

Kleine Ringe, 31¹⁾

Nachbargruppeneffekte bei Cyclobuten-Verbindungen

Tugmaç Sayraç^{a)} und *Günther Maier*^{b)} *

Middle East Technical University,
Ankara, Türkei^{a)}, und

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^{b)},
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 11. Dezember 1979

Die aus Anhydrid **2** unter Friedel-Crafts-Bedingungen intermediär entstehende Benzoylcyclobutencarbonsäure **6** addiert ein Molekül Benzol an die formal isolierte Doppelbindung. Hauptprodukt ist Verbindung **5a**, Nebenprodukt das Stereoisomere **5b**. Eine Erklärung für die hohe Selektivität bietet eine Nachbargruppen-Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Benzoylgruppe im Cyclobuten-Derivat **6**.

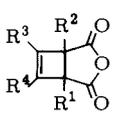
Small Rings, 31¹⁾

Neighbouring Group Effects in Cyclobutene Derivatives

Benzoylcyclobutenecarboxylic acid **6**, formed as an intermediate from anhydride **2** under Friedel-Crafts conditions, adds one molecule of benzene to the formally isolated double bond. Main product is compound **5a**, a minor component is stereoisomer **5b**. This high selectivity can be explained by a neighbouring group relationship between double bond and benzoyl group in the cyclobutene derivative **6**.

Die UV-Absorptionsbande von Cyclobutendicarbonsäureanhydriden wird mit zunehmender Zahl an Alkylsubstituenten bathochrom verschoben. Parallel dazu nimmt die Extinktion zu. Diese Befunde sprechen für eine homokonjugative Wechselwirkung²⁾ zwischen der Doppelbindung und den Carbonylgruppen des Anhydridringes. Die ausgeprägte Bande von Tetramethylderivat **3** hat uns vor einigen Jahren veranlaßt, seine Photochemie zu untersuchen. Die dabei beobachtete Abspaltung der Anhydridbrücke³⁾ hat zu einer Renaissance der Cyclobutadien-Forschung geführt⁴⁾.

Die genannte Nachbargruppenbeteiligung sollte ganz allgemein Konsequenzen für die Chemie von in Allylstellung acylierten Cyclobuten-Verbindungen haben. Ein erster Fingerzeig in dieser Richtung hat sich bei dem Versuch ergeben, in Fortführung der Arbeiten über das Diazanorcaradien-Ringsystem⁵⁾ Anhydrid **2** entsprechend dem Cyclopropandicarbonsäureanhydrid unter Friedel-Crafts-Bedingungen in die Benzoylcarbonsäure **6** umzuwandeln. Dabei addiert diese ein zusätzliches Molekül Benzol. Eine Reaktion dieses Typs ist zwar nicht unbekannt⁶⁾, es stellt sich aber die Frage, inwieweit im Falle der Cyclobutendicarbonsäureanhydride Nachbargruppeneffekte eine dirigierende Wirkung ausüben. Eine Antwort darauf wird in dieser Arbeit gegeben.

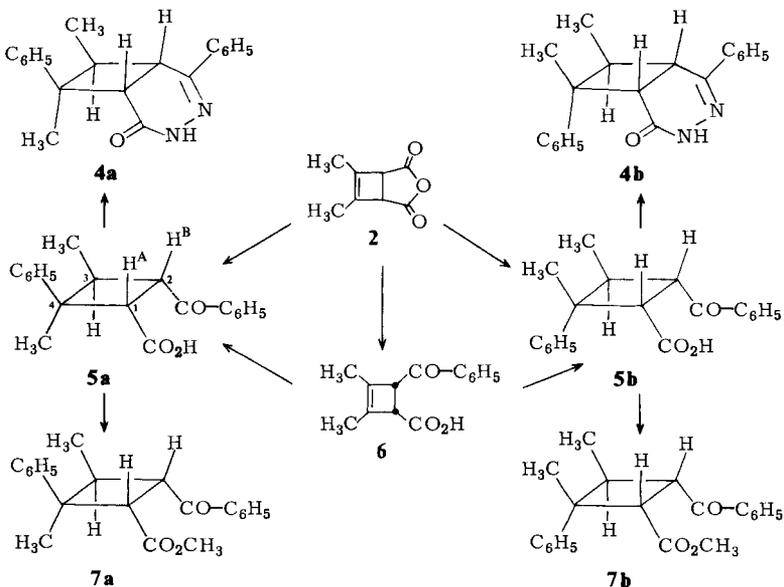
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{\max} [nm]	ϵ
1 ⁷⁾	H	H	H	H	228	670
2 ⁸⁾	H	H	CH ₃	CH ₃	236.5	1480
3 ⁸⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	241	1640

A. Reaktion von Dimethylcyclobutendicarbonsäureanhydrid **2** mit Benzol/ AlCl_3

Setzt man Anhydrid **2** mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid um, so isoliert man nicht die erwartete Benzoylcarbonsäure **6**, sondern ein Gemisch von zwei Verbindungen. Diese müssen nach NMR-Spektrum, Elementaranalyse und spektroskopischen Daten ein zusätzliches Benzolmolekül an der Doppelbindung von **6** aufgenommen haben.

Um zu testen, ob Cyclobuten **6** die gemeinsame Zwischenstufe für beide Reaktionsprodukte ist, haben wir dieses durch Addition von Phenylmagnesiumbromid aus **2** dargestellt. Unter analogen Friedel-Crafts-Bedingungen entstehen aus **6** die gleichen Addukte in identischem Verhältnis (77% : 23%).

Für die Konstitution der zwei Reaktionsprodukte gibt es eine Fülle von Möglichkeiten: a) Benzoyl- und Carboxylgruppe können *cis* oder *trans* zueinander stehen, b) der Phenylrest vermag an C-3 oder C-4 einzutreten, c) der Phenylsubstituent kann eine *cis*- oder *trans*-Orientierung zur Benzoylgruppe einnehmen, und dieselbe Variabilität besteht bezüglich des addierten Wasserstoffatoms. Es gibt demnach insgesamt 16 mögliche Konstitutionen, je 8 in der Reihe der *cis*- oder *trans*-konfigurierten Benzoylcarbonsäuren. Alle diese Verbindungen sind chiral, womit sich die Zahl der theoretisch denkbaren Isomeren auf insgesamt 32 erhöht.



Die Festlegung der Konstitutionen der zwei gefundenen Addukte ist durch Kombination von chemischen und spektroskopischen Argumenten gelungen. Alle nachstehend aufgeführten Befunde sprechen dafür, daß das Hauptprodukt durch Formel **5a**, das Nebenprodukt durch **5b** richtig wiedergegeben wird.

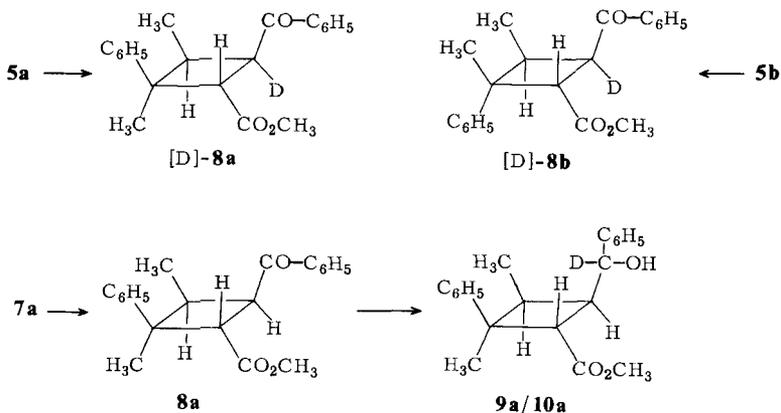
Die *cis*-Orientierung von Benzoyl- und Carboxylgruppe ist leicht zu beweisen. Sowohl **5a** als auch **5b** reagieren mit Hydrazin zu den Pyridazinonen **4a** und **4b**. Die dabei angewandten milden Reaktionsbedingungen schließen eine dem Ringschluß vorangehende *cis/trans*-Isomerisierung aus.

Schwieriger ist es, die Position des Phenylrestes zu bestimmen. Die aus den NMR-Spektren der Addukte **5a** und **5b** bzw. der daraus mit Diazomethan erhältlichen Benzoylcarbonsäureester **7a** und **7b** ablesbaren Informationen reichen dazu nicht aus. Das NMR-Spektrum von Addukt **5a** zeigt für die beiden Protonen H^A und H^B ein einfaches Dublett und ein Dublett eines Dubletts bei $\tau = 6.28$ und 5.28 . Stammt das Doppeldublett von H^B, so müssen die beiden benachbarten C-Atome je ein H-Atom tragen. Die chemischen Verschiebungen sind aber zu wenig unterschiedlich, um diese Zuordnung eindeutig zu stützen. Dieselbe Situation gilt für den Ester **7a**. Noch weniger aufschlußreich sind die spektroskopischen Daten von Säure **5b** und dem zugehörigen Ester **7b**. Die drei Vierringprotonen in **5b** und **7b** erscheinen als komplexe Multipletts.

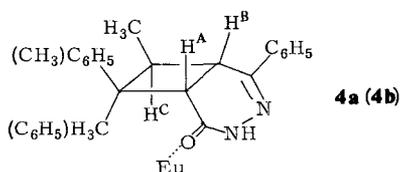
Eine Entscheidung darüber, ob das Dublett eines Dubletts im Spektrum von **5a** dem Proton H^A oder H^B zukommt, müßte durch gezielten Austausch des zur Benzoylgruppe α -ständigen Protons gegen Deuterium gelingen. Zwangsläufig gerät man dabei in die Reihe der *trans*-konfigurierten Ester **8**. So führt Einwirkung von Natriumhydroxid in schwerem Wasser auf **5a** zur entsprechenden *trans*-Benzoylcarbonsäure. Nach Veresterung mit Diazomethan unterscheidet sich das NMR-Spektrum von [D]-**8a** von der nicht deuterierten Verbindung **8a** dadurch, daß das Doppeldublett nicht mehr vorhanden ist und das zur Estergruppe α -ständige Wasserstoffatom als Singulett bei $\tau = 6.23$ erscheint. Das Dublett eines Dubletts im Falle von **8a** ist demnach im Addukt **5a** dem Proton H^B zuzuschreiben. In anderen Worten: Der Phenylrest sitzt in Stellung 4. Auf analoge Weise läßt sich die Stellung des Phenylrestes im Nebenprodukt **5b** bestimmen. Führt man dieses in den *trans*-Ester [D]-**8b** über, so findet man im NMR-Spektrum für H^A ein Singulett bei $\tau = 6.22$. Damit ist gezeigt, daß bei der Addition von Benzol an die Doppelbindung in **6** der Phenylrest ausschließlich in Position 4 addiert wird und die beiden isolierten Produkte Konfigurationsisomere sind.

Diese Aussage wird durch Reduktionsversuche bestätigt. Gelingt es, im Ester **7a** die Benzoylgruppe selektiv mit Natriumborbordeuterid zu reduzieren, so muß das Dublett eines Dubletts eine starke Verschiebung zu höherem Feld erfahren. Überraschenderweise ist Ester **7a** unter den üblichen Bedingungen der Hydridreduktion inert. Bei der Aufarbeitung erhält man keinen Alkohol, sondern lediglich den *trans*-Ester **8a**. Dessen NMR-Spektrum zeigt wiederum ein Doppeldublett bei $\tau = 5.90$ und ein Dublett bei 6.23 . Wird **8a** erneut mit NaBD₄ umgesetzt, so tritt jetzt eine Reaktion ein – offenbar ist der *trans*-reaktiver als der *cis*-Ester –, und es entstehen zwei Alkohole **9a** und **10a**, die sich dünn-schichtchromatographisch trennen lassen. Beide sind offenbar Diastereomere. Ihre NMR-Spektren entsprechen der Erwartung. Während sich die Lage des Dubletts von **8a** nur wenig ändert (von $\tau = 6.23$ auf 6.66 bzw. 6.74), verschiebt sich das

Doppeldublett um 1.5 ppm von $\tau = 5.90$ auf 7.46 bzw. 7.31, d. h. auch hiernach ist das im Spektrum von **8a** auftretende Dublett eines Dubletts H^B zuzuordnen.



Nunmehr bleibt die Stereochemie an den Ringatomen 3 und 4 zu klären. Entsprechende Auskünfte geben NMR-Shiftversuche mit den Pyridazinonen **4a** und **4b**. Setzt man voraus, daß das Europiumatom am Sauerstoff in Richtung der C=O-Achse koordiniert ist⁹⁾, so lassen sich aus den gemessenen relativen Verschiebungen (Tab.) folgende Schlüsse ziehen: a) die zu H^C geminale Methylgruppe ist am weitesten vom Europium entfernt, b) die Distanz zu H^B und H^C ist größer als zu H^A und NH, c) in **4a** wird durch die sperrige Methylgruppe das Europiumatom zur heterocyclischen Seite hin abgedrängt (kleinere Verschiebung für H^C , größere für H^A , H^B , NH), d) **4a** und **4b** unterscheiden sich in der Konfiguration an C-4, denn die Verschiebungen des dort verankerten Phenyl- und Methylsubstituenten werden gegeneinander vertauscht.



Tab.: Relative Verschiebungen (in Hz) der Protonen in **4a** und **4b**

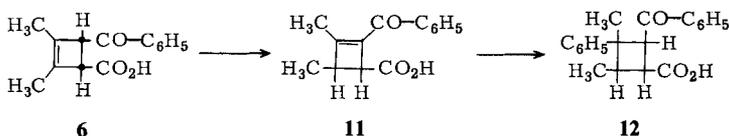
	H_3C-C-H^C	H^C	H^B	H^A	NH	$C_6H_5-C-CH_3$	$H_3C-C-C_6H_5$
4a	180	230	310	820	970	335	437
4b	173	333	293	715	821	470	276

Die verschiedene Lage der Estermethylgruppe in den 1H -NMR-Spektren von **7a** und **7b** ($\tau = 6.34$ bzw. 7.08, d. h. starke Hochfeldverschiebung im Falle von **7b** durch den Anisotropieeinfluß des *cis*-ständigen Phenylsubstituenten) steht mit dieser Interpretation im Einklang.

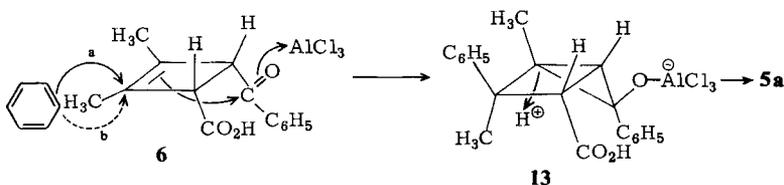
Quintessenz dieser Argumentationskette ist: Dem als Hauptprodukt gefaßten Pyridazinon kommt Konstitution **4a** und damit der zugehörigen Benzoylcyclobutancarbonsäure Konstitution **5a** zu. Die Verbindungen der Serie **b** weisen lediglich umgekehrte Konfiguration in Ringposition 4 auf.

B. Diskussion

Für die Addition von Benzol an die Benzoylcarbonsäure **6** kommen zwei Alternativwege in Frage. Eine Möglichkeit ist die, daß zunächst eine Tautomerisierung zu **11** stattfindet und dieses α,β -ungesättigte Keton nach Art einer Michael-Addition weiterreagiert. Die so gebildeten Addukte **12** müßten den Phenylrest in Stellung 3 tragen. Außerdem wäre nach diesem Mechanismus nicht einzusehen, warum nur zwei konfigurationsisomere Addukte entstehen.



Das experimentelle Ergebnis spricht für eine völlig andere Reaktionsweise. Entsprechend der in den Anhydriden **1** bis **3** vorgezeichneten homokonjugativen Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Carbonylgruppe bestimmt ein ausgeprägter Nachbargruppeneffekt das reaktive Verhalten von **6**. Die durch das Aluminiumchlorid induzierte positive Ladung am Carbonylkohlenstoff wird partiell durch die π -Bindung des Cyclobutenrings übernommen. Die daraus resultierende Partialladung in Position 4 kann nun als Zentrum des elektrophilen Angriffs am Benzol dienen. Dieser sollte aus stereoelektronischen Gründen bevorzugt von der der Benzoylgruppe gegenüberliegenden Seite (Weg a) erfolgen. Es mag hinzukommen, daß die Carboxylgruppe mithilft, den Angriff von der *endo*-Seite her zu verhindern.



Das über den entsprechenden σ -Komplex entstehende Zwischenprodukt vom Typ **13** führt unter Öffnung des Dreiringes zum Endprodukt **5a**. In Übereinstimmung damit, daß unter sauren Bedingungen Cyclopropanole stereospezifisch eine *endo*-Protonierung¹⁰ erfahren, tritt bei dieser letzten Reaktionsstufe keine zusätzliche stereochemische Komplikation auf. Daraus erklärt sich, warum außer **5a** nur ein einziges Nebenprodukt **5b** gebildet wird, bedingt dadurch, daß auf der Stufe **6** \rightarrow **13** der Phenylrest in geringem Maße auch von der *endo*-Seite her (Weg b) eintritt. Der vorgestellte Mechanismus vermag alle gestellten Forderungen zu erfüllen: Regiospezifität der Addition von Benzol, Stereoselektivität bezüglich der Orientierung des Phenylrestes in Position 4 und stereospezifische Aufnahme des Wasserstoffatoms am Nachbar-C-Atom 3.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. T. S. dankt den *Fachbereichen Chemie der Universitäten Marburg und Gießen* für die freundliche Aufnahme während seines „sabbatical leave“ von der Middle East Technical University.

Experimenteller Teil

Benzoylcyclobutancarbonsäuren 5a und 5b: 2.00 g (13.33 mmol) **2** in 50 ml Benzol wurden zu einer Suspension von 5.00 g (37.5 mmol) Aluminiumchlorid in 50 ml Benzol getropft. Die rote Reaktionsmischung wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt, anschließend auf 100 ml eisgekühlte verd. Salzsäure gegossen, die Benzolschicht abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die benzolischen und etherischen Lösungen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein bräunliches Öl, welches nach dem NMR-Spektrum nur zwei Addukte (77% **5a** und 23% **5b**) enthielt. Das Rohprodukt gab beim Aufnehmen in wenig Ether 2.2 g (55%) Addukt **5a**. Beim Versetzen der Mutterlauge von **5a** mit 15 ml Petrolether und Stehenlassen im Kühlschrank fiel in wechselnder Ausbeute (200–400 mg; 5–10%) das Addukt **5b** aus.

2c-Benzoyl-3t,4c-dimethyl-4t-phenyl-1r-cyclobutancarbonsäure (5a): Farblose Kristalle, Schmp. 178 °C (aus Ether/Petrolether). – IR (KBr): 1680, 1600, 1580 (Benzoyl), 1700 cm⁻¹ (Säurecarbonyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.90 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.40 (s, 3H), 6.70 (dq, J = 7, 9.5 Hz, 1H), 6.28 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 5.28 (dd, J = 9.5, 9.5 Hz, 1H), 2.74 (s, 5H), 2.0–2.8 (m, 5H).

C₂₀H₂₀O₃ (308.4) Ber. C 77.89 H 6.54 Gef. C 77.69 H 6.33

2c-Benzoyl-3t,4t-dimethyl-4c-phenyl-1r-cyclobutancarbonsäure (5b): Farblose Kristalle, Schmp. 204 °C (aus Ether/Petrolether). – IR (KBr): 1660, 1600, 1580 (Benzoyl), 1725 cm⁻¹ (Säurecarbonyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.73 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.48 (s, 3H), 6.20–6.70 (m, 3H), 3.03 (s, 5H), 2.30–2.85 (m, 5H).

C₂₀H₂₀O₃ (308.4) Ber. C 77.89 H 6.54 Gef. C 77.95 H 6.51

2c-Benzoyl-3,4-dimethyl-3-cyclobuten-1r-carbonsäure (6)¹¹⁾: Eine aus 3.33 g (21 mmol) Brombenzol und 1.00 g Magnesium in 60 ml absol. Ether hergestellte Grignard-Lösung wurde im Verlauf von 3 h in eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 3.00 g (20 mmol) **2** in 100 ml Ether getropft, das Gemisch noch 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf 150 ml Eiswasser gegossen. Ansäuern mit 6 N HCl, Ausschütteln der wäßrigen Phase, Trocknung über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels ergab 2.85 g öliges Rohprodukt. Weitere Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel lieferte mit Petrolether/Ether (4:1) ein als Nebenprodukt entstandenes Lacton, anschließend (Petrolether/Ether = 2:1) 1.15 g (25%) **6**. Farblose Kristalle, Schmp. 108–109 °C (aus Ether/Petrolether). – IR (KBr): 1670, 1600, 1580 (Benzoyl), 1705 cm⁻¹ (Säurecarbonyl). – UV (CH₃OH): λ_{max} = 244 nm (lg ε = 4.1). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.25 (br. s, 6H), 6.23 (br. s, 1H), 5.50 (br. s, 1H), 2.00–2.70 (A₂B₃, 5H), 1.12–2.00 (br. s, OH).

C₁₄H₁₄O₃ (230.3) Ber. C 73.00 H 6.14 Gef. C 72.83 H 6.12

Bei der Friedel-Crafts-Reaktion von 680 mg (2.9 mmol) **6** unter den gleichen Bedingungen wie bei **2** waren lt. NMR-Spektrum die gleichen Additionsprodukte **5a** und **5b** in identischem Verhältnis entstanden.

Pyridazinone 4a und 4b: 200 mg (0.65 mmol) **5a** wurden in 20 ml Ethanol mit 1 ml Hydrazinhydrat versetzt und bei Raumtemp. 24 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein zähes Harz, welches beim Anreiben mit Methanol fest wurde. Umkristallisieren aus Methanol er-

gab 142 mg (72%) **4a**. Unter den gleichen Bedingungen wurden aus 150 mg (0.47 mmol) **5b** 108 mg (74%) **4b** erhalten.

7-exo,8-endo-Dimethyl-5,8-exo-diphenyl-3,4-diazabicyclo[4.2.0]oct-4-en-2-on (4a): Farblose Kristalle, Schmp. 201–203°C. – IR (KBr): 3260, 3120, 2970 (NH), 1685 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.00 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.67 (s, 3H), 5.80–6.68 (m, 3H), 2.27–2.73 (m, 10H), 0.93 (s, 1H).

C₂₀H₂₀N₂O (304.4) Ber. C 78.91 H 6.62 N 9.21 Gef. C 78.83 H 6.56 N 9.37

7-exo,8-exo-Dimethyl-5,8-endo-diphenyl-3,4-diazabicyclo[4.2.0]oct-4-en-2-on (4b): Farblose Kristalle, Schmp. 199–200°C. – IR (KBr): 3230, 3100, 2960 (NH), 1665 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.70 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.37 (s, 3H), 6.16–6.90 (m, 3H), 2.17–2.73 (m, 10H), 1.63 (s, 1H).

C₂₀H₂₀N₂O (304.4) Ber. C 78.91 H 6.62 N 9.21 Gef. C 78.79 H 6.57 N 9.40

Benzoylcarbonsäure-methylester 7a und 7b: 1.00 g (3.26 mmol) **5a** in 20 ml Methanol wurde bis zur bleibenden gelben Farbe tropfenweise mit etherischer Diazomethanlösung versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether/Petrolether lieferte 1.00 g (96%) **7a**. Veresterung von 300 mg (0.98 mmol) **5b** nach der gleichen Methode gab 302 mg (94%) **7b**.

2c-Benzoyl-3t,4c-dimethyl-4t-phenyl-1r-cyclobutancarbonsäure-methylester (7a): Farblose Kristalle, Schmp. 134°C. – IR (KBr): 1665, 1590, 1580 (Benzoyl), 1725 cm⁻¹ (Estercarbonyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.94 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.41 (s, 3H), 6.72 (dq, J = 7, 10 Hz, 1H), 6.36 (d, J = 7 Hz, 1H), 6.34 (s, 3H), 5.38 (dd, J = 10, 10 Hz, 1H), 2.74 (s, 5H), 2.04–2.80 (m, 5H).

C₂₁H₂₂O₃ (322.4) Ber. C 78.23 H 6.88 Gef. C 78.23 H 7.04

2c-Benzoyl-3t,4t-dimethyl-4c-phenyl-1r-cyclobutancarbonsäure-methylester (7b): Farblose Kristalle, Schmp. 116–117°C. – IR (KBr): 1675, 1600, 1580 (Benzoyl), 1730 cm⁻¹ (Estercarbonyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.67 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.42 (s, 3H), 7.08 (s, 3H), 5.88–6.67 (m, 3H), 2.83 (s, 5H), 2.17–2.79 (m, 5H).

C₂₁H₂₂O₃ (322.4) Ber. C 78.23 H 6.88 Gef. C 78.19 H 6.98

Benzoyl-cyclobutancarbonsäure-methylester [D]-8a und [D]-8b: Zu einer 20proz. NaOD-Lösung wurden 200 mg (0.65 mmol) **5a** gegeben. Nach etwa 5stdg. Rühren war die Säure vollständig in Lösung gegangen. Es wurde mit konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert und anschließend viermal mit Ether extrahiert. Abziehen des Ethers und Verestern des erhaltenen Rückstandes mit Diazomethan lieferte in quantitativer Ausbeute (200 mg) den deuterierten *trans*-Ester [D]-**8a**. Unter den gleichen Bedingungen lieferten 120 mg (0.39 mmol) **5b** 120 mg *trans*-Ester [D]-**8b**.

[2-D]-2t-Benzoyl-3t,4c-dimethyl-4t-phenyl-1r-cyclobutancarbonsäure-methylester ([D]-8a): Farblose Kristalle, Schmp. 93°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.72 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.64 (s, 3H), 7.24 (q, J = 7 Hz, 1H), 6.27 (s, 3H), 6.23 (s, 1H), 1.80–2.87 (m, 10H).

C₂₁H₂₁DO₃ (323.4) Ber. C 77.99 H 7.16 Gef. C 78.05 H 6.97

[2-D]-2t-Benzoyl-3t,4t-dimethyl-4c-phenyl-1r-cyclobutancarbonsäure-methylester ([D]-8b): Farblose Kristalle, Schmp. 114°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.69 (d, J = 7 Hz, 3H), 8.43 (s, 3H), 7.02 (s, 3H), 6.22 (s, 1H), 6.03 (q, J = 7 Hz, 1H), 1.80–2.40 (m, 5H), 2.58 (s, 5H).

C₂₁H₂₁DO₃ (323.4) Ber. C 77.99 H 7.16 Gef. C 78.00 H 6.89

2t-Benzoyl-3t,4c-dimethyl-4t-phenyl-1r-cyclobutancarbonsäure-methylester (8a): Eine Lösung von 204 mg (0.64 mmol) **7a** wurde mit 37 mg (1.0 mmol) Natriumborhydrid versetzt, über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Es wurde viermal mit Ether extra-

hiert. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des kristallinen Rückstandes aus Ether/Petrolether lieferte 160 mg (80%) *trans*-Ester. Farblose Kristalle, Schmp. 94 °C. – IR (CCl₄): 1675, 1600, 1580 (Benzoyl), 1730 cm⁻¹ (Estercarbonyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.72 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 8.64 (s, 3H), 7.24 (dq, *J* = 7, 9 Hz, 1H), 6.26 (s, 3H), 6.23 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 5.90 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 1H), 2.00–2.86 (m, 10H).

C₂₁H₂₂O₃ (322.4) Ber. C 78.23 H 6.88 Gef. C 77.98 H 7.02

2t-([α-*D*]-α-Hydroxybenzyl)-3*t*,4*c*-dimethyl-4*t*-phenyl-1*r*-cyclobutancarbonsäure-methylester (**9a**/**10a**): Reduktion von 170 mg (0.53 mmol) **8a** in 15 ml Methanol mit 40 mg (0.96 mmol) Natriumbordeuterid, Aufarbeitung wie bei **7a** und dünnschichtchromatographische Trennung mit Ether/Petrolether (2:1) an Kieselgel führten in quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch von 82 mg **9a** und 82 mg **10a**.

Diastereomeres 9a: Farblose Kristalle, Schmp. 99 °C. – IR (CCl₄): 3470 (br., OH), 1725 cm⁻¹ (Estercarbonyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.33 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 8.76 (s, 3H), 7.65 (dq, *J* = 7, 9 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 1H), 7.08 (s, OH), 6.66 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 6.21 (s, 3H), 2.66 (s, 10H).

Diastereomeres 10a: Farblose Kristalle, Schmp. 73 °C. – IR (CCl₄): 3470 (br., OH) und 1725 cm⁻¹ (Estercarbonyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.95 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 8.77 (s, 3H), 7.87 (s, OH), 7.50 (dq, *J* = 7, 9 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 1H), 6.74 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 6.38 (s, 3H), 2.68 (s, 10H).

C₂₁H₂₃DO₃ (325.4) Ber. C 77.25 H 7.46 Gef. C 77.42 H 7.53

Shiftversuche mit den Pyridazinonen 4a und 4b: In einem NMR-Röhrchen wurden 26.5 mg **4a** in 1 ml CDCl₃ gelöst. Das Spektrum wurde aufgenommen, anschließend die Probe nacheinander in fünf Stufen mit steigenden Mengen Eu(DPM)₃ versetzt. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen zwischen komplexiertem und nicht komplexiertem Substratmolekül wurde gegen die zugesetzte Menge Eu(DPM)₃ aufgetragen und die Verschiebungen der Signale auf moläquivalente Mengen Substrat/Komplex extrapoliert. Entsprechende Messungen wurden mit 44.7 mg **4b** in 2 ml CDCl₃ bei fünf verschiedenen Eu(DPM)₃-Konzentrationen wiederholt.

Literatur

- 1) 30. Mitteil.: H. Bock, B. Roth und G. Maier, *Angew. Chem.* **92**, 213 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 209 (1980).
- 2) E. S. Stern und C. J. Timmons, *Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 41, Edward Arnold, London 1970.
- 3) G. Maier und U. Mende, *Angew. Chem.* **80**, 532 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 537 (1968).
- 4) G. Maier, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 425 (1974).
- 5) G. Maier, *Chem. Ber.* **98**, 2438 (1965).
- 6) Siehe z. B.: E. Scheffczik, *Chem. Ber.* **98**, 1270 (1965).
- 7) ^{7a}) G. Koltzenburg, P. G. Fuss und J. Leitich, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3409. – ^{7b}) J. I. Brauman und W. C. Archie, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4262 (1972).
- 8) R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, *Chem. Ber.* **97**, 2942 (1964).
- 9) ^{9a}) G. Montaudo und P. Finocciaro, *J. Org. Chem.* **37**, 3434 (1972). – ^{9b}) G. Montaudo, S. Caccamese, V. Librando und P. Maravigna, *Tetrahedron* **29**, 3915 (1973). – ^{9c}) Zusammenfassung: O. Hofer, *Top. Stereochem.* **9**, 111 (1976).
- 10) ^{10a}) A. Nickon, J. L. Lambert, R. O. Williams und N. H. Werstiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3354 (1966). – ^{10b}) C. H. De Puy, F. W. Breitbeil und K. R. De Bruin, ebenda **88**, 3347 (1966).
- 11) Versuche von M. Wießler, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1967.