

# Stereoselektive Synthese von 3-substituierten Cyclobutanolen und Folgeprodukten

Eckehard V. Dehmlow\* und Sabine Bükler

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

Eingegangen am 8. Juli 1993

**Key Words:** Dichloroketene / Stereoselective ketone reduction / Mitsunobu reaction / Cyclobutyl bromides / Cross-coupling reaction

## Stereoselective Synthesis of 3-Substituted Cyclobutanols and Products Derived Therefrom

3-Substituted cyclobutanones **2** are prepared by alkene/dichloroketene cycloadditions and subsequent dehalogenation. Reduction with  $\text{LiAlH}(\text{O}i\text{Bu})_3$  furnishes *cis*-cyclobutanols **3** in 95–100% selectivity. Mitsunobu inversion turned out to be the only practical method to get *trans* isomers **4** in

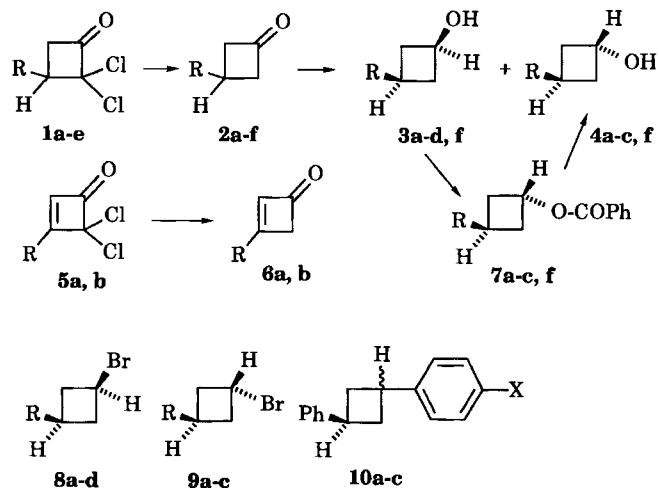
high selectivity. A stereoselective cyclobutanol→bromocyclobutane conversion could be achieved only by a modified Mitsunobu reaction. Cross coupling between zinc derivatives of bromocyclobutanes **9** and aromatic bromides is not stereoselective.

Zur Fortführung unserer Arbeiten über Cyclobutyl-Einheiten in flüssigkristallinen Verbindungen<sup>[1–3]</sup> benötigten wir sterisch einheitliche nur an C-3 substituierte Cyclobutanole. Nach Literaturangaben ergibt die Reduktion von 3-substituierten Cyclobutanonen Gemische von viel *cis*- und wenig *trans*-Verbindungen<sup>[4–7]</sup>.

Endständige Alkene werden mit Dichloroketen in die 3-substituierten 2,2-Dichlorcyclobutanone **1a–e** verwandelt. Dabei wird das Dichloroketen zweckmäßig aus Trichloracetylchlorid mit Zn-Cu-Paar in Gegenwart von Phosphoroxchlorid<sup>[8]</sup> gebildet. Die alternative Erzeugung aus Dichloracetylchlorid und Triethylamin ergibt deutlich mehr Nebenprodukte. Dechlorierung der Verbindungen **1** mit Zink in Eisessig liefert die Cyclobutanone **2a–e**. Der von Ghosez und Mitarbeitern<sup>[9]</sup> beschriebene Zugang zu Cyclobutanonen in einer Eintopf-Cycloaddition/-Hydrolyse mit Keteniminium-Salzen liefert in unseren Händen deutlich niedrigere Gesamtausbeuten trotz der scheinbar kürzeren Sequenz. 3-Ethoxycyclobutanon (**2f**) ist am besten über die bekannte Keten-Vinylether-Cycloaddition erhältlich<sup>[4]</sup>.

Die Reduktion der Cyclobutanone zu den Cyclobutanolen **3** und **4** wurde mit verschiedenen Reduktionsmitteln erprobt (Tab. 1). Wie zu erwarten, liefert das sterisch anspruchsvolle Lithium-tri-*tert*-butoxyaluminiumhydrid die höchste *cis*-Stereoselektivität von 95 bis fast 100%. Somit sind die *cis*-Verbindungen **3** gut zugänglich. Dagegen wurde keine einfache Methode zur reduktiven Darstellung der *trans*-Verbindungen **4** aufgefunden. Selbst die Lewis-sauren Reduktionsmittel wie DIBALH liefern zwar erhöhte, aber präparativ nicht ausreichende *trans*-Selektivitäten.

Ein anderer potentieller Weg zu den Verbindungen **4** beginnt mit der Dichlorketen-Addition an Alkine. So lassen sich z. B. **5a,b**<sup>[10,11]</sup> mit Zn/TMEDA/Eisessig zu **6a,b** reduzieren<sup>[11]</sup>. Die erhoffte ein- oder zweistufige Reduktion bzw.



1–9	a	b	c	d	e	f
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<i>p</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OAc	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	a	b	c			
X	OCF <sub>3</sub>	<i>p</i> -Hexylphenyl	<i>trans</i> -4-Pentylcyclohexyl			

Hydrierung zu den Verbindungen **4** scheitert jedoch an der geringen Beständigkeit der Verbindungen **6**.

Der bisher einfachste Weg zu den Cyclobutanolen **4** ist demnach die Inversion der Cyclobutanole **3**. Dies ist mit Hilfe der Mitsunobu-Reaktion<sup>[12]</sup> leicht zu bewerkstelligen: Die Verbindungen **3** werden mit Benzoesäure in Gegenwart von Triphenylphosphan und Diethylazodicarboxylat (DEAD) bei Raumtemperatur in die invertierten Benzoate übergeführt, die zu **4** hydrolysiert werden. Die Gesamtausbeuten liegen um 55%, die Isomerenreinheiten bei 92–95%.

Tab. 1. Stereoselektivität der Reduktion von 3-Phenylcyclobutanon (**2a**) zu 3-Phenylcyclobutanol **3a/4a** mit verschiedenen Reagenzien

Reduktionssystem	Gesamtausbeute <b>3a/4a</b>	trans-Produkt <b>4a</b> laut NMR
LiAlH <sub>4</sub> , Diethylether, -5 °C	87 %	6 %
LiAlH(Ot-Bu) <sub>3</sub> , THF, -5 °C	89 %	3 %
NaBH <sub>4</sub> , EtOH, 20 °C	69 %	8 %
Na, EtOH, 70 °C	10 %	27 %
DiBAH, Toluol, -5 °C	36 %	36 %
DiBAH, Toluol, -20 °C	74 %	35 %
(Me <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Al, Toluol, -20 °C	45 %	21 %
Diisopinocampheylboran, THF, -5 °C	39 %	7 %
Et <sub>3</sub> SiH, CF <sub>3</sub> COOH, 20 °C	0 %	0 %
Et <sub>3</sub> SiH, Konz. HCl, 20 °C	0 %	0 %
Et <sub>3</sub> SiH, 40 %ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20 °C	0 %	0 %

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Die Signale für die tertiären Protonen am OH-tragenden C-Atom treten als getrennt integrierbare Multipletts im Bereich δ = 3.9–4.5 auf. Die Signalgruppe bei niederem Feld kann – wie bekannt – stets dem *trans*-Isomer zugeordnet werden<sup>[6,7,13,14]</sup>.

Die Umwandlung der Cyclobutane in Cyclobutylbromide ist nicht problemlos. Es zeigt sich, daß die Substitution der 3-Tosylate mit Lithiumbromid in Aceton kein einheitliches S<sub>N</sub>2-Produkt liefert. Aus **3a–d** (jeweils etwa 95% *cis*) werden 3:1- bis 2:1-Gemische von **8a–d** und **9a–d** erhalten. Retention überwiegt also. Als Nebenprodukte treten relativ große Mengen an Alkenen auf, die nur durch Chromatographie abtrennbar sind. Die Umsetzung mit Triphenylphosphandibromid gibt ganz analoge Resultate. Die beobachtete, weitgehend thermodynamisch kontrollierte Isomerenverteilung entspricht früheren Befunden anderer Autoren<sup>[6,7,15]</sup>. Erst eine Variante der Mitsunobu-Reaktion<sup>[16]</sup> erbringt eine erfolgreiche Inversion. Bei ihr wird der Alkohol mit wasserfreiem Zinkbromid in Gegenwart von Triphenylphosphan und DEAD umgesetzt: Aus **3a–c** entstehen **9a–c** (jeweils 97% *trans*). Auch in diesem Falle sind die Reinausbeuten nur im Bereich von 30–50%.

Für Flüssigkristalle strebt man *trans*-verknüpfte 1,3-disubstituierte Cyclobutane an. Für Kreuzkupplungen von Cyclohexyl-Verbindungen eignen sich besonders Zinkderivate<sup>[17d]</sup> unter Anwendung der bewährten Luche-Technik<sup>[17a–d]</sup>. Es ist deshalb notwendig, Möglichkeit und Stereoselektivität derartiger Kreuzkupplungen in der Cyclobutanreihe zu überprüfen. Da bekannt ist, daß die Lithierung unter Inversion am bromtragenden C-Atom erfolgt, wird ein *cis*-reiches Edukt eingesetzt. Es wird ein **8/9**-Gemisch (3:1) mit Lithiumgranalien (im Überschuß) im Ultraschallbad metalliert und sofort mit Zinkbromid in die Dialkylzinkverbindung verwandelt. Anschließend wird in Gegenwart von [1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen]palladium(II)-dichlorid [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] mit *p*-substituierten Brombenzolen gekuppelt. Es entstehen **10a–c** in mäßigen Ausbeuten, und zwar *cis*- und *trans*-Kupplungsprodukte in praktisch gleichen Mengen. Eine chromatographische Trennung der Isomeren gelingt nicht.

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgt auch hier durch NMR-Spektroskopie: Eine Zuordnung ist dadurch möglich, daß beiden H der CH<sub>2</sub>-Gruppen in den *trans*-Verbindungen **10** nur ein gemeinsames Multiplett bei etwa δ = 2.7 liefern, weil die Anisotropie der beiden aromatischen Ringe fast identische Einflüsse auf die beiden Wasserstoffatome hat. Dagegen haben die Aromaten bei den *cis*-Isomeren unterschiedliche Wirkungen auf die *cis*- und *trans*-ständigen Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen; es treten getrennte Multipletts bei δ = 2.2 und 2.8 auf. Die 1- und 3-Protonen ergeben jeweils ein gemeinsames Multiplett, das bei den *cis*-Verbindungen bei δ = 3.5 und bei den *trans*-Isomeren bei tieferem Feld (δ = 3.7) liegt.

Die Untersuchung hat also gezeigt, daß es sehr wohl gelingt, 3-substituierte Cyclobutane (und damit Ester und Ether) in hoher Isomerenreinheit darzustellen. Das gleiche gilt auch für Bromide, wobei allerdings relativ geringe Ausbeuten in Kauf genommen werden müssen. Metallorganische Kupplungen dieser Cyclobutylbromide gelangen bisher nicht stereoselektiv.

Diese Arbeit wurde durch die E. Merck AG, Darmstadt, und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Experimenteller Teil

IR: Beckmann Acculab 8. – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WP 80, AC 250-P sowie AM 300, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard. – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 300, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, J-MODXH-komplett entkoppelt, TMS als interner Standard. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert. – Elma-Labor-Ultraschallreinigungsbad (35 kHz, 2×300 W/L). – MS: Varian MAT 311A.

3-Butyl-2,2-dichlorcyclobutanon (**1b**) (Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **1a–e**; stets ähnliche Ansatzgröße; **1a** ist bekannt<sup>[10]</sup>): Unter N<sub>2</sub> wird eine Suspension von 20.0 g (305.9 mmol) Zink-Staub in 40 ml entgastem Wasser mit 1.5 g (6.0 mmol) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die gebildete Legierung wird mehrmals mit je 50 ml entgastem Wasser und dann Aceton gewaschen. Anschließend wird 1 h im Hochvak. unter Erwärmen getrocknet. Die Legierung wird in 250 ml wasserfreiem Diethylether aufgenommen und mit 22.0 ml (153.0 mmol) frisch destilliertem 1-Hepten versetzt. Zu dieser Suspension wird bei Raumtemp. innerhalb von 4 h ein Gemisch aus 23.0 ml (204.0 mmol) Trichloracetylchlorid und 19.0 ml (204.0 mmol) Phosphoroxchlorid in 150 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren und filtriert dann das nicht umgesetzte Zink ab. Das gelbe Filtrat wird zweimal mit je 100 ml eiskaltem Wasser, 5proz. Natriumhydrogencarbonat- sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknet mit Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel und destilliert ins Kugelrohr; Sdp. 60–62°C/0.3 Torr, Ausb. 23.3 g (78%). – IR: ν̄ = 1810 cm<sup>-1</sup> (C=O), 730 (C–Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): δ = 3.42–2.75 (m, 3H, Ring-CH sowie -CH<sub>2</sub>), 1.89–1.30 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, J = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (75.45 MHz): δ = 13.9 (CH<sub>3</sub>), 22.5, 29.6, 31.1 (jeweils CH<sub>2</sub>-Alkyl), 46.0 (C-3), 47.8 (C-4), 88.9 (CCl<sub>2</sub>), 193.1 (CO). – C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O (195.1): ber. C 49.25, H 6.20; gef. C 49.20, H 6.30.

2,2-Dichlor-3-pentylcyclobutanon (**1c**): Sdp. 79°C/0.5 Torr, Ausb. 87%. – IR: ν̄ = 1800 cm<sup>-1</sup> (C=O), 730 (C–Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): δ = 3.67–2.59 (m, 3H, Ring-CH sowie -CH<sub>2</sub>), 1.63–1.40 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, J = 5.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.5, 27.1, 31.4, 31.6 (jeweils CH<sub>2</sub>), 46.1

(C-3), 47.8 (C-4), 89.0 (CCl<sub>2</sub>), 193.0 (CO). – C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O (209.1): ber. C 51.69, H 6.75; gef. C 51.50, H 6.80.

**2,2-Dichlor-3-(4-propylphenyl)cyclobutanon (1d)**: Zu einer auf –80°C gekühlten Lösung von 39.8 g (200 mmol) 1-Brom-4-propylbenzol in 250 ml wasserfreiem THF werden langsam 125.0 ml (200 mmol; 15% in *n*-Hexan) einer BuLi-Lösung und dann eine Lösung von 22.5 g (100 mmol) ZnBr<sub>2</sub> in 125 ml THF getropft. Anschließend werden 4.6 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sowie 14.0 ml (200 mmol) Bromethylen zugegeben, und es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man hydrolysiert mit ges. NH<sub>4</sub>Cl, filtriert, trennt die Phasen und filtriert die eingeengte organische Phase über Kieselgel. Das nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Einengen verbleibende ölige Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung und Identifizierung wie oben mit Zn/Cu-Legierung, Trichloracetylchlorid und POCl<sub>3</sub> umgesetzt; Sdp. 120°C/0.2 Torr, Schmp. 73°C (Petrolether), Ausb. 20.3 g (40%). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1790 cm<sup>-1</sup> (C=O), 730 (C–Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 7.25–7.18 (m, 4H, arom. H), 4.19 (t, *J* = 10.3 Hz, 1H, Ring-CH), 3.68 (dd, *J* = 10.3 + 7.3 Hz, 1H) + 3.51 (dd, *J* = 10.3 + 7.3 Hz, 1H) (Ring-CH<sub>2</sub>), 2.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>–Et), 1.73–1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>–Me), 0.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O (257.2); ber. C 60.72, H 5.49; gef. C 60.70, H 5.60.

**2,2-Dichlor-3-oxocyclobutyl-acetat (1e)**: Sdp. 80–85°C/0.3 Torr, Ausb. 52%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1800, 1745 cm<sup>-1</sup> (C=O), 740 (C–Cl). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz):  $\delta$  = 5.43–5.00 (m, 1H, CH–OAc), 3.73–3.13 (m, 2H, Ring-CH<sub>2</sub>), 2.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (75.45 MHz):  $\delta$  = 20.3 (CH<sub>3</sub>), 48.4 (C-4), 70.9 (C-1), 87.8 (C-2), 169.8 (CO-Acetyl), 190.6 (C-3). – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (197.0): ber. C 36.58, H 3.07; gef. C 36.51, H 3.11.

**3-Pentylcyclobutanon (2c)** (Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **2a–d**; stets ähnliche Ansatzgröße; **2a,b** und **2f** sind bekannt<sup>[4,8]</sup>); 27.5 g (131.5 mmol) **1c** werden mit 86.0 g (1.32 mol) Zink-Staub in 350 ml Eisessig 4 h bei 70°C gerührt. Man filtriert, engt ein, versetzt wiederholt mit Toluol und destilliert jeweils wieder ab. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit NaHSO<sub>4</sub>- sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird in ein Kugelrohr destilliert; Sdp. 75–80°C/0.3 Torr, Ausb. 14.6 g (79%). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz):  $\delta$  = 3.28–2.93 (m, 1H, Ring-CH), 2.79–2.26 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>), 1.74–1.32 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, *J* = 5.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O (140.2): ber. C 77.09, H 11.50; gef. C 77.09, H 11.80.

**3-(4-Propylphenyl)cyclobutan (2d)**: Sdp. 95–100°C/0.3 Torr, Ausb. 80%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 7.24–7.12 (m, 4H, arom. H), 3.67–3.55 (m, 1H, Ring-CH), 3.50–3.36 (m, 2H) + 3.25–3.12 (m, 2H) (Ring-CH<sub>2</sub>), 2.66 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70–1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3): ber. C 82.94, H 8.57; gef. C 82.73, H 8.75.

**3-Oxocyclobutyl-acetat (2e)**: 10.5 g (53.3 mmol) **1e** werden mit 34.8 g (533 mmol) Zink-Staub in 200 ml Eisessig 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Aufarbeitung wird in ein Kugelrohr destilliert; Sdp. 65–70°C/0.5 Torr, Ausb. 3.1 g (45%). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1780, 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz):  $\delta$  = 5.26–4.93 (m, 1H, Ring-CH), 3.57–2.97 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>), 2.03 (3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (75.45 MHz):  $\delta$  = 20.9 (CH<sub>3</sub>), 54.6 (C-2, C-3), 60.1 (C-1), 170.8 (CO-Acetyl), 203.6 (C-3). – MS (70 eV), *m/z* (%): kein M<sup>+</sup>, 85 (10) [M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O], 42 (100). – Sehr zersetzliche Substanz. – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (128.1): ber. C 56.24, H 6.29; gef. C 55.72, H 6.42.

**cis-3-Phenylcyclobutanol (3a)** (Allgemeine Vorschrift für die Verbindungen **3a–d**); stets ähnliche Ansatzgröße): Zu einer Suspen-

sion von 11.0 g (289.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 350 ml wasserfreiem THF werden bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 82.4 ml (867.0 mmol) wasserfreier *tert*-Butylalkohol gelöst in 80 ml Tetrahydrofuran, getropft. Man rührt noch 30 min nach. Anschließend wird unter Eiskühlung eine Lösung von 16.9 g (115.6 mmol) **2a** in 30 ml THF langsam zugetropft. Man läßt 4 h bei Raumtemp. rühren, hydrolysiert mit Wasser, versetzt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt die Hauptmenge des Lösungsmittels unter Normaldruck im Rotationsverdampfer. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase noch mehrmals mit Ether. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das nach Entfernen des Ethers i. Vak. erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt; Sdp. 85–90°C/0.2 Torr (Lit.<sup>[5]</sup> 80–84°C/1 Torr), Ausb. 15.0 g (87%). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3500–3200 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta$  = 7.33–7.16 (m, 5H, arom. H), 4.32–4.22 (m, 1H, Ring-CH–OH), 2.98–2.89 (m, 1H, Ring-CH), 2.80–2.65 (m, 2H) + 2.07–1.97 (m, 2H) (Ring-CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 1H, OH). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 97%.

**cis-3-Butylcyclobutanol (3b)**: Sdp. 84°C/15 Torr, Ausb. 90%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3400–3200 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta$  = 4.13–4.03 (m, 1H, Ring-CH–OH), 2.48–2.40 (m, 2H) + 1.41–1.34 (m, 2H) (Ring-CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 1H, OH), 1.71–1.60 (m, 1H, Ring-CH), 1.50–1.35 (m) + 1.31–1.15 (m) (zus. 6H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 91%. – C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128.2): ber. C 74.94, H 12.58; gef. C 74.85, H 12.64.

**cis-3-Pentylcyclobutanol (3c)**: Sdp. 97°C/15 Torr, Ausb. 89%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3500–3200 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta$  = 4.13–4.03 (m, 1H, Ring-CH–OH), 2.48–2.39 (m, 2H) + 1.41–1.32 (m, 2H) (Ring-CH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 1H, OH), 1.71–1.60 (m, 1H, Ring-CH), 1.51–1.43 (m, 2H) + 1.29–1.15 (m, 6H) (Alkyl-CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 92%. – C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O (142.2): ber. C 76.00, H 12.76; gef. C 75.67, H 12.68.

**cis-3-(4-Propylphenyl)cyclobutanol (3d)**: Sdp. 125–130°C/0.5 Torr, Ausb. 79%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3400–3200 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 7.51–7.08 (m, 4H, arom. H), 4.29–4.17 (m, 1H, Ring-CH–OH), 2.97–2.83 (m, 1H, Ring-CH), 2.77–2.67 (m, 2H) + 2.06–1.93 (m, 2H) (Ring-CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 1H, OH), 2.55 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>–Et), 1.70–1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>–Me), 0.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 94%. – C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O (190.3): ber. C 82.06, H 9.54; gef. C 82.24, H 9.81.

**cis-3-Ethoxycyclobutanol (3f)**: Nach der allgemeinen Vorschrift, aber Aufarbeitung ohne Ansäuern; Ansatzgröße 73.1 mmol **2f**, Sdp. 45°C/0.2 Torr (Lit.<sup>[4]</sup> 50°C/0.25 Torr), Ausb. 6.8 g (80%). – Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur<sup>[14]</sup>. Isomerenreinheit laut NMR mindestens 99%.

**trans-3-Phenylcyclobutanol (4a)** (Allgemeine Vorschrift für **4a–c**, **f**; stets ähnliche Ansatzgröße)

a) **trans-3-Phenylcyclobutyl-benzoat (7a)**: Unter N<sub>2</sub> löst man 10.0 g (67.5 mmol) **3a**, 26.6 g (101.3 mmol) PPh<sub>3</sub> und 12.4 g (101.3 mmol) Benzoesäure in 250 ml wasserfreiem Diethylether. Bei Raumtemp. tropft man langsam 15.8 ml (101.3 mmol) Diethylazodicarboxylat, gelöst in Ether, zu. Man rührt 3 d bei Raumtemp. filtriert, engt ein, nimmt den Rückstand in wenig Petrolether (40–60°C) auf und beläßt zur vollständigen Ausfällung des Hydrazinderivats 5 h bei +4°C. Nach erneutem Filtrieren wird die etherische Lösung mit eiskalter 10proz. Natronlauge sowie 1 *N* HCl gewaschen. Man trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entfernt den Ether und destilliert in ein Kugelrohr; Sdp. 150–155°C/0.2 Torr, Ausb. 13.4 g

(79%). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1600, 1580 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 8.08 (dd,  $J$  = 8.4 + 1.4 Hz, 2H) + 7.60–7.42 (m, 3H) + 7.37–7.20 (m, 5H) (aromat. H), 5.47–5.42 (m, 1H, Ring-CH–OOCPh), 3.79–3.74 (m, 1H, Ring-CHPh), 2.76–2.65 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 98%. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (252.3): ber. C 80.93, H 6.39; gef. C 80.93, H 5.94.

b) *trans*-3-Phenylcyclobutanol (**4a**): 13.4 g (53.1 mmol) Benzoesäure **7a** werden mit einem Gemisch aus 3.8 g (96.5 mmol) NaOH, 135 ml Ethanol und 135 ml Wasser über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Hauptmenge des Ethanol im Rotationsverdampfer im schwachen Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. NaOH sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt i.Vak. in ein Kugelrohr destilliert; Sdp. 80–85°C/0.2 Torr, Ausb. 6.0 g (76%). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3500–3200  $\text{cm}^{-1}$  (OH). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 7.35–7.17 (m, 5H, aromat. H), 4.58–4.53 (m, 1H, Ring-CH–OH), 3.67–3.60 (m, 1H, Ring-CHPh), 2.55–2.37 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>), 1.84 (s, 1H, OH). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 92%. –  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (148.2): ber. C 81.04, H 8.16; gef. C 80.99, H 8.20.

#### *trans*-3-Butylcyclobutanol (**4b**)

a) *trans*-3-Butylcyclobutylbenzoat (**7b**): Sdp. 60–70°C/0.2 Torr, Ausb. 76%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1600 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 8.04 (dd,  $J$  = 7.1 + 1.4 Hz, 2H) + 7.57–7.40 (m, 3H) (aromat. H), 5.32–5.28 (m, 1H, Ring-CH–OOCPh), 2.35–2.28 (m, 3H) + 2.20–2.15 (m, 2H) (Ring-CH<sub>2</sub>), 1.53–1.45 (m) + 1.36–1.20 (m) (zus. 6H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 92%. –  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (232.3): ber. C 77.56, H 8.68; gef. C 77.59, H 8.94.

b) **4b**: Sdp. 60–70°C/15 Torr, Ausb. 83%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3400–3200  $\text{cm}^{-1}$  (OH). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 4.39–4.34 (m, 1H, Ring-CH–OH), 2.82 (s, 1H, OH), 2.17–2.04 (m, 1H, Ring-CH), 2.03–1.99 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>), 1.43–1.34 (m) + 1.30–1.16 (m) (zus. 6H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 92%. –  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  (128.2): ber. C 74.94, H 12.58; gef. C 74.56, H 12.69.

#### *trans*-3-Pentylcyclobutanol (**4c**)

a) *trans*-3-Pentylcyclobutylbenzoat (**7c**): Sdp. 145–150°C/0.2 Torr, Ausb. 61%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1600 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 8.05 (dd,  $J$  = 6.8 + 1.4 Hz, 2H) + 7.58–7.26 (m, 3H) (aromat. H), 5.31–5.29 (m, 1H, Ring-CH–OOCPh), 2.35–2.31 (m, 3H), + 2.21–2.15 (m, 2H) (Ring-CH sowie -CH<sub>2</sub>), 1.50–1.48 (m) + 1.32–1.23 (m) (zus. 8H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 95%. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (246.2): ber. C 78.01, H 9.00; gef. C 78.08, H 8.83.

b) **4c**: Sdp. 60–65°C/0.2 Torr, Ausb. 73%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3500–3200  $\text{cm}^{-1}$  (OH). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 4.40–4.31 (m, 1H, Ring-CH–OH), 2.99 (s, 1H, OH), 2.17–2.10 (m, 1H, Ring-CH), 2.08–1.95 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>), 1.60–1.31 (m) + 1.29–1.19 (m) (zus. 8H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 95%. –  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (142.2): ber. C 76.00, H 12.76; gef. C 75.88, H 12.81.

#### *trans*-3-Ethoxycyclobutanol (**4f**)

a) *trans*-3-Ethoxycyclobutylbenzoat (**7f**): Sdp. 100°C/0.5 Torr, Ausb. 88%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1715, 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C), 1150 (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 8.04 (dd,  $J$  = 5.1 + 1.5 Hz, 2H), + 7.51 (m, 3H) (aromat. H), 5.37–5.31 (m, 1H, Ring-CH–OOCPh), 4.21

(m, 1H, Ring-CH), 3.41 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.49 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>), 1.22 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – Isomerenreinheit laut NMR mindestens 97%. –  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (220.3): ber. C 70.80, H 7.32; gef. C 70.20, H 7.36.

b) **4f**: Sdp. 50°C/0.2 Torr (Lit.<sup>[18]</sup> keine Angabe), Ausb. 87%. – Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur<sup>[18]</sup>. Isomerenreinheit laut NMR 95%.

*cis*-3-Phenylcyclobutylbromid (**8a**) (Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **8a–d** als *cis*-Derivat in mindestens 75proz. Isomerenreinheit laut NMR): Unter Eiskühlung werden zu einer Suspension von 17.8 g (68.0 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 60 ml wasserfreiem Acetonitril langsam 3.5 ml (68.0 mmol) Brom getropft. Zur Vervollständigung der Dibromid-Bildung wird noch 30 min nachgerührt und dann zügig eine Lösung von 10.0 g (67.5 mmol) **3a** in 30 ml Acetonitril zugetropft. Man läßt noch 1 h bei Raumtemp. rühren und destilliert anschließend das Lösungsmittel über eine kleine Vigreuxkolonne ab. Der verbleibende stark viskose Rückstand wird mehrmals mit Petrolether (40–60°C) ausgekocht. Die vereinigten etherischen Phasen beläßt man zur Abtrennung von  $\text{Ph}_3\text{P=O}$  16 h bei +4°C und filtriert danach. Das Filtrat wird mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das nach Entfernen des Petrolethers i. Vak. erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation über eine Vigreuxkolonne i. Vak. gereinigt; Sdp. 73°C/0.1 Torr, Ausb. 8.2 g (58%). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C), 790 (C–Br). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 7.35–7.19 (m, 5H, aromat. H), 4.53–4.42 (m, 1H, Ring-CHBr), 3.37–3.31 (m, 1H, Ring-CH), 2.86–2.82 (m) + 2.68–2.58 (m) (zus. 4H, Ring-CH<sub>2</sub>). –  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}$  (211.1): ber. C 56.90, H 5.25; gef. C 56.64, H 5.33.

*cis*-3-Butylcyclobutylbromid (**8b**): Sdp. 85°C/15 Torr, Ausb. 50%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 820  $\text{cm}^{-1}$  (C–Br). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 4.40–4.30 (m, 1H, Ring-CHBr), 2.75–2.71 (m) + 2.12–2.03 (m) (zus. 5H, Ring-CH sowie -CH<sub>2</sub>), 1.50–1.38 (m, 2H) + 1.37–1.13 (m, 6H) (Alkyl-CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). –  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$  (191.1): ber. C 50.28, H 7.91; gef. C 50.05, H 8.03.

*cis*-3-Pentylcyclobutylbromid (**8c**): Sdp. 85–90°C/15 Torr, Ausb. 40%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 810  $\text{cm}^{-1}$  (C–Br). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 4.38–4.28 (m, 1H, Ring-CHBr), 2.78–2.69 (m) + 2.15–2.01 (m) (zus. 5H, Ring-CH sowie -CH<sub>2</sub>), 2.00–1.35 (m, 2H) + 1.30–1.13 (m, 6H) (Alkyl-CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). –  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}$  (205.1): ber. C 52.70, H 8.35; gef. C 52.63, H 8.80.

*cis*-3-(4-Propylphenyl)cyclobutylbromid (**8d**): Sdp. 112°C/0.3 Torr, Ausb. 43%. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 810  $\text{cm}^{-1}$  (C–Br). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta$  = 7.27–7.08 (m, 4H, aromat. H), 4.51–4.38 (m, 1H, Ring-CHBr), 3.36–3.22 (m, 1H, Ring-CH), 3.08–2.97 (m) + 2.68–2.48 (m) (zus. 4H, Ring-CH<sub>2</sub>); darin 2.55 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, Alkyl-CH<sub>2</sub>), 1.70–1.51 (m, 2H, Alkyl-CH<sub>2</sub>), 0.93 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). –  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Br}$  (253.2): ber. C 61.67, H 6.77; gef. C 61.45, H 7.07.

*trans*-3-Phenylcyclobutylbromid (**9a**) (Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **9a–c** in 97proz. *trans*-Isomerenreinheit laut NMR; ähnliche Ansatzgrößen): Unter  $\text{N}_2$  wird eine Mischung aus 5.0 g (33.7 mmol) **3a** und 26.5 g (101.1 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 200 ml wasserfreiem THF bei Raumtemp. nacheinander versetzt mit 7.6 g (33.7 mmol) wasserfreiem  $\text{ZnBr}_2$  sowie 15.7 ml (101.1 mmol) Diethylazodicarboxylat in jeweils 50 ml THF. Man rührt 16 h bei Raumtemp. und filtriert über Kieselgel. Der nach Einengen verbleibende Rückstand wird mehrmals mit Petrolether (40–60°C) ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden 16 h bei +4°C belassen, filtriert, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eingengt und ins Kugelrohr destilliert; Sdp. 90°C/0.5 Torr, Ausb. 3.8 g (53%). – IR:

1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C), 780 (C-Br). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta = 7.36\text{--}7.17$  (m, 5H, arom. H), 4.65–4.57 (m, 1H, Ring-CHBr), 4.04–3.93 (m, 1H, Ring-CH), 2.87–2.78 (m, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>). – C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br (211.1): ber. C 56.90, H 5.25; gef. C 56.63, H 5.14.

*trans*-3-Butylcyclobutylbromid (**9b**): Sdp. 80°C/15 Torr, Ausb. 30%. – IR:  $\tilde{\nu} = 810\text{ cm}^{-1}$  (C-Br). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta = 4.60\text{--}4.51$  (m, 1H, Ring-CHBr), 2.74–2.49 (m, 3H) + 2.38–2.29 (m, 2H) (Ring-CH sowie -CH<sub>2</sub>), 1.50–1.35 (m) + 1.33–1.12 (m) (zus. 6H, Alkyl-CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Br (191.1): ber. C 50.28, H 7.91; gef. C 50.61, H 7.73.

*trans*-3-Pentylcyclobutylbromid (**9c**): Sdp. 95°C/15 Torr, Ausb. 32%. – IR:  $\tilde{\nu} = 810\text{ cm}^{-1}$  (C-Br). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta = 4.60\text{--}4.51$  (m, 1H, Ring-CHBr), 2.58–2.50 (m, 3H) + 2.37–2.29 (m, 2H) (Ring-CH sowie -CH<sub>2</sub>), 1.46–1.39 (m) + 1.32–1.18 (m) (zus. 8H, Alkyl-CH<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>Br (205.1): ber. C 52.70, H 8.35; gef. C 52.59, H 8.05.

1-Phenyl-3-[4-(trifluormethoxy)phenyl]cyclobutan (**10a**) (Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **10a–c** als *cis/trans* (ca. 3:2)-Isomerengemische laut NMR aus **8a–c**; jeweils ähnliche Ansatzgrößen): Unter Argon wird eine Lösung von 14.3 g (67.4 mmol) **8a** und 7.6 g (33.9 mmol) wasserfreiem ZnBr<sub>2</sub> in 110 ml wasserfreiem Toluol/THF (4:1) unter Rühren mit 0.9 g (135.5 mmol) Li-Granalien versetzt und unter Eiskühlung mit Ultraschall behandelt. Eine nach ca. 20 min auftretende Schwarzfärbung zeigt den Beginn der Reaktion an. Zur Vervollständigung der Metallierung wird die Reaktionsmischung noch weitere 3 h beschallt. Die Innentemperatur sollte dabei stets unter 10°C gehalten werden. Dann werden 16.3 g (67.7 mmol) 4-(Trifluormethoxy)phenylbromid mittels einer Spritze sowie 1.0 g Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> als Katalysator zugegeben. Man rührt 3 d bei Raumtemp., hydrolysiert mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, filtriert über Kieselgur, trennt die Phasen, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engt ein. Der Rückstand wird mit Petrolether (40–60°C) über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird i.Vak. fraktioniert destilliert; Sdp. 90–98°C/0.2 Torr, Ausb. 7.4 g (37%). – IR:  $\tilde{\nu} = 1600, 1510\text{ cm}^{-1}$  (C=C), 1260, 1220, 1200, 1170 (C-O). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 7.36\text{--}7.11$  (m, 9H, arom. H), 3.68–3.58 (m, *trans*-Ring-CH) + 3.52–3.43 (m, *cis*-Ring-CH) (zus. 2H), 2.82–2.73 (m, *cis*-Ring-CH<sub>2</sub>) + 2.67–2.52 (t,  $J = 7.7$  Hz, *trans*-Ring-CH<sub>2</sub>) + 2.26–2.15 (m, *cis*-Ring-CH<sub>2</sub>) (zus. 4H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 292 (0.1) [M<sup>+</sup>], 188 (10) [M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Ph], 104 (27) [M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>]. – C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O (292.3): ber. C 69.86, H 5.17; gef. C 69.27, H 5.21.

1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-3-phenylcyclobutan (**10b**): Das nach Aufarbeitung der Umsetzung von **8a** mit 4-Brom-4'-hexylbiphenyl nach obiger Vorschrift erhaltene, ölige Rohprodukt wird durch Mitteldruckchromatographie mit Petrolether (40–60°C) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert; Schmp. 42°C, Ausb. 22%. – IR:  $\tilde{\nu} = 1580\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 7.58\text{--}7.19$

(m, 13H, arom. H), 3.73–3.67 (m, *trans*-Ring-CH) + 3.53–3.52 (m, *cis*-Ring-CH) (zus. 2H), 2.84–2.80 (m) + 2.32–2.27 (m) (*cis*-Ring-CH<sub>2</sub>): darin 2.69–2.61 (m, Alkyl-CH<sub>2</sub>) sowie 2.66 (t,  $J = 7.7$  Hz, *trans*-Ring-CH<sub>2</sub>) (zus. 6H), 1.67–1.62 (m, 2H) + 1.44–1.23 (m, 6H) (Alkyl-CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 368 (29) [M<sup>+</sup>], 264 (100) [M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Ph], 104 (7) [M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]. – C<sub>28</sub>H<sub>32</sub> (368.6): ber. C 91.20, H 8.75; gef. C 91.19, H 8.65.

1-(4-Pentylcyclohexyl)-4-(3-phenylcyclobutyl)benzol (**10c**): Das nach Umsetzung von **8a** mit 4-(4-Pentylcyclohexyl)phenylbromid erhaltene ölige Rohprodukt wird durch Mitteldruckchromatographie mit Petrolether (40–60°C) und nachfolgende Kristallisation aus Ethanol gereinigt; Schmp. 32°C, Ausb. 10%. – IR:  $\tilde{\nu} = 1600, 1510\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 7.51\text{--}7.05$  (m, 9H, arom. H), 3.71–3.57 (m, *trans*-Ring-CH) + 3.55–3.39 (m, *cis*-Ring-CH) (zus. 2H), 2.82–2.71 (m) + 2.51–2.38 (m) (*cis*-Ring-CH<sub>2</sub>) sowie 2.62 (t,  $J = 7.7$  Hz, *trans*-Ring-CH<sub>2</sub>) (zus. 4H), 2.31–2.18 (m, 1H), 1.87 (d,  $J = 9.3$  Hz, 4H), 1.54–1.42 (m) + 1.42–1.18 (m) (zus. 11H), 1.11–0.97 (m, 2H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 360 (6) [M<sup>+</sup>], 256 (100) [M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Ph], 104 (10) [M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]. – C<sub>27</sub>H<sub>36</sub> (360.6): ber. C 89.94, H 10.06; gef. C 89.82, H 10.12.

- [1] E. V. Dehmlow, R. Eidenschink, U. Finkenzeller, J. Krause, E. Poetsch, Internat. Pat. Appl. WO 88/09322 vom 1.12.88.  
 [2] E. V. Dehmlow, S. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 411–414.  
 [3] S. Büker, E. V. Dehmlow, S. Schmidt, U. Finkenzeller, E. Poetsch, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 31.3.–2.4.1993; Poster Abstr. P 12.  
 [4] J. B. Sieja, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 130–136.  
 [5] S. L. Mannatt, M. Vogel, D. Knutson, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2645–2653.  
 [6] T. Vergnani, M. Karpf, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 2524–2529.  
 [7] T. Elgomati, J. Gasteiger, D. Lenoir, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 826–832.  
 [8] L. R. Krepski, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2879–2892.  
 [9] C. Schmit, J. B. Falmagne, J. Escudero, H. Vanlierde, L. Ghosez, *Org. Chem.* **1990**, 69, 199–204.  
 [10] A. Hassner, J. L. Dillon, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3382–3386.  
 [11] R. L. Danheiser, S. Savaria, D. D. Cha, *Org. Synth.* **1989**, 68, 32–40.  
 [12] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28.  
 [13] I. Lillien, R. A. Doughty, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 155–156.  
 [14] I. Lillien, L. Handloser, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1682–1693.  
 [15] C. A. Maryanoff, F. Ogura, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4095–4098.  
 [16] P. T. Ho, N. Davies, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3027–3029.  
 [17] [17a] C. Petrier, J. L. Luche, C. Dubay, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3463–3466. – [17b] J. L. Luche, C. Petrier, J. P. Lansard, A. E. Greene, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3837–3839. – [17c] C. Einhorn, J. Einhorn, J. L. Luche, *Synthesis* **1989**, 787–813. – [17d] E. Poetsch, *Kontakte (Darmstadt)* **1988**, 15–28.  
 [18] I. Lillien, L. Handloser, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 14, 1213–1216.

[218/93]