

Umsetzung von 1-Brom-1-lithiocyclopropanen mit Ketonen und Aldehyden.

Eine neue Methode zur Überführung von Olefinen in Oxaspiropentane, Cyclobutanone, Cyclopropylketone und Lactone^{1,2)}

Manfred Braun, Reinhard Dammann und Dieter Seebach*

Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Gießen,
D-6300 Gießen, Ludwigstr. 21

Eingegangen am 30. Dezember 1974

Durch Brom-Lithium-Austausch und anschließende Umsetzung mit Ketonen oder Aldehyden werden aus Dibromcyclopropanen **1** (mit bis zu vier Substituenten) Bromhydrine erhalten. Die aus Ketonen gebildeten Addukte **3** und **10** lassen sich leicht über – isolierbare – Oxaspiropentane **4** und **11** in Cyclobutanone **5** und **6** überführen. Die Reaktionsfolge hat dasselbe Ergebnis wie die Cycloaddition eines Ketens an das Olefin. Die HBr-Eliminierung aus den Aldehydaddukten **12** liefert nicht Oxaspiropentane, sondern Cyclopropylketone **13**, ein Resultat, das der Cyclopropanierung des Olefins mit Diazoketonen gleicht. Setzt man statt der Brom-lithiocyclopropane **2** die aus ihnen leicht darstellbaren Methylthio-lithiocyclopropane **15** ein, so gelingt auch mit Aldehyden die Cyclobutanonsynthese zu **17**. Einige der erhaltenen Cyclobutanone werden zu γ -Lactonen **18** oxidiert.

Reactions of 1-Bromo-1-lithiocyclopropanes with Ketones and Aldehydes

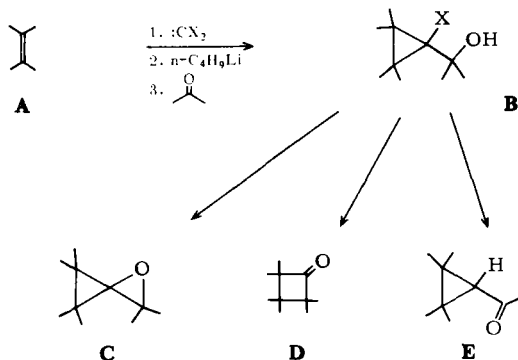
A New Method of Converting Olefins into Oxaspiropentanes, Cyclobutanones, Cyclopropyl Ketones, and Lactones^{1,2)}

Transmetalation with butyllithium and subsequent addition of ketones or aldehydes converts the dibromocyclopropanes **1** (up to tetrasubstituted) into bromohydrine derivatives. The products **3** and **10** thus obtained from ketones are smoothly converted into cyclobutanones **5** and **6** via the – isolable – oxaspiropentanes **4** and **11**. The sequence of steps leads to the same result as ketene cycloaddition to the olefin. In contrast, HBr-elimination from the aldehyde derived bromohydrines **12** furnishes instead of the oxaspiropentanes cyclopropyl ketones **13**, an overall result identical with that of the reaction of an olefin with a diazoketone. The cyclobutanone synthesis of **17** from aldehydes is, however, possible if methylthio-lithiocyclopropanes **15** – readily available from the bromo analogues **2** – are used. Some of the cyclobutanones are oxidized to γ -lactones **18**.

¹⁾ Diese Publikation enthält Teile der Dissertation von M. Braun und der Diplomarbeit von R. Dammann, Univ. Gießen 1975.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: M. Braun und D. Seebach, Angew. Chem. **86**, 279 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 277 (1974).

Carbocyclische Drei- und Vierringverbindungen finden immer häufiger Anwendung in der organischen Synthese³⁻⁵). Wir beschreiben im folgenden die Darstellung von Oxaspiropentanen **C**, Cyclobutanonen **D** und Cyclopropylketonen **E** aus Olefinen **A** über Cyclopropylcarbinole vom Typ **B**. Eine eindrucksvolle Demonstration der synthetischen Möglichkeiten, die in der Chemie der Verbindungen **C** und **D** stecken, findet man in den Arbeiten von *B. M. Trost* et al.⁵), die am Dreiring unsubstituierte Derivate **B**



untersuchten. Zur Darstellung der Carbinole überführen wir die Olefine zunächst in die Dibromcyclopropane **1** (Tab. 1); von den hierzu verfügbaren Verfahren⁶⁻¹⁰) benutzen wir die von *Doering*⁶) und *Makosza*¹⁰) angegebenen, wobei wir in einigen Fällen die Literatursausbeuten übertreffen konnten. Wie auch in den folgenden Abschnitten beziehen sich die angegebenen Ausbeuten, wenn nicht anders vermerkt, auf die gereinigten Produkte.

³) *D. Wendisch* in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/3, Thieme, Stuttgart 1971.

⁴) *D. Seebach* in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/4, Thieme, Stuttgart 1971.

⁵) *B. M. Trost*, Fortschr. Chem. Forsch. **41**, 1 (1973); Accounts Chem. Res. **7**, 85 (1974); *B. M. Trost* und *M. J. Bogdanowicz*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5311, 5321 (1973); *B. M. Trost*, *D. Keeley* und *M. J. Bogdanowicz*, ebenda **95**, 3068 (1973).

^{6a}) *W. v. E. Doering* und *A. K. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6162 (1954). — ^{6b}) *P. S. Skell* und *A. Y. Garner*, ebenda **78**, 5430 (1956). — ^{6c}) *W. v. E. Doering* und *W. A. Henderson*, ebenda **80**, 5274 (1960). — ^{6d}) *R. H. Prager* und *H. C. Brown*, Synthesis **1974**, 736.

⁷) *W. M. Wagner*, Proc. Chem. Soc. (London) **1959**, 229; *W. M. Wagner*, *H. Kloosterziel* und *S. van der Ven*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **80**, 740 (1961).



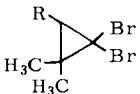
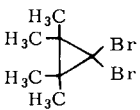
⁸) *D. Seyferth*, *J. M. Burlitch* und *J. K. Heeren*, J. Org. Chem. **27**, 1491 (1962); *D. Seyferth*, *J. M. Burlitch*, *R. J. Minasz*, *J. Yick-Pui Mui*, *H. D. Simmons jr.*, *A. J. H. Treiber* und *S. R. Dowd*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4259 (1965); Übersicht: *D. Seyferth*, Accounts Chem. Res. **5**, 65 (1972).

⁹) *F. Nerdel* und *J. Buddrus*, Tetrahedron Lett. **1965**, 3585; *P. Weyerstahl*, *D. Klamann*, *C. Finger*, *F. Nerdel* und *J. Buddrus*, Chem. Ber. **100**, 1858 (1967); Übersicht: *J. Buddrus*, Angew. Chem. **84**, 1173 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1041 (1972).

^{10a}) *M. Makosza* und *M. Wawrzyniewicz*, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659. — ^{10b}) *E. V. Dehmlov* und *J. Schönefeld*, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971). — ^{10c}) *G. C. Joshi*, *N. Singh* und *L. M. Pande*, Tetrahedron Lett. **1972**, 1461. — ^{10d}) *L. Skattebøl*, *G. Aziz Abskharoun* und *T. Greibrokk*, ebenda **1973**, 1367. — ^{10e}) *M. Makosza* und *M. Fedoryński*, Syn. Commun. **3**, 305 (1973). —

^{10f}) Übersichtsartikel: *J. Dockx*, Synthesis **1973**, 441; *E. V. Dehmlov*, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974).

Tab. 1. Ausbeuten der nach *Doering*⁶⁾ (Methode A) oder *Makosza*¹⁰⁾ (Methode B) hergestellten 1,1-Dibromcyclopropane

Dibromcyclopropan 1	Methode	Ausb. [%]
 1a: R = n-C ₄ H ₉	B	77
1b: R = t-C ₄ H ₉	B	25
1c: R = C ₆ H ₅	B	68
 1d	B	92
 1e: R = H	A	75
1f: R = CH ₃	A	60
 1g	A	65

A. Reaktion von 1-Brom-1-lithiocyclopropanen **2** mit Ketonen

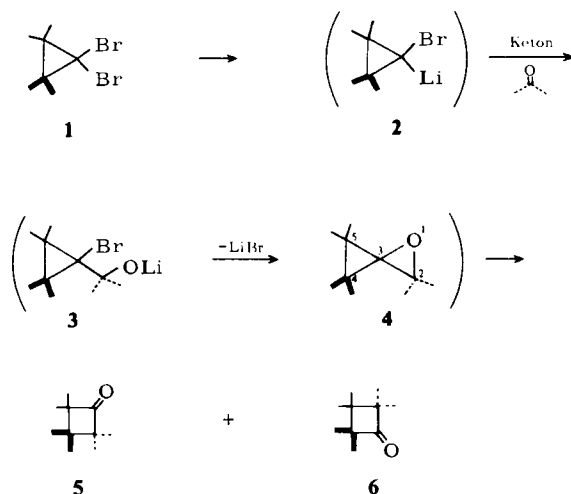
Die Umsetzung der 1,1-Dibromcyclopropane **1** mit äquimolaren Mengen n-Butyllithium in Tetrahydrofuran, Äther oder Gemischen aus beiden Lösungsmitteln bei -100°C führt unter quantitativem Brom-Lithium-Austausch zu 1-Brom-1-lithiocyclopropanen **2**¹¹⁾. Die präparative Verwendung dieser Zwischenprodukte beschränkte sich bis jetzt fast ausschließlich auf die Synthese von Polycyclen und Allenen^{11a)}; in vereinzelt Fällen sind zur Charakterisierung Protonierung^{11c,e)}, Deuterierung^{11c)}, Silylierung^{11d,f)},

¹¹⁾ ^{11a)} W. R. Moore und H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **27**, 4179 (1962). — ^{11b)} G. Köbrich et al., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967) (grundlegende Untersuchungen über 1-Chlor-1-lithiocyclopropane). — ^{11c)} K. G. Taylor und J. Chaney, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8924 (1972). — ^{11d)} R. L. Lambert jr. und D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 9246 (1972). — ^{11e)} C. A. Stein und T. H. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4933; J. D. White und L. G. Wade, *J. Org. Chem.* **40**, 118 (1975). — ^{11f)} D. Seyferth und R. L. Lambert jr., *J. Organomet. Chem.* **55**, C53 (1973). — ^{11g)} A. Schmidt und G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561.

Stannylierung^{11f)}, Carboxylierung^{11f,g)}, Halogenierung^{11c,f)} und Formylierung^{11g)} durchgeführt worden¹²⁾.

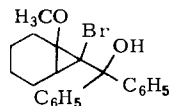
1. Synthese von Cyclobutanonen 5 und 6

Bei Temperaturen zwischen -90 und -100°C addieren sich die Lithiumverbindungen **2** unter Bildung der Alkoholate **3** an Ketone (Schema 1). Die Bromhydrinderivate eliminieren beim Aufwärmen auf Raumtemperatur Lithiumbromid unter Bildung der Oxaspiropentane **4**, welche sich teilweise in diesem Reaktionsmedium bereits spontan, teilweise erst bei der Aufarbeitung mit verdünnten Mineralsäuren zu den entsprechenden Cyclobutanonen **5** und/oder **6** umlagern^{5,13)}. Bei den Umsetzungen mit Aceton und Cyclohexanon beobachten wir als Nebenreaktion – je nach der sterischen Behinderung der Addition in mehr oder weniger hohem Ausmaß – die Enolatisierung des Ketons. In diesen Fällen werden reine Proben der Cyclobutanone am besten durch Säulenchromatographie und anschließende Destillation erhalten (siehe experimenteller Teil, Tab. 2).



Schema 1. Darstellung von Oxaspiropentanen und Cyclobutanonen **5** und **6** aus den Bromlithiumverbindungen **2** und Ketonen

¹²⁾ Nur in einem Fall wird von der Umsetzung eines 1-Brom-1-lithiocyclopropanes mit Benzophenon zum Bromhydrin berichtet:

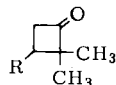
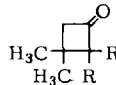
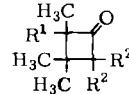
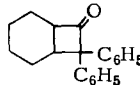


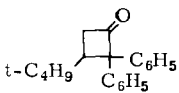
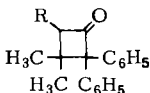
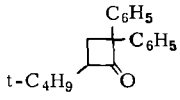
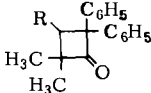
K. G. Taylor, W. E. Hobbs, M. S. Clark und J. Chaney, *J. Org. Chem.* **37**, 2436 (1972).

¹³⁾ J. K. Crandall und D. R. Paulson, *J. Org. Chem.* **33**, 991 (1968); J. R. Salaiün und J. M. Conia, *Chem. Commun.* **1971**, 1579; J. R. Wiseman und H. F. Chan, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4749 (1970); D. H. Aue, M. J. Meshishnek und D. F. Shellhamer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4799.

Bei den Umsetzungen der symmetrischen Dibromcarben-Addukte **1d** und **g** (Tab. 1), bei denen also die fett- und normalgedruckten Striche in Schema 1 identisch sind, liefert die Wanderung von C-4 und C-5 des Oxaspiropentans **4** dasselbe Cyclobutanon (**5=6**).

In den anderen Fällen sollte man erwarten^{5,13}), daß das höhersubstituierte C-Atom des Dreirings wandert, was wir tatsächlich bei Reaktionen rein *aliphatischer Ketone* beobachten: Wenn das mit fettgedruckten Strichen versehene C-Atom (Schema 1) das höher substituierte ehemals olefinische C-Atom darstellt, bildet sich nur **5**; das isomere Cyclobutanon **6** läßt sich dann allenfalls durch kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Spuren unter 2% nachweisen. Bei Umsetzungen der nicht-symmetrischen Dibromcyclopropane mit *Benzophenon* beobachten wir einen hohen Anteil der sich von der Wanderung des niedriger substituierten C-Atoms ableitenden, „falschen“ Isomeren **6a–c**, die in zwei Fällen (**6b** und **c**) sogar Hauptprodukte sind.

									
R	Ausb.	R	R	Ausb.	R ¹	R ²	R ²	Ausb.	
5a	n-C ₄ H ₉ 40%	5d	CH ₃ CH ₃	25%	5f	H	CH ₃ CH ₃	55%	5k : 85%
b	t-C ₄ H ₉ 36%	e	-[CH ₂] ₅ -	56%	g	CH ₃	CH ₃ CH ₃	58%	
c	C ₆ H ₅ 27%				h	CH ₃	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	90%	
					i	CH ₃	-CH=CH[CH ₂] ₃ -	35%	

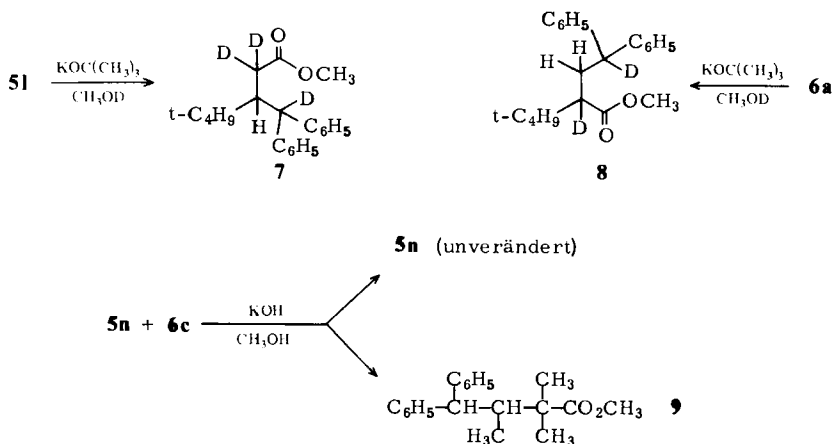
							
R	Ausb.	R	Ausb.	R	Ausb.	R	Ausb.
5l	16%	5m	H 20%	6a	8%	6b	H 75%
		n	CH ₃ 10%			c	CH ₃ 60%

Die Strukturzuordnung für die Produkte **5a–f** aus aliphatischen Ketonen wurde entweder durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit denen der bereits beschriebenen Verbindungen¹⁴⁾ oder – bei den bisher unbekanntem Substanzen – aufgrund der chemischen Verschiebung der Wasserstoffatome in α -Stellung zur Carbonylgruppe getroffen. Die Strukturen der aus *Benzophenon* erhaltenen Cyclobutanone **5l–n** und **6a–c** wurden folgendermaßen bewiesen: Verbindung **5m** ist laut NMR-spektroskopischen Daten mit dem bei der Addition von Diphenylketen an Isobutylen gebildeten Produkt¹⁵⁾ identisch. Die Produktverhältnisse **5l**:**6a** und **5n**:**6c** wurden zunächst NMR-spektroskopisch im Rohproduktgemisch ermittelt. Die Zuordnung erfolgte im ersten Fall durch Umsetzung der säulen- oder schichtchromatographisch getrennten isomeren Cyclobutanone mit Kalium-*tert*-butylat in Methanol-OD, wobei die beiden

¹⁴⁾ ^{14a)} H. Bestian und D. Günther, *Angew. Chem.* **75**, 841 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 608 (1963). – ^{14b)} A. P. Krapcho, J. H. Lesser, *J. Org. Chem.* **31**, 2030 (1966). – ^{14c)} N. J. Turro, W. B. Hammond, *Tetrahedron* **24**, 6017 (1968).

¹⁵⁾ R. Huisgen und L. A. Feiler, *Chem. Ber.* **102**, 3391 (1969).

NMR-spektroskopisch identifizierten Ester **7** und **8** gebildet werden, im zweiten Fall durch Erhitzen des weder durch Umkristallisation noch durch Chromatographie trennbaren Produktgemisches mit Kaliumhydroxid in wasserfreiem Methanol, wobei das Isomere **6c** zum Ester **9** geöffnet wird, während **5n** unverändert zurückbleibt. Ester **9** und Cyclobutanon **5n** können durch präparative Schichtchromatographie voneinander getrennt werden; ihre Strukturen sind durch NMR- und IR-Spektren sowie durch Elementaranalysen gesichert ¹⁶⁾.



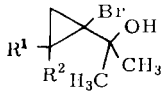
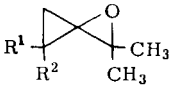
2. Isolierung von Bromhydrinen **10** und Oxaspiropentanen **11**

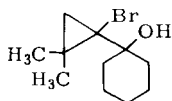
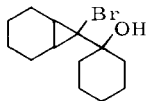
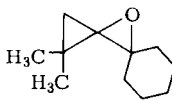
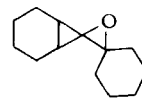
Läßt man die Lösung der Alkoholate **3** nicht auf Raumtemperatur aufwärmen, sondern gibt bei -80 bis -90°C verdünnte Mineralsäuren oder Wasser hinzu, so werden die Bromhydrine **10** in den im Formelbild angegebenen Ausbeuten isoliert. Ihre Reinigung gelingt destillativ oder säulenchromatographisch.

Die Umsetzung der Bromhydrine **10** in Tetrahydrofuran oder Äther bei 0 – 20°C mit Kalium-*tert*-butylat führt nach säurefreier Aufarbeitung zu den Oxaspiropentanen **11**, die durch Destillation gereinigt werden können.

Mit Ausnahme von **10d** und **e** könnten die Bromhydrine als Diastereomergemische anfallen. Aus den NMR-Spektren (z. B. bei **10a**–**c** nur zwei Methylsingulets für die diastereotopen Methylgruppen) sowie aus dem Siede- und Schmelzverhalten erhalten wir keine Hinweise auf das Vorliegen von Diastereomeren, was auch für die aus den Bromhydrinen hergestellten Oxaspiropentane gilt. Wahrscheinlich entsteht also unter den angewendeten Metallierungsbedingungen nur eines der möglichen isomeren Bromlithio-Derivate **2**, was mit Beobachtungen von Seyferth et al. ^{11f)} an **1d** vereinbar ist. Zur Frage der Stereochemie der Substitution (**10** → **11**) werden wir getrennt Stellung nehmen. Es ist aber sicher, daß der Epoxidringschluß stereospezifisch verläuft.

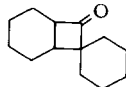
¹⁶⁾ Zur Ringöffnung von Cyclobutanonen durch Nucleophile vgl. R. Huisgen und P. Otto, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4491; L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde und P. Mollet, *Tetrahedron* **27**, 615 (1971), sowie Lit. ⁵⁾ und Lit. ¹⁵⁾.

	Ausb.	R ¹	R ²	Ausb.			
	10 a	70%	n-C ₄ H ₉	H	43%	11 a	
	b	25%	t-C ₄ H ₉	H	74%	b	
	c	47%	C ₆ H ₅	H	70%	c	
	d	60%	CH ₃	CH ₃	35%	d	

**10 e** (62%)**10 f** (39%)**11 e** (60%)**11 f** (85%)

3. Überführung isolierter Oxaspiropentane in Cyclobutanone

Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung des Oxaspiropentans **11 f** in Tetrahydrofuran oder durch Erhitzen von **11 f** in Methylenechlorid in Gegenwart von Lithiumjodid wird das Cyclobutanon **5 o** erhalten (89%).

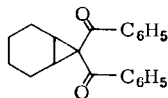
**5 o**

B. Cyclopropylketone **13** und Cyclobutanone **17** aus Dibromcyclopropanen **1** und Aldehyden

Im Gegensatz zu den Ketonaddukten **3** eliminieren die bei der Addition von 1-Brom-1-lithiocyclopropanen **2** an Aldehyde gebildeten Alkoholate **12**, OLi statt OH, beim Aufwärmen auf Raumtemperatur kein Lithiumbromid; man isoliert zum Beispiel die Bromhydrine **12 a–c**. Es ist nicht gelungen, diese Aldehydaddukte unter basischen Bedingungen in Oxaspiropentane umzuwandeln; statt dessen erhielten wir bei ihrer Behandlung mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran oder Äther unter HBr-Eliminierung die Cyclopropylketone **13 a–c**, die durch ihre IR- und NMR-Spektren sowie Elementaranalysen charakterisiert wurden^{17,18)}. Zahlreiche Versuche, die Bromhydrine

¹⁷⁾ Von einer anderen Arbeitsgruppe wurden soeben unabhängig von unseren Arbeiten einige Vertreter dieser Substanzklasse auf gleichem Wege erhalten: T. Hiyama, S. Takehara, K. Kitatani und H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3295.

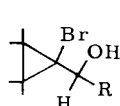
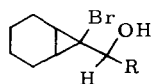
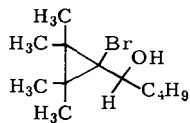
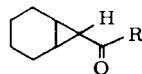
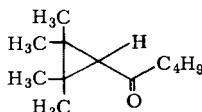
¹⁸⁾ Bei der Umsetzung von 7-Brom-7-lithiobicyclo[4.1.0]heptan mit Benzoesäure-methylester oder Benzoylchlorid erhielten wir das Cyclopropyl-Diketon **F** mit 25 bzw. 32% Ausbeute

**F**

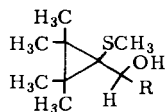
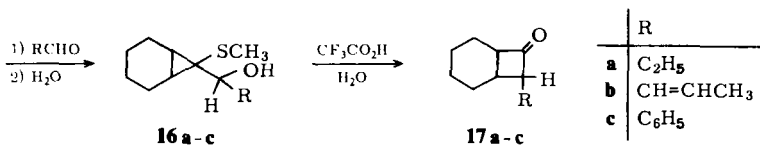
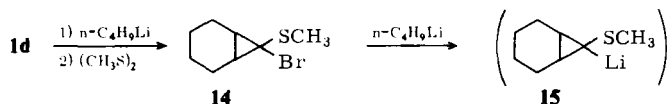
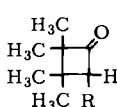
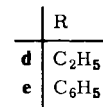
(bezogen auf eingesetztes **1 d**); Schmp. 95–96°C. — ¹H-NMR (CCl₄): Aryl-H (*o*) δ = 7.9 bis 7.6 ppm (m), Aryl-H (*m, p*) 7.5–7.0, Cyclohexyl-H 2.3–1.8 (m) und 1.55–1.1 (m), Verhältnis 6:4. — IR (KJ): 3060, 3025, 3000, 2960, 2940, 2855, 1678, 1655, 1595, 1580, 1450, 1382, 1320, 1312, 1300, 1278, 1245, 1212, 1182, 1068, 1038, 1025, 995, 985, 940, 890, 822, 810, 790, 778, 712, 700, 688, 665, 630 cm⁻¹.

C₂₁H₂₀O₂ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.70 H 6.62

12 unter anderen Bedingungen in Cyclobutanone zu verwandeln (KOH, NaH, Ag₂O, BF₃-Ätherat, sirupöse Phosphorsäure, HClO₄, AgClO₄/HClO₄, HBF₄, CF₃CO₂H), schlugen fehl.

**12****12a:** R = n-C₄H₉ (82%)**b:** R = C₆H₅ (87%)**12c** (80%)**13a:** R = n-C₄H₉ (82%)**b:** R = C₆H₅ (75%)**13c** (71%)

Einen Ausweg, um aus einem Dibromcyclopropan und einem Aldehyd dennoch ein Cyclobutanon zu synthetisieren, fanden wir in der folgenden Sequenz von Schritten: Wir hatten schon früher die Thiolierung von Brom-Lithium-Verbindungen **2** zu (Methylthio)cyclopropanen wie **14** beschrieben¹⁹⁾. **14** läßt sich durch erneuten Brom-Lithium-Austausch in die Cyclopropyl-Lithium-Verbindung **15** überführen, deren Addukte **16a-c** an Aldehyde sich in guten Ausbeuten isolieren lassen. Bei der Herstellung von **16a** und **b** gingen wir von isoliertem **14** aus und erreichten Rohproduktausbeuten von 92 bzw. 100%; **16c** (52%), **16e** (69%) und **16d** (80% Rohausb.) erhielten wir im „Eintopfverfahren“ aus **1d** bzw. **g**.

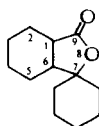
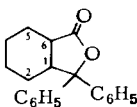
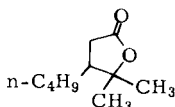
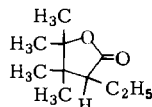
**16d, e****17d, e**

¹⁹⁾ D. Seebach, M. Braun und N. P. du Preez, Tetrahedron Lett. 1973, 3509.

Die Thioäther **16** entsprechen den von *Trost*⁵⁾ beschriebenen Zwischenprodukten (Dreiring unsubstituiert; SC_6H_5 statt SCH_3) und lassen sich wie jene unter sauren Bedingungen in die Cyclobutanone **17** umlagern (Ausb. 40–60%).

C. Baeyer-Villiger-Oxidation der Cyclobutanone **5o**, **k**, **a** und **17d** zu γ -Lactonen **18** und Diskussion der Ergebnisse

Als erste Beispiele für die Umwandlung der hier erhaltenen Verbindungen mit Drei- und Vierringbausteinen in „normale“ Verbindungen haben wir die Baeyer-Villiger-Umlagerungen von vier der Cyclobutanone in Lactone **18** durchgeführt. Sie erfolgen glatt mit 30proz. Wasserstoffperoxid in methanolischer Natronlauge bei Raumtemperatur.⁵⁾ Das Sauerstoffatom wird erwartungsgemäß zwischen das Carbonyl-C-Atom und das höher substituierte Nachbar-C-Atom eingeschoben. Sind beide Nachbarn gleich hoch substituiert, so sollten sich Gemische von Lactonen bilden.

**18a** (85% aus **5o**)**18b** (94% aus **5k**)**18c** (64% aus **5a**)**18d** (95% aus **17d**)**G**

Das Bauprinzip der hier beschriebenen Synthesen von Oxaspiropentanen, Cyclopropylketonen, Cyclobutanonen und Lactonen geht aus Schema 2 hervor²⁰⁾. Danach kommt die Bildung der Spirane einer Cycloaddition des Carbens **G**^{21–23)}, die der Cyclopropylketone eines Acylcarbens ($\text{RCO}-\dot{\text{C}}\text{H}$)^{23, 24)} und die der Cyclobutanone eines Ketens²⁵⁾ an die olefinische Doppelbindung gleich. Wie man sieht, resultieren die Lactone letztlich

²⁰⁾ An der „Olefinkomponente“ unsubstituierte Oxaspiropentane, Cyclobutanone und Lactone sind, wie eingangs erwähnt, von *B. M. Trost* et al.⁵⁾ zugänglich gemacht worden durch Reaktion von Cyclopropylidendiphenylsulfuran oder α -Phenylthio-lithiocyclopropan mit Carbonylverbindungen.

²¹⁾ Oxaspiropentane wurden bisher aus Cyclopropylidensulfuranen und Aldehyden oder Ketonen^{5, 22)} oder durch Epoxidierung von Alkylidencyclopropanen¹³⁾ hergestellt. Eine ergebige Synthese für Alkylidencyclopropane gelingt nach *M. S. Newman* und *T. B. Patrick* durch Addition von Vinylidenen ($\text{R}_2\text{C}=\text{C}:$, aus Nitrooxazolidonen) an Olefine: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4312 (1970), und dort zit. frühere Arbeiten: s. auch Lit.^{22, 23)} sowie *P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox* und *P. Haak*, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4562 (1974).

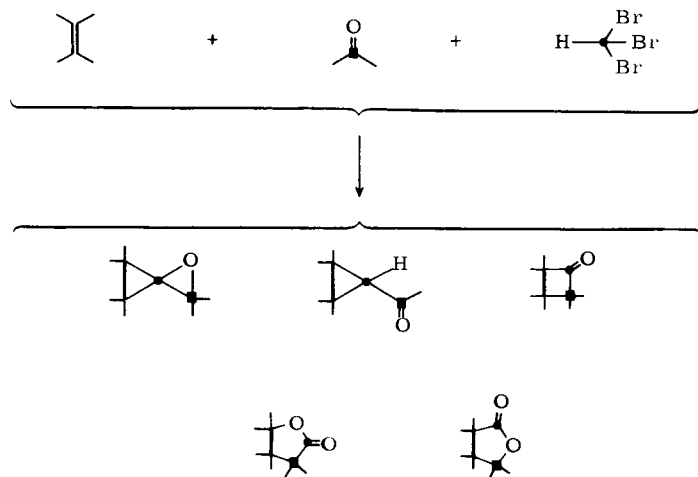
²²⁾ Übersichtsliteratur über die Chemie der Schwefel-Yliden: *A. W. Johnson*, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, London 1966; *H. König*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **9**, 487 (1968); *C. R. Johnson*, *Accounts Chem. Res.* **6**, 341 (1973).

²³⁾ Übersicht über die Chemie der Carbene: *W. Kirmse*, *Carbene Chemistry*, Second Edition, S. 267–362, Academic Press, New York, London 1971.

²⁴⁾ Cyclopropylketone werden üblicherweise aus Olefinen und Diazoketonen²³⁾ oder durch Cyclopropanierung von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen oder aus anderen Cyclopropanderivaten hergestellt^{3, 22, 23)}.

²⁵⁾ Die Cycloaddition von Ketenen bzw. Ketenanalogen an Doppelbindungen ist nur unter bestimmten Bedingungen möglich⁴⁾; neuere Varianten dieser Reaktion: *J. Marchand-Brynaert* und *L. Ghosez*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2870 (1972); *A. Sidani, J. Marchand-Brynaert* und *L. Ghosez*, *Angew. Chem.* **86**, 272 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 267 (1974).

aus der Addition von $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-$ oder von $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$ an die Doppelbindung des ursprünglich mit Dibromcarben umgesetzten Olefins²⁶⁾. Betrachtet man die Carbonylverbindungen als Ausgangsprodukte der Lactone **18a-c** (rechte Lactonformel in Schema 2), so stellt die Umwandlung letztlich eine Addition von $\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ ²⁷⁾ (Homoenolat-Anion; *Umpolung* der normalen N³- zur E³-Reaktivität²⁸⁾) dar.



Schema 2. Herkunft der einzelnen C-Atome bei der Synthese von Oxaspiropentanen, Cyclopropylketonen, Cyclobutanonen und Lactonen aus Olefinen, Aldehyden oder Ketonen und Bromoform

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Herr R. Pieter war bei der Herstellung einiger Ausgangssubstanzen behilflich. Frau E. Sauerwein, Frau M. Kronenberger, Herrn W. Kreiling, Herrn A. Schönke und Herrn W. Löwenstein danken wir für die Aufnahme von Spektren, die Durchführung der Elementaranalysen und die Anfertigung von Gaschromatogrammen.

²⁶⁾ Über eine raffinierte Methode zur cycloadditionsartigen Lactonanellierung berichteten kürzlich T. K. Das Gupta, D. Felix, U. M. Kempe und A. Eschenmoser: *Helv. Chim. Acta* **55**, 2198 (1972); M. Petržilka, D. Felix und A. Eschenmoser, ebenda **56**, 2950 (1973). — Weitere Reaktionsfolgen, bei denen letztlich aus einem Olefin ein Lacton synthetisiert wird, siehe z. B. J. B. Bush jr. und H. Finkbeiner, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5903 (1968); E. I. Heiba, R. M. Dessau und W. J. Koehl jr., ebenda **90**, 5905 (1968); P. Boldt, W. Thielecke und J. Etzemüller, *Chem. Ber.* **102**, 4157 (1969); G. Stork und A. G. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4074 (1971); P. L. Creger, *J. Org. Chem.* **37**, 1907 (1972); P. F. Hudrlík, L. R. Rudnick und S. H. Korzeniowski, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6848 (1973); A. I. Meyers, E. D. Mihelich und R. L. Nolen, *J. Org. Chem.* **39**, 2783 (1974).

²⁷⁾ Klassisch läßt sich diese Umwandlung durch Stobbe-Reaktion von Arylalkylketonen durchführen. — Übersicht: W. S. Johnson und G. H. Daub, *Org. Reactions* **6**, 1 (1951).

²⁸⁾ D. Seebach und M. Kolb, *Chem. Ind. (London)* **1974**, 687; D. Seebach und D. Enders, *Angew. Chem.* **87**, 1 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 15 (1975).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparat der Firma Büchi mit 50°C-Bereichs-Anschützthermometern (1/5°C-Eichung). — Brechungsindices: Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarotgitterspektrometer. — NMR-Spektren: Varian A 60 und T 60 oder Jeol-Minimar 100-Gerät (TMS innerer Standard). — Massenspektren: Varian A 66 Massenspektrometer. — Säulenchromatographie: Kieselgel (Woelm), 25 g pro 1 g Substanz; wassergekühlte Säulen (Normag). — Präparative Schichtchromatographie: präp. SC-Fertigplatten, Schichtdicke 2 mm (Merck) bzw. DC-Fertigplatten (Woelm). — Einzelheiten zur Reinigung und zum Absolutieren der Lösungsmittel sind aus unseren früheren Arbeiten zu ersehen²⁹⁾.

1. Herstellung der 1,1-Dibromcyclopropane

a) Nach W. v. E. Doering (Methode A, Tab. 1)

1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan (**1e**): Sdp. 82°C/62 Torr (Lit.^{6b)} 65–66°C/27 Torr; Lit.^{6c)} 78–79°C/23 Torr; n_D^{25} 1.5211 (Lit.^{6b)} n_D^{25} 1.5110; Lit.^{6c)} 1.5114; Ausb. 75% (Lit.^{6b)} 65%).

1,1-Dibrom-2,2,3-trimethylcyclopropan (**1f**): Sdp. 86°C/25 Torr (Lit.^{6b)} 83°C/24 Torr; Lit.^{6c)} 40–50°C/8 Torr; n_D^{25} 1.5146 (Lit.^{6b)} n_D^{25} 1.5134; Lit.^{6c)} 1.5140; Ausb. 60% (Lit.^{6b)} 66%).

1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**1g**): Schmp. 77–78°C (Lit.^{6b)} 77–78°C; Lit.^{6c)} 77.4–78.4°C; Ausb. 65% (Lit.^{6b)} 54%).

b) Nach M. Makosza (Méthode B, Tab. 1)

1,1-Dibrom-2-butylcyclopropan (**1a**): Sdp. 90°C/17 Torr (Lit.^{6b)} 120–122°C/58 Torr; n_D^{25} 1.5010 (Lit.^{6b)} n_D^{25} 1.4905), Ausb. 77% (Lit.^{6b)} 14%).

1,1-Dibrom-2-tert-butylcyclopropan³⁰⁾ (**1b**): Sdp. 59°C/8 Torr; Ausb. 25%; $n_D^{19.5}$ 1.5051. — ¹H-NMR (CCl₄): Cyclopropyl-H δ = 1.58 ppm(m), (H₃C)₃C 1.10(s). — IR (Film): 2990, 2955, 2900, 2865, 1475, 1460, 1430, 1395, 1365, 1355, 1275, 1200, 1130, 1057, 1046, 1030, 1010, 989, 691, 668 cm⁻¹.

C₇H₁₂Br₂ (256.1) Ber. C 32.84 H 4.72 Gef. C 32.67 H 4.60

1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (**1c**): Sdp. 77°C/0.4 Torr (Lit.^{6b)} 94°C/2 Torr; n_D^{22} 1.5980 (Lit.^{6b)} n_D^{25} 1.5963), Ausb. 68% (Lit.^{6b)} 36.5%).

7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan (**1d**): Sdp. 80°C/5 Torr (Lit.^{6a)} 100°C/8 Torr; n_D^{22} 1.5582 (Lit.^{6a)} 1.5578); Ausb. 92% (Lit.^{10d)} 72%).

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Cyclobutanone **5a–n** und **6a–c** aus 1,1-Dibromcyclopropanen und Ketonen

a) *Umsetzung mit Benzophenon*: Zu einer bei –100°C unter Argon gerührten Lösung von 10 mmol des 1,1-Dibromcyclopropanen **1** in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) und 20 ml absol. Äther wird mit der Spritze innerhalb 3 bis 5 min die äquimolare Menge n-Butyllithium in Form einer etwa 1.6 M Lösung in n-Hexan getropft. Man läßt 2 h bei –90 bis –100°C rühren und gibt 10 mmol Benzophenon (in 10 bis 20 ml absol. THF) hinzu. Man hält weitere 3 h bei –90 bis –100°C, läßt anschließend auf Raumtemp. aufwärmen und rührt weitere 12 h bei 20°C.

b) *Umsetzung mit Aceton, Cyclohexanon und Cyclohexanon*: Unter Argon werden 10 mmol des 1,1-Dibromcyclopropanen **1** in 40 ml THF bei –100°C unter Rühren mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei –90 bis –100°C gehalten; anschließend werden 10 mmol des Ketons – entweder pur oder in Pentan gelöst – zugegeben. Nach

²⁹⁾ D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).

³⁰⁾ Inzwischen wurde **1b** auch nach der Seyferth-Methode⁸⁾ erhalten; die angegebenen Daten stimmen mit den hier berichteten überein: K. C. Lilje und R. S. Macomber, J. Org. Chem. **39**, 3600 (1974).

3stdg. Rühren bei -90 bis -100°C läßt man die Lösung auf Raumtemp. aufwärmen und rührt weitere 12 h bei dieser Temp.

c) *Aufarbeitung*: Die Reaktionsmischung wird in das drei- bis vierfache Volumen etwa $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ übergeführt. Man extrahiert viermal mit insgesamt 200 ml Pentan oder Äther. Nach fünfmaligem Waschen der vereinigten organischen Phasen und Trocknen über K_2CO_3 , Na_2SO_4 oder MgSO_4 wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt nach den angegebenen Verfahren gereinigt (s. Tab. 2). Die Ausbeuten der von uns nach diesen Verfahren dargestellten Cyclobutanone finden sich im allgem. Teil unter den Formelbildern, die Elementaranalysen sowie die physikalischen und spektroskopischen Daten in Tab. 2. Für alle Verbindungen charakteristisch ist die IR-Absorptionsbande der Vierring-Carbonylgruppe zwischen 1760 und 1780 cm^{-1} .

3. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Bromhydrine 10 a–f und 12 a–c*: Bei -100°C wird zu einer Lösung von 10 mmol 1,1-Dibromcyclopropan **1** in 40 ml absol. THF unter Argon die äquimolare Menge *n*-Butyllithium gegeben. Man läßt 1 h bei -90 bis -100°C rühren, gibt dann 10 mmol des entsprechenden Ketons oder Aldehyds (pur oder als Pentanlösung) hinzu, läßt noch 3 h bei -90 bis -100°C rühren und arbeitet anschließend nach Vorschrift 2c) auf (Tab. 3).

4. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Oxaspiropentane 11 und Cyclopropylketone 13*: Zu einer Suspension von 1.45 g Kalium-*tert*-butylat in 30 – 40 ml THF oder Äther wird bei Raumtemp. oder unter Eiskühlung eine Lösung von 10 mmol Bromhydrin in 5 – 10 ml THF bzw. Äther gegeben. Nach 10 – 12 stdg. Rühren bei Raumtemp. nimmt man die Suspension im dreifachen Volumen 3proz. Kalilauge auf, extrahiert fünfmal mit insgesamt 200 ml Pentan, wäscht die vereinigten Pentanphasen dreimal mit 3proz. Kalilauge und trocknet über K_2CO_3 . Die nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukte werden destilliert – wobei die Badtemp. im Fall der Oxaspiropentane 100°C nicht überschreiten sollte – bzw. umkristallisiert (Tab. 4).

5. *7-Brom-7-(methylthio)bicyclo[4.1.0]heptan (14)*: Bei -100°C werden zu einer Lösung von 12.9 g **1d** (52.5 mmol) in 150 ml Äther unter Argon innerhalb 10 min 50 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft; gegen Ende der Zugabe fällt ein farbloser Niederschlag aus. Man läßt 1.5 h bei -90 bis -100°C rühren, versetzt mit 7 ml Dimethyldisulfid und gießt nach weiterem 3stdg. Rühren bei dieser Temp. ins dreifache Volumen Wasser. Mehrmalige Extraktionen mit insgesamt 500 ml Pentan, Waschen der Pentanphasen mit 7proz. Kalilauge und mit Wasser liefern nach Trocknen mit K_2CO_3 , Entfernen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation 9.0 g Produkt (82%); Sdp. 77 – $78^{\circ}\text{C}/1.5\text{ Torr.}$ – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3S $\delta = 2.26\text{ ppm}$ (s), Cyclohexyl-H 2.1 – 0.95 (m). – IR (Film): $2940, 2860, 1460, 1445, 1420, 1343, 1335, 1313, 1275, 1258, 1168, 1130, 1095, 1030, 985, 955, 900, 830, 765, 730, 710, 645, 520, 450, 435\text{ cm}^{-1}$.

6. *Darstellung der Carbinole 16 a und b*: Eine Lösung von 5 mmol **14** in 25 ml THF wird bei -90°C unter Argon mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium versetzt. Nach 15 min gibt man 5 mmol Aldehyd ohne Lösungsmittel zu. Nach 2stdg. Rühren bei -78°C erfolgt die Aufarbeitung, wie unter 2c) beschrieben. Die Rohprodukte wurden nicht gereinigt, sondern als solche weiterverarbeitet.

1-[7-(Methylthio)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-1-propanol (16a): Ausb. 92%. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): H am Carbinol-C $\delta = 2.9$ – 2.6 ppm (m), CH_3S 2.1 (s), restliche H 2.2 – 0.7 (m). – IR (Film): OH 3450 cm^{-1} .

1-[7-(Methylthio)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-2-buten-1-ol (16b): Ausb. 100%. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Vinyl. H $\delta = 5.8$ – 5.4 ppm (m), H am Carbinol-C 3.8 – 3.3 (m), CH_3S 2.1 (s), allyl. CH_3 1.7 (verbreit. d, $J = 8\text{ Hz}$), restl. H 2.2 – 0.7 (m). – IR (Film): OH 3430 cm^{-1} .

Tab. 2. Reinigung, Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **5a-n** und **6a-c**

Verbindung	Reinigung des Rohprodukts; Sdp.; Schmp.; Brechungsindex	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		NMR-Spektrum (Lösungsmittel, wenn nichts anderes angegeben: CCl ₄); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
			C	H		
3-Butyl-2,2-dimethylcyclobutanon (5a)	Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 92°C/19 Torr; n_D^{20} 1,4360 ^{a)}	C ₁₀ H ₁₈ O (154.3)	Ber. 77.86 Gef. 77.74	11.76 11.64	4-H 3.2 – 2.2 (AB-Teil eines ABX-Sp., J_{AB} 17 Hz), CH ₃ 1.11 (s), 1.01 (s), restl. H 2.2 bis 0.7 (m)	(Film) 2980, 2930, 2870, 2855, 1777, 1463, 1445, 1395, 1379, 1360, 1155, 1061
3- <i>tert</i> -Butyl-2,2-dimethylcyclobutanon (5b)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 2. Dest. 92°C/50 Torr ^{a)}				4-H 2.87 (AB-Teil), restl. Cyclobutyl-H 1.94 (X-Teil), CH ₃ 1.19 (s), 1.16 (s), t-Butyl-H 0.99 (s)	(Film) 2960, 2905, 2870, 1780, 1465, 1448, 1395, 1380, 1368, 1271, 1204, 1191, 1151, 1068, 1030, 630, 620
3- <i>tert</i> -Butyl-2,2-diphenylcyclobutanon (5l)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 2. Dest. 160°C ^{b)} / 0.01 Torr	C ₂₀ H ₂₂ O (278.4)	Ber. 86.29 Gef. 86.09	7.97 8.04	Aryl-H 7.4 (mc), Cyclobutyl-H 3.06 (mc), t-Butyl-H 0.80 (s)	(Film) 3085, 3060, 3020, 2955, 2900, 2865, 1780, 1600, 1492, 1460, 1445, 1394, 1376, 1121, 1082, 760, 740, 697
4- <i>tert</i> -Butyl-2,2-diphenylcyclobutanon (6a)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 2. Umkrist. Äthanol 87°C	C ₂₀ H ₂₂ O (278.4)	Ber. 86.29 Gef. 86.15	7.97 7.99	Aryl-H 7.3 (mc), Cyclobutyl-H 3.3 – 2.3 (m), t-Butyl-H 0.95 (s)	(KJ) 3080, 3060, 3025, 3015, 2995, 2970, 2950, 2900, 2860, 1760, 1590, 1580, 1490, 1487, 1468, 1458, 1449, 1392, 1361, 1335, 1315, 1256, 1212, 1193, 1158, 1109, 1081, 1063, 1046, 1027, 977, 950, 914, 848, 778, 745, 733, 705, 691, 646, 552, 520, 474
2,2-Dimethyl-3-phenylcyclobutanon (5c)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 2. Dest. 88°C/1 Torr (Lit. ^{14b}) 88°C/1 Torr; 37.2 – 38°C (Lit. ^{14b}) 36 – 37°C				Aryl-H 7.06 (mc) (Lit. ^{14b}) 7.15), Cyclobutyl-H 3.26 (intens. d zwischen 2 kleinen s) (Lit. ^{14b}) 3.25), CH ₃ 1.29 (s), 0.73 (s) (Lit. ^{14b}) 1.25, 0.70)	(Film) 3100, 3080, 3060, 3030, 2960, 2923, 2860, 1778, 1603, 1495, 1460, 1450, 1380, 1362, 1156, 1068, 1030, 940, 846, 762, 700, 475

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	Reinigung des Rohprodukts: Sdp.; Schmp.; Brechungsindex	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H	NMR-Spektrum (Lösungsmittel; wenn nichts anderes angegeben: CCl ₄); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
8,8-Diphenylbicyclo-[4,2,0]octan-7-on (5k)	Umkrist. Chloroform/Methanol 129–130°C (Lit. ⁶) 129–130°C	C ₂₀ H ₂₀ O (276.4)	Ber. 86.92 7.29 Gef. 86.82 7.19	Aryl-H 7.6–6.9 (m), Cyclobutyl-H 3.45–3.0 (m), restl. H 2.3–0.5 (m)	(KJ) 3060, 3020, 2980, 2950, 2920, 2850, 1760, 1600, 1575, 1490, 1460, 1445, 1350, 1340, 1310, 1245, 1185, 1145, 1085, 1075, 1050, 1040, 1030, 945, 930, 840, 810, 760, 750, 705, 695, 645, 610, 530, 475
2,2,3,3-Tetramethylcyclobutanon (5d)	Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 100°C/100 Torr ^a); (Lit. ^{14a}) 155°C/760 DNP 118.2–118.4°C (Lit. ^{14a}) 116–117°C			Cyclobutyl-H 2.70 (s) (Lit. ^{14c}) 2.72, CH ₃ 1.16 (s) und 1.03 (s) [Lit. ^{14c}] 1.18 und 1.05]	(Film) 2965, 2925, 2870, 1775, 1460, 1387, 1375, 1370, 1254, 1150, 1062, (Lit. ^{14c}) 1790, 1390, 1378)
3,3-Dimethylspiro[3,5]nonan-1-on (5e ^a)	Dest. 70°C/6 Torr	C ₁₁ H ₁₈ O (166.3)	Ber. 79.46 10.91 Gef. 79.28 10.79	Cyclobutyl-H 2.69 (s), CH ₃ 1.16 (s), Cyclohexyl-H 2.2–1.0 (m)	(Film) 2929, 2870, 1768, 1446, 1368
3,3-Dimethyl-2,2-diphenylcyclobutanon (5m)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 2. präp. SC, SiO ₂ , Pentan/Äther (92:8)			(CDCl ₃) Aryl-H 7.5–7.1 (m), Cyclobutyl-H 2.88 (s) (Lit. ¹⁵) 2.86), CH ₃ 1.32 (s) (Lit. ¹⁵) 1.34)	(KJ) 3085, 3060, 3035, 2980, 2960, 2950, 2920, 2865, 1770, 1595, 1578, 1490, 1460, 1445, 1400, 1385, 1370, 1265, 1255, 1195, 1180, 1160, 1148, 1095, 1080, 1073, 1050, 1028, 1008, 988, 925, 805, 760, 748, 710, 695, 633, 620, 610, 580, 540, 485
2,2-Dimethyl-4,4-diphenylcyclobutanon (6b)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 2. Umkrist. Methanol 44–45°C	C ₁₈ H ₁₈ O ^{e1} (250.3)	Ber. 86.36 7.25 Gef. 86.30 7.56	(CDCl ₃) Aryl-H 7.5–7.1 (m), Cyclobutyl-H 2.77 (s), CH ₃ 1.20 (s)	(KBr) 3080, 3060, 3025, 2960, 2925, 2860, 1773, 1595, 1490, 1460, 1448, 1058, 1030, 1005, 885, 760, 745, 705, 650, 525

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	Reinigung des Rohprodukts; Sdp.; Schmp.; Brechungsindex	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H	NMR-Spektrum (Lösungsmittel; wenn nichts anderes angegeben: CCl ₄); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
2,2,3,3,4-Pentamethylcyclobutanon (5f)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , Pentan/Äther (9:1); 2. Dest. 69°C/24 Torr (Lit. 14a) 171°C/760)			Cyclobutyl-H 3.18 (q 7.2), CH ₃ 1.18 (s), 1.17 (s), 2CH ₃ 0.90 (s), 4-CH ₃ 0.92 (d 7.2)	(Film) 2965, 2930, 2870, 1770, 1473, 1455, 1380, 1370, 1270, 1244, 1162, 1148, 1041, 1000, 970, 903, 858
3,3,4-Trimethyl-2,2-diphenylcyclobutanon (5n)	Umkrist. Methylenchlorid/Methanol 95–100°C ^b	C ₁₉ H ₂₀ O (264.4)	Ber. 86.32 7.63 Gef. 86.15 7.45	Aryl-H 7.5–6.8 (m), Cyclobutyl-H 3.5 (q 6, mit Untergrund), CH ₃ 1.38–0.96 (Pseudosingulets)	(KJ) 3080, 3060, 3020, 2970, 2960, 2910, 2870, 1765, 1600, 1580, 1490, 1470, 1450, 1390, 1380, 1365, 1340, 1275, 1220, 1210, 1190, 1110, 1085, 1050, 1030, 1000, 965, 860, 775, 755, 745, 710, 700, 650, 630, 560, 530, 475
2,2,3-Trimethyl-4,4-diphenylcyclobutanon (5c)					
Hexamethylcyclobutanon (5g)	Dest. 80°C/10 Torr ^b ; DNP 192–192.5°C (Lit. 9 192–193°C)			alle H 1.09 (s); in Benzol: 2-, 4-CH ₃ 1.04 (s), 3-CH ₃ 1.00 (s)	(Film) Vierring- Carbonyl: 1775 (Lit. 9 1765)
2,2,3,3-Tetramethyl-4,4-diphenylcyclobutanon (5h)	Umkrist. CHCl ₃ /CH ₃ OH 137–138°C	C ₂₀ H ₂₂ O (278.4)	Ber. 86.29 7.97 Gef. 86.17 8.07	Aryl-H 7.65–6.95 (m), 3-CH ₃ 1.23 (s), 2-CH ₃ 0.98 (s)	(KJ) 3050, 3030, 3010, 2990, 2970, 2920, 2870, 1755, 1595, 1580, 1490, 1475, 1460, 1445, 1390, 1380, 1370, 1270, 1260, 1220, 1210, 1190, 1135, 1090, 1060, 1030, 1000, 975, 950, 930, 845, 760, 750, 740, 710, 695, 655, 640, 605, 570, 530, 480

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	Reinigung des Rohprodukts; Sdp.; Schmp.; Brechungsindex	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H	NMR-Spektrum (Lösungsmittel; wenn nichts anderes angegeben: CCl ₄); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
2,2,3,3-Tetramethylspiro-[3,5]non-5-en-1-on (5i)	Durch Zusatz von Pentan zum Rohprodukt Ausfällen der polymeren Anteile. Pentanlös. Produkt destilliert, 100°C/10 Torr ^{b)}	C ₁₃ H ₂₀ O (192,3)	Ber. 81.19 10.48 Gef. 80.61 10.50	vinyl. H 5.8 (mc), restl. Cyclohexyl-H 2.2 – 1.53 (m), CH ₃ 1.1 (Pseudosingulets)	(Film) 3020, 2980, 2940, 2860, 2830, 1765, 1695, 1645, 1475, 1450, 1385, 1370, 1250, 1220, 1190, 1170, 1145, 1090, 1005, 980, 957, 925, 895, 870, 853, 835, 810, 740, 720, 675, 660, 615

a) Produkt zeigt laut GC Reinheit von mindestens 95%.
b) Badtemperatur.

c) H. Staudinger und E. Suter, Ber. Deut. Chem. Ges. **53**, 1092 (1920).

d) Massenspektrum: $m/e = 166 (M^+)$, 124, 110, 109, 83, 82, 67, 55. – Massenspektrum des durch GC abgetrennten Nebenprodukts vom Typ 6: $m/e = 166 (M^+)$, 110, 82, 81, 70, 67, 54.

e) Analysenreines Isomerenmisch durch einmalige Umkristallisation (CH₃OH) des Rohprodukts erhalten.

f) Schmelzintervall, Analyse, IR und NMR gelten für das durch Umkristallisieren gereinigte Produktgemisch.

g) R. C. Cookson, A. G. Edwards, J. Hudec und M. Kingsland, Chem. Commun. **1965**, 98.

Tab. 3. Reinigung, Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der Bromhydrine **10** und **12**
 (Ausbeuten unter den entsprechenden Formelbildern im allg. Teil)

Verbindung	Reinigung des Roh- produkts; Sdp.; Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		NMR-Spektrum Lösungsmittel: CCl ₄ ; δ(ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
			C	H		
2-(1-Brom-2-butylcyclopropyl)-2-propanol (10a)	Dest. 93°C/7 Torr	C ₁₀ H ₁₉ BrO (235.2)	Ber. 51.07 Gef. 51.25	8.14 8.03	CH ₃ 1.43 (s), 1.47 (s), restl. H 2.6 – 0.4 (m)	(Film) 3460 (breit), 2955, 2920, 2870, 2855, 1465, 1453, 1380, 1364, 1105, 950, 930, 735
2-(1-Brom-2-tert-butylcyclopropyl)-2-propanol (10b)	Säulenchrom., SiO ₂ , 1. Pentan, 2. Pentan/Äther (8 : 2) oder Dest. 80°C/5 Torr	C ₁₀ H ₁₉ BrO (235.2)	Ber. 51.07 Gef. 50.96	8.14 8.11	CH ₃ 1.59 (s), 1.55 (s), t-Butyl-H 1.05 (s), restl. H 1.9 – 0.7 (m)	(Film) 3500 (breit), 2990, 2960, 2900, 2860, 1463, 1365, 1068, 960, 727
2-(1-Brom-2-phenylcyclopropyl)-2-propanol (10c)	Säulenchrom., SiO ₂ , 1. Pentan, 2. Pentan/ Äther (8 : 2) oder Dest. 90°C/1 Torr; Schmp. 37 – 38°C	C ₁₂ H ₁₃ BrO (255.2)	Ber. 56.49 Gef. 56.27	5.93 5.78	Aryl-H 7.1 (mc), benzyl. H 2.80 (mc), restl. Cyclopropyl-H 1.87 – 1.4 (m), CH ₃ 1.28 (s), 1.24 (s), OH 0.7 (mc)	(Film) 3580, 3470, 3080, 3059, 3011, 2970, 2930, 2865, 1600, 1495, 1446, 1380, 1366, 1327, 1120, 1105, 1080, 1050, 942, 775, 728, 696
2-(1-Brom-2,2-dimethylcyclopropyl)-2-propanol (10d)	Dest. 73°C/14 Torr; Schmp. 44 – 45°C	C ₈ H ₁₃ BrO (207.1)	Ber. 46.39 Gef. 46.36	7.30 7.33	CH ₃ 1.60 (s), 1.46 (s), 2CH ₃ 1.44 (s), Cyclopropyl-H 1.26 (d 6.0), 0.74 (d 6.0), OH 1.28 (s)	(Film) 3500 (breit), 2990, 2943, 2925, 2860, 1460, 1380, 1370, 1302, 1111, 1050, 948, 750
1-(1-Brom-2,2-dimethylcyclopropyl)cyclohexanol (10e)	Säulenchrom., SiO ₂ , 1. Pentan, 2. Pentan/ Äther (8 : 2) oder Dest. 60°C/0.7 Torr	C ₁₁ H ₁₉ BrO (247.2)	Ber. 53.45 Gef. 53.60	7.75 7.84	Cyclohexyl-H 2.35 – 1.00 (m), CH ₃ 1.42 (s), Cyclopropyl-H 1.24 (d 6.3), 0.73 (d 6.3), OH 1.13 (s)	(Film) 3500 (breit), 2990, 2930, 2855, 1448, 1371, 962, 742, 658
1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)cyclohexanol (10f)	1. Säulenchrom., SiO ₂ , a. Pentan, b. Pentan/Äther (8 : 2); 2. Umkrist. Methanol 40.8 – 42°C	C ₁₃ H ₂₁ BrO (273.2)	Ber. 57.15 Gef. 56.95	7.75 7.58	OH 0.86 (mc), restl. H 2.4 – 1.0 (m)	(KJ) 3600, 3000, 2920, 2850, 1445, 1360, 1345, 1255, 1180, 1150, 1120, 1055, 970, 918, 903, 850, 833, 765, 750, 678

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Reinigung des Roh- produkts; Sdp.: Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H	NMR-Spektrum Lösungsmittel: CCl ₄ ; δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
1-(7-Brombicyclo[4.1.0]- hept-7-yl)-1-pentanol (12a)	Dest. 98°C/1 Torr	C ₁₂ H ₂₁ BrO (261.2)	Ber. 55.18 8.11 Gef. 55.38 8.27	H am Carbinol-C 3.2 (mc), restl. H 2.5–0.8 (m)	(Film) 3450, 3005, 2930, 2870, 2855, 1468, 1445, 1375, 1240, 1170, 1125, 1113, 1075, 1048, 1005, 980, 830, 760, 610
α-(7-Brombicyclo[4.1.0]- hept-7-yl)benzylalkohol (12b)	Umkrist. Äther/ Pentan 79–80°C	C ₁₄ H ₁₇ BrO (281.2)	Ber. 59.80 6.09 Gef. 59.54 6.06	Aryl-H 7.8–7.0 (m), H am Carbinol-C 4.5 (d 10), OH 2.25 (d 10), Cyclohexyl-H 2.65–1.05 (m)	(Film) 3500, 3080, 3060, 3020, 2930, 2860, 1495, 1465, 1445, 1375, 1350, 1335, 1270, 1225, 1190, 1175, 1165, 1120, 1080, 1050, 1040, 1020, 970, 920, 835, 760, 740, 695, 640, 630, 620, 590, 465, 450
1-(1-Brom-2,2,3,3-tetra- methylcyclopropyl)- 1-pentanol (12c)	Dest. 87°C/2 Torr			H am Carbinol-C 3.35 (mc), restl. H 2.3–0.7 (m)	(Film) 3450, 3000, 2940, 2870, 1460, 1375, 1238, 1192, 1128, 1110, 1080, 1018, 995, 980, 955, 945, 890, 732, 620

Tab. 4. Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der Oxaspiropentane **11** und der Cyclopropylketone **13**
 (Ausbeuten unter den entsprechenden Formelbildern im allg. Teil)

Verbindung	Sdp. bzw. Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H	NMR-Spektrum Lösungsmittel: CCl ₄ ; δ(ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
4-Butyl-2,2-dimethyl- 1-oxaspiropentan (11a)	79 °C/13 Torr	C ₁₀ H ₁₈ O (154.3)	Ber. 77.86 11.76 Gef. 76.58 11.53	CH ₃ 1.36 (s), restl. H 2.0 – 0.4 (m)	(Film) 3055, 2985, 2975, 2920, 2860, 1466, 1430, 1405, 1372, 1236, 1200, 1125, 1005, 672
4-tert-Butyl-2,2-dimethyl- 1-oxaspiropentan (11b)	73 °C/25 Torr	C ₁₀ H ₁₈ O (154.3)	Ber. 77.86 11.76 Gef. 77.19 12.09	CH ₃ 1.33 (s), t-Butyl-H 0.96, restl. H 1.3 – 0.55 (m)	(Film) 2985, 2955, 2920, 2860, 1479, 1463, 1406, 1375, 1362, 1330, 1262, 1238, 1208, 1200, 1130, 1080, 1009, 928, 900, 851, 810, 686, 640, 440
2,2-Dimethyl-4-phenyl- 1-oxaspiropentan (11c)	70 °C/0.6 Torr			Aryl-H 7.13 (s), benzyl. H 2.27 (mc), CH ₃ 1.47 (s), 1.40 (s), restl. H 1.61 – 1.02 (m)	(Film) 3090, 3065, 3030, 2985, 2960, 2925, 1606, 1500, 1454, 1377, 1210, 1195, 933, 822, 770, 743, 700, 633, 576
2,2,4,4-Tetramethyl- 1-oxaspiropentan (11d)	34 °C/37 Torr	C ₈ H ₁₄ O (126.2)	Ber. 76.14 11.18 Gef. 76.23 11.19	2CH ₃ 1.35 (s), CH ₃ 1.13 (s), 1.10 (s), Cyclopropyl-H 0.62 (s)	(Film) 2980, 2955, 2920, 2860, 1373, 1158, 1014, 834, 673
1,1-Dimethyl-10-oxa- dispiro[2.0.5.1]decane (11e)	36 °C/4 Torr	C ₁₁ H ₁₈ O (166.3)	Ber. 79.46 10.91 Gef. 79.44 10.92	Cyclohexyl-H 1.61 (mc), CH ₃ 1.15 (s), 1.11 (s), Cyclopropyl-H 0.62 (s)	(Film) 3060, 2940, 2860, 1450, 1148, 1092, 1051, 1032, 1004, 986, 890, 870, 840

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung	Sdp. bzw. Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse C H	NMR-Spektrum Lösungsmittel: CCl ₄ ; δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungskonstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm ⁻¹
Dispiro[bicyclo[4.1.0]- heptan-7,2'-oxiran- 3'-cyclohexan] (11f)	48°C/0,003 Torr	C ₁₃ H ₂₀ O (192,3)	Ber. 81,19 10,48 Gef. 81,28 10,57	alle H 2.1 – 1.0 (m)	(Film) 3000, 2940, 2860, 1585, 1448, 1340, 1318, 1255, 1245, 1235, 1160, 1152, 1145, 1110, 1097, 1080, 1035, 1020, 1012, 1000, 970, 950, 910, 855, 845, 830, 820, 805, 750, 727, 690, 663, 645, 590, 550
Butyl-7-norcaryl-keton (13a)	100°C (Badtemp.)/ 0,2 Torr	C ₁₂ H ₂₀ O (180,3)	Ber. 79,94 11,18 Gef. 79,78 11,05	CH ₂ CO 2,44 (t 7,0), restl. H 2,2 – 0,8 (m)	(Film) 3005, 2930, 2860, 1690, 1450, 1420, 1348, 1310, 1270, 1252, 1208, 1158, 1135, 1100, 1060, 1020, 960, 845, 780
7-Norcaryl-phenyl-keton (13b)	25°C (aus Pentan bei -20°C) (Lit. ^{a)} 138°C/0,1 Torr	C ₁₄ H ₁₆ O (200,3)	Ber. 83,96 8,05 Gef. 83,96 8,43	Aryl-H (o) 8,02 – 7,8 (m), Aryl-H (m,p) 7,63 – 7,25 (m), α-Carbonyl-H 2,35 (m), restl. H 2,2 – 1,1 (m)	(Film) 3060, 3020, 2930, 2850, 1665, 1600, 1580, 1450, 1415, 1360, 1345, 1320, 1305, 1295, 1265, 1220, 1170, 1150, 1090, 1075, 1040, 1020, 955, 845, 780, 760, 690, 670
Butyl-(2,2,3,3-tetramethyl- cyclopropyl)-keton (13c)	100°C (Badtemp.)/ 6 Torr	C ₁₂ H ₂₂ O (182,3)	Ber. 79,06 12,17 Gef. 78,90 12,05	CH ₂ CO 2,35 (t 7,0), CH ₃ 1,16 (s), restl. H 1,65 – 0,7 (m)	(Film) 2960, 2920, 2870, 1690, 1465, 1440, 1410, 1390, 1378, 1175, 1130, 1110, 1080, 1018, 995, 830, 660

^{a)} M. Mousseron, R. Jacquier und R. Fraisse, C. R. Acad. Sci. Ser. C 243, 1880 (1956).

7. *Darstellung der Carbinole 16c – e aus Dibromcyclopropanen („Eintopfreaktion“)*: Unter Argon wird eine Lösung von 10 mmol des 1,1-Dibromcyclopropan 1 in 50 ml THF bei -100°C mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium versetzt. Nach 1 stdg. Rühren bei -90 bis -100°C werden 0.9 ml Dimethyldisulfid zugespritzt; anschließend wird weitere 3.5 h bei -90 bis -100°C gerührt. Nach erneuter Zugabe von 10 mmol *n*-Butyllithium wird die Reaktionsmischung 10 min bei -100°C gehalten. Bei gleicher Temp. werden dann 10 mmol Aldehyd zugegeben. Die Lösung wird noch 1–2 h bei -90°C gerührt und anschließend, wie unter 2c) beschrieben, aufgearbeitet.

α -[7-(Methylthio)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]benzylalkohol (16c): Das Rohprodukt wurde mit Pentan/Äther (9:1) über SiO_2 chromatographiert; Ausb. 52%; Sdp. 140°C (Badtemp.)/0.007 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.5$ – 7.1 ppm (m), H am Carbinol-C 4.37 (mc), OH 2.65 (mc), CH_3S 2.13 (s), Cyclohexyl-H 2.2–0.7 (m). – IR (Film): 3440, 3080, 3060, 3030, 3000, 2930, 2860, 1600, 1492, 1450, 1380, 1350, 1320, 1250, 1190, 1085, 1068, 1045, 1035, 1025, 760, 700, 665, 620, 615 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OS}$ (248.4) Ber. C 72.53 H 8.12 Gef. C 72.73 H 7.94

1-[2,2,3,3-Tetramethyl-1-(methylthio)cyclopropyl]-1-propanol (16d): Ausb. 80% Rohprodukt; ohne Reinigung weiterverarbeitet. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): H am Carbinol-C $\delta = 3.8$ – 3.2 ppm (m), CH_3S 2.16 (s), restl. H 1.8–1.0 (m).

α -[2,2,3,3-Tetramethyl-1-(methylthio)cyclopropyl]benzylalkohol (16e): Das Rohprodukt wurde mit kaltem Pentan gewaschen, Ausb. 69%, Schmp. 100 – 101°C (aus Äther/Pentan). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.5$ – 7.0 ppm (m); H am Carbinol-C 4.83 (mc), OH 2.2 (mc), CH_3S 1.43 (s), CH_3 1.3 (zwei um 0.03 ppm getrennte s). – IR (KJ): 3300, 3080, 3060, 3000, 2950, 2920, 2870, 1600, 1495, 1455, 1447, 1372, 1330, 1310, 1250, 1195, 1110, 1090, 1070, 1040, 1020, 925, 760, 750, 695, 665, 650, 625 cm^{-1} .

8. *Umsetzung der Carbinole 16 zu den Cyclobutanonen 17*: Eine Mischung aus 20 ml Trifluoressigsäure und 5 ml Wasser wird bei Raumtemp. oder unter Eiskühlung zu 500 mg des Carbinols gegeben. Man läßt 10–15 min bei Raumtemp. rühren, gießt dann in die dreifache Menge Wasser, extrahiert viermal mit insgesamt 150 ml Pentan, wäscht die vereinigten Pentanphasen mit 7proz. Kalilauge und mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukte werden durch präparative Schichtchromatographie oder Destillation gereinigt.

8-Äthylbicyclo[4.2.0]octan-7-on (17a): Reinigung durch präp. SC, SiO_2 , Laufmittel Pentan/Äther (95:5), Ausb. 47%, Sdp. 100°C (Badtemp.)/2 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): α -Carbonyl-H $\delta = 3.04$ ppm (mc), restl. H 2.7–0.5 (m), endständige CH_3 0.94 (t, $J = 7$ Hz). – IR (Film): 2960, 2930, 2850, 1770, 1460, 1445, 1375, 1315, 1305, 1200, 1142, 1027, 1003, 972, 930, 915, 845, 808, 780 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.60 Gef. C 77.44 H 10.53

8-(1-Propenyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-on (17b): Reinigung durch präp. SC, SiO_2 , Laufmittel Pentan/Äther (95:5), Ausb. 40%, Sdp. 100°C (Badtemp.)/1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Vinyl. H $\delta = 5.8$ – 5.2 ppm (m), α -Carbonyl-H 4.0–2.9 (m), allyl. CH_3 1.7 (verbreit. d, $J = 5$ Hz), restl. H 2.8–0.7 (m). – IR (Film): 3020, 2930, 2855, 1775, 1660, 1450, 1375, 1360, 1340, 1310, 1195, 1140, 1110, 1035, 965, 915 cm^{-1} .

8-Phenylbicyclo[4.2.0]octan-7-on (17c): Reinigung durch Destillation; Sdp. 115°C (Badtemp.)/0.005 Torr, Ausb. 76%. Analysenreine Probe durch präp. SC, SiO_2 , Laufmittel Pentan/Äther (85:15) und anschließende Umkristallisation aus Pentan. Schmp. 44 – 45°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.12$ ppm (mc), benzyl. H 4.12 (d, $J = 7$ Hz; durch Fernkopplung aufgespalten, $J = 2$ Hz), α -Carbonyl-H 3.2 (mc), restl. Cyclobutyl-H 2.6 (mc), restl. Cyclohexyl-H 2.4–0.7 (m).

– IR (Film): 3080, 3060, 3020, 2930, 2850, 1775, 1600, 1580, 1495, 1448, 1305, 1290, 1185, 1140, 1110, 1095, 1075, 1055, 1030, 995, 985, 730, 710, 695, 670 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.95 H 8.03

4-Äthyl-2,2,3,3-tetramethylcyclobutanon (**17d**): Reinigung durch Destillation, Sdp. 52°C/10 Torr; präp. SC, SiO_2 , Laufmittel Pentan/Äther (9 : 1), Ausb. 40%. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Cyclobutyl-H $\delta = 2.94$ ppm (t, $J = 7$ Hz), CH_3 1.20 (s), 1.16 (s), 0.93 (s), 0.90 (s), C_2H_5 1.65–0.85 (m). – IR (Film): 2960, 2950, 2875, 1765, 1377, 1370, 1295, 1232, 1162, 1145, 1024, 1012, 890, 756 cm^{-1} .

2,2,3,3-Tetramethyl-4-phenylcyclobutanon (**17e**): Reinigung durch präp. SC, SiO_2 , Laufmittel Pentan/Äther (95 : 5), Ausb. 42%, Sdp. 100°C (Badtemp.)/0.01 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.23$ ppm (s), Cyclobutyl-H 4.45 (s), CH_3 1.38 (s), 1.30 (s), 1.00 (s), 0.72 (s). – IR (CCl_4): 3080, 3060, 3020, 2960, 2920, 2860, 1770, 1600, 1490, 1468, 1455, 1448, 1375, 1368, 1265, 1228, 1142, 1130, 1032 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202.3) Ber. C 83.12 H 8.97 Gef. C 82.90 H 8.88

9. Spiro[bicyclo[4.2.0]octan-7,1'-cyclohexan]-8-on (**5o**): Eine Lösung von 400 mg Oxaspiropentan **11f** in 40 ml Methylenchlorid wird mit etwa 1 g LiJ 13 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert, dreimal mit Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird i. Vak. destilliert. Ausb. 356 mg (89%), Sdp. 100°C (Badtemp.)/0.07 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): α -Carbonyl-H $\delta = 3.4$ ppm (mc), restl. H 2.3–0.9 (m). – IR (Film): 2930, 2860, 1765, 1450, 1357, 1340, 1305, 1210, 1190, 1165, 1140, 1000, 975, 930, 900, 830, 780 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 81.07 H 10.51

10. 3-tert-Butyl-2,2,4-trideutero-4,4-diphenylbuttersäure-methylester (**7**): Eine Lösung von 93 mg Cyclobutanon **5l** in 10 ml Äther wird mit einer Mischung aus 154 mg Kalium-tert-butylat, 1.2 ml CH_3OD und 5 ml Äther versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt; anschließend wird in Pentan aufgenommen, einmal mit etwa 1 ml D_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert das Rohprodukt (100 mg) spontan aus und wird mit kaltem Pentan mehrmals gewaschen. Schmp. 82–85°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.55$ –6.95 ppm (m), CH_3O 3.30 (s), 3-H 2.94 (breites s), $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ 0.84 (s). – IR (KJ): 2950, 1730, 1595, 1490, 1250 cm^{-1} .

11. 2-tert-Butyl-2,4-dideutero-4,4-diphenylbuttersäure-methylester (**8**): Zu einer Mischung aus 24 mg Cyclobutanon **6a**, 1 ml CH_3OD und 5 ml THF gibt man 131 mg Kalium-tert-butylat und läßt 48 h bei Raumtemp. rühren. Nach Aufarbeitung mit Pentan, wie unter 10) beschrieben, Ausb. 27.6 mg. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.4$ –7.0 ppm (m), CH_3O 3.54 (s), 3-H 2.24 (AB-System, $J = 14$ Hz), $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ 0.91 (s). – IR (Film): CO 1730 cm^{-1} .

12. Behandlung der Isomerenmischung **5n/6c** mit Kalilauge: In 50 ml 7.5proz. methanolischer KOH-Lösung werden 255 mg des durch einmaliges Umkristallisieren gereinigten Cyclobutanongemisches **5n/6c** 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 50 ml 2 N HCl angesäuert und mit Äther dreimal extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Präp. SC (S O_2) des erhaltenen Rohprodukts (277 mg) mit Pentan/Äther (9 : 1) als Laufmittelgemisch liefert:

3,3,4-Trimethyl-2,2-diphenylcyclobutanon (**5n**): 23 mg (schneller laufende Zone), Schmp. 129°C (aus Äthanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.2$ ppm (mc), Cyclobutyl-H 3.17 (q, $J = 7$ Hz), 3- CH_3 1.38 (s) und 1.01 (s); 4- CH_3 0.99 (d, $J = 7$ Hz). – IR (KJ): 3080, 3060, 3030, 3015, 2970, 2930, 2865, 1760, 1595, 1578, 1492, 1446, 1390, 1371, 1090, 1060, 1050, 1030, 1000, 860, 760, 750, 710, 700, 659, 609, 572, 517 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$ (264.4) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.28 H 7.59

2,2,3-Trimethyl-4,4-diphenylbuttersäure-methylester (**9**): 173 mg; Reinigung durch Waschen mit kaltem Pentan, Schmp. 43–44°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.2$ ppm (mc), 4-H 3.77

(d, $J = 9.6$ Hz), CH_3O 3.21 (s), 3-H um 3.0 (m), 2- CH_3 1.13 (s) und 0.92 (s), 3- CH_3 0.76 (d, $J = 7.0$ Hz). – IR (Film): 3080, 3060, 3020, 2980, 2962, 2875, 2818, 1729, 1596, 1581, 1492, 1460, 1450, 1430, 1390, 1365, 1261, 1232, 1187, 1145, 1128, 1071, 1028, 1000, 981, 846, 765, 742, 704, 694, 620, 615, 600, 547 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (296.4) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.77 H 8.08

13. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der γ -Lactone 18*: Eine Lösung von 1 mmol Cyclobutanon in 10 ml Methanol wird bei Raumtemp. nacheinander mit 0.6 ml 30proz. Wasserstoffperoxid und 0.2 ml 25proz. Natronlauge versetzt. Nach 4stdg. Rühren werden 20 ml 10proz. Salzsäure zugegeben. Man extrahiert viermal mit je 40 ml Äther und trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 . Die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukte werden durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

Spiro[8-oxabicyclo[4.3.0]nonan-7,1'-cyclohexan]-9-on (18a): Ausb. 85%, Sdp. 130°C (Badtemp.)/0.06 Torr, Schmp. 48°C (aus Pentan). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1-H $\delta = 2.80$ ppm (mc), restl. H 2.3 bis 0.9 (m). – IR (Film): 2960, 2860, 1765, 1450, 1366, 1326, 1300, 1285, 1190, 1125, 1106, 1021, 1005, 972, 955, 943, 913, 883, 848, 724, 603 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 74.99 H 9.68

9,9-Diphenyl-8-oxabicyclo[4.3.0]nonan-7-on (18b): Ausb. 94%, Schmp. 148°C (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Aryl-H $\delta = 7.2$ ppm (mc), 1-H 3.1 (mc), 6-H 2.6 (mc), restl. H 2.2–0.9 (m). – IR (KJ): 3060, 2930, 2855, 1765, 1596, 1491, 1447, 1359, 1325, 1205, 1192, 1184, 1166, 1132, 1111, 1078, 1038, 1029, 970, 949, 913, 760, 755, 740, 708, 702, 662, 641, 532 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.06 H 6.88

β -Butyl- γ -methyl- γ -valerolacton (18c): Ausb. 64%, Sdp. $74^\circ\text{C}/0.8$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Lactonring-H $\delta = 2.2$ ppm (mc), CH_3 1.38 (s), 1.20 (s), restl. H 1.4–0.8 (m). – IR (Film): 2960, 2930, 2870, 1770, 1465, 1388, 1373, 1265, 1134, 1096, 956, 932, 918, 832, 644, 533 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.2) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 69.30 H 11.09

α -Äthyl- β,β,γ -trimethyl- γ -valerolacton (18d): Ausb. 95%, Sdp. 100°C (Badtemp.)/6 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): α -H $\delta = 2.2$ ppm (mc), 2 CH_3 1.27 (s), CH_3 1.03 (s), CH_3 0.87 (s), Äthyl-H 1.6 bis 0.85 (m). – IR (Film): 2970, 2925, 2870, 1760, 1456, 1394, 1380, 1371, 1321, 1268, 1221, 1190, 1171, 1095, 1072, 959, 926, 807, 776, 748, 530, 488 cm^{-1} .

[522/74]