

Die Darstellung des 2-Methylen-cyclobutanons-(1)

Von M. MÜHLSTÄDT und H. MEINHOLD¹⁾

Inhaltsübersicht

Die Darstellung des 2-Methylen-cyclobutanons-(1) über das Äthylenketal des 2-Dimethylaminomethyl-cyclobutanons-(1) wird beschrieben.

2-Methylen-cyclobutanon-(1)²⁾ (5) ist nächst dem bisher ebenfalls unbekannt gebliebenen 2-Methylen-cyclopropanon-(1) die einfachste 1,2-überbrückte *s-cis*-Vinyl-Keto-Verbindung. Seine Synthese interessierte uns im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften ringhomologer 2-Methylen-cycloalkanone-(1)³⁾4). Ferner sind Untersuchungen zur Existenz von 5 im Hinblick auf die bisher nicht realisierte Cycloaddition von Allen an Keten zu einer identischen Substanz von Bedeutung.

Das Prinzip dieser Reaktion (vgl. Formelbild) konnte bisher anscheinend nur für arylierte bzw. alkylierte Ketone, z. B. Diphenylketen und alkylierte Allene, z. B. Tetramethylen, unter Bildung von substituierten 2-Alkyliden-cyclobutanonen-(1) verwirklicht werden⁵⁾.

Die für die Darstellung der höheren ringhomologen 2-Methylen-cycloalkanone-(1) bewährte Thermolyse von MANNICH-Basen-hydrochloriden führte im Falle von 2-Dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1) (1) [bzw.

¹⁾ Aus der Diplomarbeit H. MEINHOLD sowie teilweise aus den Diplomarbeiten W. GRASSHOFF und B. RAUHE, Math.-Nat. Fakultät der Karl-Marx-Universität Leipzig, 1964 bzw. 1962 und 1963.

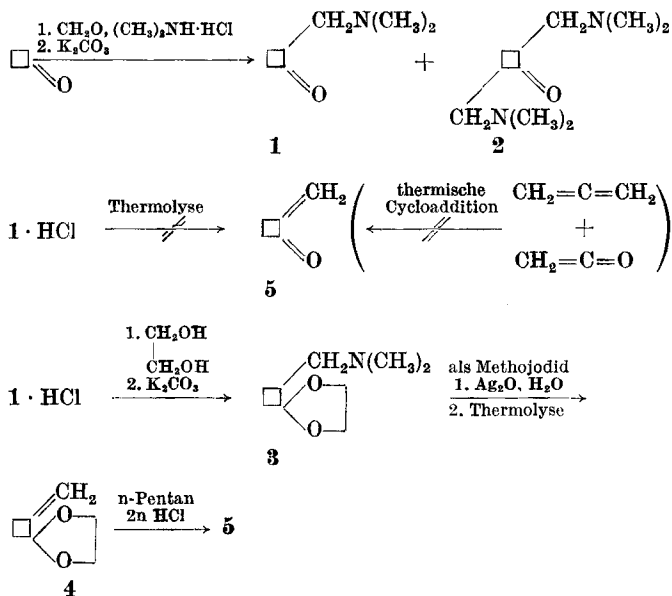
²⁾ Von der bisher von uns geübten umgekehrten Bezifferungsfolge für *exo*-Methylen- und Ketogruppe in Methylen-cycloketonen [bisher nach einer ursprünglichen Regelung in Chem. Ber. 87, 407 (1954)], also 1-Methylen-cycloketone-(2), wird aus Zweckmäßigkeitsgründen abgegangen. Entsprechendes gilt für die zugehörigen Keto-MANNICH-Basen.

³⁾ M. MÜHLSTÄDT, L. ZACH u. H. BECWAR-REINHARDT, J. prakt. Chem. (4) 29, 158 (1965) bzw. die dort zitierten Arbeiten.

⁴⁾ Über die Darstellung von 2-Methylen-benzcycloalkenonen-(1): M. MÜHLSTÄDT und H.-J. GENSRICH, J. prakt. Chem. (4) 84, 139 (1966).

⁵⁾ Vgl. hierzu die Zusammenfassung "Chemistry of Allenes", D. R. TAYLOR, Chem. Rev. 67, 345 (1967).

auch 2-Piperidinomethyl-cyclobutanon-(1)] nicht zum 2-Methylen-cyclobutanon-(1) (5). Auch orientierende Untersuchungen zum COFE- bzw. HOFMANN-Abbau von 1 brachten nicht das erhoffte Resultat.



Anscheinend stand der Bildung von 5 bei den genannten Reaktionen, d. h. der Ausbildung der exo-Methylengruppe neben der Ketogruppe des Vierringes eine erschwerte β -Eliminierung der Ketobasen bzw. -hydrochloride entgegen. Für die Darstellung von 5 erschien deshalb ein Syntheseweg erfolgversprechend, bei dem die sp^2 -Anordnung der Ketogruppe in 1 bis zur erfolgten Basenabspaltung aufgehoben wurde. Über die diesbezüglichen Versuche wird im Zusammenhang mit der bisher in der Literatur ebenfalls nicht beschriebenen MANNICH-Kondensation des Cyclobutanons nachfolgend berichtet.

Die MANNICH-Kondensation des Cyclobutanons erforderte im Vergleich zur analogen Reaktion „normaler“ Cycloketone längere Reaktionszeiten. Bei einem Molverhältnis 2:1:1,3 (Keton:Aminhydrochlorid:Paraformaldehyd) ohne Lösungsmittel gelingt die Darstellung von 1 in befriedigenden Ausbeuten (vgl. Versuchsteil, Vorschrift a). Bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel wurde neben 1 2,4-Bis-dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1) (2) als höhersiedende Base in wechselnden Anteilen isoliert (Vorschrift b). In befriedigenden Ausbeuten entsteht die Bis-Base 2 bei Reaktionen im Molverhältnis 1:2:2 bei Verwendung von Formalin (Vorschrift c). Die Reinigung der rohen Basen erfolgte durch fraktionierte Destillation; aus

absolutem Äther lassen sich mit trockenem Chlorwasserstoff die Basenhydrochloride (vgl. **1** · HCl) fällen.

Für die geplante Umwandlung zum 2-Methylen-cyclobutanon-(1) (**5**) mußte die Ketogruppe des 2-Dimethylaminomethyl-cyclobutanons-(1) (**1**) ketalisiert werden. Diese Ketalisierung gelang mit dem Hydrochlorid von **1** und Äthylenglykol/p-Toluolsulfonsäure auf die für Ketone übliche Weise⁶). Die Reinigung des nach Behandlung des Ketalisierungsproduktes mit Kaliumcarbonat erhaltenen Amino-Ketals (**3**) gelang wiederum durch fraktionierte Destillation. Zur Charakterisierung konnte das für den HOFMANN-Abbau zum Methylen-Ketal (**4**) bestimmte Methojodid dienen, das aus einer Ätherlösung von **3** nahezu quantitativ abgeschieden wird. Nach dem Abbau des Methojodids von **3** nach HOFMANN zum flüssigen Methylen-Ketal (**4**) wurde dieses entketalisiert.

Nach orientierenden Vorversuchen mußte unter den notwendigerweise aciden Bedingungen der Entketalisierung von **4** zum 2-Methylen-cyclobutanon-(1) (**5**) die Bildung fester Polymerer erwartet werden. In Solvolyseversuchen (Raumtemperatur) wurde deshalb zunächst die Mindestreaktionszeit für diesen Vorgang ermittelt. Nach 30 Minuten konnte bei Verwendung von 2 n kochsalzgesättigter Salzsäure kein Ketal mehr festgestellt werden (Gaschromatographie). Verwendung von n-Pentan statt absolutem Äther als zweite Phase im Solvolyseversuch gestattete einerseits die verlustarme Entfernung des Lösungsmittels und verhütete andererseits rasche Polymerisation des 2-Methylen-cyclobutanons-(1) (**5**), das auf diese Weise als farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit gewonnen werden konnte. Die schon bei homologen 2-Methylen-cycloketonen-(1) festgestellte Existenzfähigkeit des Monomeren bei höheren Temperaturen gestattete die präparativ-gaschromatographische Reinigung des 2-Methylen-cyclobutanons-(1) (**5**), dessen Struktur PMR- und IR-spektroskopisch gesichert wurde (Signal- bzw. Bandenlagen s. Versuchsteil).

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt (korr. Werte).

2-Dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1) (**1**) und 2,4-Bis-dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1) (**2**)

a) Ein Gemisch von 80 g (1,14 Mol) Cyclobutanon, 46,4 g (0,58 Mol) Dimethylaminhydrochlorid und 22,9 g (0,75 Mol) Paraformaldehyd (Molverhältnis Keton:Amin:Paraformaldehyd = 2:1:1,3) wird unter Rühren 10 Stunden auf dem siedenden Wasserbad schwach

⁶) Erstmals beschrieben F. WINTERNITZ u. Mitarb. den Abbau einer Keton-MANNICH-Base nach vorhergehender Ketalisierung am 2-Dimethylaminomethyl-cyclohexanon-(1) in einer Notiz, F. WINTERNITZ u. Mitarb., Bull. Soc. chim. France 1959, 293.

am Rückfluß gekocht. Man läßt die Lösung abkühlen und entfernt anschließend unumgesetztes Cyclobutanon durch Ausschütteln mit Äther. Der Rückstand wird unter Äther mit einer gesättigten Pottaschelösung zersetzt (Kühlung!) und die alkalische Lösung mehrfach ausgeäthert. Die vereinten Ätherextrakte wäscht man mit gesättigter Kochsalzlösung und trocknet sie anschließend über Natriumsulfat. Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum unter Stickstoff bleibt das 2-Dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1) (**1**) zurück. Ausbeute an rohem **1**: 45,05 g (62% bezogen auf unumgesetztes Cyclobutanon).

b) Bringt man die Komponenten im gleichen Molverhältnis wie bei a) beschrieben in absolutem Methanol zur Umsetzung, so wird außer unumgesetztem Cyclobutanon (20 bis 40%) nach der üblichen Aufarbeitung bei der Destillation des Rückstands neben **1** (20 bis 40%) 2,4-Bis-dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1) (**2**) (Ausb. 2–10%) erhalten.

c) Aus 5 g (0,07 Mol) Cyclobutanon, 11,5 g (0,14 Mol) Dimethylaminhydrochlorid und 11 g (0,14 Mol) 37proz. Formalinlösung werden 4,5 g (34%) 2,4-Bis-dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1) (**2**) erhalten. — Man erhitzt hierzu das Gemisch von Cyclobutanon und Formalinlösung unter Rühren und Einleiten von CO₂ auf dem siedenden Wasserbad und tropft im Verlauf von 2 Stunden eine wäßrige Lösung des Aminhydrochlorids zu. Nachdem das Gemisch noch weitere 30 Minuten reagiert hat, wird es mehrmals ausgeäthert, um unumgesetztes Cyclobutanon (etwa 38% der eingesetzten Menge) zu entfernen. Anschließend wird die Base **2** aus der wäßrigen Lösung ihres Hydrochlorids mit gesättigter Pottaschelösung freigesetzt. Es wird wiederholt ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet. Den Rückstand destilliert man im Vakuum.

1: farblose Flüssigkeit

Sdp.₁₅ 69–72°, Sdp.₁₂ 63–64,5°; n_D²⁰ 1,4493

C₇H₁₃NO (127,2) ber.: C 66,10; H 10,30; N 11,01;
gef.: C 66,38; H 10,24; N 11,12.

IR-Spektrum: C=O-Valenzschwingung 1780 cm⁻¹, tert. Amin-Banden um 2800 cm⁻¹.

2: Sdp.₁₅ 98–101°; n_D²⁰ 1,4591.

C₁₀H₂₀N₂O (184,3) ber.: C 65,16; H 10,94; N 15,20;
gef.: C 64,84; H 10,69; N 15,20.

Hydrochlorid (**1**·HCl): Sofort nach ihrer Freisetzung wird die Base **1** (10 g) in absolutem Äther (200 cm³) aufgenommen und unter Rühren und Außenkühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Fällung vollständig ist. Das Hydrochlorid wird rasch abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Es kann durch wiederholtes Lösen in absolutem Methanol und erneutes Ausfällen mit Äther gereinigt werden. Ausb. 70%, Schmp. 139°.

C₇H₃NO·HCl (163,6) ber.: C 51,39; H 8,62; N 8,56;
gef.: C 51,31; H 8,73; N 7,79.

2-Dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1)-äthylenketal (**3**)

5 g (0,031 Mol) **1**·HCl, 3 g (0,05 Mol) Äthylenglykol und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure kocht man in 100 cm³ Benzol so lange am Wasserabscheider, bis sich die berechnete Menge Wasser (etwa 0,6 cm³) abgeschieden hat. Dann wird die Lösung mit Natriumacetat gepuffert, das Ketal (**3**) mit einem geringen Überschuß an gesättigter Pottaschelösung freigesetzt und durch mehrfaches Ausschütteln mit Benzol aus der wäbrig-alkalischen Schicht entfernt. Nach Trocknen der vereinten Benzolextrakte über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel vorsichtig

im Vakuum unter Stickstoff entfernt und der verbleibende Rückstand destilliert. Ausb. 3 g (57%), Sdp.₁₁ 70–71°, n_D^{20} 1,4575, d^{20} 0,9820.

Methojodid (**3** · CH₃J): Zu einer eiskalten Lösung von 23,3 g (0,14 Mol) **3** in 120 cm³ absolutem Äther tropft man im Verlauf von 1 Stunde unter Rühren eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 30 g (0,21 Mol) Methyljodid in 150 cm³ Äther. Das Methojodid fällt augenblicklich aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine weitere Stunde stehengelassen und dann das Methojodid abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum-exsikator über P₂O₅ getrocknet. Es wurde durch Lösen in wenig absolutem Methanol und erneutes Ausfällen mit absolutem Äther gereinigt. Ausb. 41 g (96%), Schmp. 232–234°.

C₉H₁₇NO₂ · CH₃J (313,2) ber.: C 38,35; H 6,44; N 4,48;
gef.: C 38,60; H 6,47; N 4,25.

HOFMANN-Abbau des 2-Dimethylaminomethyl-cyclobutanon-(1)-äthylenketal-methojodids (**3** · CH₃J) zum 2-Methylen-cyclobutanon-(1)-äthylenketal (**4**): 41 g (0,13 Mol) **3** · CH₃J, 27 g (0,12 Mol) frisch gefälltes Silberoxid und 150 cm³ destilliertes Wasser werden 4½ Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird vom ausgefallenen Silberjodid und vom überschüssigen Silberoxid abfiltriert und die wäßrige Lösung vorsichtig im Vakuum eingeeengt. Den Rückstand pyrolysiert man bei einer Metallbadtemperatur von 75–100° und einem Druck von 30–40 mm Hg. Auf diese Weise konnten 10,7 g (64,7%) 2-Methylen-cyclobutanon-(1)-äthylenketal (**4**) gewonnen werden. Ein Teil des Kolbeninhalts verharzte, obwohl alle Arbeiten in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt wurden.

Die Hauptfraktion von **4** ging bei Sdp.₉ 44–46° über (n_D^{20} 1,4650). Die Substanz erstarrte beim Stehen über Trockeneis. Ihr Geruch ist angenehm fruchtartig (gaschrom. Reinheit 99%).

C₇H₁₀O₂ (126,2) ber.: C 66,62; H 7,99;
gef.: C 66,17; H 8,00.

IR-Spektrum: C—O-Valenzschwingung 1000–1100 cm⁻¹;
C=C-Valenzschwingung 1680 cm⁻¹;
=C—H-Valenzschwingung 3080 cm⁻¹.

Gaschromatographie: Mannitexapropionitriläther auf Sterchamol; Temperatur 160°; Säulendimension 3 m/6 mm; Trägergas H₂.

Solvolyse des 2-Methylen-cyclobutanon-(1)-äthylenketals (**4**) zum 2-Methylen-cyclobutanon-(1) (**5**):

Ein Gemisch von 2 g (0,016 Mol) **4**, 20 cm³ spektralreinem n-Pentan und 10 cm³ 2 n — mit Kochsalz gesättigter — HCl wird 20 Minuten in Stickstoffatmosphäre kräftig gerührt. Man trennt die wäßrige Schicht von der organischen ab, schüttelt erstere noch mehrmals mit Pentan aus und wäscht die vereinigten Pentanextrakte mit wenig gesättigter Kochsalzlösung. Nach Trocknen über K₂CO₃/Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel unter Aceton/Trockeneis-Kühlung und unter Stickstoff im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt ein schwach gelb gefärbtes, leicht viskoses Öl, das sofort präparativ gaschromatographisch gereinigt wurde. Das auf diese Weise erhaltene **5** ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit stechendem, zu Tränen reizendem Geruch (gaschrom. Reinheit 100%).

(Ein Teil von **5** geht zusammen mit dem Lösungsmittel in die gut mit Trockeneis/Aceton gekühlte Vorlage über, wo es bei Erwärmen auf Raumtemperatur rasch zu einem weißen glänzenden Lack polymerisiert.)

C₅H₆O (82,10) ber.: C 73,14; H 7,37;
gef.: C 73,06; H 6,95.
 n_D^{20} 1,4642, n_D^{20} 1,4651 (nach 10 Minuten).

IR-Spektrum:	C=C-Valenzschwingung	1658 cm ⁻¹ ;
	C=O-Valenzschwingung	1765 cm ⁻¹ ;
	=C-H-Valenzschwingung	3090 cm ⁻¹ .
	$E_{C=O}/E_{C=C}$	= 1,25.
UV-Spektrum:	max. 232 nm (lg 4,00); 343 nm (lg 1,69).	
PMR-Spektrum:	innere Referenz Cyclohexan; 25 MHz;	
	τ (ppm):	7,12 (Ringprotonen); 4,33 und 4,89 (exo-Methylenprotonen).

Gaschromatographie, präp.: Mannitheopionitril-äther auf Sterchamol; Temperatur 90°; Säulendimension 3 m/18 mm; Trägergas H₂. — Analyt. Kontrolle: Säule wie vorstehend; Dimension jedoch 3 m/6 mm.

Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren danken wir den Herren Dr. habil. R. BORSDOFF (IR und UV) und Dr. A. ZSCHUNKE (PMR). Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden von Dr. R. HICKETHIER, die Mikroanalysen von DCh. R. MARTIN ausgeführt. Frau Ing. CH. WIENHOLD sei für fleißige und geschickte Experimentalarbeit gedankt.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1967.