

100. 1,3-Cyclobutandionderivate aus Keten

von **Leander Tenud**, **Max Weilenmann** und **Edgar Dallwigk**
Forschungslaboratorien *Lonza AG*, Visp, CH-3930 Visp

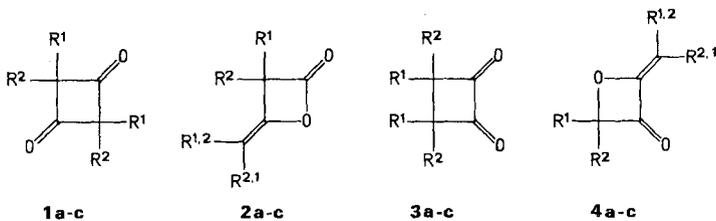
(11. II. 77)

1,3-Cyclobutanedione derivatives from ketene

Summary

The dimerisation of ketene leads mainly to the methyldene- β -lactone 'Diketene' **2c**. It is shown, that also a small amount of the symmetrical dimer, 1,3-cyclobutadione **1c** is produced, which under the reaction conditions is acetylated to 3-acetoxycyclobutenone (**5**).

Bei der Dimerisierung substituierter Ketene sind von den vier formal möglichen Isomeren **1–4a–c** bisher nur die Cycloaddukte **1** und **2** isoliert worden. Während die rein thermische [2 + 2]-Cycloaddition hauptsächlich zu den 1,3-Cyclobutandionen **1a, b** führt, begünstigen *Lewis*-Säuren die Bildung der Alkylden- β -lactone **2a, b** [1].



- a** $R^1 = R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$
b $R^1 = \text{H}; R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$
c $R^1 = R^2 = \text{H}$

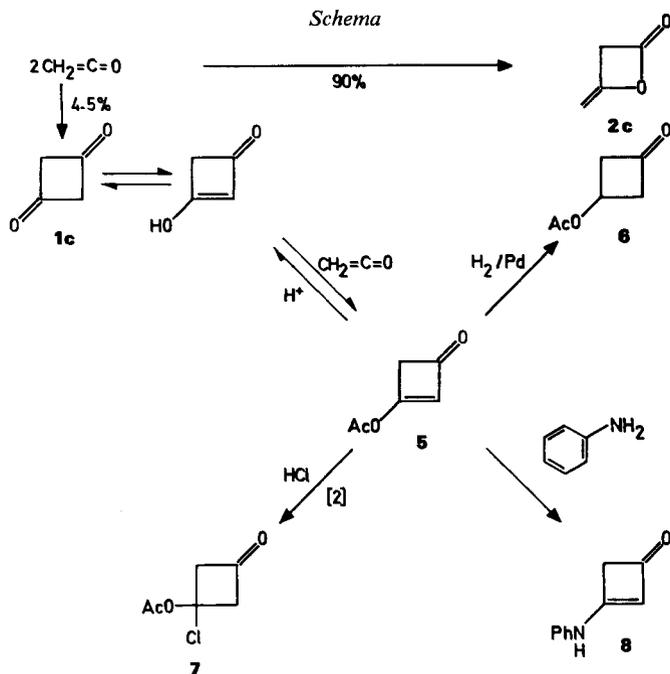
Hingegen wurde bei der unsubstituierten Stammverbindung, dem Keten, bisher nur die Bildung des Methylden- β -lactons (**2c**, «Diketen») beobachtet.

Wir berichten hier, dass bei der Dimerisierung von Keten neben dem Hauptprodukt (88–90%), Diketen (**2c**), auch 4–5% 1,3-Cyclobutandion (**1c**) gebildet wird. Dieses reagiert unter den Reaktionsbedingungen zum entsprechenden Enolacetat, einem trimeren Keten, dem «Triketen» **5**, weiter.

Aus dem bei der destillativen Reinigung von Diketen anfallenden, harzigen Rückstand lassen sich im Hochvakuum zwischen 20 und 50% – je nach Dimerisie-

rungsbedingungen – einer farblosen kristallinen Verbindung isolieren, die im IR.-Spektrum starke Absorptionsbanden bei 1800, 1775, 1600 und 1580 cm^{-1} zeigt¹⁾. Im NMR.-Spektrum sind Signale bei $\delta = 2,35$, 3,38 und 5,51 ppm im Intensitätsverhältnis 3:2:1 zu erkennen. Die Signale bei $\delta = 3,38$ und 5,51 ppm zeigen eine allylische Kopplung und erscheinen als Triplet und Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 0,4 Hz. Diese spektralanalytischen Daten stimmen mit jenen des auf unabhängigem Wege hergestellten 3-Acetyloxycyclobutenons (**5**) überein [2].

Weitere Strukturhinweise ergeben sich auch aus der Ozonolyse von **5** zu Malonsäure, aus der Umsetzung mit Anilin zu 3-Phenylaminocyclobutenon (**8**) und aus der katalytischen Hydrierung zu 3-Acetyloxycyclobutanon (**6**).



Sublimiertes 3-Acetyloxycyclobutenon (**5**) lässt sich bereits bei 0° und Normaldruck über Pd/C hydrieren. Die Hydrierung des bei der Diketendestillation anfallenden Rückstandes, in einem organischen Lösungsmittel, wird hingegen besser bei 10 atm und 10° durchgeführt. Destillative Aufarbeitung führt in über 80% Ausbeute zum gewünschten **6** in 98,8proz. Reinheit.

Das NMR.-Spektrum zeigt bei $\delta = 2,13$ das Singulett der Acetoxygruppe, bei 3,35 und 5,30 komplizierte Multiplette im Verhältnis 4:1. Im IR.-Spektrum finden sich charakteristische Absorptionsbanden bei 1795, 1742 und 1240 cm^{-1} .

Die Bildung carbocyclischer Vierringe ist also keineswegs nur bei substituierten Ketenen, sondern auch in einem geringen Prozentsatz bei Keten selber zu finden.

¹⁾ Wegen seiner geringen Haltbarkeit und seiner, bei Temperaturen oberhalb $40\text{--}50^\circ$, leichten, unkontrollierbaren Polymerisierfreudigkeit ist die Hochvakuumdestillation zur Isolierung grösserer Mengen von **5** nicht geeignet.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Apparat (Dr. *Tottoli*) der Firma *Büchi* bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR.-Spektren wurden auf einem Gerät *Perkin Elmer* 21 und 621 aufgenommen. Die NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian* A 60 und einem *Perkin Elmer* R 12 registriert. (Interner Standard TMS=0, *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplett, *m*=Multiplett.)

3-Acetoxy-cyclobutenon (5). Aus dem Rückstand der Diketendestillation wird durch Destillation i. HV. in einem LUWA-Dünnschichtverdampfer bei 0,1–0,2 Torr und einer Verdampfer-Temperatur von 55–57° ca. 20% 3-Acetoxy-cyclobutenon (**5**) bei –10° abgeschieden. Bei wiederholter Destillation bei 30–35° Verdampfer-Temperatur erhielt man farblose Kristalle vom Smp. 34°. Die Verbindung verfärbte sich nach einigen Tagen selbst beim Aufbewahren im Kühlschrank. – IR. (CCl₄): Banden bei 1795 *m*, 1770 *m*, 1590 *vs*, 1560 *vs*, 1245 *s*, 1155 *m*, 1005 *s* cm⁻¹. – NMR. (CDCl₃): δ=2,35 (*s*, 3H); 3,38 (*d*, *J*=0,4, 2H); 5,51 (*t*, *J*=0,4, 1H) ppm. – MS. (*m/e*): 126 (*M*⁺, 57), 85 (19), 84 (86), 69 (33), 67 (31), 66 (29), 60 (56), 56 (5), 55 (21), 45 (70), 44 (27), 43 (63), 42 (28), 41 (74), 40 (50), 39 (80), 38 (82), 37 (43), 36 (51), 28 (100).

C₆H₈O₃ (126,11) Ber. C 57,14 H 4,80% Gef. C 57,4 H 4,5%

Als analytische Methode zur Bestimmung des Gehaltes an **5** wurde die durch Destillation i. HV. aus dem Destillationsrückstand erhaltene Menge **5** benützt. Dabei ergab sich bei der Ketendimerisierung ein Anteil an **5** von 4–5% bezogen auf Keten. Durch Zusatz von Lewis-Säuren wird die Ausbeute von **5** nicht verändert.

3-Acetoxy-cyclobutanon (6). – a) *Aus sublimiertem 3-Acetoxy-cyclobutenon (5).* In einem 100-ml-Rundkolben wurden 1,90 g (15,07 mmol) sublimiertes **5** in 30 ml Dimethoxyäthan (*Fluka, purum*) über 0,30 g 5proz. Pd/C (*Fluka, puriss.*) während 3½ Std. bei 0° und Normaldruck hydriert. Vom Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i. RV. entfernt und der Rückstand im Kugelrohr-Ofen bei 90° Ofentemperatur und 1 Torr destilliert. 1,67 g **6** entsprachen 86,5% bezüglich **5**.

b) *Aus 30proz. Destillationsrückstand.* 100 g Rückstand aus der Diketendestillation, mit einem durch Hochvakuumdestillation eines aliquoten Teiles bestimmten Gehalt von ca. 30% an **5**, wurden in 400 ml Benzol und 50 ml Tetrahydrofuran in einem Autoklaven über 7,0 g 5proz. Pd/C (*Fluka, puriss.*) bei 10 atm Wasserstoffdruck, 10° und 750 UpM während 3 Std. hydriert. Anschliessend wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. RV. bei 35° Wasserbadtemperatur auf 154,5 g eingevengt. Die Flash-Destillation dieses Rohproduktes ergab bei 1–2 Torr eine Fraktion von 32,4 g in einem Siedeintervall von 30–53°, die nach GC. 12,0% β-Butyrolacton (Hydrierung von Diketen) und 77,5% 3-Acetoxy-cyclobutanon (**6**) enthielt. Dies entsprach einer Ausbeute von 84% **6** bezüglich **5**. Aus diesem Gemisch liess sich leicht durch eine Feindestillation 98,8proz. **6** erhalten: Sdp. 57–58°/1 Torr, n_D²⁰=1,4433. – IR. (flüssig): Banden bei 2990 *w*, 2940 *w*, 1795 *vs*, 1742 *vs*, 1373 *s*, 1240 *vs*, 1082 *s* cm⁻¹. – NMR. (CDCl₃): δ=2,13 (*s*, 3H); 3,35 (*m*, 4H); 5,30 (*m*, 1H) ppm.

3-Phenylaminocyclobutenon (8). Aus 3-Acetoxy-cyclobutenon (**5**) und Anilin in Äthylacetat wurde kristallines **8** erhalten. Smp. 131,5–132° (Wasser). – IR. (KBr): Banden bei 3200 *m*, 3100 *m*, 3000 *w*, 1730 *s*, 1580–1490 *vs*, 1450 *s*, 1410 *s*, 1325 *m*, 1260 *m*, 1060 *s*, 900 *w* cm⁻¹. – NMR. (CDCl₃): δ=3,37 (*s*, 2H); 5,22 (*s*, 1H); 7,0–7,6 (*m*, 5H); 8,9 (*s*, br., 1H) ppm. – MS. (*m/e*): 160 (12), 159 (*M*⁺, 100), 158 (35), 131 (11), 130 (56), 117 (4), 103 (7), 93 (19), 92 (13), 91 (7), 77 (15), 68 (17), 67 (9), 65 (11), 51 (15), 39 (24).

C₁₀H₉NO Ber. C 75,45 H 5,70 N 8,80% Gef. C 75,3 H 5,3 N 8,7%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Übersicht über [2+2]-Cycloadditionen von Ketenen: *D. Seebach*, *Houben-Weyl* IV/4 136, 174ff. (1971).
- [2] *H. H. Wassermann, J. U. Piper & E. V. Dehmlow*, *J. org. Chemistry* 33, 1451 (1973).