

Friedel-Crafts-Reaktionen von Dihalogenbicyclo[n.1.0]alkanen

Detlef Reinhard¹⁾ und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

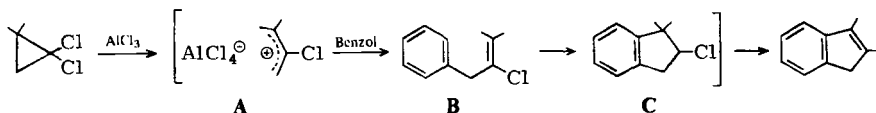
Eingegangen am 6. April 1976

Die *Friedel-Crafts*-Reaktion der anellierten Dihalogenbicyclopropane **1–6** wird beschrieben. Mit Benzol ergeben **2b–5b** die Phenylcycloalkene **7–9**, mit Toluol werden Gemische der *o*- und *p*-Tolylcycloalkene **10–15** mit den 1,2-Ditolylcycloalkenen **16–18** und **20–22** erhalten. *p*-Xylol liefert mit **1a**, **2a** und **b** die anellierten Indene **23–25**. Anisol ergibt die Benzofurane **26–30** über ein Primärprodukt, das in einem Falle als Bis(4-methoxyphenyl)cyclohepten **19** abgefangen werden kann.

Friedel-Crafts Reactions of Dihalobicyclo[n.1.0]alkanes

The *Friedel-Crafts* reaction of the anellated dihalocyclopropanes **1–6** is described. **2b–5b** yield with benzene the phenylcycloalkenes **7–9**, with toluene mixtures of the *o*- and *p*-tolylcycloalkenes **10–15** with the 1,2-ditolylcycloalkenes **16–18** and **20–22** are obtained. *p*-Xylene reacts with **1a**, **2a** and **b** to give the anellated indenenes **23–25**. Anisole yields the benzofuranes **26–30** via a primary product which is trapped in one case as the bis(4-methoxyphenyl)cycloheptene **19**.

Bei der von Buddrus²⁾ und Skattebøl³⁾ unabhängig gefundenen Inden-Synthese aus 1,1-Dichlorbicyclopropanen, Benzol und AlCl₃ werden, wie die Autoren postulierten und von uns⁴⁾ bestätigt wurde, in einer doppelten *Friedel-Crafts*-Reaktion die Zwischenstufen A–C durchlaufen.



Diese Synthese ist für monocyclische Dichlorbicyclopropane, besonders solche mit quartärem Ringkohlenstoff, recht leistungsfähig, versagte aber bisher völlig bei bicyclischen Verbindungen, wie z. B. 7,7-Dichlornorcaran, der „Stammverbindung“ aller Dihalogenbicyclopropane⁵⁾. Nachdem wir gefunden hatten, daß 1-Brom-1-fluorocyclopropane unter milden Bedingungen stufenweise mit Aromaten in Gegenwart von AlCl₃ reagieren⁴⁾, erschien es lohnend, diese Reaktion erneut zu untersuchen. Abweichungen von obigem Schema waren zumindest bei normalen Ringgrößen zu erwarten, da hier 1,3-überbrückte Indene unwahrscheinlich waren.

¹⁾ D. Reinhard, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1975.

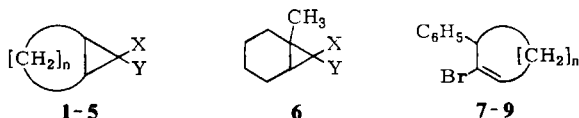
²⁾ ^{2a)} F. Nerdel und J. Buddrus, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3197. — ^{2b)} J. Buddrus, *Chem. Ber.* **101**, 4152 (1968).

³⁾ L. Skattebøl und B. Boulette, *J. Org. Chem.* **31**, 81 (1966).

⁴⁾ Ch. Müller und P. Weyerstahl, *Tetrahedron* **31**, 1787 (1975).

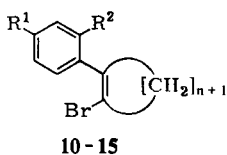
⁵⁾ J. Buddrus, Privatmitteilung. Es wurden in allen Fällen nur Polymere erhalten (unveröffentlichte Versuche 1965).

Die Ausgangsverbindungen 1–6 wurden in einer *Makosza-Reaktion*⁶⁾ hergestellt. Während 1a–6a gut untersuchte Verbindungen sind, konnte die Reaktion zu den teilweise neuen 1b–6b, wie vorstehend beschrieben⁷⁾, entscheidend verbessert werden.

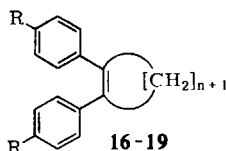


	X	Y
a	Cl	Cl
b	Br	F

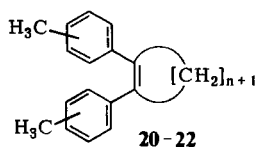
n	
3	1
4	2, 7, 10, 13, 16, 19, 20
5	3, 8, 11, 14, 17, 21
6	4, 9, 12, 15, 18, 22
10	5



	R ¹	R ²
10-12	CH ₃	H
13-15	H	CH ₃



	R
16-18	CH ₃
19	OCH ₃



Reaktionen mit Benzol

Vorversuche zeigten, daß die Reaktion der Verbindungen 1–6 mit Benzol und AlCl₃ nur in einem sehr schmalen Temperatur-/Zeitbereich zu definierten Verbindungen führt. So ist es uns nicht gelungen, bei der Reaktion der Dichlorverbindungen 2a–5a die Polymerisation zu unterdrücken. Unter jeweils bestimmten Bedingungen (Ausgangsverbindung, Verdünnung, Katalysatoraktivität- und -menge) setzt die Reaktion um 0°C ein, führt jedoch ausschließlich zu Polymeren. Die reaktiveren Bromfluorverbindungen 2b–4b ergaben bereits bei tieferen Temperaturen neben Polymerprodukten die Verbindungen 7–9 in etwa 20–60proz. Rohausbeute. Der Bicyclus 5b ist, wie oft bei Ringen dieser Größe, reaktionsträge. Bei der zur Ringöffnung notwendigen Temperatur von –5°C findet ausschließlich langsam Polymerisation statt.

Die Lage und das Triplett des olefinischen (δ um 6.2 ppm) und benzylichen Protons (δ um 4.0) im NMR-Spektrum beweisen die Struktur von 7–9 (Typ B).

Reaktionen mit Toluol

Bei der Reaktion von 2b–4b (5b gibt auch hier nur Polymeres) mit Toluol laufen die Reaktionen wegen der höheren Reaktivität des Toluols schon um –30°C ab, man isoliert nicht wie erwartet 7–9, sondern 10–15 (Doppelbindung in Konjugation zum

⁶⁾ ^{6a)} M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4649. – ^{6b)} E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 170 (1974).

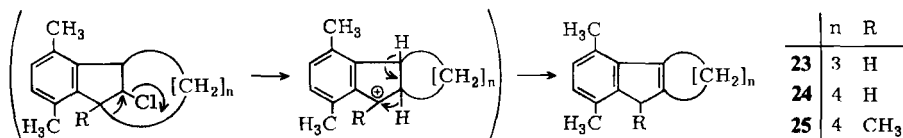
⁷⁾ Ch. Müller, F. Stier und P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **110**, 124 (1977), vorstehend.

Aromaten) als nicht trennbare *o*- und *p*-Isomeren-Gemische (etwa 1:2). Die Zuordnung gründet sich auf die NMR-Spektren, bei denen das Fehlen der charakteristischen Signale von 7–9 auffällt. Dafür ist der entsprechende Styrol-Chromophor im UV-Spektrum vorhanden.

Als zweite Produktgruppe werden 16–18 und 20–22 gefunden, die zeigen, daß die ungünstige intramolekulare Zweitalkylierung in eine intermolekulare ausweicht. Aus dem 16/20-Gemisch konnte das Hauptprodukt, sicherlich das *p,p'*-Isomere 16, rein isoliert werden.

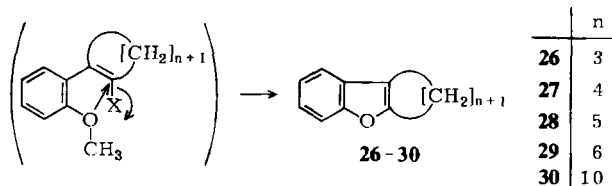
Reaktionen mit *p*-Xylol

Die Reaktion mit *p*-Xylol läuft bei -5°C in 10 min mit den Dichlorverbindungen 1a, 2a und 6a ab; aus dem Produktgemisch können die Inden-Derivate 23–25 isoliert werden. Es hat also eine intramolekulare Zweitalkylierung zum überbrückten Chlorindan vom Typ C stattgefunden, dessen HCl-Eliminierung über eine *Wagner-Meerwein*-Umlagerung zu den thermodynamisch stabilsten Endprodukten 23–25 führt.



Reaktionen mit Anisol

Die Reaktionen mit Anisol schließlich nehmen wiederum einen völlig anderen Verlauf. Bedingt durch die Desaktivierung des Aromaten durch die Komplexbildung mit AlCl_3 benötigt die Reaktion Temperaturen von $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$ (für 1b–5b) bzw. 150°C (für 1a–5a) und führt zu den anellierten Benzofuranen 26–30. Offensichtlich hat das Primäraddukt vom Typ B die Möglichkeit, sich zum Benzofuran zu stabilisieren, ehe die Polymerisation in Gang kommt. 27 ist bereits früher⁸⁾ aus 2a und Natriumphenolat synthetisiert worden.



Für das Primärprodukt mit *p*-ständiger OCH_3 -Gruppe gibt es nicht die Möglichkeit zur Benzofuran-Bildung, jedoch die der Zweitalkylierung (vgl. 10 → 16). Setzt man 2b mit überschüssigem Anisol bei $20\text{--}40^{\circ}\text{C}$ um, so erhält man neben 2% 27 zu 11% das Cyclohepten 19, das offenbar bei höherer Temperatur in Gegenwart von AlCl_3 polymerisiert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁸⁾ G. C. Robinson, J. Org. Chem. 32, 3218 (1967).

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: In CCl_4 , Varian A-60 D, EM-390 und HA-100 (TMS als innerer Standard). – Massenspektren: MAT CH-7 und 711, 70 eV. – UV-Spektren: Beckman DK-2A. – Sdpp.: Luftbadtemp. bei der Kugelrohrdestillation. – Analysen: Mikroanalyt. Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Darstellung der Dichlorcyclopropane **1a**–**6a**

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.50 mol Cycloolefin und 1.0 g Benzyltriethylammoniumchlorid in 150 ml CHCl_3 werden unter kräftigem Rühren 200 ml 50proz. Natronlauge getropft. Dann wird 4 h unter Rückfluß gerührt, mit 2 Liter Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird i. Vak. über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Ergebnisse s. Tabelle.

*Darstellung der Bromfluorcyclopropane **1b**–**6b** nach Lit.⁷⁾ (s. Tabelle).*

Reaktionen von **1**–**4** und **6** mit Benzol, Toluol und Xylol

Allgemeine Vorschrift: Eine Mischung von 0.01 mol der jeweiligen Verbindung **1**–**4** bzw. **6**, 5 ml getrocknetem Aromaten und 5 ml CS_2 wird zu einer kräftig gerührten Suspension von 0.011 mol AlCl_3 , 5 ml Aromaten und 3 ml CS_2 so getropft, daß die jeweilige Reaktionstemp. gehalten wird. Nach der jeweiligen Reaktionszeit wird das Gemisch in einem Guß auf zerstoßenes Eis gegeben, die organische Phase abgetrennt, die wäbr. dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird an Kieselgel mit Benzin chromatographiert und im Kugelrohr destilliert. Um völlig polymeren-freies Produkt zu erhalten, muß die Chromatographie entweder wiederholt werden, oder es muß sehr eng geschnitten werden. Dadurch sind die Ausbeuten an Reinprodukt nicht sehr hoch. Die Rohausb. kann bis zum Fünffachen betragen.

*Reaktion von **2b** mit Benzol:* Aus 1.93 g **2b** werden bei -10°C in 10 min neben 0.80 g Ausgangsprodukt 290 mg (12%) *2-Brom-3-phenyl-1-cyclohepten* (**7**) erhalten. Hellgelbes Öl, Sdp. $60-70^\circ\text{C}/0.05$ Torr. – NMR (A-60 D): $\delta = 1.6$ (mc; $[\text{CH}_2]_2$), 2.15 (mc; 2CH_2), 3.95 (t, $J = 6$ Hz; PhCH), 6.36 (t, $J = 5$ Hz; =CH), 7.2 ppm (mc; Phenyl). – MS: $m/e = 250/252$ (M^+ , 19%), 171 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 43), 129 (67), 91 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}$ (251.2) Ber. C 62.16 H 6.02 Gef. C 62.09 H 6.00

*Reaktion von **3b** mit Benzol:* Aus 2.07 g **3b** werden bei -5°C in 10 min neben 1.10 g Ausgangsprodukt 53 mg (2%) *2-Brom-3-phenyl-1-cycloocten* (**8**) erhalten. Hellgelbes Öl, Sdp. $55-60^\circ\text{C}/0.02$ Torr. – NMR (A-60 D): $\delta = 1.6$ (mc; $[\text{CH}_2]_3$), 2.2 (mc; 2CH_2), 4.30 (t, $J = 6$ Hz; PhCH), 6.18 (t, $J = 7$ Hz; =CH), 7.15 ppm (mc; Phenyl). – MS: $m/e = 264/266$ (M^+ , 14%), 175 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 19), 142 (55), 117 (80), 107 (100), 91 (74).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}$ (265.2) Ber. C 63.41 H 6.46 Gef. C 63.80 H 6.60

*Reaktion von **4b** mit Benzol:* Aus 2.21 g **4b** werden bei -10°C in 15 min neben 0.21 g Ausgangsprodukt 97 mg (4%) *2-Brom-3-phenyl-1-cyclononen* (**9**) erhalten. Farbloses Öl, Sdp. $65-70^\circ\text{C}/0.02$ Torr. – NMR (A-60 D): $\delta = 1.6$ (mc; $[\text{CH}_2]_4$), 2.25 (mc; 2CH_2), 4.20 (t, $J = 6$ Hz; PhCH), 6.15 (t, $J = 7$ Hz; =CH), 7.2 ppm (mc; Phenyl). – MS: $m/e = 278/280$ (M^+ , 9%), 199 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 7), 121 (100), 91 (72).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Br}$ (279.8) Ber. C 64.52 H 6.86 Gef. C 64.29 H 6.79

*Reaktion von **2b** mit Toluol:* Aus 1.93 g **2b** werden bei -30°C in 10 min nach steigender Polarität erhalten:

Tab.: Darstellung der 1,1-Dichlor- bzw. 1-Brom-1-fluorocyclopropane 1-6

Name	Ausgangs- olefin	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]	Analyse C H	Massenspektrum (Fragment, %)
6,6-Dichlor- bicyclo[3.1.0]hexan (1a)	Cyclopenten	82	57/15 (Lit. ⁹⁾ 69/20)	C ₆ H ₈ BrF (179.1) Ber. 40.25 4.50 Gef. 40.17 4.59	150 (M ⁺ , 5), 115 (M - Cl, 52), 108 (M - C ₃ H ₆ , 100), 79 (57)
6-Brom-6-fluor- bicyclo[3.1.0]hexan (1b)		79	38 - 42/1		178/180 (M ⁺ , 5), 136/138 (M - C ₃ H ₆ , 27), 99 (M - Br, 100)
7,7-Dichlor- bicyclo[4.1.0]heptan (2a)	Cyclohexen	83	76/13 (Lit. ¹⁰⁾ 71/9)		164 (M ⁺ , 5), 129 (M - Cl, 10), 122 (M - C ₃ H ₆ , 43), 68 (100)
7-Brom-7-fluor- bicyclo[4.1.0]heptan (2b)		77	67 - 68/15 (Lit. ¹¹⁾ 67 - 68/15)		192/194 (M ⁺ , 9), 150/152 (M - C ₃ H ₆ , 39), 113 (M - Br, 78), 93 (M - Br, - HF, 37), 68 (78), 40 (100)
8,8-Dichlor- bicyclo[5.1.0]octan (3a)	Cyclohepten	84	94/14 (Lit. ⁹⁾ 50 - 53/1)	C ₈ H ₁₂ BrF (207.1) Ber. 46.40 5.84 Gef. 46.03 5.70	178 (M ⁺ , 13), 143 (M - Cl, 13), 122 (M - C ₄ H ₈ , 48), 82 (100)
8-Brom-8-fluor- bicyclo[5.1.0]octan (3b)		76	81 - 82/14		206/208 (M ⁺ , 19), 150/152 (M - C ₄ H ₈ , 34), 127 (M - Br, 40), 108 (M - Br, - F, 44), 68 (86), 40 (100)
9,9-Dichlor- bicyclo[6.1.0]nonan (4a)	Cycloocten	68	107 - 109/13 (Lit. ¹²⁾ 110/12)		192 (M ⁺ , 25), 157 (M - Cl, 7), 122 (M - C ₅ H ₁₀ , 98), 96 (69), 81 (100)
9-Brom-9-fluor- bicyclo[6.1.0]nonan (4b)		83	98/13	C ₉ H ₁₄ BrF (221.1) Ber. 48.89 6.39 Gef. 48.51 6.31	220/222 (M ⁺ , 11), 150/152 (M - C ₅ H ₁₀ , 53), 141 (M - Br, 50), 121 (M - Br, - HF, 51), 81 (86), 41 (100)
13,13-Dichlor- bicyclo[10.1.0]tridecan (5a)	Cyclododecen	59	107/1 (Lit. ¹³⁾ 87/0.2)		248 (M ⁺ , 7), 213 (M - Cl, 5), 152 (14), 122 (M - C ₆ H ₁₂ , 27), 81 (62), 41 (100)
13-Brom-13-fluor- bicyclo[10.1.0]tridecan (5b)		60	120 - 121/1	C ₁₃ H ₂₂ BrF (277.2) Ber. 56.32 8.00 Gef. 56.27 7.95	276/278 (M ⁺ , 4), 197 (M - Br, 13), 178 (M - Br, - F, 67), 150/152 (M - C ₉ H ₁₈ , 53), 136 (95), 121 (100)
7,7-Dichlor-1-methyl- bicyclo[4.1.0]heptan (6a) ¹⁴⁾	1-Methyl- 1-cyclohexen	83	50/1 (Lit. ¹⁵⁾ 92/20)		178 (M ⁺ , 18), 163 (M - CH ₃ , 20), 143 (M - Cl, 44), 107 (M - Cl, - HCl, 75), 68 (100)
7-Brom-7-fluor-1-methyl- bicyclo[4.1.0]heptan (6b) ¹⁴⁾		77	76 - 78/10	C ₈ H ₁₂ BrF (207.1) Ber. 46.40 5.84 Gef. 46.23 5.89	206/208 (M ⁺ , 1), 191/193 (M - CH ₃ , 9), 150/152 (M - C ₄ H ₈ , 10), 127 (M - Br, 100), 111 (M - HBr, - CH ₃ , 81)

1. Fraktion: 0.40 g Ausgangsprodukt.

2. Fraktion: 270 mg (10%) eines Gemisches aus *1-Brom-2-p-tolyl-1-cyclohepten* (**10**) und *1-Brom-2-o-tolyl-1-cyclohepten* (**13**) (2:1, nach NMR). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 50–55°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.35$ (mc; $[\text{CH}_2]_3$), 1.8 (mc; 2CH_2), 2.25 (s; *o*-Tolyl), 2.35 (s; *p*-Tolyl), 7.05 ppm (mc; arom. H). – MS: $m/e = 264/266$ (M^+ , 22%), 249/251 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 13), 185 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 78), 112 (100). – UV (Heptan): $\lambda = 228$ nm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}$ (265.2) Ber. C 63.41 H 6.46 Gef. C 63.33 H 6.52

3. Fraktion: 530 mg (16%) eines Gemisches aus *1,2-Di-p-tolyl-1-cyclohepten* (**16**) und *1-x-Tolyl-2-x-tolyl-1-cyclohepten* (**20**) (2:1 nach NMR), farblose Flüssigkeit. – NMR (EM-390): $\delta = 1.6$ (mc; $[\text{CH}_2]_3$), 2.25 (mc; 2CH_2), 2.30 (s; CH_3), 2.33 (s; CH_3), 7.0 ppm (mc; arom. H).

Durch Zugabe von Pentan, Ausfrieren und dreimaliges Umkristallisieren aus Pentan werden 317 mg **16** als farblose Kristalle erhalten. Schmp. 110–111°C. – NMR (EM-390): wie oben, jedoch nur $\delta = 2.30$ ppm (s; *p*-Tolyl). – MS: $m/e = 276$ (M^+ , 9%), 261 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 6), 144 (51), 105 (100). – UV (Heptan): $\lambda = 247.5$ nm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}$ (276.4) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.29 H 8.58

Reaktion von 3b mit Toluol: Aus 2.07 g **3b** werden bei –20°C in 15 min nach steigender Polarität erhalten:

1. Fraktion: 0.44 g Ausgangsprodukt.

2. Fraktion: 42 mg (1.5%) eines Gemisches aus *1-Brom-2-p-tolyl-1-cycloocten* (**11**) und *1-Brom-2-o-tolyl-1-cycloocten* (**14**) (2:1, nach NMR). Gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 60–65°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.6$ (mc; $[\text{CH}_2]_4$), 2.2 (mc; 2CH_2), 2.25 (s; CH_3), 2.30 (s; CH_3), 7.0 ppm (mc; arom. H). – MS: $m/e = 278/280$ (M^+ , 9), 187/189 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$, 15), 108 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, – C_7H_7 , 100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Br}$ (279.2) Ber. C 64.52 H 6.86 Gef. C 64.27 H 6.84

3. Fraktion: 120 mg (4%) eines Gemisches aus *1,2-Di-p-tolyl-1-cycloocten* (**17**) und *1-x-Tolyl-2-x-tolyl-1-cycloocten* (**21**), farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.6$ (mc; $[\text{CH}_2]_4$), 2.2 (mc; 2CH_2), 2.3 (s, br; 2CH_3), 7.0 ppm (mc; arom. H). – MS: $m/e = 290$ (M^+ , 28%), 275 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3), 200 ($\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7$, 3), 105 (52). – UV (Heptan): $\lambda = 247$ nm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ (290.5) Ber. C 90.98 H 9.02 Gef. C 91.04 H 9.07

Reaktion von 4b mit Toluol: Aus 2.21 g **4b** werden bei –30°C in 20 min nach steigender Polarität erhalten:

1. Fraktion: 0.40 g Ausgangsprodukt.

2. Fraktion: 120 mg (4%) eines Gemisches aus *1-Brom-2-p-tolyl-1-cyclononen* (**12**) und *1-Brom-2-o-tolyl-1-cyclononen* (**15**) (2:1, nach NMR). Gelbe Flüssigkeit, Sdp. 70–75°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.6$ (mc; $[\text{CH}_2]_5$), 2.25 (mc; 2CH_2), 2.25 (s; CH_3), 2.30 (s; CH_3), 7.0 ppm (mc; arom. H). – MS: $m/e = 292/294$ (M^+ , 13%), 213 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 78), 197 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, – CH_3 , 26), 105 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Br}$ (293.3) Ber. C 65.53 H 7.22 Gef. C 65.44 H 7.30

⁹⁾ E. Bergmann, J. Org. Chem. **28**, 2210 (1963).

¹⁰⁾ W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. van der Ven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **80**, 740 (1961).

¹¹⁾ M. Schlosser und G. Heinz, Chem. Ber. **104**, 1934 (1971).

¹²⁾ B. S. Farah und F. E. Gilbert, J. Chem. Eng. Data **7**, 568 (1962).

¹³⁾ J. M. Locke und E. W. Duck, Chem. Ind. (London) **41**, 1727 (1965).

¹⁴⁾ NMR (CCl_4 , EM-390): **6a**: $\delta = 1.40$ ppm (s, CH_3), **6b** (Isomergemisch): $\delta = 1.26$ und 1.28 ppm (s, CH_3).

¹⁵⁾ P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, M. Fligge, F. Nerdel und J. Buddrus, Chem. Ber. **101**, 1303 (1968).

3. Fraktion: 180 mg (6%) eines Gemisches aus *1,2-Di-p-tolyl-1-cyclononen* (**18**) und *1-x-Tolyl-2-x-tolyl-1-cyclononen* (**22**). Gelbes Öl, Sdp. 85–90°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.5$ (mc; $[\text{CH}_2]_5$), 2.25 (mc; 2 CH_2), 2.30 (s, br; 2 CH_3), 7.0 ppm (mc; arom. H). – MS: $m/e = 304$ (M^+ , 29%), 289 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3), 105 (100). – UV (Heptan): $\lambda = 248$ nm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}$ (304.5) Ber. C 90.73 H 9.27 Gef. C 90.79 H 9.02

Reaktion von **1a** mit *p*-Xylol: Aus 1.50 g **1a** werden bei -5°C in 15 min 2.15 g eines orange Rohprodukts erhalten, aus dem durch Ausfrieren mit Pentan 240 mg (13%) *4,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrocyclopent[a]inden* (**23**) erhalten werden; Schmp. 65°C . – NMR (EM-390): $\delta = 2.1$ bis 2.75 (m; $[\text{CH}_2]_3$), 2.20 (s; 7- CH_3), 2.35 (s; 4- CH_3), 2.93 (t, br. $J = 2$ Hz; 8- H_2), 6.67, 6.80 ppm (AB-Spektrum, $J = 8$ Hz; arom. H). – MS: $m/e = 184$ (M^+ , 100%), 169 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 68), 154 (78), 91 (41).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.27 H 8.78

Reaktion von **2a** mit *p*-Xylol: Aus 1.64 g **2a** werden bei -5°C in 10 min 2.0 g eines orangen Rohprodukts erhalten, aus dem durch Ausfrieren mit Pentan 530 mg (27%) *5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrofluoren* (**24**) erhalten werden; Schmp. 71°C . – NMR (EM-390): $\delta = 1.75$ (mc; $[\text{CH}_2]_2$), 2.21 (s; 8- CH_3), 2.40 (mc; 1- H_2), 2.44 (s; 5- CH_3), 2.68 (mc; 4- H_2), 2.97 (mc; 9- H_2), 6.64, 6.74 ppm (AB-Spektrum, $J = 8$ Hz; arom. H). – MS: $m/e = 198$ (M^+ , 100%), 183 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 34), 168 (51), 127 (96). – UV (Heptan): $\lambda = 224, 232, 264$ nm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.80 H 9.18

Reaktion von **6a** mit *p*-Xylol: Aus 1.79 g **6a** werden bei -20°C in 1 h nach steigender Polarität erhalten:

1. Fraktion: 0.25 g Ausgangsprodukt.

2. Fraktion: 155 mg (7%) *5,8,9-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrofluoren* (**25**). Farbloses Öl, Sdp. $65-70^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.19$ (d, $J = 7.5$ Hz; 9- CH_3), 1.77 (mc; $[\text{CH}_2]_2$), 2.2–2.5 (m, 1- H_2), 2.30 (s; 8- CH_3), 2.42 (s; 5- CH_3), 2.66 (mc; 4- H_2), 3.06 (mc; 9- H), 6.62, 6.72 ppm (AB-Spektrum, $J = 8$ Hz; arom. H). – MS: $m/e = 212$ (M^+ , 90%), 197 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100), 182 (34), 169 (49), 119 (45), 117 (45). – UV (Heptan): $\lambda = 218, 225, 233, 265, 290, 302$ nm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ (212.2) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.18 H 9.33

Reaktionen von **1–5** mit Anisol

Allgemeine Vorschrift: Eine Mischung von 0.01 mol der betreffenden Verbindung **1–5** und 5 ml Anisol werden bei Raumtemp. zu einer gerührten Suspension von 0.011 mol AlCl_3 und 10 ml Anisol getropft. Danach wird für die jeweilige Reaktionszeit bei der betreffenden Temp. gerührt und wie oben aufgearbeitet.

Reaktion von **1a** bzw. **1b**: Aus 1.50 g **1a** bzw. 1.79 g **1b** werden bei 150 bzw. 110°C in 4 h 20 mg bzw. 52 mg (3%) *1,2,3,4-Tetrahydrodibenzofuran* (**26**) erhalten. Farbloses Öl. – NMR (HA-100): $\delta = 1.8$ (mc; $[\text{CH}_2]_2$), 2.65 (mc; 1- H_2), 2.86 (mc; 4- H_2), 7.0 ppm (mc; arom. H). – MS: $m/e = 172$ (M^+ , 61%), 144 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 100), 115 (21). – UV (CHCl_3): $\lambda = 257, 281, 288$ nm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.59 H 7.09

Reaktion von **2a** bzw. **2b**: Aus 1.64 g **2a** bzw. 1.93 g **2b** werden bei 150 bzw. 110°C in 4 h 90 mg (5%) bzw. 95 mg (5%) *7,8,9,10-Tetrahydro-6H-cyclohepta[b]benzofuran* (**27**) erhalten. Farbloses Öl, Sdp. $45^\circ\text{C}/0.02$ Torr (Lit.⁸⁾ Sdp. $104-106^\circ\text{C}/0.25$ Torr). – NMR (EM-390): $\delta = 1.8$ (mc; $[\text{CH}_2]_3$), 2.63 (mc; 10- H_2), 2.85 (mc; 6- H_2), 7.1 ppm (mc; arom. H). – MS: $m/e = 186$ (M^+ , 100%), 144 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$, 82), 115 (76). – UV (CHCl_3): $\lambda = 257.5, 280.5, 287.5$ nm (Lit.⁸): $\lambda = 253, 280, 287$ nm).

Reaktion von 2b bei tieferer Temperatur: Aus 1.93 g **2b** werden bei 20°C in 0.5 h und danach 0.5 h bei 40°C nach steigender Polarität erhalten:

1. Fraktion: 43 mg (2%) **27**.

2. Fraktion (mit 3% Ether): 330 mg (11%) *1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclohepten (19)*. Farblose Kristalle, Schmp. 99°C (aus Pentan). – NMR (WH-270): $\delta = 1.60$ (mc; $[\text{CH}_2]_3$), 2.25 (mc; $\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2$), 3.78 (s; OCH_3), 6.79, 7.02 ppm (AA'BB'-Spektrum, $J = 9$ und 1.5 Hz, *p*-disubstit. Aromat). – MS: $m/e = 308$ (M^+ , 100%), 293 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 16), 278 (31), 227 (41), 121 (51). – UV (CHCl_3): $\lambda = 245$ nm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (308.4) Ber. C 81.78 H 7.84 Gef. C 81.69 H 7.84

Reaktion von 3a bzw. 3b: Aus 1.78 g **3a** bzw. 2.07 g **3b** werden bei 150 bzw. 110°C in 4 h 178 mg (9%) bzw. 95 mg (5%) *6,7,8,9,10,11-Hexahydrocycloocta[b]benzofuran (28)* erhalten. Farbloses Öl, Sdp. 50–55°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.55$ (mc; $[\text{CH}_2]_2$), 1.85 (mc; 2CH_2), 2.75 (t, $J = 7$ Hz; 11- H_2), 2.90 (t, $J = 7$ Hz; 6- H_2), 7.2 ppm (aromat. H). – MS: $m/e = 200$ (M^+ , 86%), 185 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 17), 119 (100). – UV (CHCl_3): $\lambda = 257, 281, 288$ nm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 84.04 H 8.11

Reaktion von 4a bzw. 4b: Aus 1.92 g **4a** bzw. 2.21 g **4b** werden bei 150°C in 4 h bzw. 120°C in 3 h 89 mg (4%) bzw. 140 mg (6%) *7,8,9,10,11,12-Hexahydro-6H-cyclonona[h]benzofuran (29)* erhalten. Farbloses Öl, Sdp. 55–60°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.45$ (mc; $[\text{CH}_2]_5$), 2.73 (t, $J = 6$ Hz; 12- H_2), 2.86 (t, $J = 6$ Hz; 6- H_2), 7.2 ppm (mc; aromat. H). – MS: $m/e = 214$ (M^+ , 53%), 186 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 14), 171 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$, $-\text{CH}_3$, 42), 121 (100). – UV (CHCl_3): $\lambda = 258, 281, 288$ nm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 84.13 H 8.59

Reaktion von 5a bzw. 5b: Aus 2.48 g **5a** bzw. 2.77 g **5b** werden bei 150°C in 3.5 h bzw. 100°C in 3 h 116 mg (5%) bzw. 208 mg (8%) *20-Oxatricyclo[11.7.0.0^{14,19}]jeicosa-1(13),14,16,18-tetraen (30)* erhalten. Farbloses Öl, Sdp. 75–80°C/0.02 Torr. – NMR (EM-390): $\delta = 1.35$ (mc; $[\text{CH}_2]_7$), 1.85 (mc; 2CH_2), 2.64 (t, $J = 7$ Hz; 12- H_2), 2.75 (t, $J = 6$ Hz; 2- H_2), 7.2 ppm (mc; aromat. H). – MS: $m/e = 270$ (M^+ , 12%), 121 (46), 96 (99), 81 (100). – UV (CHCl_3): $\lambda = 257, 280, 287$ nm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}$ (270.4) Ber. C 84.39 H 9.69 Gef. C 84.64 H 9.47

[148/76]