

- [11] R. Foster & D. L. Hammick, J. chem. Soc. 1954, 2685.
 [12] E. S. Lewis & M. D. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 2074 (1959).
 [13] H. Zollinger, W. Büchler & C. Wittwer, Helv. 36, 1711 (1953).
 [14] J. A. Pople, W. Schneider & H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York 1958.
 [15] R. Foster & C. A. Fyfe, Trans. Farad. Soc. 87, 1626 (1965); P. Caveng, Diss. ETH Zürich 1966.
 [16] S. Koller, Diss. ETH Zürich 1968.
 [17] W. Koch, Diss. ETH Zürich 1964.
 [18] J. C. Schug & R. J. Martin, J. physic. Chemistry 66, 1554 (1962).
 [19] P. Becker, DRP. 81139, Friedländer's Fortschr. Teerfarbenfabr. 4, 678 (1899).
 [20] G. J. Marriott, J. Soc. Dyers Colourists 52, 172 (1936).
 [21] K. H. Saunders, Aromatic Diazo Compounds, 2. Aufl., Edward Arnold, London 1947.
 [22] E. S. Lewis, L. D. Hartung & B. M. McKay, J. Amer. chem. Soc. 91, 419 (1969).
 [23] M. J. S. Dewar & C. C. Thompson, Tetrahedron Suppl. 7, 97 (1966).
 [24] H. Zollinger, Helv. 36, 1723 (1953).
 [25] J. N. Brønsted, Z. physikal. Chem. 102, 169 (1922); 115, 337 (1925).
 [26] T. B. Johnson & J. A. Ambler, J. Amer. chem. Soc. 36, 381 (1914).
 [27] E. Starkey, Org. Synth., Coll. Vol. II, 225 (1966).
 [28] G. Briegleb, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer, Berlin 1961.

9. Synthese der isomeren

3, 4-Dimethyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyrile

von J. Schmutz und F. Künzle

Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

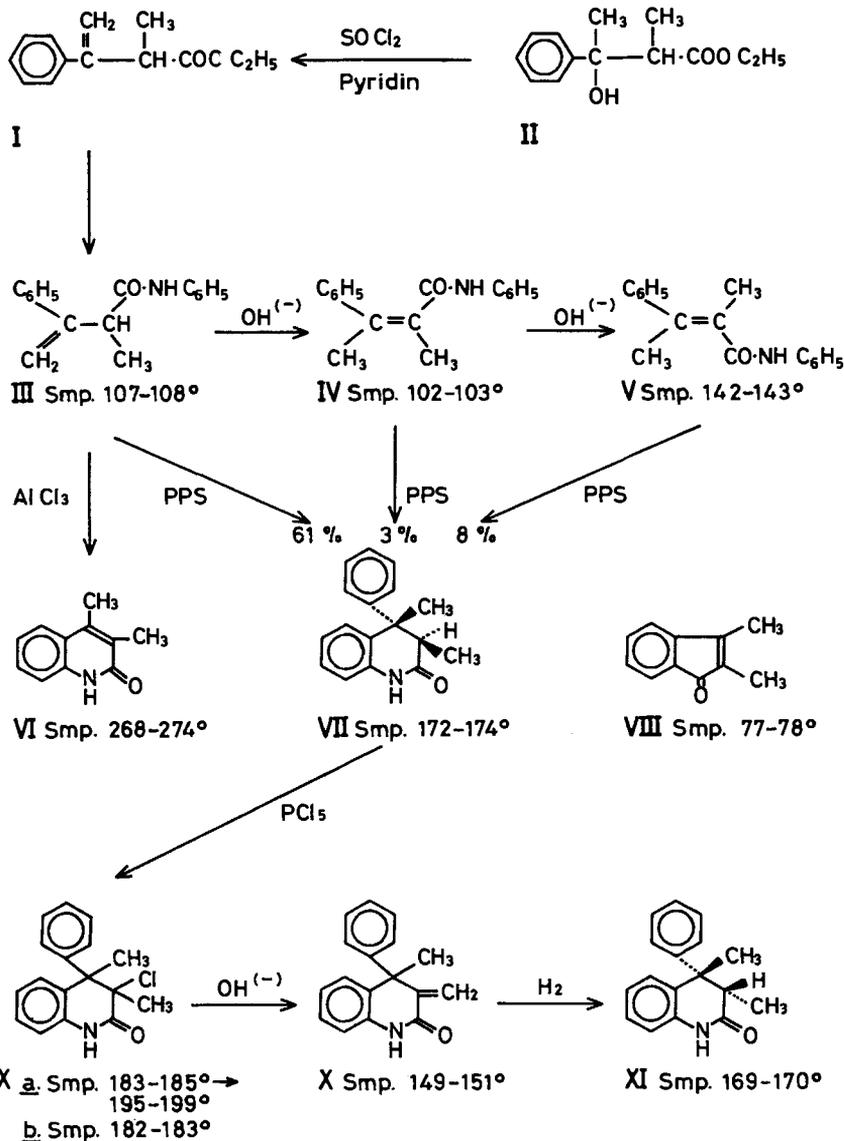
(29. XI. 69)

Summary. Cyclisation of 2-methyl-3-phenyl-but-3-en-anilide (III) with polyphosphoric acid gave *cis*-3, 4-dimethyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyril (VII) in 61% yield together with a small amount of 2, 3-dimethylindenone (VIII), whereas with AlCl_3 a phenyl group was split off to give 3, 4-dimethylcarbostyril (VI). The anilide III isomerises to *cis*- and *trans*-2, 3-dimethyl-cinnam-anilide (IV resp. V) under basic conditions.

The anilides IV and V gave only small yields of the dihydrocarbostyril VII with polyphosphoric acid. Chlorination of VII in position 3 using PCl_5 yielded IX which, on splitting out HCl, gave 3-methylene-4-methyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyril (X). X was converted to *trans*-3, 4-dimethyl-4-phenyl-3, 4-dihydro-carbostyril (XI) by catalytic hydrogenation.

3, 4-Dihydrocarbostyrile sind aus Aniliden von β -Halogen-carbonsäuren und Acrylsäuren durch intramolekulare *Friedel-Crafts*-Reaktion zugänglich [1]. Wir untersuchten den Ringschluss der isomeren Zimtsäureanilide IV und V, sowie des Methylen-anilides III.

Zur Synthese der Anilide III, IV und V wurde das Diastereomeregemisch des 2-Methyl-3-hydroxy-3-phenyl-buttersäure-äthylesters (II) mit SOCl_2 /Pyridin [2] dehydratisiert. Man erhielt den flüssigen Ester I in guter Ausbeute, dessen Konstitution durch NMR.-Spektroskopie gesichert wurde. Der Methylen-ester I wurde nach der Methode von Bodroux [3] in das kristallisierte Anilid III ($=\text{CH}_2$ -Dubl. bei 5,50 ppm) übergeführt. Dieses liess sich auffallend leicht schon bei 20° in 2-proz. alkoholischer Natronlauge, rascher durch Erwärmen, zu einem Gemisch von Methylen-anilid III und den Zimtsäureaniliden IV und V isomerisieren. Die Reaktion lässt sich mittels



Gas-Chromatographie quantitativ verfolgen (siehe exper. Teil): nach 15 Min. Rückfluss bestand das Reaktionsgemisch aus 6% Metylen-anilid III, 89% *cis*-Anilid IV und 5% *trans*-Anilid V, nach 18 Std. aus 3% III, 39% IV und 58% V. Die Zimtsäure-anilide IV und V wurden rein isoliert und deren sterische Zuordnung mittels NMR.-Spektroskopie abgeleitet. *Jackmann & Lown* [2] haben bei den isomeren α, β -Dimethylzimtsäure-methylestern festgestellt, dass das Signal für die Protonen der β -Methylgruppe beim *trans*-Ester eine charakteristische Verschiebung nach tieferen Feldstärken aufweist. Die gleiche Verschiebung beobachteten wir für die Anilide IV und

V: IV zeigte für die Protonen der beiden Methylgruppen ein Singlett bei 2,08 ppm, V dagegen zwei Signale bei 2,12 und 1,82 ppm.

Beim Versuch, das Methylen-anilid III mit AlCl_3 in *o*-Dichlorbenzol (130°) zu cyclisieren, konnte aus dem Reaktionsgemisch in ca. 72-proz. Ausbeute nur das bereits bekannte 3,4-Dimethylcarbostyryl (VI) [4] isoliert werden¹⁾. Hingegen erhielt man mit Polyphosphorsäure, neben wenig 2,3-Dimethylindenon (VIII) [2], in ca. 61-proz. Ausbeute eine einheitliche Verbindung, der nach Analyse, IR.- und NMR.-Spektrum die Konstitution eines 3,4-Dimethyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryls zukommt (>C-CH_3 Singl. 1,55 ppm; >CH-CH_3 Dubl. 1,04 ppm). Die Stereochemie dieser Verbindung liess sich spektroskopisch nicht ableiten; wir nehmen an, dass beim Ringschluss von III die sterisch begünstigte *cis*-Form VII entstanden ist. VII wurde durch Brom unter Belichtung im aromatischen Teil, wahrscheinlich in 6-Stellung, bromiert. Dieser Befund spricht gegen eine Struktur mit einem Benzylwasserstoff. Durch Cyclisierung der *cis*- und *trans*-Anilide IV bzw. V mit Polyphosphorsäure erhielt man das *cis*-Dihydrocarbostyryl VII nur in sehr geringer Ausbeute (ca. 3 und 8%).

Für die chemische Umwandlung des *cis*-3,4-Dimethyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryls (VII) in die *trans*-Verbindung XI benötigten wir das 3-Methylen-Derivat X. Chlorierung von VII mit PCl_5 nach der Methode von *v. Braun* [7] gab ein Gemisch der isomeren 3-Chlor-Derivate IX a und b; beide konnten in Kristallen gefasst und deren Struktur durch NMR.-Spektroskopie gesichert werden. Das in grösserer Menge isolierte Isomere IX a gab nach HCl-Abspaltung mit NaOH in wässrigem Alkohol in 64-proz. Ausbeute das 3-Methylen-4-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (X), dessen Konstitution durch IR.- und NMR.-Spektroskopie gesichert ist. Für die Abspaltung konnte auch das rohe Isomerengemisch IX direkt verwendet werden. Als Nebenprodukt isolierte man noch wenig eines Äthoxy-Derivates.

Die Hydrierung der Methylen-Verbindung X mit Pd-Kohle in Alkohol gab in ca. 81-proz. Ausbeute eine einheitliche Verbindung. Diese ist nach Analyse und NMR.-Spektrum isomer zu VII (>C-CH_3 Singl. 1,70 ppm und >CH-CH_3 Dubl. 1,10 ppm); die Signale der Protonen der beiden CH_3 -Gruppen sind gegenüber denjenigen der *cis*-Verbindung VII nach etwas höheren Feldstärken verschoben. Die Anlagerung des Wasserstoffs an die Doppelbindung von X dürfte von der weniger gehinderten Seite der Molekel her erfolgt sein und dadurch zum *trans*-3,4-Dimethyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (XI) geführt haben. In den Mutterlaugenrückständen konnte durch Dünnschichtchromatographie die *cis*-Verbindung VII nicht nachgewiesen werden; die Hydrierung erfolgte somit weitgehend stereospezifisch.

Die Isomeren VII und XI liessen sich durch Erwärmen (6 Std.) mit Natrium-methylat in Methanol nicht ineinander überführen; vgl. [8].

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die *Analysen* wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Hr. A. Egli) ausgeführt. Die *Smp.* sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt. – Die Aufnahme und Interpretation der *Spektren* verdanken wir Hr. Dr. W. Michaelis. *IR.-Spektren* wurden in KBr auf

¹⁾ Eine analoge Beobachtung wurde beim Ringschluss von Zimtsäureanilid mit AlCl_3 gemacht, bei dem unter Elimination der Phenylgruppe Carbostyryl entstand [5]. Hingegen liess sich das α -Cyanzimtsäure-anilid in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze (135°) in 80-proz. Ausbeute zum 3-Cyan-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl cyclisieren [6].

einem *Perkin-Elmer*-Gerät PE 21, *NMR*-Spektren in CDCl_3 (interner Standard Tetramethylsilan) mit einem *Varian*-Kernresonanzspektrographen A-60 A, *UV*-Spektren in Alkohol aufgenommen. – Die *gas*- und *dünnschicht-chromatographischen Untersuchungen* verdanken wir Hr. R. Gauch; als Systeme dienten Kieselgel SL 254 und Heptan- CHCl_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -(65+35+6) bzw. CHCl_3 -Cyclohexan-Diäthylamin-(5+4+1). – Übliche *Aufarbeitung* bedeutet: organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. – *Lösungsmittel-Abkürzungen*: Ae = Äther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Aceton; Bz = Benzol; Chf = Chloroform; Me = Methanol; Pe = Petroläther.

2-Methyl-3-phenyl-3-butensäure-dihylester (I): Zu 33,3 g (0,15 Mol) 2-Methyl-3-hydroxy-3-phenyl-buttersäure-äthylester [2] in 100 ml abs. Pyridin wurden unter Rühren 18,6 g (0,156 Mol) Thionylchlorid getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzte man 80 Min. unter Rückfluss. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum etwas eingeengt, mit Wasser versetzt und mit Ae ausgeschüttelt. Die mit verd. HCl und NaOH gewaschene organische Phase gab nach üblicher Aufarbeitung 29 g (95% d. Th.) farbloses Öl, Sdp. 125–129°/12 Torr. *NMR*: Dubl. 5,30 ppm ($=\text{CH}_2$); Dubl. 3,65 ppm ($\geq\text{CH}$); Dubl. 1,35 ppm ($-\text{CH}_3$) [2]. Nach *NMR*-Spektrum betrug die Reinheit ca. 95%.

2-Methyl-3-phenyl-3-butensäure-anilid (III): Zu einer *Grignard*-Verbindung, hergestellt aus 8,03 g (0,33 Mol) Mg und 44 g (0,31 Mol) Methyljodid in 150 ml abs. Ae, wurden unter Eiskühlung 27,9 g (0,3 Mol) Anilin in 150 ml abs. Ae unter Rühren getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzte man 30 Min. unter Rückfluss. Darauf wurde unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 20,4 g (0,1 Mol) Methylen-ester I in 100 ml abs. Ae zugetropft und 2,5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde auf Eis-Wasser gegossen, mit konz. HCl sauer gestellt und mit Ae ausgeschüttelt; die organische Phase wurde mit verd. HCl und NaOH gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Aus Ae-Pe erhielt man 21,6 g (86%) farblose Nadeln, Smp. 107–108°. *NMR*: Dubl. 5,50 ppm ($=\text{CH}_2$); Quadr. 3,70 ppm ($\geq\text{CH}$); Dubl. 1,48 ppm ($-\text{CH}_3$). *IR*: 3290 cm^{-1} (NH); 1660 cm^{-1} (CO); 905 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$). *UV*. λ_{max} (ϵ): 242 nm (21700).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ (251,3) Ber. C 81,2 H 6,8 N 5,8% Gef. C 81,2 H 6,9 N 5,6%

cis-2,3-Dimethylzimtsäure-anilid (IV): 8,1 g Methylen-anilid III erhitzte man in einer Lösung von 3,3 g NaOH in 162 ml Alk 12 Min. unter Rückfluss. Es wurde rasch abgekühlt, mit konz. HCl sauer gestellt und der Alkohol im Vakuum entfernt. Den Rückstand versetzte man mit Wasser und schüttelte mit Ae aus. Nach üblicher Aufarbeitung gab der Ae-Rückstand aus Ae-Pe 4,8 g farblose Prismen, Smp. 102–103°. *NMR*: Singl. 2,08 ppm ($2-\text{CH}_3$). *IR*: 3280 cm^{-1} (NH); 1650 cm^{-1} (CO). *UV*. λ_{max} (ϵ): 234 nm (15800).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ (251,3) Ber. C 81,2 H 6,8 N 5,6% Gef. C 81,4 H 6,8 N 5,5%

Die Mutterlaugenrückstände bestanden zur Hauptsache aus einem Gemisch von *cis*- und *trans*-2,3-Dimethylzimtsäure-anilid IV und V, sowie auch III.

trans-2,3-Dimethylzimtsäure-anilid (V): 5 g Methylen-anilid III erhitzte man in einer Lösung von 2 g NaOH in 100 ml Alk 9 Std. unter Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wurde wie oben aufgearbeitet. Durch fraktionierte Kristallisation aus Ae erhielt man 2,3 g farblose Nadeln, Smp. 142–143°. *NMR*: 2 Singl. 1,82 ppm und 2,12 ppm ($2-\text{CH}_3$). *IR*: 3230 cm^{-1} (NH); 1650 cm^{-1} (CO). *UV*. λ_{max} (ϵ): 247–248 nm (20000).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ (251,3) Ber. C 81,2 H 6,8 N 5,6% Gef. C 81,4 H 7,0 N 5,8%

Quantitative Verfolgung der alkalischen Isomerisierung von 2-Methyl-3-phenyl-3-butensäure-anilid (III): 0,5 g Anilid III wurde durch Schütteln bei 20° während 2 Min. in 10 ml 2-proz. Lösung von NaOH in Alk gelöst. Anschliessend wurde innerhalb 6 Min. zum Sieden erhitzt und Proben des Reaktionsgemisches nach verschiedenen Zeitabständen (siehe Tab.) gas-chromatographisch untersucht. Säule: Glas 2 m; 0,25 cm \varnothing . Träger: Anakrom ABS. Stationäre Phase: XE 60 und SE 30, je 1,5%. Injektor: 280°; Kolonne: 200°; Detektor: 240°. Trägergas: N_2 ; 4 atü; 30 ml/Min.

3,4-Dimethylcarbostyryl (VI) aus Methylen-anilid III: 5,03 g (0,02 Mol) III wurden in 70 ml *o*-Dichlorbenzol mit 8 g (0,06 Mol) wasserfreiem AlCl_3 15 Min. unter Rühren auf 130° erhitzt. Das dunkle Gemisch wurde mit Wasser und verd. HCl versetzt, das Dichlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand mit Chf ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung gab der

| | III | IV | V |
|-----------------------------|-----|-----|----|
| Lösung nach: 2 Min./20° | 79% | 19% | 2% |
| 6 Min. (Siedebeginn) | 42 | 53 | 5 |
| nach Siedebeginn: 0,25 Std. | 6 | 89 | 5 |
| 0,75 Std. | 6 | 85 | 9 |
| 1,5 Std. | 5 | 80 | 15 |
| 2 Std. | 4 | 77 | 19 |
| 4,5 Std. | 4 | 55 | 40 |
| 9 Std. | 3 | 44 | 52 |
| 18 Std. | 3 | 39 | 58 |

kristallisierte Chf-Rückstand aus viel An 2,5 g (72,2%) farblose Prismen, Smp. 268–274° (Lit.: Smp. 269–270° [4]). IR.: 3300 cm⁻¹ (NH); 1660 cm⁻¹ (CO).

C₁₁H₁₁NO (173,2) Ber. C 76,3 H 6,4 N 8,1% Gef. C 76,3 H 6,5 N 8,1%

cis-3,4-Dimethyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (VII). – a) *Aus Methylen-anilid III*: 61 g III erhitzte man mit 1,2 kg Polyphosphorsäure (mittlerer Kondensationsgrad ca. 3,4 (vgl. [9])) 15 Min. auf 130°. Das Gemisch wurde auf Eis-Wasser gegossen und mit Ae ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung gab der Ae-Rückstand aus An-Pe 27,2 g farblose Prismen, Smp. 173–175°. Die Mutterlaugenrückstände wurden im Vakuum destilliert: Vorlauf, Sdp. bis 160°/0,07 Torr (Untersuchung siehe unten); die Hauptfraktion, Sdp. 165–180°/0,07 Torr, gab aus An-Pe noch 9,6 g Prismen, Smp. 172–174°; Gesamtausbeute 36,8 g (60,3%). NMR.: Quadr. 3,16 ppm (≥CH); Singl. 1,55 ppm (≥C-CH₃); Dubl. 1,04 ppm (▷CH-CH₃). IR.: 3220 cm⁻¹ (NH); 1670 cm⁻¹ (CO). UV. λ_{max} (ε): 254 nm (10700).

C₁₇H₁₇NO (251,3) Ber. C 81,2 H 6,8 N 5,6% Gef. C 81,2 H 6,9 N 5,5%

b) *Aus cis*-2,3-Dimethylzimtsäure-anilid (IV): 4 g IV wurden mit 80 g Polyphosphorsäure wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Der Ae-Rückstand (0,7 g) gab aus An-Pe 0,1 g (2,5%) Prismen, Smp. 172–174°, die nach Misch-Smp. und Dünnschichtchromatogramm mit VII identisch waren.

c) *Aus trans*-2,3-Dimethylzimtsäure-anilid (V): 4 g V wurden mit 80 g Polyphosphorsäure wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Der Ae-Rückstand (1,6 g) gab aus An-Pe 0,3 g (7,5%) Prismen, Smp. 171–174°, die nach Misch-Smp. und Dünnschichtchromatogramm mit VII identisch waren.

Bromierung von VII: Zu einer Lösung von 2,01 g (0,008 Mol) VII in 20 ml CCl₄ und einer Spur Dibenzoylperoxid wurde unter Belichten mit 2 Spotlampen zu 150 W eine Lösung von 1,6 g (0,01 Mol) Brom in 10 ml CCl₄ getropft. Anschliessend erhitzte man 45 Min. unter Rückfluss. Das CCl₄ wurde abdestilliert und der Rückstand gab aus An-Pe 1,7 g (64,4%) farblose Prismen, Smp. 188–190°. NMR.: Quadr. 3,15 ppm (≥CH); Singl. 1,52 ppm (≥C-CH₃); Dubl. 1,1 ppm (▷CH-CH₃). IR.: 3200 cm⁻¹ (NH); 1680 cm⁻¹ (CO).

C₁₇H₁₆BrNO Ber. C 61,8 H 4,8 Br 24,2 N 4,2%
(330,2) Gef. „ 62,0 „ 5,2 „ 23,9 „ 4,2%

2,3-Dimethylindenon (VIII): Der Vorlauf, Sdp. bis 160°/0,07 Torr, von VII (Versuch a), oben wurde in Pe gelöst und über wenig Al₂O₃ filtriert. Aus Pe erhielt man 0,9 g gelbe Prismen, Smp. 77–78° (Lit.: Smp. 78–79,5° [2]). IR.: 1700 cm⁻¹ (CO).

C₁₁H₁₀O (158,2) Ber. C 83,5 H 6,4 O 10,1% Gef. C 83,1 H 6,3 O 10,6%

Chlorierung von cis-3,4-Dimethyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (VII): 2,51 g (0,01 Mol) VII erhitzte man mit 4,58 g (0,022 Mol) PCl₅ in 10 ml abs. Xylol 2,5 Std. unter Rückfluss. Die blaue Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Dioxan-Wasser gelöst und 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Das Gemisch engte man im Vakuum ein und verteilte den Rückstand zwischen Wasser und Ae. Die mit verd. NaOH gewaschene organische Phase gab nach üblicher Aufarbeitung aus Ae-Pe durch fraktionierte Kristallisation 1,4 g farblose Prismen, Smp. 183–185° → 195–199° (IXa). NMR.: 2 Singl. 2,05 und 1,74 ppm (2 -CH₃). IR.: 3210 cm⁻¹ (NH); 1695 cm⁻¹ (CO).

C₁₇H₁₆ClNO Ber. C 71,4 H 5,6 N 4,9 Cl 12,4%
(285,8) Gef. „ 71,1 „ 5,6 „ 4,8 „ 12,6%

Aus den ersten Mutterlaugenrückständen (1,5 g; oben) erhielt man durch fraktionierte Kristallisation aus An-Pe 0,2 g farblose Blättchen, Smp. 182–183° (*IXb*), die mit *IXa* eine starke Smp.-Depression gaben. NMR.: 2 Singl. 1,70 und 1,60 ppm (2 $-\text{CH}_3$). IR.: 3200 cm^{-1} (NH); 1685 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClNO}$ Ber. C 71,4 H 5,6 N 4,9 Cl 12,4%
(285,8) Gef. „ 71,7 „ 5,7 „ 5,1 „ 12,2%

3-Methylen-4-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (X). – a) Aus *IXa*: 5,7 g (0,02 Mol) *IXa*, Smp. 195–199°, wurden mit einer Lösung von 1,6 g (0,04 Mol) NaOH in 50 ml Alk und 30 ml Wasser 1,5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand zwischen Wasser und Ae verteilt. Nach üblicher Aufarbeitung gab der Rückstand der organischen Phase aus Ae-Pe 3,2 g (64,2%), Smp. 149–151°. NMR.: Dubl. 5,74 und 5,46 ppm ($=\text{CH}_2$); 1,75 ppm ($-\text{CH}_3$). IR.: 3200 cm^{-1} (NH); 1670 cm^{-1} (CO); 903 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}_2$). UV. λ_{max} (nm): 235 (22100); ϵ 260–265 (6700–6400); 309 (2200).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}$ (249,3) Ber. C 81,9 H 6,1 N 5,6% Gef. C 81,8 H 6,5 N 5,6%

Äthoxy-Derivat: Die Mutterlaugenrückstände gaben durch fraktionierte Kristallisation aus An-Pe 0,25 g farblose Prismen, Smp. 195–196°. NMR.: Tripl. 0,95 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2 Singl. 1,88 und 1,53 ppm (2 $>\text{C}-\text{CH}_3$); *AB*-Teil eines *ABX*₃-Systems bei 2,95 ppm ($\text{O}-\text{CH}_2-$). IR.: 3210 cm^{-1} (NH); 1670 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ Ber. C 77,3 H 7,2 N 4,7 O 10,8%
(295,4) Gef. „ 77,0 „ 7,2 „ 4,7 „ 11,2%

b) Aus *VII*: 22,6 g (0,09 Mol) *VII* wurden wie oben mit 41,2 g PCl_5 in 100 ml Xylol chloriert und aufgearbeitet. Der Ae-Rückstand wurde mit einer Lösung von 7,2 g (0,18 Mol) NaOH in 200 ml Alk und 130 ml Wasser 2,5 Std. unter Rückfluss erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Der Ae-Rückstand wurde bei 260°/12 Torr pyrolysiert; das Destillat gab aus Ae-Pe 14,5 g (64,6% ber. auf *VII*) farblose Kristalle, Smp. 149–151°.

trans-3,4-Dimethyl-4-phenyl-3,4-dihydro-carbostyryl (XI): 5 g Methylen-carbostyryl *X* wurden in 100 ml Alk und 0,5 g 5-proz. Pd-Kohle bei 20°/Normaldruck hydriert, wobei das Hydrierungsprodukt auskristallisierte. Es wurde abgenutscht, der Katalysator mit An gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Den Rückstand verteilte man zwischen Wasser und Chf. Nach üblicher Aufarbeitung gab der Rückstand der organischen Phase aus An-Pe 4,1 g (81,4%) farblose Prismen, Smp. 169–170°, die mit dem *cis*-Derivat *VII* (Smp. 172–174°) eine starke Smp.-Depression gaben. NMR.: Quadr. 3,04 ppm ($>\text{CH}$); Singl. 1,70 ppm ($>\text{C}-\text{CH}_3$); Dubl. 1,10 ppm ($>\text{CH}-\text{CH}_3$). IR.: 3190 cm^{-1} (NH); 1675 cm^{-1} (CO). UV. λ_{max} (nm): 253 (11300). (Die Mutterlaugenrückstände enthielten neben *XI* noch eine unbekannte Verbindung, die dünnschicht- und gas-chromatographisch von der Methylenverbindung *X* und dem *cis*-Derivat *VII* verschieden war.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ (251,3) Ber. C 81,2 H 6,8 N 5,6% Gef. C 81,0 H 6,9 N 5,6%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Ross & C. Barclay in G. A. Olah: «Friedel-Crafts and related reactions», Vol. II/2, pag. 791 und 807, Interscience Publ., New York 1964.
- [2] L. M. Jackman & J. W. Lown, J. chem. Soc. 1962, 3776.
- [3] F. Bodroux, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 138, 1427 (1904); *idem*, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 831 (1905).
- [4] A. L. Searles & R. J. Kelly, J. Amer. chem. Soc. 78, 2242 (1946).
- [5] J. Colonge & R. Chambard, Bull. Soc. chim. France 1953, 982.
- [6] E. Ziegler & Th. Wimmer, Mh. Chem. 96, 1252 (1965).
- [7] J. v. Braun, F. Jostes & W. Münch, Liebigs Ann. Chem. 453, 113 (1927).
- [8] A. Vogel, F. Troxler & A. Lindenmann, Helv. 52, 1929 (1969).
- [9] E. Cherbuliez & H. Weniger, Helv. 29, 2006 (1946).