

Cyclobutene durch Corey-Winter-Eliminierung

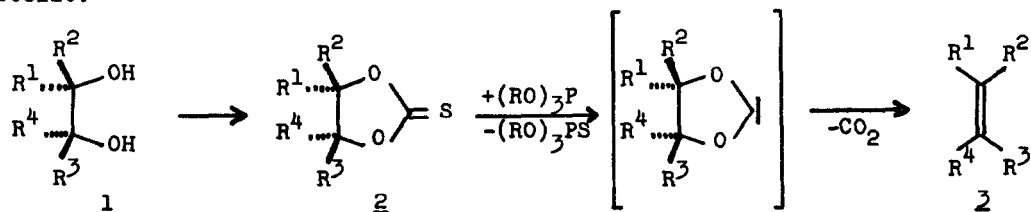
W. Hartmann, H.-M. Fischler und H.-G. Heine

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,

D-415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland

(Received in Germany 12 January 1972; received in UK for publication 27 January 1972)

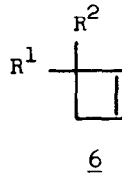
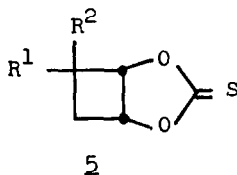
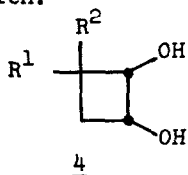
Die erfolgreiche Darstellung vieler organischer Verbindungen ist oftmals eng verknüpft mit dem Problem der stereo- und stellungsspezifischen Einführung einer C=C-Doppelbindung. Für diesen Syntheseschritt sind in letzter Zeit mehrere Methoden entwickelt worden ¹⁾. Eine wichtige Stellung nehmen dabei die cyclischen Eliminierungen ein, unter denen die Umwandlung von 1.2-Glykolen 1 in die Olefine 2 ^{2a - e)} über die Thioncarbonate 2 und deren Fragmentierung durch Trialkylphosphite einen eleganten und präparativ ergiebigen Weg darstellt:



Die breite Anwendung der Corey-Winter-Reaktion steht und fällt mit der Verfügbarkeit der 1.2-Glykole. Diese Verbindungen sind nun keineswegs immer gut zugänglich, was im besonderen Maße bis vor kurzem für die Reihe der Cyclobutan-cis-diole-(1.2) galt, so daß eine allgemeine Darstellung von Cyclobutenen gemäß 1 → 2 nicht möglich war ³⁾. Da die Ausgangsverbindungen durch photosensibilisierte Addition von Vinylencarbonat an Olefine nunmehr ⁴⁾ gut zugänglich sind, haben wir uns mit der Synthese von Cyclobutenkohlenwasserstoffen durch Corey-Winter-Eliminierung befaßt.

Zur Darstellung der benötigten Thioncarbonate ⁵⁾ werden die cis-1.2-Glykole 4 ⁶⁾ zweckmäßig mit N.N'-Thiocarbonyldiimidazol ⁷⁾ in siedendem Toluol umgesetzt. Auf diese Weise sind die Thioncarbonate 5a - f glatt in Ausbeuten $\geq 75\%$ er-

hältlich.



a $R^1 = R^2 = H$ b $R^1 = H; R^2 = CH_3$ c $R^1 = R^2 = CH_3$ d $R^1 = H; R^2 = C_2H_5$
e $R^1 = H; R^2 = iso-C_3H_7$ f $R^1 = H; R^2 = tert.-C_4H_9$

Erhitzt man 5a in überschüssigem Trimethylphosphit (24 Stdn./ N_2) auf 110° , so entsteht zu 91 % Cyclobuten (6a). Unter gleichen Reaktionsbedingungen liefert das Thioncarbonat 5b bzw. 5c in Tri-n-butylphosphit ⁸⁾ das Cyclobuten 6b ¹⁰⁾ (Sdp. 26°) bzw. 6c ¹¹⁾ (Sdp. 750° 41°) in Ausbeuten von 76 bzw. 71 %. Analog erhält man aus 5d bzw. 5e die bislang unbekanntenen Cyclobutene 6d (Sdp. 62°) und 6e (Sdp. 84°) zu 83 bzw. 80 %, deren Strukturen durch katalytische Hydrierung zum Äthylcyclobutan ¹²⁾ bzw. Isopropylcyclobutan ¹²⁾ gesichert sind.

Während unter den gewählten Bedingungen zur Darstellung der Cyclobutene 6a - e keine nennenswerte Valenzisomerisierung eintritt, führt die Umsetzung von 5f - selbst beim Arbeiten unter vermindertem Druck (bis zu 20 Torr) - infolge einer offenbar relativ niedrigen Aktivierungsenergie für die Isomerisierung lediglich zu Gemischen von 3-tert.-Butylcyclobuten (6f) und trans-5.5-Dimethylhexadien-(1.3) ¹³⁾ in einer Gesamtausbeute von 78 %. Auch 6f sowie andere labile Cyclobutene sollten durch Umsetzung der Thioncarbonate unter schonenderen Bedingungen ^{2c, d)} isomerenfrei erhältlich sein. Hierüber werden wir in der ausführlichen Mitteilung näher berichten.

Literaturverzeichnis

1. J. Reucroft und P. G. Sammes,
 Quart. Rev. (London) 25, 135 (1971);
 F. W. Eastwood, K. J. Harrington, J. S. Josan und J. L. Pura,
 Tetrahedron Letters (London) 1970, 5223.

2. a) E. J. Corey und R. A. E. Winter,
J. Amer. chem. Soc. 85, 2677 (1963);
b) E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. E. Winter,
J. Amer. chem. Soc. 87, 934 (1965);
c) E. J. Corey,
Pure Appl. Chem. 14, 19 (1967);
d) E. J. Corey und J. I. Shulman,
Tetrahedron Letters (London) 1968, 3655;
e) D. Horton und C. G. Tindall, Jr.,
J. org. Chemistry 35, 3558 (1970).
3. L. A. Paquette und J. C. Phillips,
Tetrahedron Letters (London) 1967, 4645.
4. W. Hartmann,
Chem. Ber. 101, 1643 (1968);
Unveröffentlichte Ergebnisse 1971.
5. Sämtliche neuen Reaktionsprodukte sind durch zufriedenstellende Elementaranalysen und korrekte spektroskopische Daten belegt.
6. Die nach Lit. ⁴⁾ erhaltenen substituierten cis-Cyclobutandiole-(1.2) 4b, 4d, 4e und 4f wurden als Isomerengemische eingesetzt.
7. H. A. Staab und G. Walther,
Liebigs Ann. Chem. 657, 98 (1962).
8. Dieses Phosphit ist für die Herstellung von 6 besser geeignet als das empfohlene ^{2a)} Trimethylphosphit, bei dessen Verwendung aus dem gebildeten Trimethylthiophosphat stets beträchtliche Mengen Dimethylsulfid ⁹⁾ entstehen. Hierdurch treten bei der Isolierung niedrigsiedender Cyclobutene, wie 6b oder 6c, Schwierigkeiten auf.

9. G. Hilgetag, G. Schramm und H. Teichmann,
J. prakt. Chem. 8, 73 (1959).

10. E. Gil-Av und J. Shabtai,
J. org. Chemistry 29, 257 (1964);
H. M. Frey,
Trans. Faraday Soc. 60, 83 (1964).

11. H. M. Frey, B. M. Pope und R. F. Skinner,
Trans. Faraday Soc. 63, 1166 (1967).

12. J. M. Derfer, K. W. Greenlee und C. E. Boord,
J. Amer. chem. Soc. 71, 175 (1949).

13. D. Craig, J. J. Shipman und R. B. Fowler,
J. Amer. chem. Soc. 83, 2885 (1961).