  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 254 \text{ nm}$  (4.36) und **4a** 208 (3.44) mit Schulter 250 (2.66). Zwar ist die Extinktion bei **3a** erheblich höher, aber mit dem Absinken der **3a**-Menge wird von **4a** mehr und mehr Licht absorbiert.

Abb. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der mit HPLC verfolgten Photolyse. Man erkennt, daß ein Optimum der **4a**-Bildung weit vor vollständigem Verbrauch von **3a** erreicht wird.

Ein anderer, erstmals dargestellter Dreiecksäureester ist **4b**.

Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Photolysen von **3a** und **4a**

Anwendung derselben Methode auf die Photolyse von **1a** ergab einen noch ungünstigeren Verlauf der Photodecarbonylierung. Bei anderen Bestrahlungen **1** → **2** konnten nicht mit der HPLC analysiert werden, da sich Edukte und Produkte auf der Säule zersetzen. Hier wurde mit Hilfe der Änderung der IR-Absorptionen ein qualitatives Bild vom Photolyseverlauf gewonnen. Für jede Verbindung **1** wurde ein zeitlich anderer Gang gefunden.

Die 2-Alkoxy-3-alkylcyclopropenone **2a**–**d** lassen sich nicht durch Chromatographie isolieren. Auf Kieselgel findet man starke Zersetzung. Auf RP-Material kann man zwar eine Trennung beobachten, jedoch lassen sich beim Abziehen des Lösungsmittels (Acetonitril) nur Hydrolyseprodukte gewinnen. Dementsprechend werden die Verbindungen **2** am zweckmäßigsten durch mehrfache Kugelrohrdestillation im Vakuum isoliert. Die Ausbeuten liegen durchweg bei 10–15%. Es zeigt sich, daß die Verbindungen nur bei tiefen Temperaturen gelagert werden können. In Substanz ist bei Raumtemperatur schon nach 1/2–2 Tagen vollständige Zersetzung erfolgt. Daher ist es bereits schwierig eine zutreffende C,H-

Analyse zu erhalten. Die Bildung der weniger sperrig substituierten Vertreter Benzylpropoxy-, Ethylisopropoxy- und *tert*-Butylneopenyloxycyclopropenon ist unter den angegebenen Bedingungen nachweisbar, jedoch mißlingt die Isolierung der Reinsubstanzen.

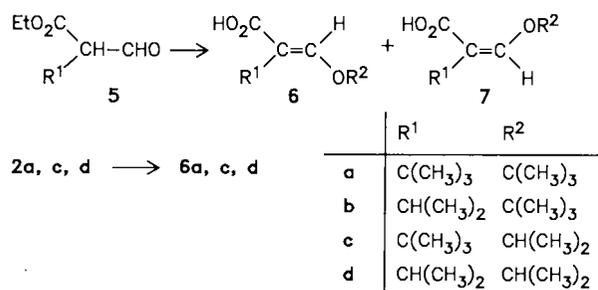
Die Verbindungen **2** zeigen im IR-Spektrum intensive Banden bei 1645–1655 und 1855–1865  $\text{cm}^{-1}$ . Diese liegen im Bereich, in dem auch 2,3-Dialkylcyclopropenone im IR-Spektrum absorbieren. Dagegen sind die entsprechenden Maxima der Dreiecksäureester deutlich zu höheren Wellenzahlen (1660–1680 und 1885–1890  $\text{cm}^{-1}$ ) verschoben. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der Alkoxyreste in **2** sind praktisch lagegleich mit den entsprechenden Signallagen der Dreiecksäureester **4**; z. B. 2,3-Diisopropoxycyclopropenon (**4b**):  $\delta = 4.62$  (sept), 1.42 (d); **2c**: 4.58 und 1.40; **2d**: 4.66 und 1.42. Die *tert*-Butylreste in **2a** und **2c** zeigen Peaks bei 1.28 bzw. 1.24, die gegenüber der chemischen Verschiebung von 2,3-Di-*tert*-butylcyclopropenon (1.34) bei geringfügig höherem Feld liegen. Für **2c** und **2d** ist das analoge 2,3-Dialkylcyclopropenon unbekannt.

Von den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen für **2a** bei  $\delta = 149.7, 147.3$  und 138.3 kann das letztgenannte wegen einer C-H-Kopplung von 5 Hz dem C-3-Atom zugeordnet werden. Vergleicht man mit den Signalen für 2,3-Di-*tert*-butylcyclopropenon<sup>7)</sup> (CO:  $\delta = 159.4, \text{C}=\text{C}$ : 164.6) und **4a** (CO:  $\delta = 136.7, \text{C}=\text{C}$ : 126.7), so sind die erwartungsgemäßen Hochfeldverschiebungen an der  $\beta$ -Stellung eines Vinylethers relativ zum Alken und des (vinylogen) Esters relativ zum Keton zu beobachten.

Zusammenfassend kann man die spektroskopischen Daten der Verbindungen **2** also als erwartungsgemäß einstufen.

Die Abspaltung der Alkoxygruppen in den Verbindungen **2** zur Gewinnung der entsprechenden Hydroxyverbindungen gelang weder thermisch noch säurekatalysiert. Die große Unbeständigkeit von **2** geht vermutlich sowohl auf die Delokalisierung der positiven Partialladung im Dreiring wie auch auf die gegenüber den Verbindungen **4** unsymmetrische, leichter angreifbare Ladungsverteilung zurück. Sie verhinderte die nähere Erkundung potentiell interessanter Reaktionsweisen des Systems. So führten z. B. Reaktionen sowohl von **2** wie auch von **4** mit Lithiumorganen oder Grignard-Verbindungen zu Verharzungen. Einzig säure- bzw. basenkatalysierte Ringöffnungen konnten näher untersucht werden. Vergleichende Hydrolysestudien ergaben die Stabilitätsreihe (HCl/Aceton, Raumtemp.) **2a** > **2c** > **2d** > **2b**, aber die Unterschiede waren nicht bedeutend.

Aus **2a** erhielt man mit Wasser oder Trifluoressigsäure eine *tert*-Butoxy-*tert*-butylacrylsäure mit einem vinyllischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei  $\delta = 7.49$ . Das entsprechende Produkt aus **2d** mit HCl/Aceton/Wasser hatte ein Singulett bei  $\delta = 7.48$ . Inkrementenberechnung für alle 4 möglichen Alkoxyacrylsäuren erlaubte die Zuordnung als 3-Alkoxy-2-alkylacrylsäuren, jedoch war die *E/Z*-Geometrie zunächst unsicher.



Aus 2-Formyl-3-methylbuttersäure-ethylester (**5d**) wird durch Alkylierung mit Isopropylbromid und anschließende Verseifung ein 4:1-Gemisch zweier Säuren **6d/7d** mit  $^1\text{H-Singulett}$ s bei  $\delta = 7.47$  und 7.41 erhalten, wodurch die Struktur, nicht aber die Stereoche-

mie gesichert wird. Ein NOE-Experiment mit der Abbausäure aus **2d** zeigt ein starkes Kreuzsignal des Vinyl-H-Atoms nur mit dem H-Atom der OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe und beweist dadurch die *E*-Stereochemie **6**. Es bleibt also, wie bei Cyclopropenon-Ringöffnungen üblich, die Stereochemie der Doppelbindung erhalten.

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken den *Chemischen Werken Hüls*, Marl, für die Bereitstellung von Quadratsäure.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Gerät Bruker AM 300,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und TMS als Standard. – Siedepunkte beziehen sich auf die Badtemperatur einer Kugelrohrdestillationsapparatur und sind nicht korrigiert.

*Photolyse der Verbindungen 1 und 3*: 300 mg **1** bzw. **3** in 100 ml absol. Ether werden mit einer Philips-HPK-125-Tauchlampe mit Quarz-Kühlmantel unter  $\text{N}_2$  bestrahlt. In Abständen werden Proben gezogen, und mittels HPLC (RP-8-Säule/20%  $\text{H}_2\text{O}$ /Acetonitril) oder durch Verfolgung der Zunahme bei IR-Absorption der Cyclopropenone (Probe i. Vak. abziehen und in  $\text{HCCl}_3$  aufnehmen) wird der Reaktionsfortgang verfolgt. Am Optimum (2–8 h, sehr stark abhängig von der Art der Verbindung **1** oder **3** sowie auch vom Alter der Lampe) wird das Lösungsmittel abgezogen, und der Rückstand wird 3–4 mal fraktionierend ins Kugelrohr destilliert, bis die Cyclobutendion-Banden im IR-Spektrum verschwunden sind. Die typischen Absorptionen der Verbindungen **1** sind 1595, 1760 und 1795  $\text{cm}^{-1}$ , die der Verbindungen **3** 1600–1610, 1730 bis 1740 und 1805–1815  $\text{cm}^{-1}$ .

*2-tert-Butoxy-3-tert-butylcyclopropenon (2a)*: Sdp. 40–50°C/0.1 Torr, Schmp. 56°C, Ausb. 27%. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.45, 1.28$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 149.7, 147.3, 138.3$  ( $J_{\text{C,H}} = 5$  Hz), 84.8, 32.5, 28.3, 28.0.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (182.1) Ber. C 72.48 H 9.96 Gef. C 72.02 H 10.22

*2-tert-Butoxy-3-isopropylcyclopropenon (2b)*: Sdp. 50–60°C/0.1 Torr, Ausb. 11.6%. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.70$  (sept), 1.42 (d), 1.48 (s).  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 70.93 H 9.21

*2-tert-Butyl-3-isopropoxycyclopropenon (2c)*: Sdp. 60–70°C/0.4 Torr, Ausb. 9.7%. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.58$  (sept), 1.40 (d), 1.24 (s).  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 70.88 H 9.29

*2-Isopropoxy-3-isopropylcyclopropenon (2d)*: Sdp. 30–40°C/0.1 Torr, Ausb. 10%. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.66$  (sept), 2.70 (sept), 1.42 (d), 1.24 (d).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  (154.2) Ber. C 70.09 H 9.15 Gef. C 69.32 H 8.84

*2,3-Di-tert-butoxycyclopropenon (Dreiecksäure-di-tert-butylester; 4a)*: Schmp. 77–79°C (Lit.-Schmp.<sup>30)</sup> 80–82°C), Ausb. 13%. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 136.7, 126.7, 83.9$  ( $J_{\text{C,H}} = 5$  Hz), 28.0 ( $J_{\text{C,H}} = 127$  Hz).

*2,3-Diisopropoxycyclopropenon (Dreiecksäure-diisopropylester) (4b)*: Sdp. 60–65°C/0.05 Torr, Ausb. 10%. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.62$  (sept), 1.42 (d).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$  (170.2) Ber. C 63.50 H 8.29 Gef. C 62.25 H 8.33

*(E)-3-tert-Butoxy-2-tert-butylacrylsäure (6a)*: 20 mg **2a** werden in 1 ml frisch destillierter Trifluoressigsäure 6 h bei 0°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei ca. 0°C wird an Kieselgel mit Ether als Laufmittel präparativ dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet. Ausb. 8 mg (36%); Schmp. 142°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.49$  (s), 1.37 (s), 1.26 (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$  Ber. 200.1412 Gef. 200.1404 (MS)

(*E*)-3-Isopropoxy-2-isopropylacrylsäure (**6d**): 50 mg **2d** werden in einem Gemisch von 10 ml Aceton/konz. HCl (1:1) 2 h gerührt. Es wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Ether extrahiert. Die wäßrige Phase wird angesäuert und erneut mit Ether ausgezogen. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wird abgezogen, und der Rückstand wird ins Kugelrohr destilliert. Ausb. 50 mg (90%); Sdp. 60–70°C/15 Torr. — IR: 3400–2500  $\text{cm}^{-1}$ , 2960, 2860, 1670, 1630. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.48 (s), 4.15 (sept), 2.95 (sept), 1.30 (d), 1.15 (d).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$  (172.2) Ber. C 62.76 H 9.36 Gef. C 62.80 H 9.55

Wird die Hydrolyse von **2d** in  $\text{HCCl}_3$ /wäßriger Salzsäure durchgeführt, so erhält man, bedingt durch den Ethanolgehalt des Chloroforms, durch Aufarbeitung und präparative DC (20% Ether/80% Petrolether) 12% 3-Isopropoxy-2-isopropylacrylsäure-ethylester. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.32 (s, 1H), 4.13 (sept, 1H), 4.03 (q, 2H), 2.96 (sept, 1H), 1.29 (d, 6H), 1.27 (t, 3H), 1.14 (d, 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (200.3) Ber. C 65.97 H 10.66  
Gef. C 65.88 H 10.50

(*E*)-2-tert-Butyl-3-isopropoxyacrylsäure (**6c**): Aus **2c** analog **6d**; Sdp. 70–80°C/15 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.38 (s), 4.08 (sept), 1.15 (d), 1.03 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (186.3) Ber. C 64.49 H 9.74 Gef. C 64.01 H 9.61

(*E/Z*)-3-Isopropoxy-2-isopropylacrylsäure-ethylester (**6d/7d**-Ethylester-Isomerenmisch): Eine Suspension von 3.45 g (25 mmol) trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in einer Lösung von 3.95 g (25 mmol) 2-Formyl-3-methylbuttersäure-ethylester<sup>8)</sup> (**5d**) in 10 ml absol. Aceton wird mit 2.5 ml Isopropylbromid über Nacht unter Rückfluß gekocht. Es wird abgekühlt, mit Ether verdünnt, filtriert und an einer Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 0.43 g (9%); Sdp. 93–97°C/15 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.32 (s), 7.28 (s) (Verhältnis 4:1), 4.15 (m), 4.0 (q), 2.96 (m), 1.28 (m), 1.15 (d).

(*E/Z*)-3-Isopropoxy-2-isopropylacrylsäure (**6d/7d**-Isomerenmisch): 150 mg (0.75 mmol) des Esters und 250 mg (0.75 mmol) NaOH werden in 5 ml Methanol 15 h erwärmt. Man säuert an, extrahiert mit Ether, trocknet, zieht ab und destilliert ins Kugelrohr. Ausb. 50 mg (39%). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.47 (s), 7.41 (s) (Verhältnis 4:1), 4.07 (sept), 2.86 (sept), 1.30 (d), 1.15 (d).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$  (172.2) Ber. C 62.76 H 9.36 Gef. C 62.89 H 9.59

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 73279-74-0 / **1b**: 111870-26-9 / **1c**: 73287-85-1 / **1d**: 73279-65-9 / **2a**: 111902-84-2 / **2b**: 111870-15-6 / **2c**: 111870-16-7 / **2d**: 111870-17-8 / **3a**: 66478-66-8 / **3b**: 61699-62-5 / **4a**: 66478-67-9 / **4b**: 111870-18-9 / **5d**: 21474-92-0 / **6a**: 111870-19-0 / **6c**: 111870-22-5 / **6d**: 111870-20-3 / **6d** (Ethylester): 111870-23-6 / **7d**: 111870-25-8 / **7d** (Ethylester): 111870-24-7 / 3-Isopropoxy-2-isopropylacrylsäure-ethylester: 111870-21-4

<sup>1)</sup> IX. Mitteilung; E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, F. Marschner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 154.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> R. Neuhaus, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1987. — <sup>2b)</sup> H. G. Schell, *Dissertation*, Techn. Univ. Berlin, 1979.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1271; vgl. auch Lit. <sup>3b)</sup> — <sup>3b)</sup> D. Eggerding, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 207; **98** (1976) 3641. — <sup>3c)</sup> M. A. Pericas, F. Serratos, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4437.

<sup>4)</sup> Vorläufige Ergebnisse wurden von E. V. Dehmlow auf der Chemiedozententagung in Marburg, 1977, vorgetragen.

<sup>5)</sup> D. E. Farnum, P. E. Thurston, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4206; J. S. Chickos, E. Patton, R. West, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1647.

<sup>6)</sup> E. V. Dehmlow, H. G. Schell, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1.

<sup>7)</sup> E. V. Dehmlow, R. Zeisberg, S. S. Dehmlow, *Org. Magn. Reson.* **7** (1975) 418.

<sup>8)</sup> M. Miyazaki, C. Mizuno, S. Umio, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **77** (1957) 415 [*Chem. Abstr.* **51** (1957) 12068].

[283/87]