

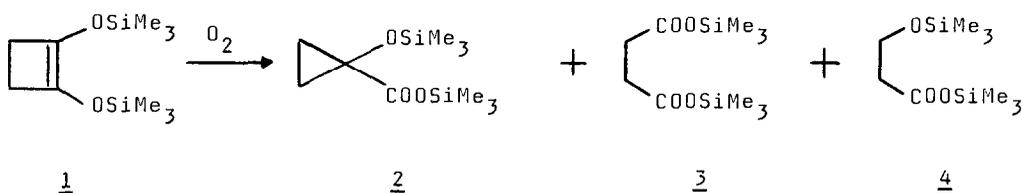
AUTOXIDATIVE RINGVERENGUNG VON 1,2-BIS(TRIMETHYLSILOXY)-CYCLOBUTENEN

Hans-Georg Heine^{a)}*, Willy Hartmann^{a)}, Hans-Joachim Knops^{b)} und Uwe Priesnitz^{b)}

Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG, D-4150 Krefeld-Uerdingen^{a)}, und Chemische Forschung der Sparte Pflanzenschutz der Bayer AG, D-5600 Wuppertal-Elberfeld^{b)}

Summary: 1,2-Bis(trimethylsiloxy)cyclobutenes undergo facile autoxidative ring contraction yielding 1-trimethylsilyloxycyclopropane carboxylic acid trimethylsilyl esters as major products. The results are discussed in terms of a mechanism involving electron transfer and intermediate formation of dioxiranes.

Oxidative Ringverengungen von Cyclobuten-Derivaten sind bereits verschiedentlich beschrieben worden. Die Hydroxymetallierung von Cyclobuten bzw. 1-Methylcyclobuten mit $Hg(ClO_4)_2$ oder $Tl(ClO_4)_3$ in wäßriger perchlorsaurer Lösung oder mit $PdCl_2$ in Salzsäure liefert Cyclopropancarbaldehyd bzw. Cyclopropylmethylketon¹⁾. Analog verhält sich der Eisentricarbonyl-Komplex des Tri-tert.-butylcyclobutadiens²⁾. Auch Photoxygenierungen von Cyclobutenen können unter Ringverengung ablaufen. So ergibt 1-Phenylcyclobuten 1-Phenyl- und 1-(2-Hydroxyphenyl)-cyclopropancarbaldehyd³⁾. Wir berichten nachfolgend über eine bereits früher beobachtete⁴⁾ und jetzt näher untersuchte autoxidative Ringverengung von 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-cyclobutenen.



Das Cyclobuten 1 reagiert beim Durchleiten von Luft bereits bei 20°C exotherm unter Bildung des Cyclopropan-carbonsäureesters 2 (50-70 %), des Bernsteinsäureesters 3 (5-15 %), des Propionsäure-Derivats 4 (3-5 %) sowie eines weiteren, noch nicht identifizierten Produkts (0-5 %). Die Oxidation verläuft rascher bei höherer Temperatur oder mit unverdünntem Sauerstoff. Sie wird ferner durch UV-Bestrahlung ($\lambda > 300$ nm) beschleunigt (s. Tabelle). In Toluol als Lösungsmittel findet man im wesentlichen die gleiche Produktverteilung; Oxidationsprodukte des Toluols werden nicht erhalten. Die Strukturen der Produkte folgen aus ihren analytischen Daten, der protonenkatalysierten Entsilylierung bzw. durch Vergleich mit authentischen Proben ⁵⁾.

Tabelle: Autoxidation von 1 unter verschiedenen Bedingungen

Versuch ^{a)}	Temperatur [°C]		Zeit [h]	Umsatz ^{b)} [%] von <u>1</u>
1	20	Luft	51	90
2	100	Luft	23	93
3	20	O ₂	34	96
4	20	O ₂ + hv ^{c)}	20	100
5	100	Luft, Toluol	51	98

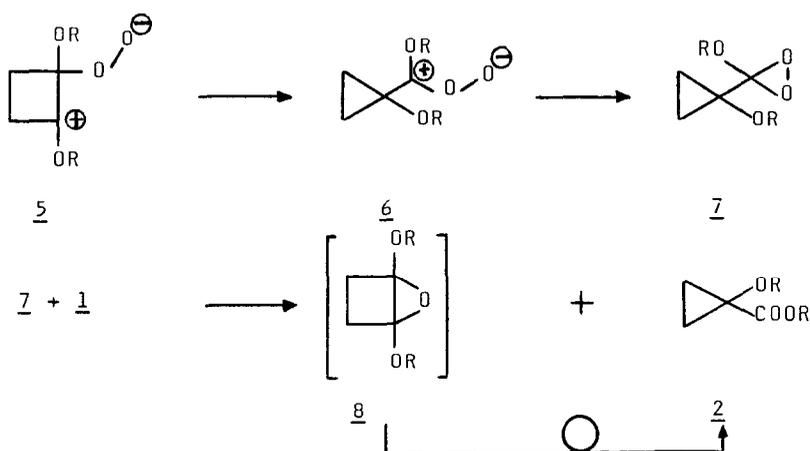
a) Versuch 1-4: 0,5 m 1, Versuch 5: 0,5 m 1 und 350 ml Toluol;

b) gaschromatographisch bestimmt, n-Dodecan als Standard;

c) Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W, Pyrexfilter.

Für die autoxidative Ringverengung von 1 schlagen wir folgenden mehrstufigen Mechanismus vor: 1 bildet als elektronenreiches Olefin (I.P.= 7,1 eV ⁷⁾ mit ³O₂ einen Charge-Transfer-Komplex. Dessen thermische oder photochemische Anregung führt unter Übertragung eines Elektrons, Bildung eines Radikationenpaares und Radikalkopplung zum Zwitterion 5. Umlagerung des Cyclobutylcarbenium-Ions liefert das Carbonyloxid 6, das zum energieär-

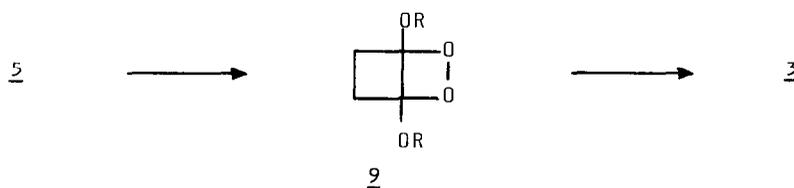
Schema 1



R=SiMe₃

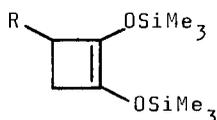
meren ⁸⁾ Dioxiran 7 cyclisiert. Dioxirane werden zunehmend als reaktive Spezies bei Sauerstoff-Übertragungen auf organische Substrate diskutiert ⁹⁾. Dementsprechend formulieren wir als weiteren Schritt eine Reaktion von 7 mit 1. Das hierbei zu erwartende Epoxid 8 isomerisiert ¹⁰⁾ unter den Reaktionsbedingungen zum Cyclopropan-Derivat 2. Im Einklang damit liefert die Umsetzung von 1 mit 2-Benzolsulfonyl-3-phenyloxaziridin ¹¹⁾, einem Epoxidationsmittel, das nach dem gleichen Mechanismus wie ein Dioxiran reagieren dürfte ⁹⁾, in Chloroform bei 20° ausschließlich 2. Mit der in Schema 1 postulierten Zwischenstufe 5 ist auch die Bildung des Bissilylesters 3 leicht zu erklären: Zur Umlagerung konkurrierender Ringschluß des Zwitterions 5 und anschließende Spaltung des Dioxetans 2 ergibt 3. Der Ester 4, ein um ein C-Atom ärmeres Reaktionsprodukt, resultiert offensichtlich aus einer komplexeren Reaktionsfolge, wobei ein Schritt in der Fragmentierung einer Peroxy-Verbindung bestehen dürfte.

Schema 2



R=SiMe₃

Die autoxidative Ringverengung gelingt auch mit alkylsubstituierten Derivaten von 1. Beispielsweise liefert 10a in einer Ausbeute von 60-70 % 11a als ein Isomerengemisch, das bevorzugt den Ester der bekannten ⁴⁾ 1-Hydroxy-t-2-methyl-r-1-cyclopropancarbonsäure enthält. 10b hingegen wird zum t-2-Tert.-butyl-1-hydroxy-r-1-cyclopropancarbonsäure-Derivat 11b (50-60 %) oxidiert.

10a R=CH₃b R=tert.-C₄H₉11

Literaturverzeichnis und Fußnoten

- 1) P. Abley, J.E. Byrd und J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 95, 2591 (1973); J.E. Byrd, L. Cassar, P.E. Eaton und J. Halpern, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 40.
- 2) J. Ciabattoni und A.E. Feiring, J. Am. Chem. Soc. 94, 5113 (1972).
- 3) C.W. Jefford und C.J. Rimbault, Tetrahedron Lett. 1976, 2479; M. Sakuragi und H. Sakuragi, Chem. Lett. 1980, 1017.
- 4) H.-G. Heine und D. Wendisch, Liebigs Ann. Chem. 1976, 463.
- 5) 2: Sdp. 87-89°/15 Torr, $n_D^{20} = 1.4222$ (Reinheit: 97,3 %); 3: Lit.⁶⁾; 4: Durch Silylierung von 3-Hydroxypropionsäure erhalten, Sdp. 79-83°/11 Torr (Reinheit: 94,4 %).
- 6) H. Niebergall und R. Weinlich, Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 1975, 65, C.A. 84, 74 976 d.
- 7) Für die Bestimmung des Ionisationspotentials von 1 danken wir Dr. P. Potzinger, MPI-Mülheim/Ruhr.
- 8) W.R. Wadt und W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc. 97, 3004 (1975).
- 9) H. Mimoun, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 734 (1982).
- 10) J.-L. Ripoll und J.-M. Conia, Bull. Soc. Chim. France 1965, 2755.
- 11) F.A. Davis, N.F. Abdul-Malik, S.W. Awad und M.E. Harakal, Tetrahedron Lett. 1981, 917.

(Received in Germany 17 March 1983)