

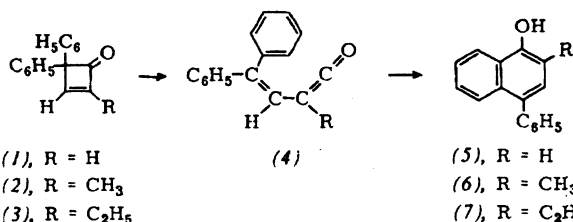
## Vinylketene aus Cyclobutenonen durch electrocyclische Ringöffnung

Von *Herbert Mayr*<sup>[\*]</sup>

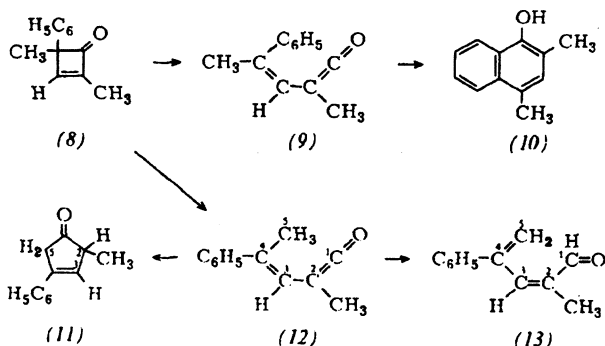
Das optisch aktive 2,4-Dichlor-3-phenyl-cyclobutenon racemisiert über das offenkettige Vinylketen, das in geringer Konzentration im Gleichgewicht vorliegt<sup>[1]</sup>. Für die thermische Bildung von  $\alpha$ -Naphtholen aus Diphenylketen und Alkinen wurden Cyclobutenone und Vinylketene schon 1941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

---

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



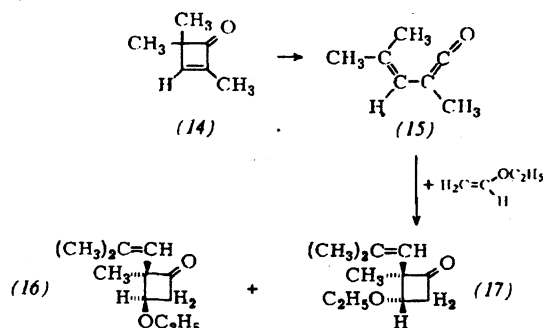
Die 4,4-Diphenyl-cyclobutenone (1)–(3) gingen beim Kochen (1 h) in Cyclohexan quantitativ in die  $\alpha$ -Naphthole (5)<sup>[5]</sup> bis (7) über. Daß in Anwesenheit von Alkoholen neben den Naphtholen auch  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Carbonsäureester auftraten, ohne daß die Brutto-Geschwindigkeitskonstante zunahm<sup>[6]</sup>, läßt die Vinylketene (4) als logische Zwischenstufe erscheinen. Der  $\alpha$ -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 Gemischs 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<sup>-1</sup> und dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>), das bei  $\tau=0.51$  das Aldehydproton zeigt. Die beiden 5-H bilden ein AB-Spektrum bei  $\tau=4.26$  und 4.58 mit  $J=1.5$  Hz; das Triplett bei 4.58 weist auf eine zusätzliche, gleich große Kopplung mit 3-H. Auch die Allylkopplung des 2-CH<sub>3</sub> (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) ( $\lambda_{\max}=3.82$  nm,  $\log \epsilon=4.53$ , Äthanol) entsprach der Erwartung.

Die IR-Absorption von (11) bei 1733 cm<sup>-1</sup> deutete auf ein nichtkonjugiertes Keton, desgleichen die Spektren des in



Acetat-Puffer bereiteten Semicarbazons. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (violettrote Nadeln, mit schwefelsaurem 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhalten) ist dagegen von einem isomeren, konjugierten Keton abgeleitet. Authentisches 5-Methyl-3-phenyl-2-cyclopenten-1-on<sup>[7]</sup> lieferte das gleiche 2,4-Dinitrophenylhydrazon ( $\lambda_{\max}=402$  nm,  $\log \epsilon=4.58$ ). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (11) findet man die isochronen 5-H<sub>2</sub> als Dublett bei  $\tau=6.77$ , nur durch 3-H mit 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<sup>[8]</sup>. (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 Cyclobutenone (16) und (17) (28 : 72) abzufangen.

Die Bestrahlung von (14) in CCl<sub>4</sub> bei 10°C führte zu einer gelben Lösung von (15) mit der typischen Keten-Absorption bei 2097 cm<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>. 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)  $\rightarrow$  (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.