

Ein ergiebiger Weg zu sekundären Cyclobutan-cis-diolen-(1.2)

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

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,

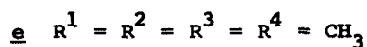
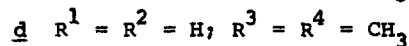
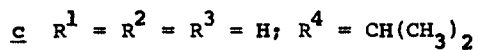
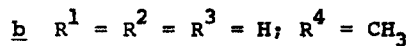
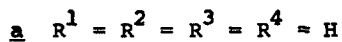
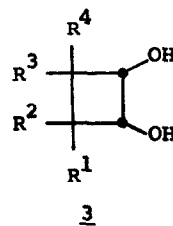
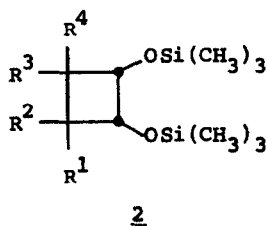
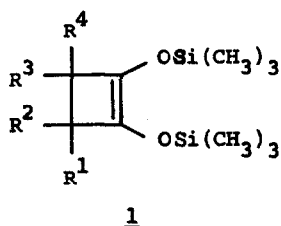
D-415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland

(Received in Germany 12 January 1972; received in UK for publication 24 January 1972)

Aus der Reihe der sekundären Cyclobutan-cis-diole-(1.2) waren bis vor einigen Jahren nur wenige Vertreter bekannt. Ihre Darstellung erfolgte durch aufwendige und wenig ergiebige Reaktionen, wie die cis-Hydroxylierung von Cyclobutenen^{1,2} und die stereounselektive Reduktion von 2-Hydroxycyclobutanonen^{3,4}, oder durch spezielle Verfahren, wie die elektrochemische Acetoxylierung von Cyclooctatetraen^{5,6}. Einen ersten allgemeinen Zugang zu dieser Substanzklasse ermöglichte die in unserem Arbeitskreis durchgeführte photosensibilisierte Cycloaddition von Vinylencarbonat an Olefine⁷. Obwohl hierdurch zahlreiche Cyclobutan-cis-diole-(1.2) in präparativem Maßstab zugänglich sind, ist die Anwendungsbreite dieser Reaktion aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit einiger Olefine doch begrenzt. Im Zusammenhang mit einer einfachen Synthese von Cyclobutenkohlenwasserstoffen⁸ haben wir daher nach einem weiteren Weg zur Darstellung der Cyclobutan-cis-diole-(1.2) gesucht.

Wie wir nun fanden, sind die sekundären Cyclobutan-cis-diole-(1.2) 3 durch katalytische Hydrierung der 1.2-Bis-(trimethylsiloxy)-cyclobutene-1 1⁹⁻¹² zu den cis-1.2-Bis-(trimethylsiloxy)-cyclobutanen 2 und deren Hydrolyse leicht und in präparativem Maßstab zu erhalten.

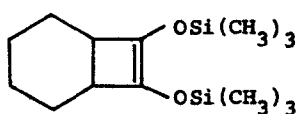
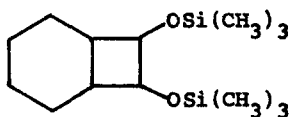
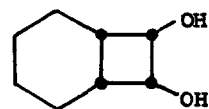
So liefert 1a bei der Hydrierung (20 - 80°/80 - 100 at/5 % Pd/C) in 94 %iger Ausbeute den Silyläther 2a, der nach 6 stdg. Kochen in 20 %igem wässrigen Aceton das Cyclobutan-cis-diol-(1.2) (3a)¹ zu 98 % ergibt. Analog erhält man die cis-Diole 3b - f in guten Ausbeuten (s. Tab.).



Tab.: Ausbeuten und physikalische Daten der aus 1 erhaltenen Verbindungen
2 und 3

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>			
	Sdp. (°C/Torr, n_D^{20})	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/Torr, n_D^{20})	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
<u>a</u>	76-77/11 1.4243	94	57/0.1	22-23 12-13 ¹⁾	98
<u>b</u> ¹³⁾	82-84/10 1.4204	91	76-79/0.6 1.4612		84
<u>c</u> ¹³⁾	56/0.3 1.4253	87	61/0.3 1.4570		84
<u>d</u>	85-86/11 1.4203	87	60/0.3	39-41 40-41 ⁷⁾	70
<u>e</u>	100-102/14 1.4307	87		147-148 143-145 ⁷⁾	81
<u>f</u>	75-77/0.4 1.4480	94		73-74.5 71.5-73.5 ³⁾	91

Bei der Hydrierung von 1b und 1c fallen 2 bzw. nach Hydrolyse 3 als Stereocisomergemische an, in denen nach NMR-Spektren die all-cis-Verbindungen erwartungsgemäß überwiegen (syn/anti ca. 3:1 bzw. 4:1).

1f2f3f

Eine noch höhere Stereoselektivität wird bei der Hydrierung von 1f beobachtet, die - nach Hydrolyse von 2f - zu 91 % das syn-cis-Diol 3f ³⁾ neben geringen Mengen (< 5 %) des entsprechenden anti-cis-Diols ²⁾ liefert.

Alle neuen Verbindungen sind durch ihre analytischen Daten sowie durch NMR-Spektren und IR-Spektren belegt. Die Strukturen von 3b und 3c wurden ferner durch Chromsäureoxydation zu den entsprechenden Alkylbernsteinsäuren sichergestellt.

Literaturverzeichnis

1. R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel und H. Schellenberger,
Liebig's Ann. Chem. 599, 81 (1956).
2. E. Vogel,
Angew. Chem. 65, 346 (1953).
3. A. Cope und E. Herrick,
J. Amer. chem. Soc. 72, 983 (1950).
4. L. A. Paquette und J. C. Philips,
Tetrahedron Letters (London) 1967, 4645.
5. J. M. Conia und J. P. Barnier,
Tetrahedron Letters (London) im Druck.
Wir danken Prof. Conia für das freundliche Überlassen eines Vorabdrucks.
6. L. Ebersson, K. Nyberg, M. Finkelstein, R. C. Petersen, S. D. Ross und J. J. Uebel,
J. org. Chemistry 32, 16 (1967);
M. Finkelstein, R. C. Petersen und S. D. Ross,
Tetrahedron (London) 23, 3875 (1967).
7. W. Hartmann,
Chem. Ber. 101, 1643 (1968).
8. W. Hartmann, H.-M. Fischler und H.-G. Heine,
voranstehende Mitteilung.
9. K. Rühlmann,
Synthesis 1971, 263.
10. K. Rühlmann, H. Seefluth und H. Becker,
Chem. Ber. 100, 3820 (1967).
11. J. J. Bloomfield,
Tetrahedron Letters (London) 1968, 587.
12. G. E. Gream und S. Worthley,
Tetrahedron Letters (London) 1968, 3319.
13. 1b und 1c wurden analog Lit.¹⁰⁾ dargestellt; 1b Sdp.₈ 80-82°; $n_D^{20} = 1.4315$;
1c Sdp.₁₀ 92-94°; $n_D^{20} = 1.4343$.