

Rolf Huisgen und Leander A. Feiler¹⁾

Cycloadditionen der Ketene, I

Diphenylketen und gewöhnliche Alkene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. April 1969)

Diphenylketen vereinigt sich bei ausreichend langer Reaktionszeit glatt mit gewöhnlichen Alkenen (Äthylen, Propylen, Hexen-(1), Isobuten) zu Cyclobutanonen, deren Strukturen chemisch und spektroskopisch gesichert werden. Die Additionen an *cis*- und *trans*-Buten-(2) vollziehen sich stereospezifisch. Die *exo*-Addition an Norbornen ist nicht mit Umlagerung verbunden. Die Diphenylketen-Addukte des Cyclopentens, Styrols und α -Methylstyrols werden in den Spektrenvergleich einbezogen.

A. Problemstellung

Die von *Staudinger*²⁾ entdeckte Bildung von Cyclobutanonen aus Ketenen und Olefinen war noch nicht Gegenstand systematischer Bearbeitung und mechanistischer Studien. Möglicherweise wirkte ein gewisser Pessimismus, der aus dem Bericht des Altmeisters der Ketenchemie sprach, nicht ermutigend: „Allerdings sind nur wenige Äthylenderivate genügend reaktionsfähig, daß eine Umsetzung erfolgt; es sind dies z. B. Styrol und Styrol-Derivate, *as*.-Diphenyläthylen, Vinyläthyläther, Dihydrobenzol, Cyclopentadien und *N*-Methylpyrrol.“²⁾

Unter den gewöhnlichen und phenylkonjugierten Alkenen wurden darüber hinaus Inden³⁾ und Cycloocten⁴⁾ mit Diphenylketen umgesetzt. *Bestian* und *Günther*⁵⁾ lagerten Dimethylketen in situ an einige einfache Olefine an und klärten das Isobuten-Addukt konstitutionell. Mehrere analoge Additionen des Äthyl-butylketens wurden von *Martin*, *Gott*, *Goodlett* und *Hasek*⁶⁾ beschrieben. Daß terminale Olefine allgemein gut mit Diphenylketen reagieren⁷⁾, Vinylcyclopentan und -cyclohexan aber inert sein sollen⁸⁾, gehört zu den vielen Widersprüchen des Gebiets.

¹⁾ Aus der Dissertat. L. A. Feiler, Univ. München 1967, und Versuche 1968.

²⁾ H. *Staudinger* und E. *Suter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1092 (1920).

³⁾ N. *Campbell* und H. G. *Heller*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5473.

⁴⁾ R. D. *Kimbrough* und R. W. *Askins*, J. org. Chemistry **32**, 3683 (1967).

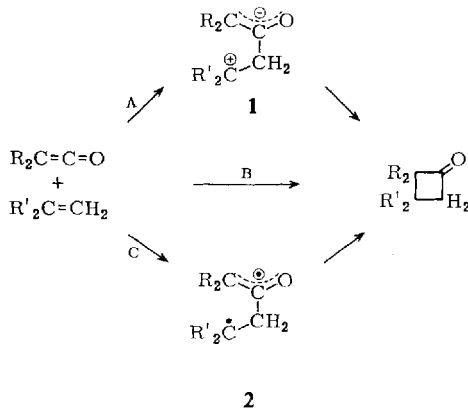
⁵⁾ H. *Bestian* und H. *Günther*, Angew. Chem. **75**, 841 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 608 (1963).

⁶⁾ J. C. *Martin*, P. G. *Gott*, V. W. *Goodlett* und R. H. *Hasek*, J. org. Chemistry **30**, 4175 (1965).

⁷⁾ G. *Spengler*, Angew. Chem. **61**, 308 (1949), Vortragsreferat.

⁸⁾ J. R. v. d. *Bij* und E. C. *Kooyman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 837 (1952).

Roberts und Sharts⁹⁾ fanden die wenigen geklärten Cyclobutanon-Strukturen mit einer diradikalischen Zwischenstufe der Addition im Einklang; sie betonten die Notwendigkeit mechanistischer Untersuchungen. Unsere Erfahrungen lehren, daß der Elektronendichte des Ketophils eine entscheidende Bedeutung zukommt. Während sich Diphenylketen mit gewöhnlichen Alkenen in genügend langen Reaktionszeiten zu Cyclobutanonen in hoher Ausbeute vereinigte, war mit Acrylsäureester oder Acrylnitril auch nach wochenlangem Erhitzen auf 90–100° eine Addition nicht zu beobachten. Andererseits nahm die Additionsbereitschaft gegenüber Ketenen in der Folge Alkyl-äthylen < Vinyläther < Enamin steil zu. Dies legte nahe, daß der Additionsablauf, der neben dem einstufigen Mehrzentrenprozeß B Aufmerksamkeit verdient, der Weg A über die zwitterionische Zwischenstufe 1 ist. Das Zwitterion 1 unterscheidet sich vom Diradikal 2 durch den Mehrbesitz einer Bindung, wenn das Ketophil ein Vinyläther oder Enamin ist.



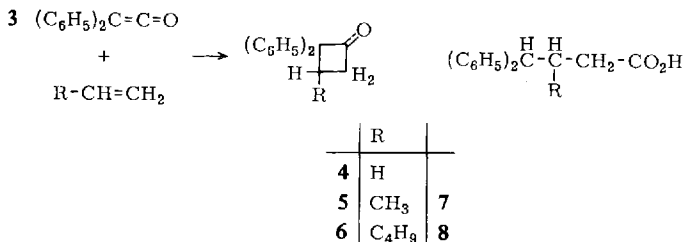
Parallel laufende kinetische Untersuchungen und solche des sterischen Ablaufs waren für die Auswahl der meisten Modelle maßgebend, deren Umsetzungen mit Diphenylketen hier und in den nachstehenden Mitteilungen beschrieben werden.

B. Offenkettige Alkene

Diphenylketen (3) in Benzol nahm Äthylen (62 at) bei 85–90° in 12 Tagen auf und ergab 60% des farblosen öligen 2,2-Diphenyl-cyclobutanons (4). Die infrarote Carbonylbande bei 1780/cm ist typisch für Cyclobutanone; solange die 4-Stellung nicht substituiert ist, erhält man leicht 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Die Ringprotonen von 4 treten im NMR-Spektrum als AA'BB'-Spektrum in Erscheinung.

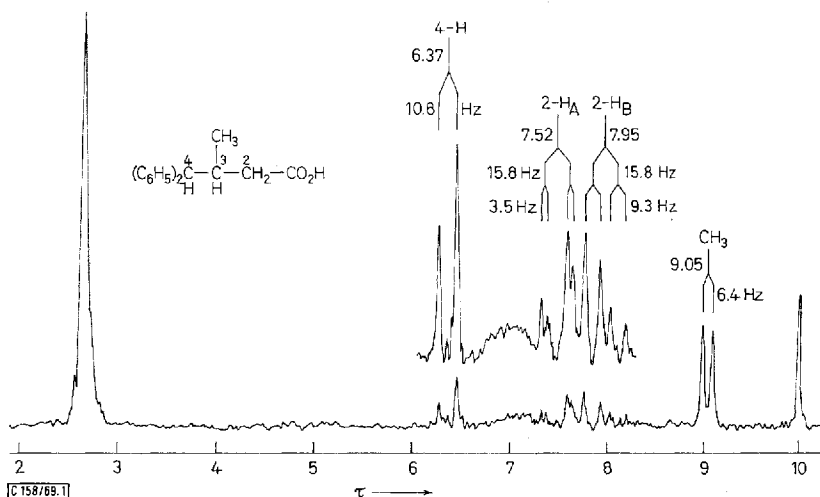
Propylen trat mit 3 in Benzol in 2 Tagen bei 110–115° zu 43% des Cycloaddukts 5 zusammen, während die 8monatige Umsetzung im Druckrohr bei Raumtemperatur 97% 5 erbrachte. Lange Umsatzzeiten bei niedriger Temperatur vermeiden Nebenreaktionen. Temperatursteigerung ist wegen der hohen negativen Aktivierungsenergie

⁹⁾ J. D. Roberts und C. M. Sharts, Org. Reactions **12**, 26 (1962).



tropie¹⁾ der Keten-Cycloadditionen von begrenztem Wert. Das NMR-Spektrum von **5** mit seinem Methyl dublett bei τ 8.99 sprach für ein bezüglich der Orientierung einheitliches Addukt.

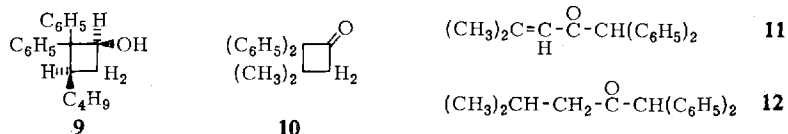
Die Möglichkeit, eine anionische Ladung in der Benzhydryl-Stellung zu stabilisieren, hat eine leichte alkalische Ringöffnung der 2.2-Diphenyl-cyclobutanone zur Folge, die schon *Staudinger*²⁾ im Fall des Diphenylketen/Styrol-Addukts beobachtete, ohne allerdings ihr Wesen zu erfassen. Erst *Bergmann* und *Blum-Bergmann*¹⁰⁾ erkannten das Spaltprodukt als 3.4.4-Triphenyl-buttersäure und gründeten darauf die korrekte Struktur des Styrol-Addukts. Das Propylen-Addukt **5** wurde mit siedender 5proz. methanolischer Kalilauge zu 85% in 3-Methyl-4.4-diphenyl-buttersäure (**7**) übergeführt. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) bewies die Konstitution. Das Benzhydrylproton erscheint als Dublett bei τ 6.37 mit $J_{3,4} = 10.8$ Hz; die zweite mögliche Orientierung im Propylen-Addukt hätte hier ein Triplet erwarten lassen. Die 2-ständigen Protonen in **7** sind infolge des benachbarten Asymmetriezentrums nicht äquivalent (Abbild.).



NMR-Spektrum der 3-Methyl-4.4-diphenyl-buttersäure (**7**) in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard

10) *E. Bergmann* und *O. Blum-Bergmann*, *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 727.

Das analoge 3-Addukt des *Hexens-(1)* isolierte man nach Reaktion bei 100° zu 87–91%; der NMR-Vergleich des Rohaddukts mit kristallinem **6** verriet nichts vom Isomeren entgegengesetzter Orientierung. Wie bei **5** ist auch hier das Spektrum der Ringprotonen (ABC) nicht mehr nach erster Ordnung auswertbar. Das zu 98% erhaltene Produkt der alkalischen Hydrolyse muß die 3-Butyl-4.4-diphenyl-buttersäure (**8**) sein, da das 4-H erwartungsgemäß bei τ 6.21 als Dublett mit $J_{3,4} = 10.8$ Hz auftritt. Die Reduktion des Cyclobutanons **6** mit Lithiumaluminiumhydrid gab ein konfigurativ einheitliches, kristallines Carbinol **9**, dessen NMR-Spektrum allerdings zu kompliziert war, um zur Konstitution beizutragen. Vermutlich befinden sich Butyl und Hydroxyl *cis*-ständig.



Nach 8tägiger Reaktion von **3** mit *Isobuten* bei 65–70° gelangte man zu 66% kristallinem Addukt **10** mit Carbonylschwingung bei 1765/cm; außer den aromatischen Signalen weist das NMR-Spektrum nur 2 Singulets im 3:1-Verhältnis auf. Nahm man die Umsetzung in 2 Monaten bei 90–95° vor, wurden 19% des ungesättigten Ketons **11** neben 51% **10** isoliert. Durch bloßes Erhitzen ließ sich der Übergang **10** → **11** nicht erzielen, glatt dagegen nach Zusatz einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure. Vermutlich wirkte im obigen Versuch wenig Diphenylessigsäure – beim Handhaben von **3** ohne Schutzmaßnahmen nicht zu vermeiden – als Katalysator der Ringöffnung. Das ungesättigte Keton **11**, formal ein Acylierungsprodukt des Isobutens, geht also nicht etwa aus einer Simultanreaktion der Komponenten hervor.

Die beiden Methylsignale im NMR-Spektrum (CDCl_3) von **11** bei τ 7.73 und 8.20 zeigen eine long range-Kopplung mit dem Vinylproton. Einen chemischen Strukturbeleg für **11** erbrachte die katalytische Hydrierung zu 2-Methyl-5.5-diphenylpentanon-(4) (**12**), das aus Isobutyl-cadmium und Diphenylessigsäurechlorid unabhängig synthetisiert wurde.

cis- und *trans*-Buten-(2) lieferten mit **3** nicht nur diastereomere Addukte, sie reagierten auch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die Reaktion mit überschüssigem *cis*-Buten gab nach 3 Tagen bei 90–95° 96% des kristallinen Cyclobutanons **13**. Beim vergleichbaren Versuch mit *trans*-Buten-(2) war nach 3 Monaten noch Diphenylketen vorhanden; man isolierte 46% des Addukts **14** neben 19% dimerem Diphenylketen.



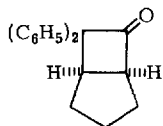
Die Carbonylfrequenzen bei 1763 bzw. 1770/cm wiesen **13** und **14** als 4gliedrige Ringketone aus. In den NMR-Spektren (CDCl_3) fallen die Multipletts der Ring-

protonen aufeinander und erlauben keine Ermittlung von $J_{3,4(cis)}$ und $J_{3,4(trans)}$. Da eine *cis-vicinale* Methylgruppe das Signal des Ringprotons stärker nach höherem Feld verschiebt als eine *trans-vicinale*, entspricht es der Erwartung, daß der Schwerpunkt der Multipletts der *cis*-Ringprotonen in **13** bei τ 6.55, derjenige der *trans*-Ringprotonen in **14** bei höherem Feld, nämlich bei τ 7.08, gefunden wird.

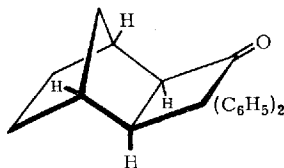
Eine wechselseitige Verunreinigung von **13** und **14** war in den Rohprodukten nicht erkennbar. Allerdings bedurfte es einer Beimischung von 4% **14** zu **13** und von 6% **13** zu **14**, um das Mindermengen-Isomere NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Innerhalb dieser Nachweisgrenzen vollzogen sich die Cycloadditionen somit *cis-stereospezifisch*.

C. Cyclopenten und Norbornen

Das *Cyclopenten*-Addukt **15** wurde kurz im Zusammenhang mit der Klärung des Cyclopentadien-Addukts erwähnt¹¹⁾. Nach 9 Tagen bei 100° mit überschüssigem Cyclopenten in Acetonitril erhielten wir 62% **15**. Das breite Singulett der beiden tert. Wasserstoffe tritt bei τ 6.32 separiert von den Signalen der Methylengruppen auf.



15



16

Mehrwöchiges Erhitzen von **3** mit *Norbornen* auf 70° gab 79% des tricyclischen Ketons **16** neben 5% eines noch in Untersuchung befindlichen **3**-Bisaddukts. Die tert. *endo*-Protonen von **16** erscheinen im NMR (CDCl₃) als AB-Spektrum bei τ 6.70 und 6.88 mit $J = 7.2$ Hz, wobei nur der 6.70-Ast Andeutungen einer zusätzlichen kleinen Aufspaltung verrät. Das ist ausreichende Evidenz für die *exo*-Angliederung des Cyclobutanonringes; die Kopplungsunfähigkeit der *Norbornan-endo*-Protonen mit dem Brückenkopf-Wasserstoff aus Gründen des Diederwinkels ist hinlänglich bekannt.

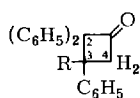
Das NMR-Spektrum des Rohaddukts zeigte keine Banden, die auf ein isomeres 1:1-Addukt passen. Reaktionen über *Norbornyl*-Kationen sind von typischen Umlagerungen begleitet. Solche Skelettänderungen wurden im Zuge der Addition des Diphenylketens bisher nicht beobachtet.

D. Styrol und α -Methylstyrol

Das schon von *Staudinger* und *Suter*²⁾ dargestellte Styrol-Addukt **17** wurde aus Vergleichsgründen erneut bereitet. Die Umsetzung von **3** mit 3 Äquiv. *Styrol* in Benzol gab nach 11 Std. bei 65° 94% **17**. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) erscheint das

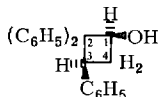
¹¹⁾ L. I. Smith, C. L. Agre, L. M. Leekley und W. W. Prichard, J. Amer. chem. Soc. **61**, 7 (1939).

Doppeldublett des tert. 3-H bei τ 5.52 mit $J_{3,4} = 8.5$ und $J_{3,4'} = 9.6$ Hz. Die chemischen Verschiebungen der beiden 4-H sind nahezu gleich bei τ 6.57.

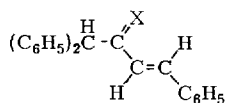


17: R = H

18: R = CH₃



19



20: X = O

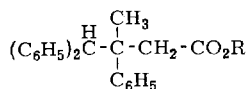
21: X = N-NH-C₆H₃(NO₂)₂

Lithiumaluminiumhydrid reduzierte **17** quantitativ zum 2.2.3-Triphenyl-cyclobutanol (**19**). Die NMR-Signale (CDCl₃) der Methylenprotonen (4-Stellung) wandern erwartungsgemäß nach hohem Feld; das 1-H und das 3-H bilden Doppeldubletts bei τ 6.09 und 5.30.

Im Hochvak.-Destillat von **17** wiesen 15% **3** auf eine Rückspaltung; 79% **17** waren unverändert. Dagegen lieferte längeres Erhitzen von **17** auf 150° unter Normaldruck 14% eines offenkettigen Isomeren, des β -Diphenylacetyl-styrols (**20**). Die IR-Absorptionen bei 1655 und 1625/cm sind die des ungesättigten Ketons. Die Vinyl-CH-Waggingbande bei 966/cm sprach ebenso für die *trans*-Konfiguration an der Doppelbindung wie die 16.0 Hz betragende Kopplungskonstante der Vinylprotonen.

9Tägiges Rückflußkochen von **17** in Butanol ist ebenfalls mit teilweiser Rückspaltung zu **3** verbunden. Es traten 27% Diphenyllessigsäure-butylester und 15% **20** auf.

Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin verband sich das Styrol-Addukt nur teilweise zum Derivat des Cyclobutanons **17**; daneben fand man das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon **21** des ringgeöffneten ungesättigten Ketons **20**.



22: R = H

23: R = CH₃

α -Methyl-styrol soll nach Farooq und Abraham¹²⁾ mit 2 Äquivv. **3** wenig eines 1 : 2-Addukts ergeben. Nach 9tägiger Reaktionszeit von **3** mit 3 Äquivv. α -Methylstyrol¹³⁾ bei Raumtemperatur isolierten wir 58% (nach 4.5 Monaten 98%) **18** mit Carbonylschwingung bei 1763/cm. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) beobachtet man für die beiden 4-H ein AB-Spektrum.

Die Orientierung folgte aus der alkalischen Hydrolyse zu **22**. Hier sowie im Methyl-ester **23** tritt das Benzhydrylproton als Singulett bei τ 5.71 bzw. 5.61 auf. Die nicht-äquivalenten 2-Protonen von **23** bilden ein AB-Spektrum bei τ 7.03 und 7.36 mit $J_{2,2} = -14.8$ Hz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir für Sachbeihilfen Dank. Herrn H. Huber sei für die spektralen Messungen und Herrn H. Schulz für die Ausführung der Mikroanalysen gedankt.

¹²⁾ M. O. Farooq und N. A. Abraham, Bull. Soc. chim. France 1958, 832.

¹³⁾ Aus der Diplomarb. P. Otto, Univ. München 1968.

Beschreibung der Versuche

Diphenylketen (**3**): Die oft zitierte, auf *G. Schroeter*¹⁴⁾ zurückgehende Darstellung aus Azibenzil¹⁵⁾ ist für den größeren Maßstab ungeeignet. Dagegen befriedigt die schon von *Staudinger*¹⁶⁾ erwähnte Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Diphenylacetylchlorid mit tert. Amin:

Diphenylessigsäure aus Benzilsäure¹⁷⁾. 100 g (0.47 Mol) *Diphenylessigsäure* kochte man 3 Stdn. mit 75 g (0.67 Mol) *Thionylchlorid* (Merck, p. a.), entfernte den Überschuß i. Vak., fügte 150 ccm Petroläther hinzu, entfärbte die warme, meist grüne Lösung mit Aktivkohle, filtrierte und zog erneut i. Vak. ab. Aus 150 ccm Petroläther (40–60°) kristallisierten bei –10° 105 g (97%) *Diphenylacetylchlorid* mit Schmp. 52–54°; 1 mal aus Petroläther umgelöst, Schmp. 54–55.5° (Lit.¹⁸⁾: 56–57°).

Der im Eisbad gerührten Lösung von 100 g (433 mMol) *Diphenylacetylchlorid* in 300 ccm absol. Äther tropfte man in 60 Min. unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 44.0 g (435 mMol) *Triäthylamin* (frei von sek. Amin, frisch über etwas LiAlH₄ destilliert) in 100 ccm Äther zu. Bereits nach den ersten Tropfen soll die gelbe Ketenfarbe die Abwesenheit von Wasser oder anderen reaktiven Verunreinigungen dartun. Nach 10 Stdn. bei Raumtemp. überführte man die äther. **3**-Lösung unter Stickstoff-Druck über eine Tauchfritte G4 portionsweise in einen 100-ccm-Kolben, aus dem der Äther laufend abdestilliert wurde. Das Auswaschen des Triäthylammoniumchlorids erfolgte mit 2 mal 50 ccm absol. Äther. Das orange-farbene Rohprodukt wurde unter Stickstoffatmosphäre aus dem 125°-Bad destilliert; bei 75–80°/0.007 Torr gingen 54–71 g (64–84%) **3** über; unter trockenem Stickstoff im Kühlschrank mehrere Monate haltbar.

Analyse des Diphenylketens: Einphasige Hydratationsversuche gaben bessere Resultate als zweiphasige. 70proz. Aceton oder 70proz. Dioxan in der Kälte unter Reinst-Stickstoff als Schutzgas sind geeignet; bei Luftzutritt traten Fehlbeträge bis zu 30% auf! Im Anschluß an die rasche Hydratation versetzte man mit Phenolphthalein und definiertem Überschuß an 0.1 *n* NaOH und titrierte mit 0.1 *n* HCl zurück; Reproduzierbarkeit $\pm 2\%$. Bei der Titration stören Äthanol, Benzol oder Acetonitril nicht. Heiße 0.1 *n* NaOH spaltet langsam bereits die 2.2-Diphenyl-cyclobutanone.

Eine weitere Möglichkeit der Gehaltsbestimmung gründet sich auf die Extinktion der infraroten 2100/cm-Bande von **3** in Xylol; 2- bis 12mmolare Lösungen sind bequem meßbar. Der Ausschluß des Luftsauerstoffs ist problematisch und erfordert rasches Arbeiten.

Gewöhnliche Alkene

2.2-Diphenyl-cyclobutanon-(1) (**4**): 5.13 g (26.4 mMol) **3** in 10 ccm trockenem Benzol erhitze man im Autoklaven mit Glaseinsatz unter 62 at Äthylen-Druck 12 Tage auf 85–90°. Die gelbe Lösung enthielt nicht umgesetztes **3**, das durch Zugabe von 50 ccm 80proz. Aceton hydratisiert wurde. Nach Entfernung flüchtiger Anteile bis 80° (Bad)/12 Torr nahm man den Rückstand in Äther auf und entzog saure Anteile mit 2 *n* Na₂CO₃; aus dem alkal. Auszug wurden nach Ansäuern 1.86 g (8.8 mMol) *Diphenylessigsäure* isoliert. Die gewaschene und getrocknete Ätherphase wurde eingengt und erbrachte aus Methanol 260 mg hellbraunes, bei 186–200° schmelzendes Produkt, vermutlich **3**-Oligomere. Entfernen des Solvens bis

14) *G. Schroeter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2336 (1909).

15) *L. I. Smith* und *H. H. Hoehn*, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 356 (1955).

16) *H. Staudinger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1619 (1911).

17) *C. S. Marvel*, *F. D. Hager* und *E. C. Caudle*, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 224 (1941).

18) *A. Bistrzycki* und *A. Landtwing*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 686 (1908).

50° (Bad)/0.001 Torr hinterließ 3.36 g Öl, das laut NMR-Analyse mit Tetrachloräthan als zugewogenem Standard 0.52 g (1.3 mMol) *Diphenylelessigsäure-anhydrid* ($s \tau$ 4.94) und 2.00 g (60% des verbrauchten **3**) **4** (Fläche des m der Methylenprotonen) enthielt.

Die Destillation bei 120–140° (Bad)/0.003 Torr gab 2.58 g farbloses Öl, das in Pentanlösung über Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-Stufe I) filtriert und mit Pentan nachgewaschen wurde. Erneute Hochvak.-Destillation lieferte 1.82 g (54%) reines **4**.

IR (Film): C=O 1780; eine Schulter bei 1732 geht wohl auf geringe Verunreinigung zurück. Aromatenbanden: 1602 (mittel), 1580 (schwach), 1495 (stark); arom. CH-Wagging: 695, 746, 763/cm.

NMR (CDCl₃): Vom m des AA'BB'-Spektrums der Ringprotonen sind 14 Linien bei τ 6.7–7.5 erkennbar; 10 arom. H stark aufgespaltenes Signal bei 2.45–2.95.

C₁₆H₁₄O (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.41 H 6.69

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 4: 201 mg (0.90 mMol) **4** gaben mit der Lösung von 260 mg (1.31 mMol) *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in Äthanol. Schwefelsäure 319 mg (88%) mit Schmp. 190–195°. Aus Essigester orangegeb., Schmp. 202.5–204°.

IR (KBr): NH (asso.) 3285, C=N 1618, NO₂ 1310, 1336, 1515/cm.

C₂₂H₁₈N₄O₄ (402.4) Ber. C 65.66 H 4.51 N 13.92 Gef. C 65.87 H 4.58 N 13.73

3-Methyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (5)

a) In ein Einschlußrohr, das 5.20 g (26.8 mMol) **3** enthielt, kondensierte man unter N₂ 5.02 g (119 mMol) *Propylen* ein, schmolz ab und bewahrte 8 Monate bei Raumtemp. auf. Bei 140–170° (Bad)/0.01 Torr gingen 6.11 g (97%) **5** als farbloses Öl über; ein Vorlauf von 95 mg **3** entstammte vielleicht dem Zerfall von **5**.

IR (Film): C=O 1776; das Stärkeverhältnis der drei Benzolschwingungen bei 1495, 1578 und 1600 ist das gleiche wie bei **4**, ebenso das der arom. CH-Wagging bei 696, 745 und 761/cm.

NMR (CDCl₃): 10 arom. H m τ 2.50–2.95, CH₃ d 8.99 mit $J = 6.5$ Hz; das ABC-Spektrum der Ringprotonen läßt 13 Linien bei 6.3–7.6 erkennen.

C₁₇H₁₆O (236.3) Ber. C 86.40 H 6.83 Gef. C 86.25 H 6.77

b) In einem zweiten Versuch erhitze man 26.9 mMol **3** in 10 ccm Benzol unter 4 at *Propylen* im Autoklaven 53 Stdn. auf 110–115°; 5.99 g zähes rotes Öl gaben nach Chromatographie an Al₂O₃ aus Benzol ein gelbes Öl, das in Methanol mit Aktivkohle entfärbt wurde. Bei 150–168° (Bad)/0.07 Torr destillierten 2.75 g (43%) farbloses Öl, IR-identisch mit obigem Produkt.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 5: 30 Min. Erhitzen mit dem Äthanol-schwefelsauren Reagens auf dem Dampfbad ergab 77% des Carbonyl-Derivats. Aus Äthanol orangefarbene, watteähnliche Nadelchen mit Schmp. 175–176°.

IR (KBr): NH 3295, C=N 1613, NO₂ 1310, 1333, 1514/cm. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt, daß der 4gliedrige Ring erhalten geblieben ist; CH₃ τ d 8.98 mit $J = 6.7$ Hz.

C₂₃H₂₀N₄O₄ (416.4) Ber. C 66.33 H 4.84 N 13.46 Gef. C 66.38 H 4.75 N 13.43

Alkalische Hydrolyse von 5: 823 mg (3.48 mMol) **5** kochte man in 15 ccm 5proz. *methanol. Kalilauge* 5 Stdn. unter Rückfluß; die zunächst auftretende tiefe Rotfärbung verblaßte wieder. Nach Ansäuern mit n HCl wurde das Methanol i. Vak. abgezogen und mit Äther ausgeschüttelt. Daraus isolierte man 755 mg (85%) *3-Methyl-4,4-diphenyl-buttersäure (7)*, die nach 2 mal. Umlösen aus wäßr. Äthanol bei 112–113° schmolz.

IR (KBr): OH 2580, 2660, C=O 1693; arom. CH-Wagging 700, 745, 755/cm.

NMR: Abbild.

$C_{17}H_{18}O_2$ (254.3) Ber. C 80.28 H 7.13 Gef. C 80.31 H 7.22

3-Butyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**6**): 2.17 g (11.2 mMol) **3** und 2.80 g (32.4 mMol) *Hexen-(1)* erbrachten nach 44stdg. Erhitzen auf 100–104° im Einschlußrohr und Entfernung überschüss. Ketenophils i. Vak. 3.03 g nahezu farbloses Öl. Aus wäbr. Methanol kristallisierten 2.52 g mit Schmp. 54–57° und 180 mg mit Schmp. 50–54°, zusammen 87%. Nach mehrfachem Umlösen aus wäbr. Methanol farblose, bei 59–61.5° schmelzende Spieße.

IR (KBr): C=O 1765/cm.

NMR (CDCl₃): 10 arom. H m τ 2.45–3.00, 3 Ring-H ABC-Spektrum mit 9 erkennbaren Linien bei 6.5–7.5, Butylrest m (schlecht aufgelöst).

$C_{20}H_{22}O$ (278.4) Ber. C 86.28 H 7.97 Gef. C 86.37 H 8.12

In einem zweiten Versuch erhitzte man 7.52 mMol **3** mit 19.2 mMol *Hexen-(1)* 35 Std. auf 100°. Nach Zusatz von 20 ccm 90proz. Aceton entfernte man Flüchtigtes bis 50° (Bad)/12 Torr. Aufnehmen in Äther, Ausschütteln mit 2*n* Na₂CO₃ und Waschen mit Wasser ergab nach Entfernen des Äthers 1.90 g (91%) **6** als blaßorangefelbes Öl, das zu Kristallen vom Schmp. 52–56° erstarrte. Das NMR-Spektrum ist kaum von dem des Reinprodukts verschieden.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 6: Wie oben dargestellt, 78% Ausb.; aus Äthanol orange-gelbe Blättchen mit Schmp. 183–185°. Das NMR-Spektrum beweist die Erhaltung des 4gliedrigen Ringes.

$C_{26}H_{26}N_4O_4$ (458.5) Ber. C 68.10 H 5.72 N 12.22 Gef. C 67.97 H 5.72 N 11.97

Alkalische Hydrolyse von 6: Wie für **5** beschrieben, behandelte man 2.92 mMol **6** mit *methanol. Kalilauge* und gewann 853 mg (98%) *3-Butyl-4,4-diphenyl-buttersäure* (**8**), farblos aus Ligroin mit Schmp. 112–113°.

IR (KBr): OH 2650, C=O 1692, C–O 1242; arom. CH-Wagging 693, 706, 747, 758/cm.

NMR (CDCl₃): OH s (breit) τ –1.29, 10 arom. H s (breit) 2.73, 4-H d 6.21 mit $J_{3,4} = 10.8$ Hz; zwei 2-H m 7.60–7.85.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296.4) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.85 H 8.22

Methylester von 8: Aus **8** mit *Diazomethan*; Schmp. 45–46°. IR (KBr): C=O 1730/cm.

3-Butyl-2,2-diphenyl-cyclobutanol-(1) (**9**): 15 ccm 1.1 *m* äther. *LiAlH₄* ließ man auf 520 mg (1.87 mMol) **6** 2 Tage bei Raumtemp. einwirken. Aufarbeiten mit verd. Schwefelsäure und Äther brachte 525 mg (100%) farbloses Öl, das durchkristallisierte, Schmp. 76–79°. Aus Äthanol derbe Polyeder, Schmp. 79.5–81°.

IR (KBr): OH (asso.) 3400 (breit), Benzolbanden 1493, 1600; arom. CH-Wagging 698, 731, 754, 766/cm.

NMR (CDCl₃): 10 arom. H zwei scharfe Linien τ 2.71, 2.77; 1-H t (verbreitert) 5.46; Ring-H in 3- und 4-Position ABC bei 7.2–8.1 mit 8 erkennbaren Signalen.

3,3-Dimethyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**10**)

a) 5.60 g (28.8 mMol) **3** reagierten mit 9.43 g (168 mMol) *Isobuten* 8 Tage bei 65–70° im Druckrohr. Nach Abziehen des überschüss. Olefins schüttelte man mit 0.1 *n* NaOH 0.95 mMol nichtumgesetztes **3** aus (Rücktitration). Man erhielt 6.86 g hellbraunes Rohaddukt mit Schmp. 70–95°, das laut NMR frei von **11** war. Umlösen aus Äthanol, Destillation des

Mutterlaugen-Anteils bei 130–170° (Bad)/0.003 Torr und erneute Behandlung mit Äthanol erbrachten 4.56 g (66%) mit Schmp. 106–108°. Die Analysenprobe von **10** reinigte man durch Hochvak.-Sublimation; Schmp. 107.5–109.5°.

IR (KBr): C=O 1765; trotz Symmetrie doppelter Satz von arom. CH-Wagging-Banden bei 694, 710, 748, 759/cm.

NMR (CDCl₃): Zwei 4-H s τ 7.14, zwei CH₃ s 8.69, **10** arom. H m 2.4–2.85.

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.20 H 7.08

b) Beim 2monatigen Erhitzen von 6.46 g (33.2 mMol) **3** und 12.8 g (228 mMol) *Isobuten* im Rohr auf 90–95° blieb nach Abdampfen überschüss. Ketenophils ein teilkristallines Gemisch (8.32 g) von **10** und **11** (IR, NMR) zurück. Aus 8.12 g davon schied man mit Äthanol 3.59 g mit Schmp. 105–109° ab und weitere 0.56 g, zusammen 51% **10**. Der rote Mutterlaugen-Rückstand (3.72 g) ging bei 150° (Bad)/0.005 Torr farblos über: 2.99 g, aus denen 110 mg *Diphenyllessigsäure* kristallisierten. Aus Petroläther kamen 1.40 g *2-Methyl-5.5-diphenylpenten-(2)-on-(4)* (**11**) mit Schmp. 60–71°. Säulenchromatographie der Mutterlauge an neutralem Al₂O₃ und Elution mit Benzol gab weitere 0.20 g **11**, zusammen 19%. Aus Petroläther (40–60°) kam **11** in farblosen bei 74.5–77° schmelzenden Polyedern.

IR (KBr): C=O 1680, C=C 1618 (stark); Vinyl-CH-Wagging 782; arom. CH-Wagging 692, 737, 745/cm.

NMR (CDCl₃): Benzhydryl-H s τ 4.92, Vinyl-H m 3.89 (vom erwarteten Septuplett mit $J \approx 1$ Hz 5 Linien erkennbar), 2 CH₃ d 7.73 und 8.20 mit $J \approx 1$ Hz, **10** arom. H s (scharf) 2.77.

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.20 H 7.27

Zur Bildung von 11: Nach 4wöch. Erhitzen von 2.36 g reinem **10** mit 3.3 g *Isobuten* auf 100–110° zeigte das NMR-Spektrum keine Veränderung. Setzte man ein Rohaddukt **10** (vermutlich mit *Diphenyllessigsäure* als Verunreinigung) ein, erfolgte unter gleichen Bedingungen zu ca. 30% Ringöffnung zu **11**. Die Lösung von 180 mg reinem **10** in 10 ccm Petroläther erhitzte man mit einer Spur *p-Toluolsulfonsäure* 3 Tage auf 120° im Rohr; das NMR-Spektrum verriet größtenteils das ungesätt. Keton **11**.

Katalytische Hydrierung von 11: 210 mg **11** in 20 ccm Methanol nahmen in Gegenwart von 20 mg Palladiumoxid in 2 Std. 1.0 Moläquiv. *Wasserstoff* auf und lieferten quantit. die farblosen, bei 30–32° schmelzenden Kristalle des *Isobutyl-benzhydryl-ketons* (**12**). Das Analysenpräparat wurde bei 160° (Bad)/0.01 Torr destilliert.

IR (KBr): C=O 1708, arom. CH-Wagging 697, 714, 738, 760/cm.

NMR (CDCl₃): Benzhydryl-H s τ 4.92; 2 CH₃ d 9.14 mit $J = 5.5$ Hz; an CH₂ d 7.63 mit $J = 4.5$ Hz schließt sich nach höherem Feld das m des tert. H an; **10** arom. H s (scharf) 2.74.

C₁₈H₂₀O (252.3) Ber. C 85.67 H 7.99 Gef. C 85.90 H 8.24

Unabhängige Synthese von 12: Aus 13.5 g (98.5 mMol) *Isobutylbromid* und 2.49 g (102 mg-Atom) *Magnesium* in 50 ccm absol. Äther bereitete man die Grignard-Verbindung. Unter Rühren setzte man 9.15 g (50 mMol) wasserfreies *Cadmiumchlorid* zu, kochte 15 Min. unter Rückfluß, gab das gleiche Volumen trockenen Benzols hinzu und destillierte den Äther ab. Unter Eiskühlung wurden 4.60 g (20.0 mMol) *Diphenylacetylchlorid* in 25 ccm Benzol eingerührt; nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemp. arbeitete man mit Eis und 2*n* H₂SO₄ auf. Das bei 130–160°/0.007 Torr destillierte farblose Öl (3.28 g) enthielt noch eine Verunreinigung. Man kochte mit 10 ccm Dioxan + 2 ccm konz. Salzsäure, arbeitete mit Äther/Wasser auf und entzog der Ätherlösung saure Anteile mit 2*n* NaOH. Das erneut hochvak.-destillierte *Keton 12* schmolz bei 28–31° und zeigte im NMR-Spektrum die Signale von **12** neben denen einer 15% ausmachenden Verunreinigung.

cis-3.4-Dimethyl-2.2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**13**): Die orangefarbene Lösung von 3.42 g (17.6 mMol) **3** in 8.09 g (144 mMol) *cis*-Buten-(2) (99.87 Proz., Phillips Petroleum Comp.) entfärbte sich bei 3 täg. Erhitzen im Rohr auf 90–95°. Abdampfen des Butens, Aufnehmen in Äther, Ausschütteln mit 0.1 *n* NaOH, Waschen und Abdestillieren des Äthers führten zu 4.23 g (96%) mit Schmp. 75–85°; aus Äthanol farblose derbe Spießle mit Schmp. 86.5–90°.

IR (KBr): C=O 1763/cm.

NMR (CDCl₃): Die Ringprotonen bieten ein stark aufgespaltenes m bei τ 6.25–6.75. Zwischen den Dublett-Signalen der beiden CH₃ bei 8.95 und 9.16 mit $J = 7.0$ Hz traten je 3 schwache Interkombinationslinien auf, die auf eine virtuelle Kopplung mit dem zweiten Ring-H zurückgehen. Die 10 arom. H bilden wie bei allen Cyclobutanonen ein m (2.4–3.1). In Benzol erscheint das m der beiden Ring-H bei 6.65–7.35; auch hier tritt die virtuelle Kopplung der Methylsignale zutage: 9.19 und 9.35 mit $J = 7.0$ Hz.

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.40 H 7.37

trans-3.4-Dimethyl-2.2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**14**): Nach 3 monatigem Erhitzen von 5.12 g (26.3 mMol) **3** mit 8.95 g (159 mMol) *trans*-Buten-(2) (99.81 Proz.) im Einschlußrohr auf 90–95° blieb beim Abdampfen des Olefins eine halbstarre orangefarbene Masse zurück, aus der mit verd. Natronlauge 970 mg *Diphenyllessigsäure* erhalten wurden, 4.56 mMol unverändertem **3** entsprechend. Aus wenig Äther schied sich 820 mg (19% des verbrauchten **3**) 2.2.4.4-Tetraphenyl-cyclobutanon-(1.3)¹⁹ ab, in Mischprobe und IR identisch mit authent. Material. Aus dem Rückstand der Ätherlösung (4.22 g rotes, zähes Öl) kristallisierten mit Äthanol 2.31 g **14** mit Schmp. 125–137°. Destillation der Mutterlauge bei 120–145° (Bad)/0.02 Torr ergaben 920 mg gelbes Öl, aus dem mit Äthanol weitere 0.18 g **14**, zusammen 46%, bez. auf verbrauchtes **3**, anfielen. Umlösen aus Äthanol unter Kohlezusatz führte zu farblosen glänzenden Blättchen mit Schmp. 143.5–145°.

IR (KBr): C=O 1770/cm; Spektrum dem von **13** sehr ähnlich.

NMR (CDCl₃): 3- und 4-H m τ 6.7–7.6 (stark aufgespalten); die Methyl-Dubletts bei 8.82 und 8.84 mit $J = 6.5$ Hz lassen hier keine Signale der virtuellen Kopplung erkennen. Dagegen erscheint in Benzollösung eine Interkombinationslinie zwischen den Signalen der d 9.09 und 9.13 mit $J = 6.6$ Hz.

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.17 H 7.23

Einige Cycloalkene

7.7-Diphenyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (**15**): 2.42 g (12.4 mMol) **3** und 47.5 mMol *Cyclopenten* in 10 ccm Acetonitril erhitzte man im Rohr 9 Tage auf 99–103°. Die blaßrote Lösung wurde durch Wasserzusatz nicht entfärbt. Aus Äthanol isolierte man 1.97 g mit Schmp. 86–88° und aus der hochvak.-dest. Mutterlauge weitere 0.06 g, zusammen 62%. Aus Äthanol Schmp. 86.5–88.5° (Lit.¹¹): 90–92°).

IR (KBr): C=O 1761; arom. CH-Wagging 696, 702, 743, 757/cm.

NMR (CDCl₃): tert. 1- und 5-H m τ 6.2–6.45, 3 CH₂ m 7.8–8.9, 10 arom. H m 2.4 bis 2.95.

Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin erhielt man kein Derivat unter den Bedingungen der Reaktion von **5** und **6**.

¹⁹ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 530 (1911).

4.4-Diphenyl-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]nonanon-(3) (16)

a) 4.42 g (22.8 mMol) **3** und 6.20 g (66 mMol) *Norbornen* wurden in 12 ccm Benzol 14 Tage rückflußgekocht und ergaben nach Entfernen des Flüchtigen 5.50 g (84% roh) mit Schmp. 110–128°; 2 mal aus Äthanol umgelöst, farblose Nadeln mit Schmp. 144–146°. Keine Reaktion mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin.

IR (KBr): C=O 1756; arom. CH-Wagging 693, 701, 722, 736/cm.

NMR (CDCl₃): vgl. S. 3395; 2 Brückenkopf-H s (breit) τ 7.45; 10 arom. H m (stark aufgespalten) 2.3–2.9.

C₂₁H₂₀O (288.4) Ber. C 87.46 H 6.99 Gef. C 87.59 H 6.90

b) Nach 26 täg. Erhitzen von 4.31 g (22.2 mMol) **3** mit 20.2 g (214 mMol) *Norbornen* (über P₄O₁₀ fraktioniert, anschließend noch von etwas **3** abdestilliert) auf 65–70° entfärbte man die noch immer gelbe, etwas **3** enthaltende Lösung durch Zusatz von 20 ccm Methanol; 1.99 g bei 143–144° schmelzende Nadeln des Addukts **16** schieden sich ab. Der Mutterlaugen-Rückstand gab beim Digerieren mit Methanol 2.60 g farbloses kristallines Gemisch vom Schmp. 133–143°; beim Behandeln mit Äther blieben 0.79 g 2:1-Addukt mit Schmp. 188–190° ungelöst. Die Ätherlösung hinterließ beim Einengen 1.81 g **16** mit Schmp. 130 bis 140°, die im NMR-Spektrum keine Verunreinigung erkennen ließen.

Aus der obigen methanol. Mutterlauge kristallisierten noch 160 mg **16** (Schmp. 140–143°). Aus dem Rest gingen bei 160–250° (Bad)/0.001 Torr 880 mg gelbes Öl über, aus dem 0.33 g *Diphenyllessigsäure-methylester* (7% des eingesetzten **3**) und noch 0.24 g **16** gewonnen wurden. Ausb., auf **3**-Verbrauch bezogen: 4.04 g (68%) 1:1-Addukt **16** und 16% 2:1-Addukt. Das letztere kam aus Äthanol in farblosen Nadeln mit Schmp. 193.5–194.5°.

C₃₅H₃₀O₂ (482.6) Ber. C 87.10 H 6.27

Gef. C 86.86 H 6.32 Mol.-Gew. 474 (osmometr. in Chloroform)

c) 10.0 mMol **3** und 19.6 mMol *Norbornen* erhitzte man 6 Wochen unter trockenem Stickstoff auf 70 ± 5°, wobei die zunächst gelbe Flüssigkeit durchkristallisierte. Man nahm in Methanol auf und isolierte nach Einengen 1.65 g Kristalle, die laut NMR-Analyse mit Tetrachloräthan als zugewogenem Standard 1.37 g **16** und 126 mg (5%) 2:1-Addukt enthielten. Im halbfesten Mutterlaugen-Rückstand zeigte NMR noch 0.87 g **16** (zusammen 79%) und 43 mg (2%) *Diphenyllessigsäure-methylester* an.

Styrol

2.2.3-Triphenyl-cyclobutanon-(1) (17): 1.20 g (6.19 mMol) **3** reagierten mit 18.6 mMol frisch dest. *Styrol* in 10 ccm absol. Benzol 11 Std. bei 65° und 35 Std. bei 20°. Nach Abziehen des Flüchtigen unter 12 Torr kochte man den Rückstand mit 40 + 20 ccm Äthanol aus; beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallisierten 1.63 g farblose, bei 136–138° schmelzende Spieße, aus der Mutterlauge weitere 50 mg, zusammen 94%. Aus Äthanol Schmp. 136.5–138° (Lit. 2): 135–136°).

IR (KBr): C=O 1771; Benzolbanden abnehmender Intensität 1491, 1598, 1577; arom. CH-Wagging 700, 747, 771/cm.

NMR (CDCl₃): S. 3396 (oben).

Thermolyse von 17

a) 1.16 g **17** ergaben bei der Destillation aus dem Mikrokölbchen bei 180–220°/0.001 Torr (kein Rückstand) 1.07 g gelbes Öl, das mit 20 ccm 80proz. Aceton entfärbt wurde. Nach Entfernen des Acetons arbeitete man mit Benzol und 2n Na₂CO₃ auf. Aus der alkal. Phase

wurden 120 mg (15%) *Diphenylelessigsäure* isoliert. Die Benzollösung hinterließ 956 mg farblosen Festkörper, der laut NMR-Analyse mit Tetrachloräthan 96proz. **17** war und dessen Rückgewinnung damit 79% betrug.

b) 0.84 g **17** wurden nach 45stdg. Erhitzen auf 150° (Normaldruck) bei 160–250°/0.001 Torr destilliert; 0.33 g Rückstand. Der Ätherlösung des gelben Destillats (445 mg) entzog man mit 2n Na₂CO₃ 90 mg (15%) *Diphenylelessigsäure*. Der Ätherrückstand gab aus Methanol 120 mg (14%) *1.1.4-Triphenyl-buten-(3)-on-(2)* (**20**) mit Schmp. 96–99°.

IR (KBr): C=O 1655, C=C 1625, die Herkunft einer schwachen Bande bei 1683 ist ungeklärt; *trans*-CH=CH-Wagging 966, arom. CH-Wagging 701, 752, 760/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H s τ 4.65, 3-H d 3.21 und 4-H d 2.35 mit $J_{3,4} = 16.0$ Hz. Mit den empirischen Regeln für Vinylprotonen²⁰) berechnete man für 3- und 4-H τ 3.25 und 2.24.

C₂₂H₁₈O (298.4) Ber. C 88.56 H 6.08 Gef. C 88.73 H 6.18

Butanolyse von 17: 1.05 g **17** kochte man 9 Tage in 20 ccm *Butanol* und entfernte das *Butanol*, zuletzt i. Hochvak.; im verbleibenden rotbraunen Öl (1.15 g) wies die quantitat. NMR-Analyse mit Tetrachloräthan als Standard 27% *Diphenylelessigsäure-butylester* (Meßbande s τ 5.00) und 15% **20** (s τ 4.65) nach. Die präparative Aufarbeitung lieferte daneben ein kristallines Produkt, das noch der Klärung harrt.

17 und *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*: 1.00 g (3.35 mMol) **17** in 30 ccm Äthanol erhitzte man mit 5.77 mMol Reagens in 40 ccm äthanol. Schwefelsäure 45 Min. auf dem Dampfbad; beim Erkalten kristallisierten 990 mg mit Schmp. 192–202°. Umlösen aus Essigester/Äthanol (4:1) gab 390 mg (24%) *1.1.4-Triphenyl-buten-(3)-on-(2)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* (**21**) mit Schmp. 218–222°, das aus Chloroform/Äthanol rein erhalten wurde: ockergelbe, bei 220–222° schmelzende Blättchen, die nach Trocknen bei 150° i. Hochvak. lösungsmittelfrei waren.

IR (KBr): NH 3285; C=N 1609, 1595; NO₂ 1303, 1323, 1504, 1515/cm.

NMR (CDCl₃): Die Integration zeigt, daß sich die beiden Vinylprotonen im m der arom. Protonen befinden; 1-H (Benzhydryl-H) s τ 4.46, NH s –1.71.

C₂₈H₂₂N₄O₄ (478.5) Ber. C 70.28 H 4.63 N 11.71 Gef. C 69.83 H 4.64 N 11.48

Die Mutterlauge obigen Hydrazons lieferte nach Zusatz weiteren Äthanolis 380 mg (23%) *2.2.3-Triphenyl-cyclobutanon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*, das aus Äthanol und wenig Methylchlorid in orangefarbenen Prismen kam, die ab 215° sinterten und sich gegen 220° zersetzten.

IR (KBr): NH 3276, C=N 1613/cm.

NMR (CDCl₃): 3-H t τ 5.38 mit $J_{(cis+trans)} = 18$ Hz; 4-H₂ zwei d bei 6.58 und 6.61 erkennbar.

C₂₈H₂₂N₄O₄ (478.5) Ber. C 70.28 H 4.63 N 11.71 Gef. C 70.15 H 4.55 N 11.85

2.2.3-Triphenyl-cyclobutanol-(1) (**19**): 1.90 g (6.37 mMol) **17** in 50 ccm absol. Äther kochte man mit ~8 mMol *Lithiumaluminiumhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß. Die übliche Aufarbeitung mit verd. Schwefelsäure, Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gab 1.90 g (99%) mit Schmp. 110–128°. Die Schmp.-Steigerung auf 144–146° nach 2mal. Umlösen aus Methanol läßt ein Diastereomeren-Gemisch im Rohprodukt vermuten. In den farblosen Nadeln des Hauptprodukts liegt wahrscheinlich die Verbindung vor, die 3-Phenyl und 1-Hydroxyl *cis*-ständig enthält.

IR (KBr): OH (assoz.) 3400 und 3530, OH-Deformation und C–O-Valenzschw. 1121 und 1267/cm.

²⁰) C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta **49**, 164 (1966).

NMR (CDCl₃): m für 10 arom. H in 2 Signalgruppen um τ 2.64 und 2.98 aufgespalten; 1-H dd 6.09 mit $J_{1,4A} = 8.2$ und $J_{1,4B} = 11.4$ Hz; 3-H dd 5.30 mit $J_{3,4A} = 7.8$ und $J_{3,4B} = 9.3$ Hz. Die Zuordnung ist nicht sicher; für die gegebene spricht das Auftreten des 3-H in **17** bei τ 5.52; daß die Signale des dd bei 5.30 breiter sind, würde eher für 1-H mit OH-Nachbarschaft sprechen. Von den erwarteten 16 Linien für 4-H_A + 4-H_B sind 10 bei 6.80–7.60 zu erkennen; OH s (breit) 7.74.

C₂₂H₂₀O (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71 Gef. C 87.83 H 6.74

α -Methyl-styrol

3-Methyl-2.2.3-triphenyl-cyclobutanon-(1) (**18**)¹³⁾

a) 2.50 g (12.9 mMol) **3** ließ man mit 38 mMol frisch dest. α -Methyl-styrol 9 Tage bei Raumtemp. unter N₂ im Dunkeln reagieren. Man beseitigte nicht umgesetztes **3** mit etwas wäßr. Aceton, nahm in Äther auf, schüttelte mit Natriumcarbonat aus und erhielt aus der Ätherphase 2.34 g (58%) **18**, Schmp. 88.5–89.5° (Äther/Petroläther).

IR (KBr): C=O 1763/cm.

NMR (CDCl₃): 4-H₂ AB-Spektrum mit τ 6.12 und 7.02, $J_{4,4} = \pm 16.7$ Hz; CH₃ s τ 8.53, 10 arom. H m 2.30–3.30.

C₂₃H₂₀O (312.4) Ber. C 88.42 H 6.45 Gef. C 88.60 H 6.28

b) Die Lösung von 4.72 g (24.3 mMol) **3**, 0.20 g *m*-Dinitrobenzol und 11.2 g (95 mMol) α -Methyl-styrol in 25 ccm wasserfreiem Acetonitril war nach 4.5 Monaten bei Raumtemp. im Dunkeln unter N₂ entfärbt. Man entfernte Solvens und Olefin-Überschuß i. Vak. und gelangte zu 7.42 g (98%) mit Schmp. 87–89°.

Alkalische Hydrolyse von 18: Die Behandlung mit siedender 5proz. methanol. Kalilauge ergab 86% *3-Methyl-3.4.4-triphenyl-buttersäure* (**22**), Schmp. 134–135° (Äther). IR (KBr): C=O 1701/cm.

22 wurde mit äther. Diazomethan verestert, der *Methylester 23* bei 150–160° (Bad)/0.0001 Torr destilliert. Farblose Tafeln, Schmp. 105–106°.

IR (KBr): C=O 1731, C–O 1217/cm.

NMR (CDCl₃): vgl. S. 3396, CH₃ s τ 8.31, CH₃O s 6.56, 4-H s 5.61.

C₂₄H₂₄O₂ (344.4) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.72 H 6.98

[158/69]