

ÜBER EINE EINFACHE METHODE ZUR DARSTELLUNG  
VON 2-ALKYLCYCLOBUTANONEN.

M. Hanack und I. Herterich

Chemisches Institut der  
Universität Tübingen

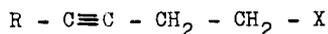
(Received 6 June 1966)

2-Alkylcyclobutanone sind präparativ nur schwer zugängliche Verbindungen.

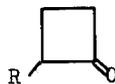
Howton und Buchmann<sup>1)</sup> erhielten 2-Methylcyclobutanon (II, R=CH<sub>3</sub>) in geringer Menge bei der Pyrolyse von 2-Methylcyclobutyltrimethylammoniumhydroxid. Conia und Gore<sup>2)</sup> konnten 2-Methylcyclobutanon durch Ozonisierung von 2-Methylmethylencyclobutan darstellen; es bildet sich weiterhin neben 1-Methylcyclopropancarboxaldehyd bei der Umlagerung von 1-Methylepoxycyclobutan<sup>3)</sup> Julia und Mitarbeiter<sup>4)</sup> überführten Methylencyclobutan in 1-Methylcyclobuten, dessen Hydroborierung und Oxydation des 2-Methylcyclobutanols<sup>5)</sup> ebenfalls 2-Methylcyclobutanon ergab. Bei den bisher in der Literatur beschriebenen Methoden wird damit in einen durch konventionelle Synthesen dargestellten Cyclobutanring auf verschiedenen Wegen eine Ketogruppe eingeführt.

Im Folgenden soll über eine einfachere Methode zur Darstellung von 2-Alkylcyclobutanonen kurz berichtet werden.

Pentin-3-yl-derivate (I,  $R=CH_3$ ;  $X=OTs$ ,  $ONs$ ) ergeben bei der Solvolyse in Ameisensäure in geringer Menge 2-Methylcyclobutanon.<sup>6)</sup> (II,  $R=CH_3$ )



I



II

In Lösungsmitteln höherer Nucleophilie wird bei der Solvolyse als Reaktionsprodukt nur der strukturgleiche Alkohol bzw. dessen Ester gefunden.<sup>6)</sup> Zur Darstellung von 2-Methylcyclobutanon war diese Reaktion wegen der geringen Ausbeuten und der langen Reaktionszeiten bei der Solvolyse deshalb nicht verwendbar.

Eine praktisch vollständige Umlagerung von Alkin-3-yl-verbindungen (I) zu den entsprechenden 2-Alkylcyclobutanonen (II) läßt sich aber dann erreichen, wenn Alkin-3-yl-m-nitrobenzolsulfonate in Trifluoressigsäure umgesetzt werden. Zwei für diese Methode charakteristische Beispiele seien im Folgenden beschrieben:

#### 1. 2-Methylcyclobutanon (II, $R=CH_3$ ) :

Pentin-3-ol-1 (I,  $R=CH_3$ ;  $X=OH$ ), aus cis-2-Methyl-3-chlor-tetrahydrofuran<sup>7)</sup> mit Natriumamid in flüßigem Ammoniak leicht zugänglich<sup>8)</sup>, wurde in das m-Nitrobenzolsulfonat überführt (Schmp. 44-45°). 9,4g (35 mmol) des Esters wurden in 80g (0,7 Mol) Trifluoressigsäure gelöst und unter Zusatz von 7g (52 mmol) Natriumtrifluoressigsäureacetat 5 Tage auf 50° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten zeigte das Gaschromatogramm neben Spuren von Methylcyclopropylketon nur 2-Methylcyclobutanon (II,  $R=CH_3$ ). Isoliert wurden 1,53g

(52% d.Th.) reines 2-Methylcyclobutanon vom Sdp.<sub>100</sub> 56-58°;  $n_D^{24} = 1,4156$ . 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 121,5-122°. Das IR-Spektrum des Ketons war identisch mit dem eines authentischen Präparates<sup>6)</sup>.

## 2. 2-Äthylcyclobutanon (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) :

Hexin-3-ol-1 (I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X=OH)<sup>9)</sup>, aus cis-2-Äthyl-3-chlor-tetrahydrofuran leicht zugänglich, wurde in das m-Nitrobenzolsulfonat überführt und wie unter 1. beschrieben in Trifluoressigsäure solvolysiert. Erhalten wurden 52% d.Th. reines 2-Äthylcyclobutanon vom Sdp.<sub>100</sub> 76-78°;  $n_D^{16} = 1,4233$ . 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 116,5-117°. Das IR-Spektrum des Ketons war dem des 2-Methylcyclobutanons sehr ähnlich und zeigte eine starke Ketobande bei 1780 cm<sup>-1</sup>.<sup>10)</sup>

Im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Butin-3-ylsulfonsäureestern (I, R=Alkyl, X=OSO<sub>2</sub>R) reagieren 4-Phenyl-butin-3-yl-1-sulfonate bei der Solvolyse in Ameisensäure und Trifluoressigsäure überwiegend zum Phenylcyclopropylketon. 4-Äthoxybutin-3-yltoluolsulfonat (I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, X=OTs) läßt sich schon bei der Hydrolyse in einem Aceton/Wasser-Gemisch teilweise zum Cyclopropancarbonsäureäthylester cyclisieren.<sup>11)</sup>

Über weitere Untersuchungen über diese Umlagerungsreaktionen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- 1) D.R. Howton und E.R. Buchmann, J.Amer.chem.Soc. **78**, 4011 (1956).
- 2) J.M. Conia und J.Gore, Bull.Soc.chim.France **1963**, 735.
- 3) J.L. Ripoli und J.M. Conia, Bull.Soc.chim.France **1965**, 2755.

- 4) M. Julia, R. Guégan, Y. Noël und T. Song-Yu, C.R.Acad. Sc. Paris 260, 4222 (1965).
- 5) vgl. auch M.S. Silver, M.C. Caserio, H.E. Rice und J.D. Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 3671 (1961).
- 6) M. Hanack, J. Häffner und I. Herterich, Tetrahedron Letters 1965, 875.
- 7) L. Crombie und S.H. Harper, J.Chem.Soc. 1950, 1714.
- 8) M.F. Ansell und S.S. Brown, J.Chem.Soc. 1957, 1788.
- 9) G. Eglington, E.R.H. Jones und M.C. Whiting, J.Chem.Soc. 1952, 2873.
- 10) J.W. Matschinskaja, G.P. Smirnowa und W.A. Barchasch, J.all.Chem.(russ.) 31, 2390 (1961), berichten über eine Synthese von 2-Äthylcyclobutanon ausgehend von Cyclobutanon. Die angegebenen physikalischen Daten, insbesondere das IR-Spektrum deuten daraufhin, daß es sich bei der beschriebenen Verbindung nicht um 2-Äthylcyclobutanon handelt.
- 11) Versuche von Herrn Dr.W. Kaiser