

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

Tabelle 1. Cyclobutenone (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 1741–1758 cm⁻¹, durch die UV-Absorption ($n \rightarrow \pi^* \approx 320$ nm, $\pi \rightarrow \pi^* \leq 227$ nm) sowie ¹H-NMR-Spektren ($\tau_{3-H} = 1.42$ – 2.07) zu erkennen. (2) wurde zum bekannten 2,2-Diphenyl-cyclobutanon^[4] katalytisch hydriert. Während (6)–(9) im Vakuum destilliert werden konnten, zersetzten 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 Al₂O₃ (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)

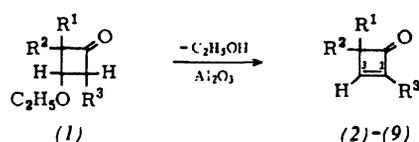
19.0 g (0.12 mol) 3-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-cyclobutanon in 290 ml Äther wurden mit 230 g neutralem Al₂O₃ angeteigt; nach 24 h goß man den Brei auf eine Säule mit 100 g trockenem Al₂O₃ und eluierte mit 800 ml Äther. Das Solvens wurde über eine Kolonne abdestilliert; (9) ging bei 49–51°C/28 Torr als farblose, stechend riechende Flüssigkeit über; Ausbeute 10.0 g (75%).

Eine neue Synthese von Cyclobutenonen

Von Herbert Mayr und Rolf Huisgen[*]

3-Alkoxy-cyclobutanone sind durch [2+2]-Cycloaddition von Keten 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^[3]. Da die Alkohol-Eliminierung bei allen bisher geprüften Keten-Enoläther-Addukten gelang, nehmen wir an,

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

[*] Korrespondenzautor.

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(trifluormethyl)keten: Y. A. Cheburkov, N. Mukhamadaliyev 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).