

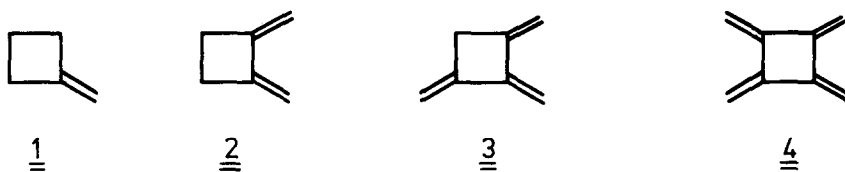
## TRIMETHYLENCYCLOBUTAN <sup>1)</sup>

Hans-Dieter Martin\* und Bernhard Mayer

Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

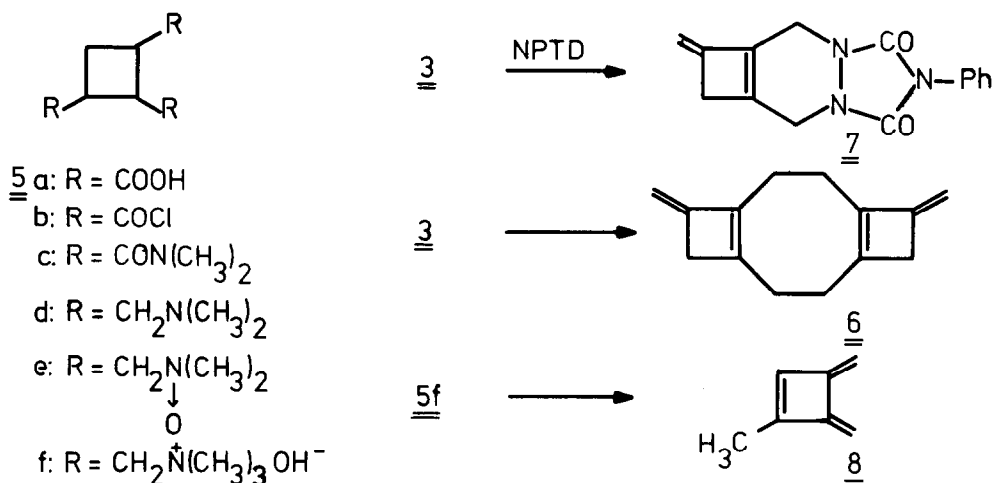
Die Darstellung von Trimethylencyclobutan durch Cope-Eliminierung wird beschrieben.

Exo-Methylenverbindungen kleiner Ringe sind für thermische und spektroskopische Untersuchungen von Bedeutung <sup>2)</sup>. In der Cyclobutanreihe stellen 1, 2 und 4 gut untersuchte Olefine dar <sup>3)</sup>, über 3 hingegen, als instabile Zwischenstufe einer Hofmann-Eliminierung vermutet und nur als Dimer nachgewiesen <sup>4)</sup>, ist sehr wenig bekannt. Wir berichten hier über eine effiziente Darstellung von 3, sowie einige chemische und spektroskopische Eigenschaften.



$\alpha, \alpha$ -Dibromglutarester <sup>5)</sup> wird mit Cyanessigsäureethylester zum Cyclobutantricarbonsäuretriethyllesternitril cyclisiert. Durch Verseifung erhält man ein Gemisch isomerer Cyclobutantricarbonsäuren 5a <sup>6)</sup>. Mit Phosphorpentachlorid wird in 82% das Tricarbonsäuretrichlorid 5b als Isomerenmischung gebildet. [Sdp. 100 °C/0.001 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 2.50-3.20 (m, 2H), 3.60-4.50 (m, 3H)]. Eine etherische Dimethylaminlösung reagiert mit 5b zu 5c [Schmp. 108 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 2.38 (q, 2H), 2.93 (s, 15H), 3.28 (s, 3H), 3.50 (q, 2H), 4.25 (t, 1H)]. Mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht aus 5c das Tris(dimethylaminomethyl)cyclobutan 5d [Sdp. 118 °C/12 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 2.04-2.63 (m, 11H), 2.23 (s, 18H)]. 30%-Wasserstoffperoxid oxidiert zu 5e, welches bei 190 °C thermolysiert wird und in 60% 3 ergibt [ <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 3.27 (m, 2H), 4.94 (m, 2H), 5.12 (m eng, 2H), 5.35 (t, 2H).  $\lambda_{\max}$  (nm) = 285, 273, 262 (Cyclohexan). MS: m/e = 92 (M<sup>+</sup>), 91 (M<sup>+</sup> -1)]. 3 dimerisiert rasch zu 6 <sup>4,7)</sup> [ <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 2.35 (m eng, 4H), 2.50 (m eng, 4H), 2.80 (m eng, 4H), 4.36 (m eng, 2H), 4.57 (m eng, 2H)]. Die Diels-Alder-Reaktion mit N-Phenyl-triazolindion konkurriert jedoch wirksam mit der Dimerisierung und liefert das Addukt 7 [Schmp. 165 °C; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.20 (m, 2H), 4.15-4.53 (m, 4H), 4.66 (m eng, 1H),

4.80 (m eng, 1H), 7.25-7.80 (m, 5H)].



Es ist denkbar, daß die Ausbeute an 3 entscheidend vom Eliminierungsmechanismus und von den Reaktionsbedingungen abhängt. 5d läßt sich mit Methyljodid in Ethanol quaternieren und mit Hilfe eines basischen Ionenaustauschers in das Hydroxid 5f überführen. Thermolyse von 5f bei 80-130 °C ergibt als einziges Produkt (NMR-Analyse) 8 <sup>4,8)</sup> [<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 1.92 (bs, 3H), 4.44 (bs, 1H), 4.54 (bs, 2H), 4.64 (bs, 1H), 6.70 (bs, 1H)].

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

- 1) Kleine Ringe: 31. Mitteil.; 30. Mitteil.: H.-D.Martin, B.Albert, H.J.Schiwek, in Vorbereitung.
- 2) T.Bally, U.Buser, E.Haselbach, *Helv.Chim.Acta* 61, 38 (1978); P.Hemmersbach, M.Klessinger, P.Bruckmann, *J.Am.Chem.Soc.* 100, 6344 (1978); W.R.Roth, G.Erker, *Angew.Chem.* 85, 510 (1973); *Int.Ed.Engl.* 12, 503 (1973).
- 3) D.Seebach in *Meth.d.Org.Chem. (Houben-Weyl-Müller)*, 4.Aufl., Bd.IV/4, Thieme, Stuttgart 1971
- 4) J.K.Williams, W.H.Sharky, *J.Am.Chem.Soc.* 81, 4269 (1959).
- 5) B.Teichmann, *Acta Chim.Acad.Sci.Hung.* 41, 435 (1964); *CA* 62, 6390a (1965).
- 6) H.R.Ing, W.H.Perkin, *J.Chem.Soc.* 1925, 2387.
- 7) Die genaue Stereochemie von 6, C<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>, ist unbekannt. Theoretische und mechanistische Betrachtungen stützen eher die C<sub>5</sub>-Struktur.
- 8) H.Hüther, H.A.Brune, *Org.Mag.Res.* 3, 737 (1971).

(Received in Germany 2 April 1979)