

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Benzocyclopropen unter $\text{Yb}(\text{fod})_3$ -Katalyse

Richard Neidlein* und Bettina Krämer¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 6. Juni 1990

Key Words: Benzocyclopropene / 1,3-Dihydroisobenzofurans / $\text{Yb}(\text{fod})_3$

Experiments Concerning the Reactions of Benzocyclopropene under $\text{Yb}(\text{fod})_3$ Catalysis

1,3-Dihydroisobenzofuran derivatives **3a–e** and **5a–c** are obtained by reactions of α,β -unsaturated carbonyl compounds with benzocyclopropene (**1**). The yields increase by addition

of $\text{Yb}(\text{fod})_3$. Aromatic aldehydes react in the same way. $\text{Yb}(\text{fod})_3$ has no influence on the reactions of α,β -unsaturated hydrazones with **1**.

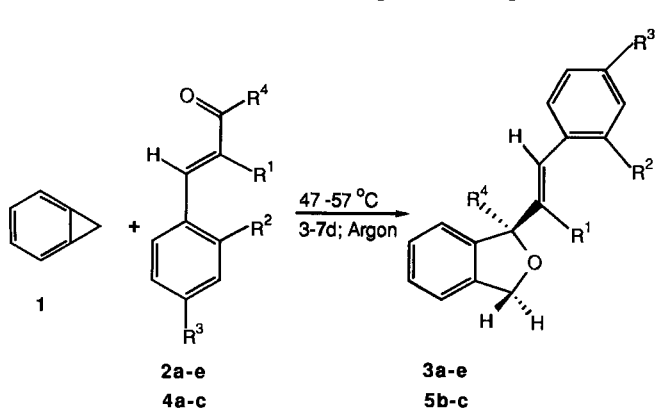
Kürzlich berichteten wir über die Herstellung substituierter 1,6-Methano[10]annulene durch Diels-Alder-Reaktionen des Benzocyclopropens (**1**)²⁾. α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen sollten als elektronenarme Diene mit **1** eine Diels-Alder-Reaktion mit „inversem“ Elektronenbedarf eingehen³⁾. Die Reaktionen von Zimtaldehyd und Derivaten **2a–e** mit **1** liefern statt der erwarteten Diels-Alder-Addukte die vinylsubstituierten 1,3-Dihydroisobenzofurane **3a–e**, die unter $\text{Yb}(\text{fod})_3$ -Katalyse^{4–8)} in wesentlich höheren Ausbeuten entstehen. So kann beispielsweise die Ausbeute an **3a** von 5.4% auf 84% und die an **3b** von 17.6% auf 91.8% gesteigert werden.

Die Verbindungen **3a, b, c, e** fallen kristallin, und **3d** fällt als Öl an. Die Konstitutionen folgen eindeutig aus den Ele-

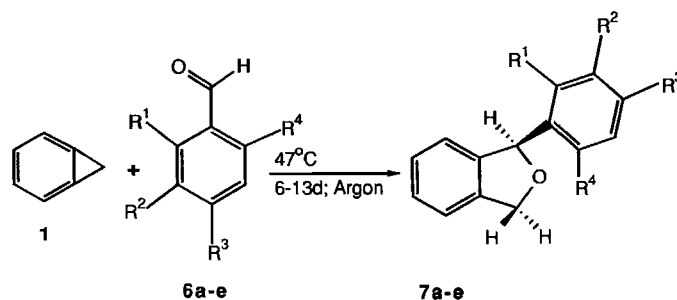
mentaranalysen und den Spektren (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

Die Reaktionen der α,β -ungesättigten Ketone **4a–c** mit **1** zu den 1,3-Dihydroisobenzofuran-Derivaten **5a–c** lassen sich ebenfalls durch $\text{Yb}(\text{fod})_3$ katalysieren.

Benzaldehyd und seine Derivate **6a–e** reagieren mit **1** unter Bildung der erwarteten 1-phenylsubstituierten, kristallinen 1,3-Dihydroisobenzofurane **7a–e**. **7d** entsteht ausschließlich unter $\text{Yb}(\text{fod})_3$ -Katalyse.

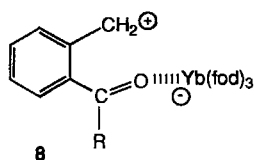


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
3a	H	H	H	H
3b	H	NO ₂	H	H
3c	H	H	NO ₂	H
3d	H	OCH ₃	H	H
3e	Cl	H	H	H
5a	H	H	H	CH ₃
5b	H	H	H	C ₆ H ₅
5c	H	H	NO ₂	C ₆ H ₅

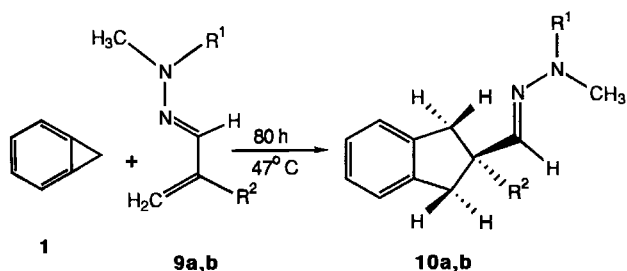


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
7a	H	H	H	H
7b	NO ₂	H	H	H
7c	H	H	NO ₂	H
7d	Cl	H	H	Cl
7e	H	OCH ₃	OCH ₃	H

Die Bildung der Dihydroisobenzofurane könnte über einen ionischen Mechanismus erfolgen. Durch Komplexbildung zwischen $\text{Yb}(\text{fod})_3$ ^{4–8)} und der Carbonylgruppe erhöht sich die Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms, dadurch sollte die Bildung der ionischen Zwischenstufe **8** unter heterolytischer Dreiringöffnung von **1**^{9,10)} ermöglicht werden. **8** kann unter $\text{Yb}(\text{fod})_3$ -Abspaltung zu den entsprechenden Dihydroisobenzofuranen cyclisieren.

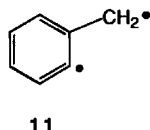


Die α,β -ungesättigten Hydrazone **9a, b**^{11,12} bilden mit **1** die Indan-Derivate **10a, b**. **10a** fällt als Öl an und ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.



	R ¹	R ²
10a	CH ₃	CH ₃
10b	C ₆ H ₅	H

Da die Bildung von **10a, b** nicht durch die Yb(fod)₃-Katalyse beeinflusst wird, liegt die Vermutung nahe, daß sie möglicherweise über einen radikalischen Mechanismus entstehen. Bei Erwärmung kann der Dreiring von **1** eine homolytische Spaltung unter Bildung des Diradikals **11** erfahren⁹. **11** kann mit der C=C-Doppelbindung des Hydrazons cyclisieren.



Wir danken der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer, Th. Eichinger, Z. Sui sowie Frau G. Baumann für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren, den Herren H. Rudy, P. Weyrich und G. Beutel für die Anfertigung der IR-, UV- und Massenspektren sowie Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien sowie der Fa. ICN-Biomedicals, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

Experimenteller Teil

I) *Geräte und Hilfsstoffe*: IR-Spektren: Kristalline Verbindungen werden als KBr-Preßlinge, Öle als Film auf NaCl-Kristallen gemessen. – NMR-Spektren: Bruker WM 250 (innerer Standard TMS), Lösungsmittel, falls nicht anders angegeben, CDCl₃. – Massenspektren: Varian 311 A bei 100 eV. – Kieselgel, Fa. Macherey-Nagel (Korngröße 0.063–0.2 mm), Al₂O₃ Fa. Fluka, Typ 507 (Korngröße 100–125 mesh). Präparative Schichtchromatographie: Fa. Merck, PSC-Fertigplatten 60 F₂₅₄ (Schichtdicke 2 mm).

II) *Allgemeine Arbeitsbedingungen*: Die Reaktionen werden unter Schutzgas (Ar) durchgeführt. Die Reaktionsprodukte werden, falls

bei den einzelnen Verbindungen nicht anders angegeben, mit *n*-Hexan/Ether (10:1) über Kieselgel-Säulen gereinigt.

1,3-Dihydro-1-styrylisobenzofuran (3a): a) Eine Reaktionslösung aus 0.45 g (3.4 mmol) Zimtaldehyd (**2a**) und 0.68 g (7.6 mmol) Benzocyclopropen (**1**) wird bei ständigem Rühren 4 d auf 47°C erhitzt. Die Reinigung erfolgt nach II: farblose Kristalle aus *n*-Hexan, Schmp. 45°C, Ausb. 0.04 g (5.4%).

b) In **2a** werden 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ gelöst, danach wird analog a) verfahren. Schmp. 45°C, Ausb. 0.68 g (84%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1600 (C=C), 1030 (C–O–C) cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 7.45–7.15 (m, 9H, arom. H), 6.75 (d, ³J_{trans} = 16 Hz, 1H, C₆H₅-CH=CH), 6.3 (dd, ³J_{8,9} = 16 Hz, ³J_{3,8} = 7.5 Hz, 1H, C₆H₅-CH=CH), 5.75 (d, ³J = 8 Hz, 1H, CH), 5.2 (m, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 72.8 (CH₂), 85.2 (CH), 121 (C₆H₅-CH=CH), 123 (C₆H₅-CH=CH). – MS (100 eV): *m/z* (%) = 222 (100) [M⁺].

C₁₆H₁₄O (222.3) Ber. C 86.44 H 6.36 Gef. C 86.39 H 6.58

1,3-Dihydro-1-(*o*-nitrostyryl)isobenzofuran (3b): a) Zu einer Lösung von 1.2 g (6.8 mmol) *o*-Nitrozimtaldehyd (**2b**) in 10 ml CHCl₃ werden 1.36 g (15.1 mmol) **1** gegeben, und es wird 5 d auf 47°C erhitzt. Das Rohprodukt wird mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (1:1)] gereinigt: farblose Kristalle aus *n*-Hexan, Schmp. 50°C, Ausb. 0.32 g (17.6%).

b) Zur Lösung von 1.2 g (6.8 mmol) **2b** in 10 ml CHCl₃ werden 0.248 g (0.228 mmol) Yb(fod)₃ gegeben, danach wird analog a) verfahren; Schmp. 50°C, Ausb. 1.67 g (92%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1610 (C=C), 1525, 1345 (C–NO₂), 1030 (C–O–C) cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 7.95 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, arom. H), 7.65–7.15 (m, 8H, arom. H, R–C₆H₄–CH=CH), 6.25 (dd, ³J_{8,9} = 15 Hz, ³J_{3,8} = 7.5 Hz, 1H, R–C₆H₄–CH=CH), 5.82 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH), 5.2 (m, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 73 (CH₂), 84.7 (CH), 121.2 (R–C₆H₄–CH=CH), 122 (R–C₆H₄–CH=CH). – MS (100 eV): *m/z* (%) = 267 (2.01) [M⁺], 221 (1.44) [M⁺ – NO₂].

C₁₆H₁₄O (267.3) Ber. C 71.89 H 5.24 Gef. C 71.64 H 5.08

1,3-Dihydro-1-(*p*-nitrostyryl)isobenzofuran (3c): Zu einer Lösung von 0.6 g (3.4 mmol) *p*-Nitrozimtaldehyd (**2c**) in 5 ml CHCl₃ gibt man 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃, 0.68 g (7.6 mmol) **1** und erhitzt 6 d auf 47°C. Die Aufarbeitung erfolgt mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (1:1)]: gelbe Kristalle aus Ether, Schmp. 155°C, Ausb. 0.57 g (63%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1600 (C=C), 1520, 1345 (C–NO₂), 1025 (C–O–C) cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 8.17 (d, ³J = 9 Hz, 2H, arom. H), 7.53 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, arom. H), 7.35–7.15 (m, 4H, arom. H), 6.82 (d, ³J_{trans} = 15.5 Hz, 1H, R–C₆H₄–CH=CH), 6.48 (dd, ³J_{8,9} = 16 Hz, ³J_{3,8} = 7 Hz, 1H, R–C₆H₄–CH=CH), 5.81 (d, ³J = 7 Hz, 1H, CH), 5.21 (m, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 73.1 (CH₂), 84.5 (CH), 121.3 (R–C₆H₄–CH=CH), 121.8 (R–C₆H₄–CH=CH). – MS (100 eV): *m/z* (%) = 267 (73.98) [M⁺], 221 (12.20) [M⁺ – NO₂].

C₁₆H₁₃NO₃ (267.3) Ber. C 71.89 H 4.91 N 5.24
Gef. C 71.47 H 5.07 N 5.04

1,3-Dihydro-1-(*o*-methoxystyryl)isobenzofuran (3d): 0.55 g (3.4 mmol) *o*-Methoxzimtaldehyd (**2d**) werden auf 47°C erhitzt, 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ sowie 0.68 g (7.6 mmol) **1** zugegeben, dann wird bei 47°C 6 d gerührt. Die Reinigung erfolgt mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (8:2)], anschließend über eine Dickschichtplatte mit o. g. Laufmittel]: gelbes Öl, Ausb. 0.24 g (28%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1600 (C=C), 1030 (C–O–C) cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 7.45–6.85 (m, 9H, arom. H, R–C₆H₄–CH=CH), 6.3 (dd, ³J_{8,9} = 16 Hz, ³J_{3,8} = 8.4 Hz, 1H, R–C₆H₄–CH=CH), 5.75 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, CH), 5.18 (m, 2H, CH₂), 3.85 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR: δ = 55.5 (OCH₃), 72.8 (CH₂), 85.9 (CH), 121

(R-C₆H₄-CH=CH), 122.1 (R-C₆H₄-CH=CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 252.1151 [ber. 252.1150, M⁺], 252 (52.54) [M⁺], 221 (22.36) [M⁺ - OCH₃].

C₁₇H₁₆O₂ (252.3) Ber. C 80.92 H 6.41 Gef. C 80.49 H 6.75

1-(α -Chlorstyryl)-1,3-dihydroisobenzofuran (**3e**): a) 1.13 g (6.8 mmol) α -Chlorzimtaldehyd (**2e**) werden bei ca. 40°C geschmolzen, 1.36 g (15.1 mmol) **1** zugegeben, und die Reaktionslösung wird 4 d bei 47°C gerührt. Die Reinigung erfolgt nach II: gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 62°C, Ausb. 0.21 g (12%).

b) In 1.13 g (6.8 mmol) **2e** werden bei ca. 40°C 0.248 g (0.228 mmol) Yb(fod)₃ gelöst, danach wird analog a) verfahren; Schmp. 62°C, Ausb. 0.51 g (30%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1040 (C-O-C), 730 (C-Cl) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 7.65 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 2H, arom. H), 7.4–7.26 (m, 7H, arom. H), 6.93 (s, 1H, C₆H₅-CH=CH), 5.91 (s, 1H, CH), 5.3 (m, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR: δ = 74.1 (CH₂), 88.5 (CH), 121.1 (C₆H₅-CH=CH), 133.9 (=C-Cl). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 256 (12.76) [M⁺], 221 (100) [M⁺ - Cl].

C₁₆H₁₃ClO (256.7) Ber. C 74.85 H 5.11 Gef. C 74.73 H 5.12

1,3-Dihydro-1-methyl-1-styrylisobenzofuran (**5a**): a) 0.5 g (3.4 mmol) Methylstyrylketon (**4a**) werden auf ca. 40°C erhitzt, 0.68 g (7.6 mmol) **1** zugegeben, dann wird 4 d bei 47°C gerührt. Die Reinigung erfolgt nach II: gelbliches Öl, aus Petrolether erhält man nach Trockeneiskühlung Kristalle. Weitere Reinigung über eine Dickschichtplatte mit *n*-Hexan/Ether (1:1) ist notwendig; Schmp. 110°C, Ausb. 0.03 g (3.8%).

b) 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ werden in 0.5 g (3.4 mmol) geschmolzenem **4a** gelöst, danach wird analog a) verfahren; Schmp. 110°C, Ausb. 0.54 g (68%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1600 (C=C), 1030 (C-O-C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 7.4–7.2 (m, 9H, arom. H), 6.55 (d, ³*J*_{trans} = 16 Hz, 1H, C₆H₅-CH=CH), 6.40 (d, ³*J*_{trans} = 16 Hz, 1H, C₆H₅-CH=CH), 5.15 (s, 2H, CH₂), 1.70 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR: δ = 26.8 (CH₃), 71.2 (CH₂), 121.3 (C₆H₅-CH=CH), 121.4 (C₆H₅-CH=CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 236 (25.38) [M⁺], 221 (41.54) [M⁺ - CH₃].

C₁₇H₁₆O (236.3) Ber. C 86.40 H 6.84 Gef. C 86.30 H 7.06

1,3-Dihydro-1-phenyl-1-styrylisobenzofuran (**5b**): 0.71 g (3.4 mmol) Phenylstyrylketon (**4b**) werden in 10 ml CHCl₃ gelöst, 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ sowie 0.68 g (7.6 mmol) **1** zugegeben, dann wird 3 d auf 50°C erhitzt. Die Reinigung erfolgt nach II, weitere Reinigung über eine Dickschichtplatte mit o. g. Laufmittel: hellgelbes Öl, Ausb. 0.5 g (49%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1600 (C=C), 1030 (C-O-C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 7.55–7.1 (m, 14H, arom. H), 6.7 (d, ³*J*_{trans} = 16 Hz, 1H, C₆H₅-CH=CH), 6.6 (d, ³*J*_{trans} = 16 Hz, 1H, C₆H₅-CH=CH), 5.2 (s, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR: δ = 71.6 (CH₂), 121.2 (C₆H₅-CH=CH), 123.1 (C₆H₅-CH=CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 298.1364 [ber. 298.1358, M⁺], 298 (75.53) [M⁺], 221 (29.79) [M⁺ - C₆H₅].

C₂₂H₁₈O (298.4) Ber. C 88.52 H 6.09 Gef. C 87.02 H 6.73

1,3-Dihydro-1-(*p*-nitrostyryl)-1-phenylisobenzofuran (**5c**): a) 1.72 g (6.8 mmol) 4-Nitrophenylstyrylketon (**4c**) werden bei 54°C in 15 ml CHCl₃ gelöst, 1.36 g (15.1 mmol) **1** zugegeben, dann wird die Reaktionslösung 5 d auf 57°C erhitzt. Nicht umgesetztes **4c** fällt beim Abkühlen auf Raumtemp. aus und wird abgesaugt. Die Aufarbeitung des Rückstands erfolgt mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (8:2)]: gelbe Kristalle aus *n*-Hexan, Schmp. 108°C, Ausb. 0.55 g (24%).

b) Zur Lösung von 1.72 g (6.8 mmol) **4c** in 15 ml CHCl₃ werden 0.248 g (0.228 mmol) Yb(fod)₃ gegeben, danach wird analog a) verfahren, Schmp. 108°C, Ausb. 1.15 g (49%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1600 (C=C), 1515, 1350 (C-NO₂), 1030 (C-O-C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 8.1

(d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H, arom. H), 7.5–7.2 (m, 11H, arom. H), 6.9 (d, ³*J*_{trans} = 15.9 Hz, 1H, R-C₆H₄-CH=CH), 6.7 (d, ³*J*_{trans} = 15.9 Hz, 1H, R-C₆H₄-CH=CH), 5.2 (s, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR: δ = 71.9 (CH₂), 121.4 (R-C₆H₄-CH=CH), 123 (R-C₆H₄-CH=CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 343 (100) [M⁺], 221 (22.95) [M⁺ - C₆H₄-NO₂].

C₂₂H₁₇NO₃ (343.4) Ber. C 76.94 H 5.00 N 4.08

Gef. C 76.61 H 5.18 N 4.10

1,3-Dihydro-1-phenylisobenzofuran (**7a**): In 0.36 g (3.4 mmol) Benzaldehyd (**6a**) werden 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ gelöst, 0.68 g (7.6 mmol) **1** zugegeben, dann wird die Reaktionslösung 13 d auf 45°C erhitzt. Die Reinigung des öligen Rohprodukts erfolgt mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (2:1)]: farbloses Öl, das zusätzlich dickschichtchromatographisch mit *n*-Hexan/Ether (1:1) gereinigt werden muß. Aus *n*-Hexan erhält man nach Trockeneiskühlung farblose Kristalle, die sich bei Raumtemp. langsam zersetzen, Schmp. 37°C, Lit.¹³: 35°C, Ausb. 0.67 g (43%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1030 (C-O-C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 7.44–7.00 (m, 9H, arom. H), 6.14 (s, 1H, CH), 5.26 (m, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR: δ = 73.2 (CH₂), 86.3 (CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 196 (70.40) [M⁺].

C₁₄H₁₂O (196.3) Ber. C 85.65 H 6.17 Gef. C 85.06 H 6.14

1,3-Dihydro-1-(2-nitrophenyl)isobenzofuran (**7b**): a) Eine Lösung von 0.51 g (3.4 mmol) *o*-Nitrobenzaldehyd (**6b**) in 10 ml CHCl₃ wird mit 0.68 g (7.6 mmol) **1** versetzt und 6 d auf 47°C erhitzt. Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (8:2)]: hellgelbe Kristalle aus *n*-Hexan, Schmp. 94°C, Ausb. 0.02 g (2.4%).

b) 0.51 g (3.4 mmol) **6b**, gelöst in 10 ml CHCl₃, werden mit 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ versetzt, danach wird analog a) verfahren, Schmp. 94°C, Ausb. 0.23 g (28%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1525, 1355 (C-NO₂), 1035 (C-O-C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 7.97 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, arom. H), 7.6–7.2 (m, 7H, arom. H), 6.82 (m, 1H, CH), 5.23 (m, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR: δ = 74.2 (CH₂), 81.4 (CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 241 (1.15) [M⁺].

C₁₄H₁₁NO₃ (241.3) Ber. C 69.68 H 4.60 N 5.81

Gef. C 69.84 H 4.58 N 5.90

1,3-Dihydro-1-(4-nitrophenyl)isobenzofuran (**7c**): Eine Lösung von 1.02 g (6.8 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd (**6c**) in 10 ml CHCl₃ wird mit 0.248 g (0.228 mmol) Yb(fod)₃ sowie 1.36 g (15.1 mmol) **1** versetzt und die Reaktionslösung 6 d bei 47°C gerührt. Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (8:2); zusätzliche Reinigung mittels SC: Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (1:1)]: farblose Kristalle aus *n*-Hexan, Schmp. 74°C, Ausb. 0.27 g (17%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1520, 1350 (C-NO₂), 1050 (C-O-C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 8.21 (m, 2H, arom. H), 7.52 (m, 2H, arom. H), 7.32–7.00 (m, 4H, arom. H), 6.24 (m, 1H, CH), 5.32 (m, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR: δ = 73.7 (CH₂), 85.1 (CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 241 (21.97) [M⁺].

C₁₄H₁₁NO₃ Ber. C 241.0739 Gef. 241.0739 (MS)

1-(2,6-Dichlorphenyl)-1,3-dihydroisobenzofuran (**7d**): Zu einer Lösung von 1.19 g (6.8 mmol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd (**6d**) in 10 ml CH₂Cl₂ werden 0.248 g (0.228 mmol) Yb(fod)₃ sowie 1.36 g (15.1 mmol) **1** gegeben, und die Reaktionslösung wird 9 d bei 47°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. farblose Kristalle von **7d**, die mit *n*-Hexan gewaschen werden: farblose Kristalle aus *n*-Hexan, Schmp. 114°C, Ausb. 1.17 g (66%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1090 (Aryl-Cl), 1040 (C-O-C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 7.31–7.10 (m, 7H, arom. H), 6.96 (m, 1H, CH), 5.31 (m, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR: δ = 74 (CH₂), 82 (CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 265 (4.31) [M⁺], 230 (1.36) [M⁺ - Cl].

C₁₄H₁₀Cl₂O (265.14) Ber. C 63.42 H 3.81 Gef. C 63.34 H 3.79

1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1,3-dihydroisobenzofuran (7e): a) 1.74 g (6.8 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**6e**) werden auf 47°C erwärmt, 1.36 g (15.1 mmol) **1** zugegeben und die Reaktionslösung wird 7 d bei 47°C gerührt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt mittels SC [Kieselgel, *n*-Hexan/Ether (1:1)]: farblose Kristalle aus *n*-Hexan/Ether (1:1) nach Trockeneiskühlung, Schmp. 44°C, Ausb. 0.4 g (23%).

b) Zu 1.74 g (6.8 mmol) geschmolzenem **6e** gibt man 0.248 g (0.228 mmol) Yb(fod)₃, danach wird analog a) verfahren, Schmp. 44°C, Ausb. 1.37 g (79%). — IR: $\tilde{\nu} = 1030$ (C—O—C) cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 7.33$ – 6.83 (m, 7H, arom. H), 6.12 (m, 1H, CH), 5.20 (m, 2H, CH₂), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.85 (s, 3H, OCH₃). — ¹³C-NMR: $\delta = 56$ (OCH₃), 73 (CH₂), 86.2 (CH). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 256 (100) [M⁺], 225 (95.67) [M⁺ – OCH₃].

C₁₆H₁₆O₃ (256.3) Ber. C 74.97 H 6.31 Gef. C 74.82 H 6.30

2-[(N,N-Dimethylhydrazono)methyl]-2,3-dihydro-1H-inden (10a): a) Zu 0.38 g (3.4 mmol) **9a**¹¹⁾ gibt man 0.68 g (7.6 mmol) **1** und erhitzt die Reaktionslösung 80 h auf 45°C. Die Aufarbeitung des Rohprodukts erfolgt mittels SC [Alox, *n*-Hexan/Ether (10:1)]. Nach wiederholter Reinigung über eine Dickschichtplatte erhält man **10a** als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl; Ausb. 0.07 g (10%).

b) In 0.38 g (3.4 mmol) **9a** werden 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ gelöst, danach wird analog a) verfahren, Ausb. 0.11 g (16%). — IR: $\tilde{\nu} = 1730$ (C=N—N) cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 7.10$ – 7.25 (m, 4H, arom. H), 6.75 (s, 1H, CH=N), 3.2 (d, ³J_{trans} = 15.5 Hz, 2H, CH₂), 2.75 (d, ³J_{trans} = 15.75 Hz, 2H, CH₂), 2.7 (s, 6H, 2CH₃), 1.25 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR: $\delta = 25.5$ (CH₃), 43 (2CH₃), 45 (2CH₂), 144.5 (CH=N). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 202 (100) [M⁺].

C₁₃H₁₈N₂ Ber. 202.1470 Gef. 202.1469 (MS)

2,3-Dihydro-2-[(N-methyl-N-phenylhydrazono)methyl]-1H-inden (10b): a) Eine Lösung aus 0.55 g (3.4 mmol) **9b**¹¹⁾ und 0.68 g (7.6 mmol) **1** wird 80 h auf 45°C erhitzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt mittels SC [Alox, *n*-Hexan/Ether (10:1)]: farbloses

Öl, aus *n*-Hexan nach Trockeneiskühlung Kristalle, Schmp. 91°C, Ausb. 0.56 g (66%).

b) In 0.55 g (3.4 mmol) **9b** werden 0.124 g (0.114 mmol) Yb(fod)₃ gelöst, danach wird analog a) verfahren, Schmp. 91°C, Ausb. 0.58 g (68%). — IR: $\tilde{\nu} = 1600$ (C=N—N) cm⁻¹. — ¹H-NMR [D₆-Benzol]: $\delta = 7.4$ – 6.95 (m, 9H, arom. H), 6.45 (d, ³J_{cis} = 6 Hz, 1H, CH=N), 3.3 (m, 1H, CH), 3.0 (m, 4H, 2CH₂), 2.55 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR: $\delta = 33$ (CH₃), 38 (2CH₂), 43 (CH), 138 (CH=N). — MS (100 eV): *m/z* (%) = 250 (46.79) [M⁺].

C₁₇H₁₈N₂ (250.37) Ber. C 81.55 H 7.26 N 11.19
Gef. C 81.46 H 7.56 N 11.07

CAS-Registry-Nummern

1: 4646-69-9 / **2a**: 14371-10-9 / **2b**: 66894-06-2 / **2c**: 49678-08-2 / **2d**: 60125-24-8 / **2e**: 33603-89-3 / **3a**: 128445-82-9 / **3b**: 128445-83-0 / **3c**: 128470-34-8 / **3d**: 128445-84-1 / **3e**: 128445-95-2 / **4a**: 1896-624 / **4b**: 614-47-1 / **4c**: 2960-55-6 / **5a**: 128445-86-3 / **5b**: 128445-87-4 / **5c**: 128445-88-5 / **6a**: 100-52-7 / **6b**: 552-89-6 / **6c**: 555-16-8 / **6d**: 874-42-0 / **6e**: 120-14-9 / **7a**: 7111-66-2 / **7b**: 128445-89-6 / **7c**: 128445-90-9 / **7d**: 128445-91-0 / **7e**: 128445-92-1 / **9a**: 66064-57-1 / **9b**: 128445-93-2 / **10a**: 128445-94-3 / **10b**: 128445-95-4 / Yb(fod)₃: 18223-96-1

¹¹⁾ B. Krämer, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1990.

²⁾ R. Neidlein, M. Kohl, W. Kramer, *Helv. Chim. Acta.* **72** (1989) 1311.

³⁾ W. Bachmann, N. Deno, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 3062.

⁴⁾ I. Webb, G. Borchert, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 752.

⁵⁾ S. Danishefsky, M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 2507.

⁶⁾ M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, **12** (1986) 559.

⁷⁾ S. Danishefsky, M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 721.

⁸⁾ R. Langley Jr., W. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 3079.

⁹⁾ S. Korte, *Dissertation*, Universität Köln, 1968.

¹⁰⁾ E. Vogel, S. Korte, W. Grimme, H. Günther, *Angew. Chem.* **80** (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 289.

¹¹⁾ B. Ioffe, K. Zelenin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **141** (1961) 1369.

¹²⁾ H. Lerche, Th. Severin, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1195.

¹³⁾ H. Pernot, C. Willmart, *Chem. Ber.* **86** (1953) 321.

[196/90]