

Untersuchungen über das Verhalten der Säurechloride von *o*-Carbonylverbindungen der Benzoesäure und Phenoxyameisensäure in Friedel-Crafts-Reaktionen

Werner Lonsky* und Helmut Traitler

Lehrkanzel für Allgemeine und Organische Chemie der Universität Wien,
Währingerstr. 38, A-1090 Wien, Österreich

Eingegangen am 18. Oktober 1976

Die Friedel-Crafts-Reaktion von *o*-Acetylbenzoylchlorid (**1b**) mit reaktionsfähigen Aromaten und aromatischen Heterocyclen führt in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid zu 3-Aryl-3-methylphthaliden (**2d–f**, **5**). Bei der Umsetzung von *o*-Hydroxyacetophenon (**8a**) mit Phosgen entsteht nicht Chlorameisensäure-(2-acetylphenylester) (**8b**), sondern 4-Methylen-4*H*-1,3-benzodioxin-2-on (**7**). Dieses reagiert mit Resorcin-dimethylether (**3**) unter Friedel-Crafts-Bedingungen unter CO₂-Eliminierung zu 2-[1-(2,4-Dimethoxyphenyl)vinyl]phenol (**9a**). Im Falle der *o*-Acetonylbenzoesäure (**11**) erhielt man weder mit Thionylchlorid das Säurechlorid, noch eine Friedel-Crafts-Reaktion mit reaktiven Aromaten, sondern in allen Fällen entstand lediglich 3-Methylisocoumarin (**12**).

Investigations on the Behaviour of the Chlorides of *o*-Carbonyl Compounds of Benzoic and Phenoxyformic Acids in Friedel Crafts Reactions

Friedel Crafts reaction of *o*-acetylbenzoyl chloride (**1b**) with reactive arenes and aromatic heterocycles in the presence of stannic chloride yields 3-aryl-3-methylphthalides (**2d–f**, **5**). Treatment of *o*-hydroxyacetophenone (**8a**) with phosgene does not lead to chloroformic 2-acetylphenyl ester (**8b**) but to 4-methylene-4*H*-1,3-benzodioxin-2-one (**7**). Friedel Crafts reaction of **7** with resorcinol dimethyl ether (**3**) results in elimination of CO₂ and formation of 2-[1-(2,4-dimethoxyphenyl)vinyl]phenol (**9a**). *o*-Acetonylbenzoic acid (**11**) did not give the acyl chloride with thionyl chloride, nor did it react with active arenes under Friedel Crafts conditions. In all cases only 3-methylisocoumarine (**12**) was formed.

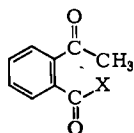
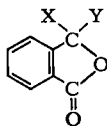
Die Ring-Ketten-Tautomerie der *o*-Acetylbenzoesäure (**1a**, **2a**) sowie von deren Substitutionsprodukten in 6-Stellung wurde anhand von IR-¹⁾, UV-¹⁾ und Kernresonanzspektren^{1,2)} untersucht. Die beobachteten Substituenteneffekte sowie die Einflüsse der Polaritäten der Lösungsmittel auf die Konstitutionen entsprachen den zu erwartenden Ergebnissen.

Bei der Umsetzung von **1a** mit Thionylchlorid erhielten *Halford* und *Weissmann*³⁾ als einziges Produkt *o*-Acetylbenzoylchlorid (**1b**). Nach eigenen Untersuchungen mittels Kernresonanzspektroskopie liegt aber eine ungefähr äquimolare Mischung zweier Substanzen vor, deren Schmelzbereich mit dem in der Literatur angeführten Schmelzpunkt

¹⁾ D. S. Erley, W. J. Potts, P. R. Jones und P. J. Desio, Chem. Ind. (London) 1964, 1915.

²⁾ J. Finkelstein, T. Williams, V. Toome und S. Traiman, J. Org. Chem. 32, 3229 (1967).

³⁾ J. O. Halford und B. Weissmann, J. Org. Chem. 17, 1652 (1952).

**1a:** X = OH**b:** X = Cl**2**

	X	Y
2a	OH	CH ₃
b	Cl	CH ₃
c		=CH ₂
d	CH ₃	C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂ -(2,4)
e	CH ₃	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -(2,4,6)
f	CH ₃	

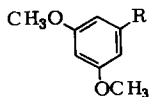
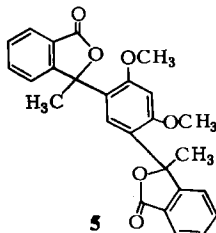
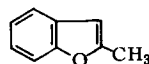
übereinstimmt. Ein Signal bei $\delta = 2.05$ ppm (s) kann der Methylgruppe des Säurechlorids zugeordnet werden. Ein weiteres bei 5.35 ppm (s) entspricht einer Methylengruppe, deren AB-Signale zu einem Signal degeneriert sind. Dieses stammt von 3-Methylenphthalid (**2c**)⁴⁾, das durch Cyclisierung und Eliminierung aus **1a** entstanden ist. Die Bildung von **2c** erfolgt durch Sättigung einer Lösung von **1a** in Chloroform mit Chlorwasserstoff praktisch quantitativ.

Reaktion von *o*-Acetylbenzoylchlorid mit reaktiven Aromaten unter Friedel-Crafts-Bedingungen

Bei *O*-Acetylsalicyloylchlorid wurde festgestellt, daß unter Friedel-Crafts-Bedingungen (Zinn(IV)-chlorid) die Kondensation mit einem reaktiven Aromaten unter Ausbildung eines cyclischen Carbenium-Ions am Carbonylkohlenstoff stattfindet⁵⁾.

Zieht man im Falle der *o*-Acetylbenzoesäure bzw. von *o*-Acetylbenzoylchlorid in Betracht, daß von vornherein die Ringstruktur **2a**, **b**, wie bereits von *Renson*⁶⁾ und *Pojer et al.*⁷⁾ festgestellt wurde, wahrscheinlicher ist als die offenkettige Form **1a**, **b**, so ist zu erwarten, daß der Angriff eines aktiven Aromaten bzw. aromatischen Heterocyclus, wiederum unter der Wirkung einer Lewis-Säure, ebenfalls am ehemaligen Carbonyl-Kohlenstoff erfolgt.

Bei der Umsetzung des Gemisches **2b/2c**³⁾ mit Resorcin-dimethylether (**3**) und Zinn(IV)-chlorid als Friedel-Crafts-Katalysator erhält man zwei Produkte: einerseits das erwartete 3-(2,4-Dimethoxyphenyl)-3-methylphthalid (**2d**). Andererseits läuft die Reaktion noch weiter, und die Substitution am Aromaten erfolgt sowohl in der 4- als auch in der 6-Position zu 1,5-Dimethoxy-2,4-bis(3-methylphthalidyl)benzol (**5**).

**3:** R = H**4:** R = OCH₃**5****6**

⁴⁾ H. L. Yale, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1547 (1947).

⁵⁾ W. Lonsky und W. Mayer, Chem. Ber. **108**, 1593 (1975).

⁶⁾ M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belg. **70**, 77 (1961).

⁷⁾ P. M. Pojer, E. Ritchie und W. C. Taylor, Aust. J. Chem. **21**, 1375 (1968).

Die Bildung des Mono- oder des Disubstitutionsproduktes läßt sich durch Wahl der Reaktionsbedingungen steuern. So erhält man bei 0–5°C mit äquimolaren Mengen **2b/2c** und **3** ausschließlich **2d**, mit **2b/2c** und **3** im Molverhältnis 2:1 bei etwa 40°C jedoch fast ausschließlich **5**. Dieses entsteht auch bei der Umsetzung von **2d** mit **2b/2c**.

Reaktion von 3-Methylenphthalid (**2c**) bzw. *o*-Acetylbenzoesäure (**1a**) mit reaktiven Aromaten

Da bei der Umsetzung von **2b/2c** mit reaktiven Aromaten die Ausbeuten an Endprodukten höher waren als dem Säurechloridanteil entsprach und weniger **2c** zurückgewonnen werden konnte, als ursprünglich vorhanden war, wurden die Untersuchungen auch auf Acylierungsreaktionen von **2c** ausgedehnt. Setzt man **2c** unter sonst gleichen Bedingungen wie im Falle der Mischung **2b/2c** ein, so erzielt man keinen Umsatz. Da Zinn(IV)-chlorid als Friedel-Crafts-Katalysator unwirksam blieb, mußte der aus dem Säurechlorid während der Reaktion abgespaltene Chlorwasserstoff als katalytisch wirksames Agens in Betracht gezogen werden. Um dies zu verifizieren, wurde zunächst die Lösung von **2c** mit trockenem Chlorwasserstoff versetzt, worauf nach Zugabe von Zinn(IV)-chlorid und aktivem Aromaten die Reaktion zu den erwarteten Produkten **2d** und **5** erfolgte.

Kürzlich gelang Newman et al.⁸⁾ die Darstellung von 3-substituierten Phthaliden aus *o*-Acetylbenzoesäure bzw. Phthalaldehydsäure mit substituierten Naphthalinen in Methansulfonsäure. Die Reaktionszeiten in diesen Fällen betragen jedoch 30 Stunden.

Kurze Protonierung von **1a** mit HCl und nachfolgende Zugabe von **3** und Zinn(IV)-chlorid führt ebenfalls zu den Produkten **2d** und **5**. Da die Reaktionszeiten sehr kurz sind und die Aufarbeitung der Produkte einfach ist, bietet sich hier eine Methode an, direkt aus der freien Säure zu 3-substituierten Phthaliden zu gelangen. Unter ganz gleichen Bedingungen wurden Umsetzungen von **1a** mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (**4**) zu 3-Methyl-3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)phthalid (**2e**) bzw. mit 2-Methylbenzofuran (**6**) zu 3-Methyl-3-(2-methyl-3-benzofuranyl)phthalid (**2f**) durchgeführt.

Reaktion von 4-Methylen-4*H*-1,3-benzodioxin-2-on (**7**) mit reaktiven Aromaten

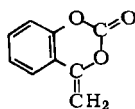
Die Reaktionen von Chlorameisensäure-(2-acetylphenylester) (**8b**) sollten in analoger Weise untersucht werden. Zur Darstellung von **8b** wurde *o*-Hydroxyacetophenon (**8a**) analog zu *p*-Hydroxyacetophenon⁹⁾ mit Phosgen und *N,N*-Dimethylanilin umgesetzt. Das Reaktionsprodukt war allerdings nicht der erwartete Ester. Durch Cyclisierung entstand unter HCl-Eliminierung über die Enolform der Acetylgruppe ein cyclisches Carbonat mit exocyclischer Methylengruppe, 4-Methylen-4*H*-1,3-benzodioxin-2-on (**7**). Wie bei **2c** handelt es sich um einen cyclischen Enolester. Auch mit verschiedenen anderen, hier nicht beschriebenen Methoden gelang es nicht, **8b** darzustellen.

Hartke et al.¹⁰⁾ berichten über cyclische Kohlensäureester von 1-Acyl-2-indanonen, die sie aus den Indanonen bei der Umsetzung mit Phosgen erhielten. Hierbei handelt es sich um zweifache Enolester. Bei der Umsetzung dieser Ester mit absolutem Ethanol erhielten sie die offenkettigen Kohlensäure-ethylester.

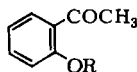
⁸⁾ M. S. Newman, S. Venkateswaran und V. Sankaran, *J. Org. Chem.* **40**, 2996 (1975).

⁹⁾ K. D. Shvetsova-Shilovskaya, N. N. Mel'nikov und Z. J. Maksimova, *Zh. Obshch. Khim.* **33** (7), 2109 (1963) [*C. A.* **59**, 13849 a (1963)].

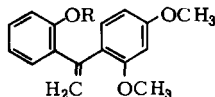
¹⁰⁾ K. Hartke, D. Krampitz und W. Uhde, *Chem. Ber.* **108**, 128 (1975).



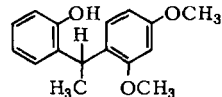
7



8a: R = H
b: R = COCl
c: R = CO₂C₂H₅



9a: R = H
b: R = COCH₃



10

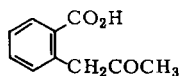
Analog zu *Hartke*¹⁰⁾ erfolgt auch bei 7 mit absolutem Ethanol eine Umesterung zu Kohlensäure-(2-acetylphenylester)-ethylester (**8c**).

Im Gegensatz zu **2c** ist die Verbindung 7 säureempfindlich, und unter CO₂-Eliminierung erfolgt die Zersetzung zu **8a**. Um die Zersetzung bei der Umsetzung mit aktivem Aromaten weitgehendst auszuschalten, wurden in protonierendem Medium – HCl in Chloroform – Katalysator und Aromat immer im Überschuß angeboten. Man läßt also zu einer Lösung dieser Komponenten eine Lösung von 7 tropfen. Als aktiver Aromat wurde hier wiederum **3** verwendet. In diesem Fall konnte nur eine Verbindung, nämlich das Monosubstitutionsprodukt 2-[1-(2,4-Dimethoxyphenyl)vinyl]phenol (**9a**), gefunden werden. Da das Substrat immer im Überschuß vorhanden ist, wird die Disubstitution weitgehendst verhindert. Die relativ schlechte Ausbeute (45%) erklärt sich daraus, daß 7 zum Teil während der Zugabe unter CO₂-Eliminierung zu **8a** zersetzt wird. Die CO₂-Abspaltung erfolgt während der Friedel-Crafts-Reaktion und nicht erst bei der Hydrolyse während der Aufarbeitung.

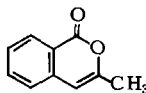
Neben der CH-Analyse wurde die Kernresonanzspektroskopie zum Konstitutionsbeweis für **9a** herangezogen. Charakteristisch sind die Signale des AB-Systems der Methylengruppe bei $\delta = 5.66$ und 5.84 ppm mit der Kopplungskonstanten 2.2 Hz. Um einen weiteren Beweis für diese Struktur zu erhalten, wurde **9a** an Palladium-Aktivkohle hydriert und das entstandene **10** ebenfalls kernresonanzspektroskopisch untersucht.

Um ein kristallines Produkt zu erhalten, wurde **9a** in Pyridin mit Acetanhydrid zu **9b** acetyliert.

Bei der Umsetzung von *o*-Acetylbenzoesäure (**11**) mit Thionylchlorid erhielt man, auch bei der Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln, ausschließlich das cyclische Eliminierungsprodukt 3-Methylisocumarin (**12**). Auch hier wurde versucht, eine Umsetzung von **12** durch vorhergehende Protonierung mit Chlorwasserstoff und nachfolgende Zugabe von aktivem Aromaten und Friedel-Crafts-Katalysator zu erzielen. Unter den gegebenen Bedingungen gelang es nicht, Umsetzungen von **11** oder **12** mit reaktiven Aromaten bzw. aromatischen Heterocyclen durchzuführen.



11



12

Herrn Prof. Dr. K. Kratzl danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit. Außerdem danken wir dem Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztisch. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: A-60 Gerät der Fa. Varian Assoc., TMS als interner Standard. — Massenspektren: Atlas CH 4.

Darstellung der 3-Aryl-3-methylphthalide **2d**–**f** und **5**

Methode A: Zu 11 mmol Gemisch **2b/2c**³⁾ und 11 mmol **3** in 20 ml trockenem Chloroform tropft man während 5 min unter Rühren eine Lösung von 11 mmol Zinn(IV)-chlorid (fumans) in 10 ml Chloroform und rührt noch etwa 30 min weiter. Dann werden unter heftigem Rühren 30 ml 5 N HCl zutropft. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel schließlich i. Vak. entfernt. Als Produkte erhielt man:

3-(2,4-Dimethoxyphenyl)-3-methylphthalid (2d): Ausb. 43%, Schmp. 91°C (aus Petrolether). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.11$ (s, CH_3), 3.72 (s, OCH_3), 3.88 (s, OCH_3), 6.45–6.63 ppm (m, H arom.). — MS (70 eV): $m/e = 285$ (7%), 284 (35%, M^+), 283 (3%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 O 22.51 Gef. C 72.06 H 5.79 O 22.47

1,5-Dimethoxy-2,4-bis(3-methylphthalidyl)benzol (5): Ausb. 9%, Schmp. 227–228°C (aus Ether). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 1.69$ (s, CH_3), 1.73 (s, CH_3), 3.14 (s, OCH_3), 3.20 (s, OCH_3), 6.10 (d, $J = 6.0$ Hz, H arom.), 7.04–7.69 ppm (m, 9H arom.). — MS (70 eV): $m/e = 431$ (14%), 430 (42%, M^+), 429 (<1%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (430.5) Ber. C 72.55 H 5.15 O 22.30 Gef. C 72.76 H 5.27 O 22.68

2d erhält man als einziges Produkt, wenn bei gleichbleibendem Ansatz eine Reaktionstemp. von 5°C nicht überschritten wird. Nach der letzten Zugabe von Zinn(IV)-chlorid versetzt man sofort mit wäbr. Salzsäure. Ausb. 49%.

5 erhält man als einziges Produkt, wenn man 22 mmol **2b/2c**³⁾ mit 11 mmol **3** bei 40°C unter sonst gleichbleibenden Bedingungen mit 11 mmol Zinn(IV)-chlorid reagieren läßt. Ausb. 34%.

5 erhält man ebenfalls, wenn man zu 5 mmol **2d** und 5 mmol der Mischung **2b/2c**³⁾ in 20 ml Chloroform 5 mmol Zinn(IV)-chlorid in 10 ml Chloroform zutropft und noch etwa 30 min weiter-rührt. Ausb. 48%.

Methode B: In 20 ml trockenes Chloroform wird während 5 min Chlorwasserstoff (2.5 mmol) eingeleitet. Dazu gibt man eine Suspension von 11 mmol **2c**⁴⁾ und 10 mmol **3** in 20 ml Chloroform. Während 10 min werden weitere 4.5 mmol Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei eine klare Lösung entsteht. Zu dieser tropft man unter Rühren eine Lösung von 11 mmol (2.8 g) Zinn(IV)-chlorid in 5 ml Chloroform, läßt noch 30 min weiter-rühren und versetzt dann mit 30 ml 5 N HCl. Nach Aufarbeitung wie unter Methode A erhielt man 56% **2d** und 12% **5**.

Methode C: In 20 ml trockenes Chloroform wird während 5 min Chlorwasserstoff (2.5 mmol) eingeleitet. Dazu gibt man eine Lösung von 11 mmol **1a** und 10 mmol des entsprechenden Aromaten in 20 ml Chloroform. Die weitere Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt wie unter Methode B.

Bei der Umsetzung mit **3** erhielt man **2d** (Ausb. 61%) und **5** (Ausb. 28%).

Die Umsetzung mit **4** lieferte **3-Methyl-3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)phthalid (2e)**, Ausb. 71%, Schmp. 170–171°C (aus Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (s, CH_3), 3.72 (s, 2OCH_3), 3.89 (s, OCH_3), 6.23 (s, 2H arom.), 7.37–8.04 ppm (m, 4H arom.). — MS (70 eV): $m/e = 315$ (10%), 314 (51%, M^+), 313 (<1%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 O 25.45 Gef. C 69.20 H 5.85 O 25.12

Bei der Umsetzung mit **6** erhielt man **3-Methyl-3-(2-methyl-3-benzofuranyl)phthalid (2f)**, Ausb. 60%, Schmp. 152–153°C (aus Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.25$ (s, CH_3), 2.50 (s, CH_3 ,

Benzofuran), 7.18–8.16 ppm (m, 8H arom.). – MS (70 eV): $m/e = 279$ (9%), 278 (46%, M^+), 277 (<1%).

$C_{18}H_{14}O_3$ (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 O 17.25 Gef. C 77.74 H 5.22 O 17.64

3-Methylenphthalid (2c): 1.64 g (10 mmol) **1a** werden in 20 ml Chloroform gelöst. Danach leitet man während 10 min HCl-Gas ein (5 mmol) und läßt noch 30 min rühren. Mittels DC wurde festgestellt, daß ausschließlich **2c** gebildet wurde. Schmp. 57–58°C (aus n-Hexan).

4-Methylen-4H-1,3-benzodioxin-2-on (7): In eine Lösung von 26 g (0.26 mol) Phosgen in 110 ml trockenem Benzol tropft man unter Rühren während 45 min langsam eine Mischung von 33 g (0.27 mol) *N,N*-Dimethylanilin und 35 g (0.26 mol) *o*-Hydroxyacetophenon (**8a**), rührt noch weitere 15 h und filtriert das *N,N*-Dimethylanilin-hydrochlorid ab. Das Filtrat wird eingedampft und das zurückbleibende zähe Öl im Kugelrohr bei <0.01 Torr destilliert. Bei etwa 70°C geht zuerst nicht umgesetztes **8a** über. Anschließend destilliert man das Reaktionsprodukt **7** bei maximal 105°C. Bei Überschreitung dieser Temperatur wurde Zersetzung unter Gasentwicklung beobachtet. Ausb. 20 g (48%), Schmp. 64–65°C (aus n-Hexan). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.05, 5.12, 5.22, 5.28$ (AB-System, Intensitäten 4:7:7:4, $J = 3.5$ Hz, $Q = 12.5$ Hz, CH_2), 7.13–8.02 ppm (m, 4H arom.). – MS (70 eV): $m/e = 163$ (3%), 162 (31%, M^+), 161 (<1%).

$C_9H_6O_2$ (162.1) Ber. C 66.67 H 3.73 O 29.60 Gef. C 66.32 H 3.81 O 29.67

Kohlensäure-(2-acetylphenylester)-ethylester (8c): 0.4 g (2.5 mmol) **7** werden in 20 ml wasserfreiem Ethanol 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Ethanols erhält man ein zähes, nicht kristallisierendes Öl. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.44$ (t, $J = 7.2$ Hz, CH_3), 2.69 (s, CH_3CO), 4.52 ppm (q, $J = 7.2$ Hz, CH_2).

$C_{11}H_{12}O_4$ (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 O 30.74 Gef. C 63.21 H 5.93 O 30.84

2-[1-(2,4-Dimethoxyphenyl)vinyl]phenol (9a): In die Lösung von 1.30 g (9.5 mmol) **3** und 2.61 g (10 mmol) Zinn(IV)-chlorid in 25 ml trockenem Chloroform leitet man bis zur ersten Trübung trockenen Chlorwasserstoff ein (2.5 mmol). Anschließend tropft man während 10 min und unter Rühren eine Lösung von 1.62 g (10 mmol) **7** in 15 ml Chloroform zu, rührt noch 1 h, versetzt mit 40 ml 5 N HCl und arbeitet auf, wie unter Methode A beschrieben. Ausb. 1.15 g (45%), Öl. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.75$ (s, OCH_3), 3.87 (s, OCH_3), 5.64, 5.68, 5.83, 5.87 (AB-System, Intensitäten 5:7:7:5, $J = 2.2$ Hz, $Q = 13.5$ Hz, CH_2), 6.55–8.00 ppm (m, OH und H arom.).

$C_{16}H_{16}O_3$ (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29 O 18.73 Gef. C 74.73 H 6.38 O 18.70

2-[1-(2,4-Dimethoxyphenyl)vinyl]phenol-acetat (9b): 1.15 g (4.5 mmol) **9a** werden mit einer Mischung von 3 ml Acetanhydrid und 6 ml trockenem Pyridin über Nacht stehengelassen. Danach gießt man auf etwa 25 g zerkleinertes Eis und läßt 2 h stehen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Ausb. 1.20 g (40%), Schmp. 69–70°C (aus Ameisensäure). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.90$ (s, $COCH_3$), 3.68 (s, OCH_3), 3.90 (s, OCH_3), 5.53, 5.56, 5.65, 5.68 (AB-System, Intensitäten 2:3:3:2, $J = 2.0$ Hz, $Q = 9.0$ Hz, CH_2), 6.53–7.65 ppm (m, 7H arom.). – MS (70 eV): $m/e = 299$ (8%), 298 (40%, M^+), 297 (<1%).

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 O 21.45 Gef. C 72.19 H 6.19 O 21.41

2-[1-(2,4-Dimethoxyphenyl)ethyl]phenol (10): 0.60 g (2.3 mmol) **9a** werden in 20 ml Ethanol mit 40 mg Palladium/Aktivkohle 2 h unter Atmosphärendruck hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 55 ml (2.5 mmol). Die Umsetzung erfolgte quantitativ. Öl. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.64$ (d, $J = 7.5$ Hz, CH_3), 3.82 (s, OCH_3), 3.90 (s, OCH_3), 4.73 (q, $J = 7.5$ Hz, CH), 6.58–7.90 ppm (m, OH und H arom.).

$C_{16}H_{18}O_3$ (258.3) Ber. C 74.40 H 7.02 O 18.58 Gef. C 74.18 H 7.13 O 18.51