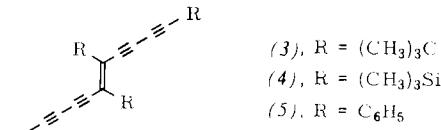


geringe hypsochrome Verschiebung von 14 bzw. 18 nm^[2]. Analoge Resultate brachte schon der Vergleich der UV-Spektren von (2a) und (5)^[1].



Allgemeine Arbeitsvorschrift

Man tropft rasch zur Lösung der Tetraäthinylläthane (1) in Äther [5 ml/mmol (1)] unter N₂ und unter Rühren bei –40°C 2 Äquivalente n-Butyllithium (in Hexan), versetzt nach 30 min mit 2 Äquivalenten tert.-Butylhypochlorit und läßt 5 min reagieren. Nach Zugabe von 10proz. wäßriger Eisen(II)-sulfatlösung [10 ml/mmol (1)] zur Zerstörung von Peroxiden führt man 15 min bei 0°C und löst dann eventuell ausgefallene Eisenhydroxide mit wenig Eisessig. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus den ölichen Rückständen sublimieren im Ölumpenvakuum (2d) bei 120°C, (2b) und (2c) bei 130–140°C als farblose Kristalle (Umkristallisation aus Äthanol). (2a) kristallisiert nach Anreiben des Rohproduktes mit Äther/Äthanol (1:1) in gelben Nadeln (Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol).

Eingegangen am 26. März 1975,
ergänzt am 4. April 1975 [Z 226]

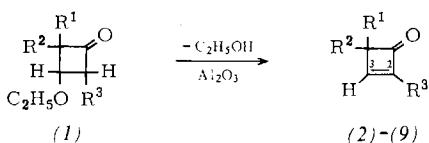
- [1] Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi u. H. Taniguchi, Tetrahedron Lett. 1969, 3563.
 - [2] H. Hauptmann, unveröffentlicht.
 - [3] H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 1974, 3587.
 - [4] (2b) ist auch durch Abspaltung von Lithiumhydrid aus monolithiertem (1b) zugänglich: H. Hauptmann, Tetrahedron Lett., im Druck.
 - [5] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 6 (1928).
 - [6] F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 (1956).

Eine neue Synthese von Cyclobutenonen

Von *Herbert Mayr* und *Rolf Huisgen*^[*]

3-Alkoxy-cyclobutanone sind durch [2+2]-Cycloaddition von Ketenen an Enoläther bequem zugänglich^[1]. Bei der Säulenchromatographie an neutralem oder basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I spalten die Addukte (1) Äthanol ab und liefern die reinen Cyclobutenone (2)-(9) (Tabelle 1). Die aktiven Stellen des Kontakts – es wird eine polyfunktionelle Katalyse vermutet – werden durch den Alkohol blockiert. Um vollständigen Umsatz zu erreichen, benötigt man pro mmol (1) ca. 10–30 g Aluminiumoxid.

Wenn man von der Additionsrichtung absieht, sind (2)–(9) formale Produkte der Keten-Addition an Alkine; letztere Reaktion ist nur mit elektronen-anziehend substituierten Ketenen durchführbar^[2]. Auf dem Umweg über (1) nutzt man die den Alkinen weit überlegene ketenophile Aktivität der



Enoläther^[31]. Da die Alkohol-Eliminierung bei allen bisher geprüften Keten-Enoläther-Addukten gelang, nehmen wir an,

daß die Grenzen dieser Cyclobutenon-Synthese die der Keten-Cycloaddition sind.

Tabelle 1. Cyclobutenenone (2)–(9) aus 3-Äthoxy-cyclobutanonen vom Typ (1) mit Aluminiumoxid.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]
(2)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	15-35
(3)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	65-80
(4)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	86
(5)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	58
(6)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	56
(7)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	55
(8)	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	70
(9)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	75

Die Cyclobutenone geben sich durch die C=O-Schwingung bei $1741\text{--}1758\text{ cm}^{-1}$, durch die UV-Absorption ($n\rightarrow\pi^*\approx 320\text{ nm}$, $\pi\rightarrow\pi^*\leqslant 227\text{ nm}$) sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\tau_{3-\text{H}}=1.42\text{--}2.07$) zu erkennen. (2) wurde zum bekannten 2,2-Diphenyl-cyclobutanon^[4] katalytisch hydriert. Während (6)–(9) im Vakuum destilliert werden konnten, zersetzen sich die kristallinen Cyclobutenone (2)–(5) schon bei Raumtemperatur.

2-Äthyl-4,4-diphenyl-2-cyclobutenon (4)

1.10 g (3.74 mmol) 3-Äthoxy-4-äthyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon in 10 ml wasserfreiem Äther trug man auf eine Säule (2 cm Durchmesser) mit 70 g Al_2O_3 (Woelm, Akt.-Stufe I) auf, eluierte mit 280 ml Äther und entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer; Ausbeute 0.80 g (85%) kristallines (4).

2,4,4-Trimethyl-2-cyclobutenon (9)

19.0 g (0.12 mol) 3-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-cyclobutanon in 290 ml Äther wurden mit 230 g neutralem Al_2O_3 angeteigt; nach 24 h goß man den Brei auf eine Säule mit 100 g trockenem Al_2O_3 und eluierte mit 800 ml Äther. Das Solvens wurde über eine Kolonne abdestilliert; (9) ging bei 49–51 °C/28 Torr als farblose, stechend riechende Flüssigkeit über; Ausbeute 10.0 g (75%).

Eingegangen am 16. April 1975 [Z 233a]

- [1] R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, Chem. Ber. 102, 3405 (1969), und dort zit. Literatur; H. Mayr u. R. Huisgen, Tetrahedron Lett., im Druck.
 - [2] Bis(trifluormethylketen): Y. A. Cheburkov, N. Mukhamadalier u. I. L. Knunyants, Tetrahedron 24, 1341 (1968); D. C. England u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 35, 3308 (1970); Dichlorketen: H. Knoche, Liebigs Ann. Chem. 722, 232 (1969); tert.-Butyl-cyan-keten: M. D. Gheorghiu, C. Draghici, L. Stanescu u. M. Avram, Tetrahedron Lett. 1973, 9.
 - [3] R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, Chem. Ber. 102, 3444 (1969).
 - [4] R. Huisgen u. L. A. Feiler, Chem. Ber. 102, 3391 (1969).

Vinylketene aus Cyclobutenonen durch elektrocyclische Ringöffnung

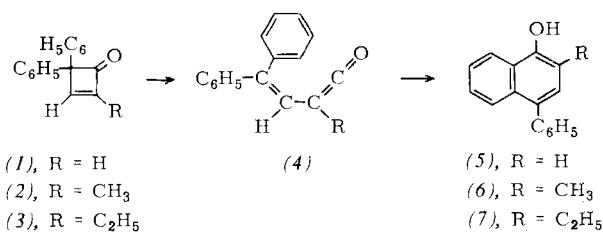
Von *Herbert Mayr* [*]

Das optisch aktive 2,4-Dichlor-3-phenyl-cyclobutenon racemisiert über das offenkettige Vinylketen, das in geringer Konzentration im Gleichgewicht vorliegt^[1]. Für die thermische Bildung von α -Naphtholen aus Diphenylketen und Alkinen wurden Cyclobutenone und Vinylketene schon 1941 als Zwischenstufen vermutet^[2]; die Cyclobutenone wurden später nachgewiesen^[3]. Wir berichten über die elektrocyclische Ringöffnung der leicht zugänglichen Cyclobutenone^[4].

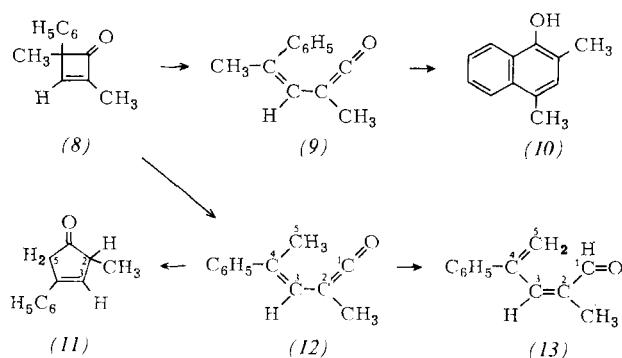
[*] Dr. H. Mayr und Prof. R. Huisgen [+]
 Institut für Organische Chemie der Universität
 8 München 2, Karlstraße 23
 [+] Korrespondenzautor

Korrespondenzautor.

[*] Dr. H. Mayr
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23



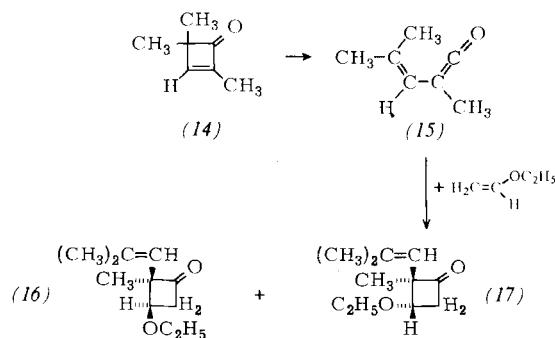
Die 4,4-Diphenyl-cyclobutenone (1)–(3) gingen beim Kochen (1 h) in Cyclohexan quantitativ in die α -Naphthole (5)^[5] bis (7) über. Daß in Anwesenheit von Alkoholen neben den Naphtholen auch β,γ -ungesättigte Carbonsäureester auftraten, ohne daß die Brutto-Geschwindigkeitskonstante zunahm^[6], läßt die Vinylketene (4) als logische Zwischenstufe erscheinen. Der α -Naphthol-Bildung liegt eine intramolekulare, elektrophile Kernsubstitution zugrunde, die so rasch ist, daß die gelbe Farbe von (4) nicht in Erscheinung tritt.



Das Cyclobutenon (8) erbrachte nach 24 h in siedendem Cyclohexan 64% eines Gemisches aus 49% (10), 21% (13) und 30% (11). Von den *cis,trans*-isomeren Vinylketenen (9) und (12) bietet nur (9) die strukturellen Voraussetzungen für den Naphthol-Ringschluß zu (10). (12) trat in höherer Stationärkonzentration auf als (9) und verriet sich durch die gelbe Farbe, die auf Alkoholzusatz hin sogleich verschwand. Bei einem mobilen Gleichgewicht $(8) \rightleftharpoons (12)$ wäre eine rasche Abreaktion über (9) zu erwarten.

Die Struktur des Pentadienal-Derivats (13) ergab sich aus der CO-Bande bei 1684 cm^{-1} und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), das bei $\tau=0.51$ das Aldehydproton zeigt. Die beiden 5-H bilden ein AB-Spektrum bei $\tau=4.26$ und 4.58 mit $J=1.5\text{ Hz}$; das Triplet bei 4.58 weist auf eine zusätzliche, gleich große Kopplung mit 3-H. Auch die Allylkopplung des 2-CH₃ (d bei 8.31) beträgt 1.5 Hz, so daß 3-H als Quintuplett bei 3.00 erscheint. Die Lichtabsorption des tiefroten 2,4-Dinitrophenylhydrazons von (13) ($\lambda_{\max}=3.82\text{ nm}$, $\log \epsilon=4.53$, Äthanol) entsprach der Erwartung.

Die IR-Absorption von (11) bei 1733 cm^{-1} deutete auf ein nichtkonjugiertes Keton, desgleichen die Spektren des in



Acetat-Puffer bereiteten Semicarbazons. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazone (violette Nadeln, mit schwefelsaurem 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhalten) ist dagegen von einem isomeren, konjuguierten Keton abgeleitet. Authentisches 5-Methyl-3-phenyl-2-cyclopenten-1-on^[7] lieferte das gleiche 2,4-Dinitrophenylhydrazone ($\lambda_{\max}=402\text{ nm}$, $\log \epsilon=4.58$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (11) findet man die isochronen 5-H₂ als Dublett bei $\tau=6.77$, nur durch 2.0 Hz aufgespalten.

Für die 1,5-sigmatrope H-Verschiebung von (12) zu (13) gibt es ein Vorbild in einem cyclisch *cis*-fixierten System^[8]. (13) geht nicht in (11) über.

Auch (14) öffnete sich in siedendem Cyclohexan zum Vinylketen (15), wie die auf Alkohol-Zusatz verschwindende Gelbfärbung lehrte. Äthyl-vinyläther vermochte (15) *in situ* unter Bildung von 63% der Cyclobutanone (16) und (17) (28:72) abzufangen.

Die Bestrahlung von (14) in CCl_4 bei 10°C führte zu einer gelben Lösung von (15) mit der typischen Keten-Absorption bei 2097 cm^{-1} ^[9]. Die Extinktion von (15) nahm in 3 Tagen bei Raumtemperatur auf die Hälfte ab, ohne daß diejenige des Cyclobutenons (14) dafür zunahm. Die Reaktion (15)–(14) ist also entweder zu langsam oder es fehlt ihr die thermodynamische Triebkraft.

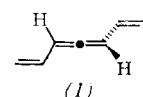
Eingegangen am 16. April 1975 [Z 233b]

- [1] E. F. Jenny u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2005 (1956).
- [2] L. I. Smith u. H. H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2619 (1939); 63, 1181 (1941).
- [3] J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker u. R. B. Woodward, Helv. Chim. Acta 45, 600 (1962); E. W. Neuse u. B. R. Green, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1534.
- [4] H. Mayr u. R. Huisgen, Angew. Chem. 87, 491 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 7 (1975).
- [5] W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 526, 1 (1936).
- [6] Reaktionen der Vinylketene mit nucleophilen Agentien: H. Mayr u. R. Huisgen, noch unveröffentlicht.
- [7] H. A. Weidlich u. G. H. Daniels, Ber. Deut. Chem. Ges. 72, 1590 (1939).
- [8] P. Schiess u. C. Suter, Helv. Chim. Acta 54, 2636 (1971).
- [9] O. L. Chapman u. J. D. Lassila, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2449 (1968), beobachteten nach Bestrahlung von Perchlorcyclobutenon bei -190°C die IR-Bande eines Ketens.

Synthese von 1,3,4,6-Heptatetraen (Divinylallen)^[1]

Von Ursula Mödlhammer und Henning Hopf^[*]

1,3,4,6-Heptatetraen (Divinylallen) (1) enthält zwei zueinander orthogonale 1,3-Butadien-Einheiten:



Diesen chiralen C₇H₈-Kohlenwasserstoff (C₂-Symmetrie) herzustellen, erschien aus mehreren Gründen reizvoll. Präparativ bietet (1) die Möglichkeit, durch doppelte Diels-Alder-Addition in einem Schritt Spiro-Verbindungen aufzubauen. Mechanistisch ist das thermische Verhalten von Divinylallen von Interesse^[2]: an dem optisch aktiven Molekül könnten derzeitige Vorstellungen über die Höhe der thermischen Isomerisierungsbarriere von Allenen überprüft und eventuell erweitert werden^[3]. Schließlich kommt auch den spektroskopischen Eigenschaften dieses ungewöhnlichen „Butadien-Dimeren“ beträchtliche Bedeutung zu^[4]. Wir berichten über die Synthese und einige Reaktionen von (1).

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hopf und cand. chem. U. Mödlhammer
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee 2