

Joachim Buddrus *)

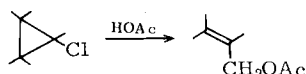
Indene aus Dihalogen-cyclopropanen und Aromaten

Aus dem Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 14. Juni 1968)

Dihalogen-cyclopropane lassen sich leicht herstellen, aber schwer zur weiteren Umsetzung bringen. In Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren setzen sie sich jedoch mit Aromaten zu Indenen um (Tabelle 1 und 2). Dabei gelangt das C-Atom 2 des Cyclopropanringes in die 2-Position des Indenringes, wie ^{14}C -Markierung zeigt. Der Reaktionsverlauf wird über Indane formuliert, die unter Wagner-Meerwein-Umlagerung die Indene liefern (z. B. **10** \rightarrow **5**).

Seit der Beobachtung von *Doering* und *Hoffmann*¹⁾, daß sich Haloforme und Alkene mit starken Basen zu Dihalogen-cyclopropanen umsetzen, gibt es mehrere Synthesen für halogenierte Cyclopropane. Eine einfache Methode besteht im Erhitzen von Haloform, Alken und Äthylenoxid²⁻⁴⁾ — letzteres wirkt in Gegenwart eines Halogenids wie eine Base. Die so leicht zugänglichen Dihalogen-cyclopropane wurden in ihrem Verhalten bei Friedel-Crafts-Reaktionen untersucht.

Halogen-cyclopropane sind reaktionsträge, Substitutionen oder Eliminierungen sind erschwert. Man kann die Reaktionen in zwei Gruppen einteilen. In die erste Gruppe mit Erhaltung des Cyclopropanringes gehören katalytische⁵⁾, ionische⁶⁾ und radikalische⁷⁾ Reduktionen zu Cyclopropanen, ferner die jüngst beschriebene Substitution des Halogens durch Methyl mit Hilfe von $\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{Cu}]$ ⁸⁾. Die zweite Gruppe (Öffnung) umfaßt Substitutionen mit Umlagerung, z. B.⁹⁾:



die Allenbildung aus Dihalogen-cyclopropanen und Metallen¹⁰⁾, sowie thermische und katalytische Isomerisierungen. Während Cyclopropan erst bei 500° zu Propen¹¹⁾ isomerisiert

*) Neue Anschrift: Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, 46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11.

1) *W. v. E. Doering* und *A. K. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 6162 (1954).

2) Erf. *J. Buddrus* und *F. Nerdel*, *Dtsch. Bundes-Pat.* 1 198355 (7. 1. 1963), *C.* **137**, 18–2333 (1966).

3) *F. Nerdel* und *J. Buddrus*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3585.

4) *P. Weyerstahl*, *D. Klamann*, *C. Finger*, *F. Nerdel* und *J. Buddrus*, *Chem. Ber.* **100**, 1858 (1967).

5) *K. Hofmann*, *S. F. Orochena*, *S. M. Sax* und *G. A. Jeffrey*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 992 (1959).

6) *E. Furnakubo*, *J. Moritani*, *S. Murahashi* und *T. Tuje*, *Tetrahedron Letters* [London] **1962**, 539.

7) *D. Seyferth*, *H. Yamazaki* und *D. L. Alleston*, *J. org. Chemistry* **28**, 703 (1963).

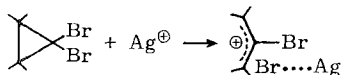
8) *E. J. Corey*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3911 (1967).

9) *G. Gustavson*, *J. prakt. Chemie* [2], **46**, 157 (1892).

10) *W. v. E. Doering* und *P. LaFlamme*, *Tetrahedron Letters* [London] **2**, 75 (1958).

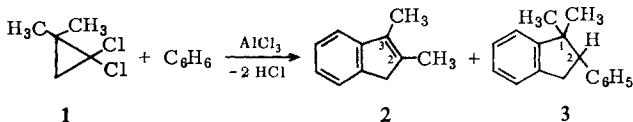
11) *T. S. Chambers* und *G. B. Kistiakowsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 399 (1934).

(wahrscheinlich radikalisch), tritt bei Halogen-cyclopropanen die (wahrscheinlich ionische) Isomerisierung zu Allylhalogeniden bei erheblich tieferen Temperaturen ein¹²⁾ (Chlor-cyclopropan: 350°¹²⁾, *cis*-3.3-Dibrom-1.2-dimethyl-cyclopropan: 160°¹³⁾). Elektrophile Reagenzien wie Silbersalze lockern die C-Halogen-Bindung¹⁴⁾ noch stärker.



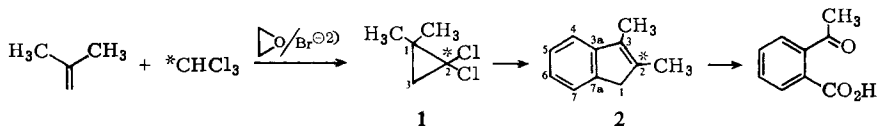
Dieser Effekt sollte mit AlCl₃ besonders ausgeprägt sein.

Dihalogen-cyclopropane reagieren bei Raumtemp. mit AlCl₃ unter Selbsterwärmung und Rotfärbung zu nicht aufgetrennten Gemischen und höhermolekularen Verbindungen. Dagegen nimmt die Reaktion in Gegenwart eines Aromaten einen einheitlichen Verlauf¹⁵⁾. So liefert 2.2-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclopropan (**1**) mit Benzol 2.3-Dimethyl-inden (**2**) (59%) und 1.1-Dimethyl-2-phenyl-indan (**3**) (7%) unter gleichzeitiger Eliminierung von 2 Mol HCl:



Die Struktur **3** ergibt sich aus dem Massenspektrum (222 [M⁺], 207 [− CH₃], 131 [− C₇H₇], 129 [− CH₃− C₆H₆], base peak 91 [C₇H₇], dem UV-Spektrum (265 mμ [ε = 1850] in Methanol), dem NMR-Spektrum (τ s 9.2 [CH₃], s 8.6 [CH₃], m 6.6 [3 Protonen des Fünfringes] in CCl₄) und der Bromierung/Dehydrobromierung zur *trans*-Stilben-Struktur (229 [20000] und 301 [20000] in Methanol; *trans*-Stilben: 229 [15800] und 295 mμ [25000] in Methanol).

Bei der Inden-Bildung tritt 1.2-Verschiebung einer Methylgruppe ein, insgesamt werden 5 C−C-Bindungen gebildet oder gelöst. Ein Markierungsversuch mit ¹⁴C zeigt, daß das C-Atom 2 des Cyclopropanes fast ausschließlich die 2-Stellung im Indengerüst einnimmt, nicht die 3-Stellung.



Beim oxydativen Abbau des [2-¹⁴C]Indens **2** (spezif. Radioaktivität des Pikrats: 1.19 · 10⁵ tpm/mMol) bildet sich 2-Acetyl-benzoessäure (1.23 · 10⁴ tpm/mMol), wobei also 90% der Radioaktivität verloren geht. Der Cyclopropan-Ring wird demnach zwischen C-1 und C-3 geöffnet.

Die Bindungen zum Aromaten 1–7a und 3–3a werden sicher nicht gleichzeitig geknüpft. Bei der Umsetzung mit Toluol bilden sich die Indene **4** und **5** neben wenig **6** (Mengenverhältnis 49: 41: 10). **5** wird zur Erhärtung der angenommenen Struktur mit Chloroform/Äthylenoxid (s. letzter Abschnitt) in die Naphthalin-

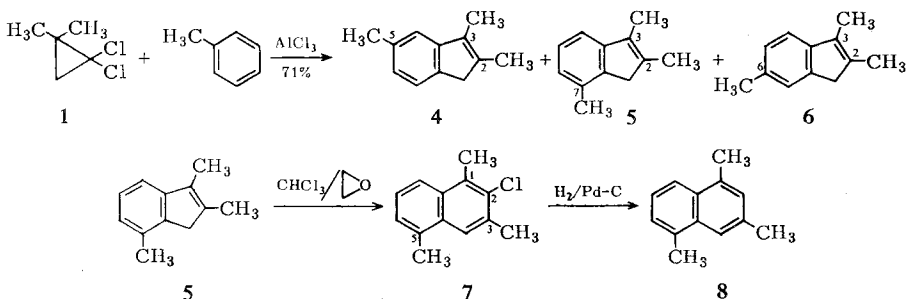
¹²⁾ G. C. Robinson, J. org. Chemistry **33**, 607 (1968).

¹³⁾ D. C. Duffey, J. P. Minyard und R. H. Lane, J. org. Chemistry **31**, 3865 (1966).

¹⁴⁾ R. S. Sandler, J. org. Chemistry **32**, 3876 (1967).

¹⁵⁾ Kurzmittel.: J. Buddrus und F. Nerdel, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3197.

verbindung 7 übergeführt, deren Reduktion das bekannte 1.3.5-Trimethyl-naphthalin (8) liefert.

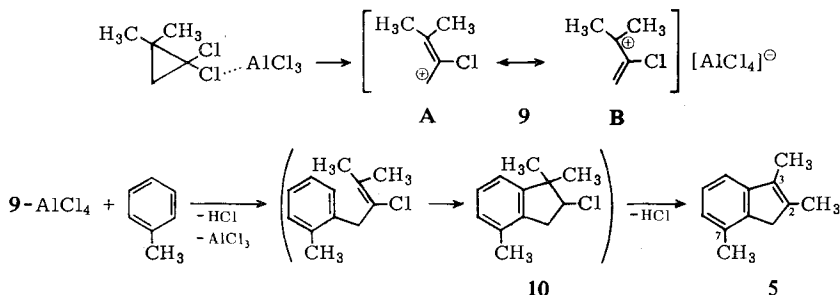


Ein Inden mit gleichem Schmp. wie 5 wurde bereits beschrieben¹⁶⁾ und — ohne nähere Untersuchung — als 2.3.4-Trimethyl-inden bezeichnet. Es ergab beim Vermischen mit 5 keine Schmp.-Depression und stellt somit ebenfalls 2.3.7-Trimethyl-inden dar.

Die Verbindungen 4¹⁶⁾ und 6¹⁷⁾ wurden gaschromatographisch mit Vergleichsproben identifiziert. An den Hauptprodukten 4 und 5 erkennt man, daß die reaktionsfreudigen *o*- und *p*-Positionen des ursprünglichen Toluols mit C-1, die (unter milden Reaktionsbedingungen) reaktionsträgen *m*-Positionen mit C-3 besetzt sind. Daraus geht hervor, daß die Bindung 1—7a vor der Bindung 3—3a geknüpft wird.

Zum Verlauf der Reaktion

Bald nach der Kurzmitteilung von Buddrus und Nerdel¹⁵⁾ publizierten Skattebøl und Boulette¹⁸⁾ über die gleiche Inden-Synthese. In Übereinstimmung mit ihrem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf für die symmetrischen Reaktanten Benzol und 3.3-Dihalogen-tetramethyl-cyclopropan wird folgender Verlauf für die unsymmetrischen Reaktanten Toluol und 2.2-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclopropan angenommen: Zunächst bewirkt das elektrophile AlCl_3 die Ringöffnung zum mesomeriestabilisierten¹⁹⁾ Kation 9, das unter Bildung des höhersubstituierten Olefins Toluol in



¹⁶⁾ J. Cologne und G. Weinstein, Bull. Soc. chim. France **18**, 961 (1951).

¹⁷⁾ J. Cologne und G. Weinstein, Bull. Soc. chim. France **19**, 462 (1952).

¹⁸⁾ L. Skattebøl und B. Boulette, J. org. Chemistry **31**, 81 (1966).

¹⁹⁾ Zum Nachweis eines stabilen Allylkations s. K. Kirchhoff, F. Boberg und D. Friedemann, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2935.

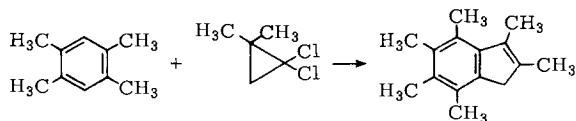
o-Stellung, ferner in *p*- und in untergeordnetem Maße auch in *m*-Stellung angreift und dann die Indene **5**, **4** und **6** liefert. Als unmittelbare Vorstufe wird ein Indan (z. B. **10**) angenommen²⁰⁾, das durch AlCl₃ eine Wagner-Meerwein-Verschiebung unter gleichzeitiger Eliminierung von HCl erleidet, in einem nachweisbaren Fall aber durch normale Friedel-Crafts-Reaktion **3** liefert. Dieser Reaktionsverlauf steht in Einklang mit dem Markierungsversuch.

Anwendungsbreite und Grenzen

Die Tabellen 1 und 2 enthalten weitere so dargestellte Indene. Man setzt 1 Mol Dichlor-cyclopropan (in einem Fall Fluorchlor-cyclopropan, s. Versuchsteil) mit überschüssigem Aromaten und 1.1 Mol AlCl₃ bei 20–30° in 10–20 Min. um. Eine größere Menge AlCl₃ setzt die Ausbeuten nicht, eine kleinere stark (möglicherweise wegen Komplexbildung zwischen AlCl₃/HCl und einer aromatischen Verbindung) herab. 3.3-Dichlor-tetramethyl-cyclopropan kann bereits mit FeCl₃ zu der durch 4 Methyl-Gruppen stabilisierten Zwischenstufe (entspr. **9**) umgelagert werden.

Wesentlich für das Gelingen der Reaktion ist ein *quartäres* C-Atom im Cyclopropanring; Cyclopropane mit einem tertiären oder sekundären Ring-C-Atom liefern offenkettige Verbindungen (Ausnahme: 2.2-Dichlor-1-phenyl-cyclopropan, s. Tab. 1). 2.2-Dichlor-1-methyl-1-phenyl-cyclopropan und Benzol reagieren zu 3-Methyl-2-phenyl-inden entsprechend der häufig anzutreffenden Wanderungstendenz²¹⁾ Phenyl > CH₃. 1.1-Dichlor-spiro[2.5]octan⁴⁾ und 7.7-Dichlor-1-methyl-norcaran²²⁾ (ebenfalls Verbindungen mit quartärem C-Atom) liefern nicht getrennte Gemische von mindestens 4 Substanzen. Die Umsetzung von 2.2-Dichlor-1-methyl-cyclopropan (Verb. mit tertiärem C-Atom) mit Benzol führt zu 1.2-Diphenyl-butan (9.5%), die von 1.1-Dichlor-cyclopropan selbst (Verb. mit sekundärem C-Atom) und Benzol zu 1.1-Diphenyl-propen-(1) (12%) neben viel polymerem Material. Offenbar begünstigt die aus einer quartären Cyclopropanverb. hervorgehende Isobutenylchlorid-Gruppierung (s. Vorstufe von **10**) mit ihrer besonders reaktiven Doppelbindung eine intramolekulare Reaktion zum Indan-System **10** gegenüber intermolekularen Reaktionen.

Die Struktur des Hauptisomeren läßt sich häufig voraussagen: Das reaktionsfähigste C-Atom der eingesetzten aromatischen Verbindung nimmt die 7a-Position im späteren Inden ein. So liefert *o*-Xylol als Hauptprodukt 2.3.5.6-Tetramethyl-inden, wie das NMR-Spektrum zeigt (keine Kopplung der aromatischen, demnach nicht *o*-, sondern *p*-ständige Protonen), *m*-Xylol das bekannte 2.3.5.7-Tetramethyl-inden, *p*-Cymol als Hauptprodukt das ebenfalls bekannte 2.3.7-Trimethyl-4-isopropyl-inden.




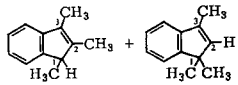

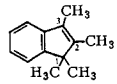

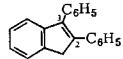

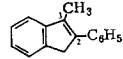
²⁰⁾ In einem Fall¹⁸⁾ gelang die Isolierung und Umwandlung ins Inden.

²¹⁾ Zusammenfassung s. W. Pritzkow, Theoretische Gesichtspunkte in der org. Chemie, S. 204, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963.

²²⁾ P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, M. Fligge, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. **101**, 1303 (1968).


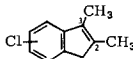

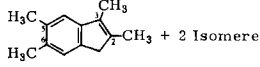

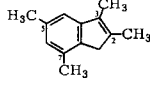
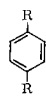
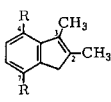
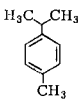
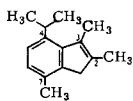
Durol setzt sich hauptsächlich zum bisher unbekanntem 2.3.4.5.6.7-Hexamethyl-inden um (weder olefinische noch aromatische Protonen im NMR-Spektrum) unter Methylwanderung in beiden Ringen. Naphthalin liefert als Hauptprodukt 2,3-Dimethyl-1H-benz[e]inden (**11**), wie die Ringerweiterung über **12** zum bekannten 1,3-Dimethylphenanthren (**13**) beweist.

Tab. 1. Weitere Umsetzungen substituierter Dichlor-cyclopropane mit Benzol

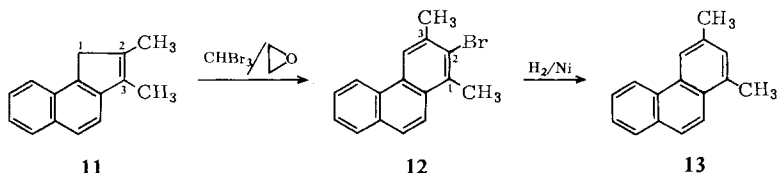
Dihalogen-cyclopropanverb.	gebildetes Inden	% Ausb. ^{a)}
		63 (55 : 45)
		48
		24
		53

a) In Klammern: Isomerenverhältnis.

Tab. 2. Weitere Umsetzungen aromatischer Verbindungen mit 2,2-Dichlor-1,1-dimethylcyclopropan (**1**)

Eingesetzter Aromat	gebildetes Inden	% Ausb. ^{a)}
		75 (77 : 23)
		76 (63 : 28 : 9)
		47
		67 (R = CH ₃) 43 (R = C ₂ H ₅)
		28

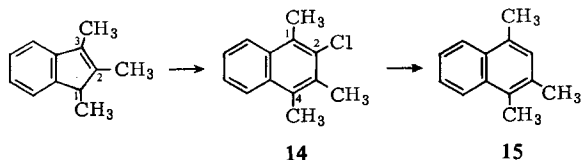
a) In Klammern: Isomerenverhältnis.



Abschließend seien die Grenzen dieser Inden-Synthese aufgezeigt: Es entstehen Indene, die in 3-Stellung stets, in 2-Stellung meistens einen Substituenten tragen. Von den bisherigen Inden-Synthesen^{16, 23)} unterscheidet sich diese außer durch Einfachheit dadurch, daß hier der ungesättigte Fünfring in *einem* Arbeitsgang²⁴⁾ gebildet wird.

Ringerweiterung zu Naphthalinen

Indene besitzen Interesse als Zwischenprodukte. Mit Haloform/K-tert.-Butylat bilden sich Benzo-bicyclo[3.1.0]hexane, die beim Erhitzen β -Halogen-naphthaline ergeben²⁵⁾. Mit Haloform/Äthylenoxid entstehen solche Naphthaline direkt²⁾, wie oben gezeigt wurde (5 \rightarrow 7 und 11 \rightarrow 12). Ebenso lassen sich 2,3-Dimethyl-inden in 2-Chlor-1,3-dimethyl-naphthalin und 1,2,3-Trimethyl-inden in 2-Chlor-1,3,4-trimethyl-naphthalin (14) überführen. Das 2-ständige Halogenatom läßt sich durch katalytische Hydrierung eliminieren (Hydrierung von 7 zu 8, von 12 zu 13, von 14 zu 15).



Herrn Prof. Dr. *Nerdel* danke ich für die Bereitstellung des radioaktiven Präparats und Herrn Prof. Dr. *Bohlmann* für die Benutzung der Meßgeräte zur Ermittlung der Radioaktivität.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man suspendiert 0.11 Mol *Aluminiumchlorid* in ca. 50 ccm der *aromatischen Verbindung* (bei wertvollen oder festen aromatischen Kohlenwasserstoffen löst man 0.11 Mol derselben in 50 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff) und tropft unter heftigem Rühren 0.10 Mol des *Dihalogen-cyclopropan*s, gelöst im gleichen Volumen des aromatischen Kohlenwasserstoffs oder CS_2 , zu.

Die exotherme Reaktion wird durch Kühlung mit Eiswasser bei 20–25° durchgeführt und ist in 10–20 Min. beendet. Nach Aufgießen auf Eis/Eiswasser und Schütteln trennt man die organische Phase ab, klärt mit festem K_2CO_3 und neutralisiert sorgfältig mit äthanolischer KOH. Das nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Komponenten im Rotationsverdampfer (ggfs. Vakuum) zurückbleibende Rohöl wird — je nach den zu erwartenden

²³⁾ Zusammenfassung: Elsevier's Encyclopaedia of Org. Chem. 12A, Ser. III, S. 92, Elsevier Publishing Comp., New York—Amsterdam 1948.

²⁴⁾ Eine derartige Kondensation ist lediglich vereinzelt beobachtet worden: *L. I. Smith* und *W. W. Prichard*, J. Amer. chem. Soc. 62, 771 (1940).

²⁵⁾ *W. E. Parham*, *H. E. Reiff* und *P. Schwartzentruber*, J. Amer. chem. Soc. 78, 1437 (1956).

Eigenschaften des Indens — durch fraktionierte Vakuumdestillation, Kugelrohrdestillation oder Umfällen aus Äthanol gereinigt. Es hinterbleiben häufig hochsiedende Rückstände, die nicht untersucht wurden.

Die UV-Maxima werden in $m\mu$ angegeben, in Klammern ϵ -Werte. Die NMR-Daten sind in τ -Werten angegeben, bezogen auf TMS als inneren Standard.

2,3-Dimethyl-inden (2) und 1,1-Dimethyl-2-phenyl-indan (3) aus 2,2-Dichlor-1,1-dimethyl-cyclopropan (1): Aus 13.9 g (0.1 Mol) **1**^{2,4)} und 50 ccm Benzol. Die Destillation liefert 8.5 g (59%) **2**, Sdp.₁₄ 102–103.5° (Pikrat-Schmp. 88°²⁶⁾) und 3 g Öl vom Sdp._{0,5} 120–145°. Das Öl kristallisiert nach einigen Wochen und liefert aus Äthanol 1.5 g (7%) **3**, Schmp. 64–65°. (Das Öl kristallisiert schneller, wenn man die Reaktion mit 0.033 statt 0.11 Mol AlCl₃ durchführt und das Öl zum Schluß durch Dickschichtchromatographie [Aluminiumoxid, Laufmittel Petroläther, 30–60°] reinigt.) Spektren von **3** s. allg. Teil.

C₁₇H₁₈ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 91.48 H 7.99

Bromierung von 3 zu 3-Brom-1,1-dimethyl-2-phenyl-indan: 0.37 g **3** werden mit der äquimolaren Menge Br₂ in CCl₄ versetzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit wenig Petroläther, dabei fallen 0.045 g Bromid, Schmp. 98° (Petroläther) aus.

NMR (CDCl₃): τ s 9.18 (CH₃), s 8.58 (CH₃), d 6.38 (1) ($J = 9.5$ Hz), d 4.24 (1) ($J = 9.5$ Hz), m 2.7 (4).

Dehydrobromierung zu 1,1-Dimethyl-2-phenyl-inden: Das Bromid wird im Kugelrohr bei Normaldruck destilliert, wobei sich eine feste Substanz niederschlägt, Schmp. 56° (Methanol). UV s. allg. Teil. NMR (CCl₄) im Bereich aliphatisch gebundener Protonen, durchgeführt mit 2 mg nach dem Summierverfahren: τ s 8.55.

2,3-Dimethyl-inden (2) aus 2-Fluor-2-chlor-1,1-dimethyl-cyclopropan: Aus 12.3 g (0.1 Mol) 2-Fluor-2-chlor-1,1-dimethyl-cyclopropan⁴⁾ und 50 ccm Benzol; 4 g (26%) **2**, Sdp.₁₄ 102–105° (Pikrat-Schmp. 86°²⁶⁾).

Ringerweiterung von 2 zu 2-Chlor-1,3-dimethyl-naphthalin: 10.0 g (0.07 Mol) **2**, 15 ccm (0.3 Mol) Äthylenoxid, 25 ccm CHCl₃ und 0.5 g Tetraäthylammoniumbromid werden im Einschlußrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Danach werden zunächst mit einem Claisen-Aufsatz 9.6 g Äthylenchlorhydrin destilliert, Sdp.₁₃ 35°, sodann im Kugelrohr 13.5 g Öl, Sdp._{0,5} 120–140°. Das Öl wird im doppelten Vol. Äthanol gelöst und gekühlt (über Nacht bei 0 bis –10°): 12.5 g (94%) Kristalle, die bei Raumtemp. schmelzen.

UV (Methanol): λ_{\max} 229 (ϵ 118000), 295 $m\mu$ (8600).

NMR (CCl₄): τ m 2.1–2.9 (5 arom. H), s 7.32 (CH₃), d 7.53 (CH₃) ($J = 0.7$ Hz).

C₁₂H₁₁Cl (190.7) Ber. C 75.58 H 5.82 Cl 18.62 Gef. C 75.48 H 5.82 Cl 18.73

Pikrat: Schmp. 97° (Äthanol).

[¹⁴C]-2,3-Dimethyl-inden (**2**): 5.2 mg [¹⁴C]Chloroform²⁷⁾ (spezif. Aktivität: 2.3 mC/mMol) werden in 100 ccm CHCl₃ gelöst. Davon werden 10 ccm mit 13 ccm Isobutylen (–10°), 15 ccm Äthylenoxid und 0.5 g Tetraäthylammoniumbromid zu 6.7 g **1** umgesetzt. Man ergänzt mit inaktivem Material auf 13.9 g (0.1 Mol) und setzt zu 8.5 g **2** um. Spezif. Aktivität des Pikrats (3 mal aus Äthanol umkristallisiert): 1.19 · 10⁵ tpm/mMol.

2-Acetyl-benzoessäure: 2.0 g (14 mMol) [¹⁴C]-2,3-Dimethyl-inden (**2**) werden zu einer Lösung aus 15 g Kaliumdichromat, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser gegeben. Man rührt kräftig 7 Stdn. lang bei 65 ± 2° und kühlt mit Eis/Kochsalz, wobei ein brauner

²⁶⁾ R. Stoermer und E. Laage, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 981 (1917).

²⁷⁾ New England Nuclear Corp. Boston, Mass.

Niederschlag ausfällt, der aus Benzol 0.80 g (35%) 2-Acetyl-benzoessäure, Schmp. 115° (Lit.²⁸⁾: 114–115°) liefert; Schmp. des Oxims 157° (Lit.²⁹): 156–157°. Spezif. Aktivität der Säure (4mal aus Benzol umkristallisiert): $1.23 \cdot 10^4$ tpm/mMol.

1.1.3-Trimethyl-inden und 1.2.3-Trimethyl-inden: Aus 15.3 g (0.1 Mol) 3.3-Dichlor-1.1.2-trimethyl-cyclopropan³⁰) und 50 ccm Benzol. Das zwischen 50 und 150°/1 Torr im Kugelrohr übergehende Öl unterwirft man einer fraktionierten Destillation (25-cm-Vigreux-Kolonne) und erhält 4.5 g (28%) 1.1.3-Trimethyl-inden, Sdp.₁₃ 92–95°, gaschromatographisch identisch mit einer Vergleichsprobe³¹), und 5.5 g (35%) 1.2.3-Trimethyl-inden, Sdp.₁₃ 104–105° (Lit.³²): Sdp.₁₁ 100–103°).

NMR-Spektrum der 1.2.3-Verb. (CCl₄): τ m 3.0 (4 arom. H); m ca. 6.9 (1 H); schmales m 8.05 (2 CH₃); d 8.75 (1 CH₃) ($J = 6.5$ Hz).

NMR-Spektrum der 1.1.3-Verb. (CCl₄): schmales m 2.9 (4 arom. H); q 4.08 (1) ($J = 1.5$ Hz); d 7.96 (CH₃) ($J = 1.5$ Hz); s 8.74 (2 CH₃).

Ringerweiterung von 1.2.3-Trimethyl-inden zu 2-Chlor-1.3.4-trimethyl-naphthalin (14): 3.0 g 90proz. (d. i. 17 mMol; Rest 1.1.3-Isomeres) 1.2.3-Trimethyl-inden, 2.0 g (17 mMol) CHCl₃, 4 ccm (80 mMol) Äthylperoxid und 0.1 g Tetraäthylammoniumbromid werden in einem kleinen Einschlußrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Man fügt anschließend das doppelte Vol. Methanol hinzu, kühlt bei 0° und erhält 1.8 g (52%) 14; blaßgelbe Nadeln, Schmp. 111° (Methanol).

UV (Methanol): λ_{\max} 233 (ϵ 83000), 291 (6500) mit Schulter bei 300 m μ .

NMR (CDCl₃): τ m 1.9–2.2 u. 2.4–2.85 (je 2 arom. H), 3 s bei 7.30, 7.44 und 7.50 (je 3 H).

C₁₃H₁₃Cl (204.7) Ber. C 76.28 H 6.40 Cl 17.32 Gef. C 76.18 H 6.41 Cl 17.50

Hydrierung³³) von 14 zu 1.2.4-Trimethyl-naphthalin (15): 0.5 g (2.5 mMol) 14, 120 mg (3 mMol) NaOH, 0.5 g Pd/C (5proz.) und 80 ccm Methanol werden 8 Stdn. bei 150° und 50 atü H₂-Druck im Autoklaven gerührt. Die filtrierte und eingeeengte Lösung liefert 0.20 g (48%) Kristalle, Schmp. 52° (Methanol), (Lit.³⁴): 50°); Pikrat: Schmp. 147–148° (Lit.³⁴): 148°).

1.1.2.3-Tetramethyl-inden: Aus 16.7 g (0.1 Mol) 3.3-Dichlor-tetramethyl-cyclopropan³⁰) und 50 ccm Benzol; die Destillation liefert 8.2 g (48%) 1.1.2.3-Tetramethyl-inden, Sdp.₁₅ 104–106° (Lit.³⁵): Sdp.₁₇ 113°).

NMR (CCl₄): τ m 2.92 (4 arom. H); q 8.03 (1 CH₃) ($J = 1$ Hz); q 8.18 (1 CH₃) ($J = 1$ Hz); s 8.85 (2 CH₃).

2.3-Diphenyl-inden: Aus 18.7 g (0.1 Mol) 2.2-Dichlor-1-phenyl-cyclopropan⁴) und 50 ccm Benzol. Das Rohöl wird destilliert und die in der Vorlage erstarrende Fraktion vom Sdp._{0.3} 180–220° aus Äthanol umkristallisiert, wobei 6.5 g (24%) 2.3-Diphenyl-inden ausfallen, Schmp. 100°. 1-Brom-Derivat: Schmp. 157°³⁶).

²⁸) S. Gabriel und A. Michael, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1554 (1877).

²⁹) W. Davies und H. Poole, J. chem. Soc. [London] **1927**, 2662.

³⁰) W. v. E. Doering und W. A. Henderson, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 (1958).

³¹) I. Cologne und P. Garnier, Bull. Soc. chim. France **15**, 436 (1948).

³²) P. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek, Helv. chim. Acta **30**, 1320 (1947).

³³) Entnommen der Diplomarb. K. Lucas, Technische Univ. Berlin, 1967.

³⁴) L. Ruzicka und L. Ehmman, Helv. chim. Acta **15**, 140 (1932).

³⁵) I. Cologne und L. Pichat, Bull. Soc. chim. France **16**, 177 (1949).

³⁶) Banus und Metrano, Anales soc. espan. fis. quim. **21**, 436 (1923); s. Elsevier's Encyclopaedia Chemistry **12A**, Ser. III, S. 119, Elsevier Publishing Comp., New York-Amsterdam 1948.

3-Methyl-2-phenyl-inden: Aus 20.1 g (0.1 Mol) 2,2-Dichlor-1-methyl-1-phenyl-cyclopropan⁴⁾ und 50 ccm Benzol; das Rohöl wird im Kugelrohr bis zur Luftbadtemp. von 160° (0.5 Torr) destilliert, das Destillat anschließend fraktioniert. Die Fraktion 140–145°/0.8 Torr liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 11 g (53 %) *3-Methyl-2-phenyl-inden*, Schmp. 75°; keine Depression mit einer Vergleichsprobe³⁷⁾.

2.3.5-Trimethyl-inden (4), *2.3.6-Trimethyl-inden (6)* und *2.3.7-Trimethyl-inden (5)*: Aus 13.9 g (0.1 Mol) **1** und 50 ccm trockenem Toluol. Die Kugelrohrdestillation des Rohöls liefert 11.2 g (71 %) Indengemisch (49 : 10 : 41, laut Gaschromatogramm), Sdp._{0.3} 75–90°. Das Gemisch wird mit dem doppelten Vol. Äthanol versetzt und 12 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Dabei fällt **5**, das in mittlerer Menge vorhandene Inden, aus. Schmp. 76° (aus Äthanol); Pikrat 96°. Das Filtrat enthält neben weiterem **5** das Hauptprodukt **4** (gaschromatographische Identifizierung mit nach l. c.¹⁶⁾ hergestelltem, durch zwei Stoffe verunreinigtem Vergleichsmaterial) und das in kleinster Menge gebildete **6** (gaschromatographische Identifizierung mit einer Vergleichsprobe¹⁷⁾).

Eine geringe Menge **4** wurde gaschromatographisch isoliert und lieferte ein Pikrat vom Schmp. 86° (Lit.¹⁶⁾: 81°, hergestellt aus dem unreinen Inden).

*2-Chlor-1.3.5-trimethyl-naphthalin*³³⁾ (**7**): 3.20 g (20 mMol) *2.3.7-Trimethyl-inden (5)*, 8 ccm (0.1 Mol) Chloroform, 10 ccm (0.2 Mol) Äthylenoxid und 0.25 g Tetraäthylammoniumbromid werden im Einschlußrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Der nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile anfallende Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert: 1.8 g (43 %) **7**, Schmp. 67° (blaßgelbe Blättchen).

C₁₃H₁₃Cl (204.6) Ber. C 76.31 H 6.35 Cl 17.33 Gef. C 76.34 H 6.33 Cl 17.41

Pikrat: Orangefarbene Nadeln, Schmp. 114.5° (Äthanol).

*1.3.5-Trimethyl-naphthalin*³³⁾ (**8**): 0.4 g (2 mMol) **7**, 0.09 g (2.2 mMol) NaOH, 0.5 g Pd/C (5proz.) und 80 ccm Methanol werden 8 Stdn. bei 150° und 50 atü Wasserstoff-Druck im Autoklaven gerührt. Beim Einengen der filtrierten Lösung fallen 0.15 g (45%) **8**, Schmp. 46–47° (farblose Nadeln aus Methanol) aus (Lit.³⁸⁾: 47°). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer Vergleichsprobe³⁸⁾. Pikrat: Schmp. 141–142° (Lit.: 141–142°).

2.3-Dimethyl-chlor-indene, Schmp. 36.5° und 65°: Aus 13.9 g (0.1 Mol) **1** und 50 ccm trockenem Chlorbenzol. Nach dem Abklingen der Reaktion wird der Ansatz mit Äther versetzt und neutralisiert. Das nach Abziehen der flüchtigen Komponenten (einschließlich Chlorbenzol) i. Vak. hinterbleibende Öl wird am Kugelrohr destilliert. Zwischen 120 und 150°/0.3 Torr gehen 13.5 g (75%) Öl über, bestehend aus 2 Substanzen im Verhältnis 77 : 23. Die gaschromatographische Trennung (Al₂O₃-Säule, 20' 3/8'', Carbowax-Füllung, Temp.-Programmierung 190–250°/38 Min., H₂) liefert 2 Indene.

Isomere Verb. A (Hauptprodukt): Schmp. 36.5° (Methanol).

UV (CH₃OH): λ_{max} 215 (ε 25000), 262 (10000), 299 mμ (1000).

NMR (CCl₄): τ m 2.95 (3 arom. H); breites s 6.86 (–CH₂–); m 8.0 (2 CH₃).

C₁₁H₁₁Cl (178.7) Ber. C 73.94 H 6.21 Cl 19.85 Gef. C 73.69 H 5.93 Cl 19.98

Pikrat: Schmp. 80° (Äthanol).

Isomere Verb. B: Schmp. 65° (Methanol); bildet kein Pikrat.

UV (CH₃OH): λ_{max} 208 (ε 22000), 259 mμ (13000).

NMR (CDCl₃): τ m 2.83 (3 arom. H); breites s 6.75 (–CH₂–); m 7.96 (2 CH₃).

C₁₁H₁₁Cl (178.7) Ber. Cl 19.85 Gef. Cl 19.70

³⁷⁾ O. Blum-Bergmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 109 (1932).

³⁸⁾ J. Heilbron und D. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2537.

2.3.5.6-Tetramethyl-inden und ein weiteres Tetramethyl-inden: Aus 13.9 g (0.1 Mol) **1** und 50 ccm trockenem *o*-Xylol. Das Rohöl wird am Kugelrohr destilliert und liefert 13 g (76%) eines aus 3 Komponenten (Verhältnis 68 : 28 : 9) bestehenden Gemisches, Sdp._{0,3} 100–120°. Ein Teil des Gemisches wird mit der halbmolaren Menge Pikrinsäure (gelöst in Äthanol) versetzt, das dabei anfallende Pikrat (Schmp. 115°, aus Äthanol) mit verd. wäBr. NH₃-Lösung (50 ccm auf 1 g Pikrat) zersetzt und das ausfallende **2.3.5.6-Tetramethyl-inden** abfiltriert, Schmp. 39–40°.

NMR des *Pikrats*, Schmp. 115° (CDCl₃): τ s 1.1 (2 arom. H der Pikrinsäure); s 3.03 (1 arom. H); s 3.22 (1 arom. H); breites s 6.95 (–CH₂–); s 7.80 (2 CH₃); m 8.0–8.1 (2 CH₃).

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 89.89 H 9.77

Das in geringster Menge sich bildende Isomere läßt sich gaschromatographisch (Carbowax-Säule) abtrennen. Schmp. 58° (Methanol).

NMR (CCl₄): τ d 3.10 (1 arom. H) ($J = 7.5$ Hz); d 3.27 (1 arom. H) ($J = 7.5$ Hz); breites s 6.9–7.0 (–CH₂–); s 7.61 (CH₃); m 7.8 (2 CH₃); s 8.03 (CH₃).

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 89.74 H 9.13

Pikrat: rote Nadeln, Schmp. 111°.

Das in mittlerer Menge sich bildende Isomere konnte nur zusammen mit dem Hauptprodukt (Verhältnis 1 : 1) gaschromatographisch (Carbowax-Säule) isoliert und als ein Tetramethyl-inden identifiziert werden.

Misch-NMR (CCl₄): τ m 3.1 (2), breites s 6.95 (2), schmales m 7.8 (6) und 8.03 (6).

2.3.5.7-Tetramethyl-inden: Aus 13.9 g (0.1 Mol) **1** und 50 ccm trockenem *m*-Xylol. Das Rohöl wird im Kugelrohr destilliert und die alsbald erstarrende Fraktion vom Sdp._{0,3} 100 bis 130° zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Es fallen 8.0 g (47%) **2.3.5.7-Tetramethyl-inden**, Schmp. 47°, aus. Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe¹⁶⁾: 43°.

NMR (CDCl₃): τ s 3.15 (1 arom. H) (Halbwertsbreite 3 Hz); s 3.26 (1 arom. H) (Halbwertsbreite 3 Hz); breites s 6.96 (–CH₂–); s 7.65 (1 CH₃); s 7.76 (1 CH₃); m 8.0 (2 CH₃).

Pikrat-Schmp. 102.5°, Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe¹⁶⁾: 101°.

2.3.4.7-Tetramethyl-inden: Aus 13.9 g (0.1 Mol) **1** und 50 ccm trockenem *p*-Xylol. Das Rohöl wird aus Äthanol umgelöst: 11.6 g (67%) **2.3.4.7-Tetramethyl-inden**, Schmp. 62°. *Pikrat*-Schmp.: 112°; Lit.¹⁶⁾: 63° bzw. 109°.

2.3-Dimethyl-4.7-diäthyl-inden³⁹⁾: Durch Zutropfen einer CS₂-Lösung von 13.9 g (0.1 Mol) **1** und 12.5 g (93 mMol) *p*-Diäthylbenzol zu AlCl₃, suspendiert in CS₂. Das Rohöl wird im Kugelrohr (80–120°/0.2 Torr) destilliert und liefert bei erneuter Destillation 8.5 g (43%) **2.3-Dimethyl-4.7-diäthyl-inden**, Sdp._{0,02} 96°; n_D^{20} 1.5536.

NMR (CCl₄): AB-System bei τ 3.16 und 3.27 (2) ($J = 6.5$ Hz), schmales m 6.97 (2), q 7.44 (4) ($J = 7$ Hz), schmales m 7.81 (CH₃), schmales m 7.99 (CH₃), t 8.79 (2 CH₃) ($J = 7$ Hz).

C₁₅H₂₀ (200.3) Ber. C 89.93 H 10.07 Gef. C 89.11 H 10.13

2.3.7-Trimethyl-4-isopropyl-inden³⁹⁾: Man legt 14.6 g (0.1 Mol) AlCl₃ in CS₂ vor und tropft eine CS₂-Lösung von 13.9 g (0.1 Mol) **1** und 13.4 g (0.1 Mol) *p*-Cymol zu. Aus dem Rohöl fallen nach Zugabe von 10 ccm Äthanol 3.5 g Kristalle aus. Die Mutterlauge wird im Kugelrohr destilliert (10.5 g) und mit 10 ccm Äthanol versetzt, wobei weitere 2 g ausfallen. Ausb. 5.5 g (28%) **2.3.7-Trimethyl-4-isopropyl-inden**, Schmp. 100° (Äthanol); *Pikrat*-Schmp. 88°. Lit.⁴⁰⁾: 99° bzw. 89°.

³⁹⁾ Entnommen der Diplomarb. I. Simon, Technische Univ. Berlin, 1966.

⁴⁰⁾ W. G. Whittleston, J. Amer. chem. Soc. **59**, 825 (1937).

2.3.4.5.6.7-Hexamethyl-inden: 14.7 g (0.11 Mol) *Durol*, gelöst in 50 ccm CS₂, und 14.6 g (0.11 Mol) AlCl₃ werden vorgelegt und 13.9 g (0.1 Mol) **1** zugetropft. Aus dem halbfesten Gemisch von 5 Substanzen (Verhältnis 9 : 3 : 4 : 2 : 1) ist der Hauptbestandteil durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol leicht zu isolieren. 6.5 g (32%), Schmp. 139°.

UV (Methanol): λ_{max} 218 (ε 22600), 263 mμ (12000).

NMR (CDCl₃): breites s 6.92 (—CH₂—); s 7.53 (1 CH₃); s 7.8 (4 CH₃); s 8.0 (1 CH₃).

C₁₅H₂₀ (200.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.64 H 10.05

2.3-Dimethyl-1H-benz[e]inden (**11**): 13 g (0.1 Mol) *Naphthalin* und 13.9 g (0.1 Mol) **1**, gelöst in 50 ccm CS₂, werden zu einer Suspension von 14.6 g (0.11 Mol) AlCl₃ in 20 ccm CS₂ getropft. Die Kugelrohrdestillation liefert 11.5 g Rohprodukt (Sdp._{0.4} 80—180°). Aus Äthanol erhält man 4.0 g (21%) 2.3-Dimethyl-1H-benz[e]inden, Schmp. 122°.

UV (CH₃OH): λ_{max} 246 (ε 29000), 252 (44000), 262 (53600), 291 (4300), 303 (6100), 316 (5600), 337 (1400), 352 mμ (900).

NMR (CDCl₃): τ m 2.2—2.8 (6 arom. H); s 6.68 (—CH₂—); s 8.10 (2 CH₃).

C₁₅H₁₄ (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26 Gef. C 92.99 H 7.32

Pikrat: rote Nadeln, Schmp. 125° (Äthanol).

*Ringerweiterung mit CHBr₃/Äthylenoxid zum 2-Brom-1.3-dimethyl-phenanthren (**12**):* 0.9 g (4.6 mMol) **11**, 5 ccm (0.1 Mol) *Äthylenoxid*, 5 ccm (ca. 0.05 Mol) *Bromoform* und 0.1 g Tetraäthylammoniumbromid werden 6 Stdn. auf 135° im Einschlußrohr erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. bei 50° verdampft. Die nach Zugabe von etwas Essigester ausfallenden Kristalle werden zunächst aus Essigester, dann aus Methanol (Aktivkohle) umkristallisiert, Schmp. 103°.

C₁₆H₁₃Br (285.2) Ber. C 67.39 H 4.70 Br 28.03 Gef. C 67.66 H 4.52 Br 26.82

Pikrat: orangefarbene Kristalle, Schmp. 150°.

*Hydrierung von 12 zu 1.3-Dimethyl-phenanthren (**13**):* Ca. 15 mg **12**, 15 mg Raney-Nickel, 0.5 ccm *n*/10 NaOH und 20 ccm Methanol werden 1/2 Stde. in H₂-Atmosphäre (1 at) geschüttelt. H₂-Verbrauch: 120 ccm. Nach üblicher Aufarbeitung wird i. Vak. eingengt und mit Wasser versetzt, sobald die ersten Kristalle ausfallen. Nach 1 Stde. scheiden sich lange Nadeln ab, Schmp. 70°. *Pikrat*: orangefarbene Kristalle, Schmp 152°, Misch-Schmp. mit vorstehendem *Pikrat*: 140°. Lit.⁴¹⁾: 76—77° bzw. 154—155°.

1.2-Diphenyl-butan: Aus 12.5 g (0.1 Mol) 2.2-Dichlor-1-methyl-cyclopropan⁴⁾ und *Benzol*. Die Destillation liefert neben viel Rückstand 4.5 g vom Sdp.₁₄ 75—95° und ein Öl, das im Kugelrohr bei ca. 120°/0.2 Torr überdestilliert und nach erneuter normaler Destillation 3.0 g (9.5%) 1.2-Diphenyl-butan, Sdp._{0.2} 87—88°, liefert.

MS: 210 (M⁺); NMR: übereinstimmend mit dem in der Lit.⁴²⁾ beschriebenen.

1.1-Diphenyl-propen-(1): Aus 11.1 g (0.1 Mol) 1.1-Dichlor-cyclopropan und *Benzol*. Die Destillation liefert 2.3 g (12%) 1.1-Diphenyl-propen-(1), Sdp.₁ 124—126°, Schmp. 47° (Methanol) (Lit.⁴³⁾: 48.5, 51 und 52°) und 9 g Rückstand.

NMR (CCl₄): τ m 2.7—3.0 (10), q 3.94 (1) (*J* = 7 Hz), d 8.25 (3) (*J* = 7 Hz).

⁴¹⁾ M. G. Bogert und G. S. Stamatoff, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **52**, 584 (1933).

⁴²⁾ T. Inukai, *J. org. Chemistry* **31**, 1124 (1966).

⁴³⁾ S. Beilstein, *Organische Chemie*, Bd. V (Hauptwerk), S. 644.