

## Über Umlagerungen bei der Cyclialkylierung von Arylpentanol zu 2,3-Dihydro-1*H*-inden-Derivaten

2. Mitteilung

### Die säurekatalysierte Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol<sup>1)</sup>

von **Edgardo Giovannini**<sup>2)</sup>, **Urs Hengartner**<sup>3)</sup> und **Pierre Pasquier**<sup>4)</sup>

Organisch-chemisches Institut der Universität Freiburg, Péroilles, CH-1700 Fribourg

---

#### On Rearrangements by Cyclialkylations of Arylpentanol to 2,3-Dihydro-1*H*-indene Derivatives. Part 2. An Unexpected Rearrangement by the Acid-Catalyzed Cyclialkylation of 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol under Formation of *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indene

The acid catalyzed-cyclialkylation of 4-(2-chloro-phenyl)-2,4-dimethylpentan-2-ol (**1**) gave two products: 4-chloro-2,3-dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-1*H*-indene (**2**) and also *trans*-4-chloro-2,3-dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indene (**3**). A mechanism was proposed in Part 1 (*cf. Scheme 1*) for this unexpected rearrangement. This mechanism would mainly be supported by the result of the cyclialkylation of 2,4-dimethyl-2-phenylpentan-3-ol (**4**), which, with respect to the similarity of ion **II** in *Scheme 1* and ion **V** in *Scheme 2*, should give only product **5**. This was indeed the experimental result of this cyclialkylation. But the result of the cyclialkylation of 1,1,1,2,2'-hexadeuterated isomer [<sup>2</sup>H<sub>6</sub>]-**4** of **4** (*cf. Scheme 3*) requires a different mechanism as for the cyclialkylation of **1**. Such a mechanism is proposed in *Schemes 5* and *6*. It gives a satisfactory explanation of the experimental results and is supported by the result of the cyclialkylation of 2,4-dimethyl-3-phenylpentan-3-ol (**9**; *Scheme 7*). The alternative migration of a Ph or of an *i*-Pr group (*cf. Scheme 6*) is under further investigation.

---

**1. Einleitung.** – Für die in der vorangehenden Mitteilung [1] beschriebene Umlagerung **1** → **3** wurde der im *Schema 1* wiedergegebene Mechanismus vorgeschlagen und die Anwesenheit des *o*-Cl-Substituenten schien insofern eine unerlässliche Bedingung zu sein, als die Bildung des Chloronium-Ions **IIa** den Energiebetrag liefern könnte, der zum endothermen Übergang **I** → **II** benötigt wird. Wendet man nun das *Friedel-Crafts*-Cyclisierungsverfahren auf das 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol (**4**) an (*s. Schema 2*), so wäre zu erwarten, dass das, ohne anchimere Unterstützung, direkt aus **4** entstehende, dem Carbenium-Ion<sup>5)</sup> **II** von *Schema 1* entsprechende Ion **V** von *Schema 2* so weiter reagieren würde wie das Ion **II** und so das umgelagerte 2,3-Dihydro-1*H*-inden **5** liefern würde. Dies könnte als eine Bestätigung des in *Schema 1* dargestellten Mechanismus gelten.

Es gibt allerdings noch die Möglichkeit, dass aus dem Ion **V**, durch den an sich leichten Übergang des sekundären Carbenium-Ions **V** in das tertiäre Ion **VI** und

---

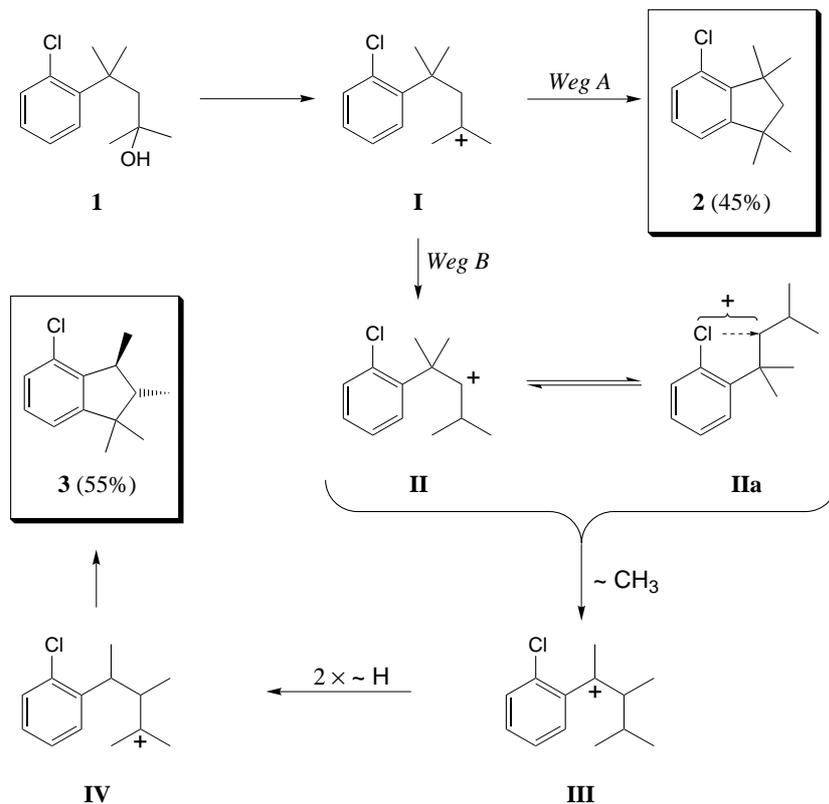
<sup>1)</sup> 1. Mitteilung *s.* [1].

<sup>2)</sup> Adresse: 5, ch. des pommiers, CH-1700 Fribourg.

<sup>3)</sup> Teil der Dissertation [2].

<sup>4)</sup> Teil der Dissertation [3].

<sup>5)</sup> *S.* Fussnote 6 in [1].

Schema 1<sup>a)</sup>

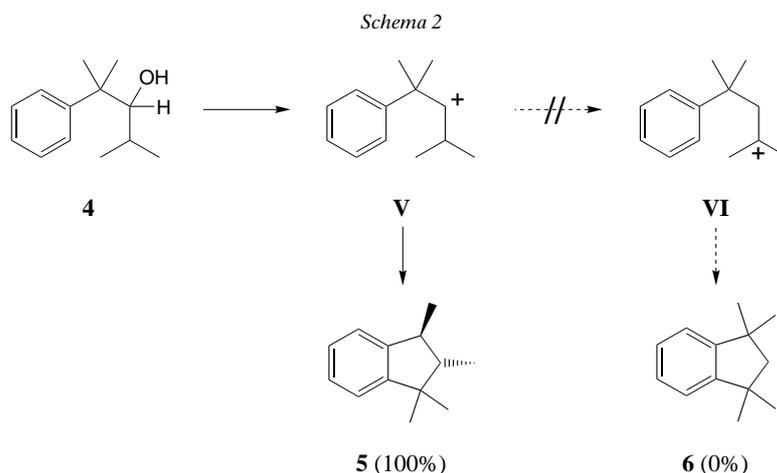
<sup>a)</sup> Das allgemein gebräuchliche Zeichen  $\sim$  vor einem Rest bedeutet in dieser und allen anderen Mitteilungen dieser Reihe die anionotrope Verschiebung des betreffenden Restes.

Ringschluss auch das nicht umgelagerte 2,3-Dihydro-1*H*-inden **6** gebildet werden könnte.

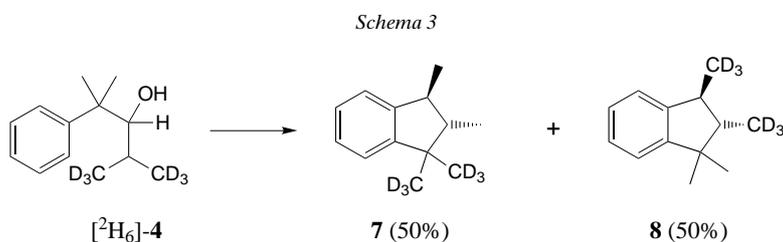
**2. Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol (**4**).** – Die Verbindung **4** wurde also der *Friedel-Crafts*-Reaktion, unter denselben Bedingungen wie in [4] beschrieben, unterworfen: es bildete sich einzig das umgelagerte Produkt **5** (s. Nachweis seine Struktur im *Exper. Teil*, 4.2). Dies könnte als Bestätigung des in *Schema 1* formulierten Mechanismus gelten.

Es bleibt allerdings noch den Nachweis zu liefern, dass auch in diesem Falle, wie bei der Cyclialkylierung der Verbindung **1**, die wandernde Me-Gruppe einzig aus der Benzyl-Stellung stammt. Es wurde deshalb das 2-([<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]Methyl)-4-methyl-4-phenyl[1,1,1-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]pentan-2-ol ([<sup>2</sup>H<sub>6</sub>]-**4**) hergestellt und nach der *Friedel-Crafts*-Methode cyclialkyliert.

**3. Cyclialkylierung von [<sup>2</sup>H<sub>6</sub>]-**4**.** – Das Resultat war überraschend: hier bildet sich nicht, wie bei der Cyclialkylierung der Verbindung **4**, ein einziges Produkt, sondern, im



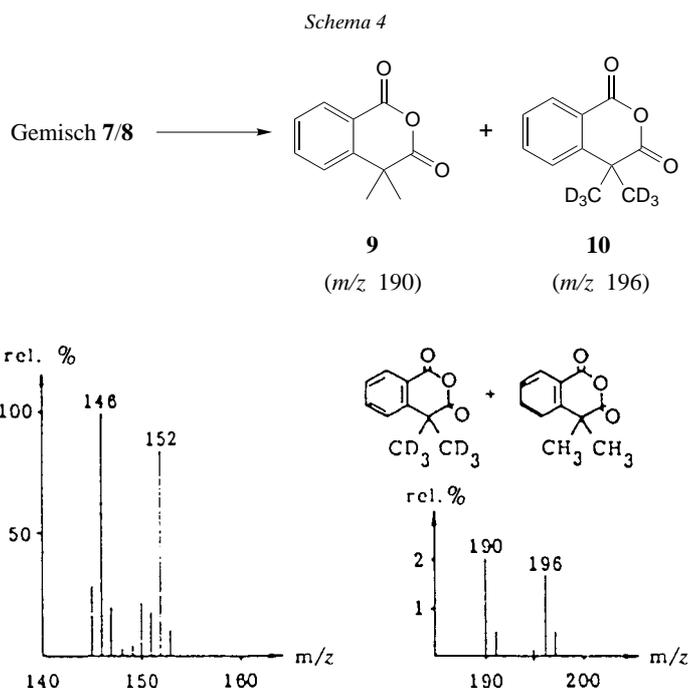
Verhältnis 1 : 1, ein Gemisch von zwei isotopomeren Verbindungen, die sich auf Grund der folgenden Untersuchungen als die Verbindungen **7** und **8** erweisen werden (s. *Schema 3*).



**4. Nachweis der Struktur von Verbindung 8.** – Laut Massenspektrum des Cyclisierungsproduktes und Vergleich dieses Spektrums mit demjenigen des nicht deuterierten 2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indens (**5**) (s. *Exper. Teil, 4.1* und *5.1*) besteht das Cyclisierungsprodukt zu 82% aus hexadeuterierten Molekeln (die restlichen 18% entfielen auf die durch (H/D)-Austausch im Reaktionsmedium entstandenen, penta- und tetradeuterierten Molekeln). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des Cyclisierungsproduktes zeigt (wie beim nicht deuterierten Analogon, s. *Exper. Teil, 4.1*) zwei *Singulett*s bei  $\delta$  0,95 und 1,27, sowie zwei *Dublette*s bei  $\delta$  1,05 und 1,29. Ferner wurde das Gemisch **7/8**, ähnlich wie bei der Verbindung **3** in [1], durch sukzessiven, oxidativen Abbau in das Gemisch der Anhydride **9** und **10** (s. *Schema 4*) übergeführt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Abbauprodukt-Gemisches entsprach die Integration des *Singulett*s bei  $\delta$  1,73 (geminale Me-Gruppen) (3,1 + 0,2) H-Atome (bezogen auf die vier aromatischen H-Atome), was einem (1:1)-Gemisch der Verbindungen **9** und **10** entspricht.

Das Massenspektrum des Oxidationsprodukt-Gemisches (s. *Fig.*) zeigte bei  $m/z$  190 und 196 zwei Pike (*Fig.*, rechts), die den Molekel-Ionen von **9** bzw. **10** entsprechen.



Figur. Ausschnitte aus dem Massenspektrum des Gemisches 9/10

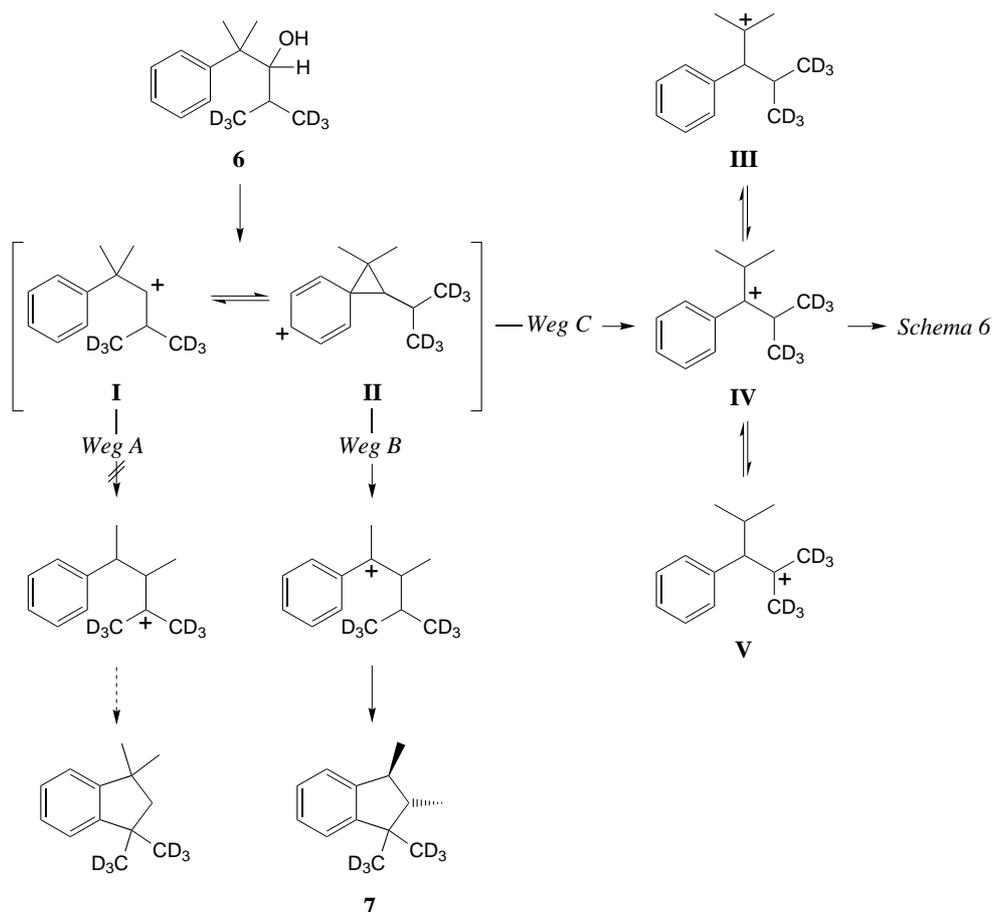
Die beiden Molekel-Ionen zerfallen im MS leicht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, eine Reaktion, die sich durch das Auftreten der beiden Pike bei  $m/z$  146 und 152 (Fig., links) offenbart.

Demgegenüber fehlen im MS der getrennt gewonnenen Verbindung **9** (s. *Exper. Teil*, 4.2.2) die beiden Pike bei  $m/z$  196 und 152.

Die *trans*-Konfiguration der beiden Verbindungen **7** und **8** geht aus dem Vergleich ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der entsprechenden, nichtdeutierten Verbindungen hervor (s. *Tab. 1* in [1]).

**5. Schlussfolgerungen: Vorschlag für einen neuen Mechanismus.** – Die oben genannten Ergebnisse zeigen, dass in diesem Falle die wandernde Me-Gruppe nicht allein aus der Benzyl-Stellung stammt, da sich sonst (s. *Schema 3*) lediglich die Verbindung **7** hätte bilden sollen. Die Bildung nahezu gleicher Mengen von **7** und **8** lässt vermuten, dass ein Reaktionsmechanismus mit einer bis auf die D-Markierung symmetrischen Zwischenstufe ins Auge gefasst werden muss. Ein denkbarer Umlagerungsmechanismus könnte demnach der im *Schema 5* dargestellte *Weg C* sein und seine Fortsetzung nach *Schema 6*.

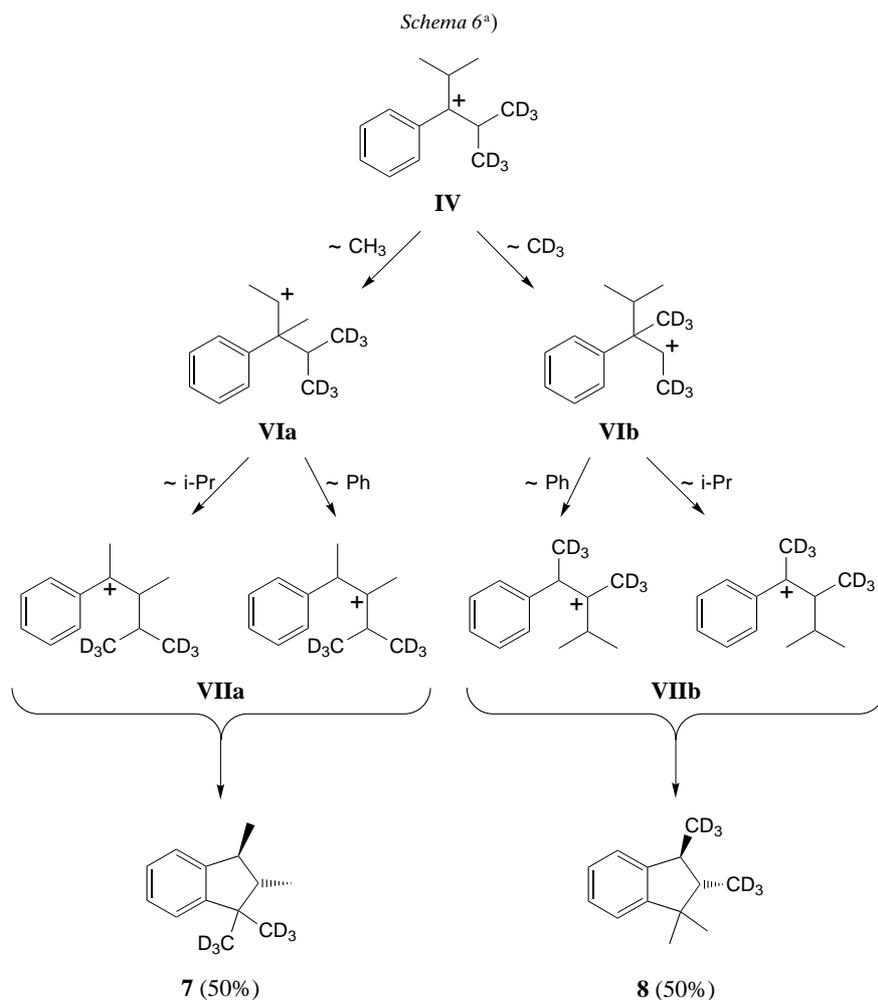
Die Reaktion läuft sicher nicht über den im *Schema 5* angegebenen *Weg A*, da im Reaktionsprodukt keine Spur des danach zu erwartenden und spezifisch hexadeutierten 2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-1*H*-indens zu finden ist. Sie läuft sicher aber auch nicht allein über den *Weg B* ab (s. *Schema 5*), da sonst im Cyclisierungsprodukt nur die Verbindung **7** auftreten würde. Der *Weg B* wird auch nicht parallel zum *Weg C*

Schema 5<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> S. Schema 3.

begangen, da sonst die Verbindungen **7** und **8** nicht in gleichen Mengen auftreten würden (über den *Weg C* sollten nämlich gleiche Mengen der Verbindungen **7** und **8** entstehen, während sich über den *Weg B* eine zusätzliche Menge **7** bilden würde, so dass das Verhältnis **7/8** zugunsten von **7** verschoben würde). Einzig wenn der *Weg C* allein begangen wird, kann das experimentelle Resultat, nämlich, dass die isotopomeren Verbindungen **7** und **8** im Verhältnis 1:1 entstehen, erklärt werden.

Der *Weg C* lässt sich wie folgt beschreiben und kommentieren: Das primär entstehende Ion **I** (s. Schema 5) wird über eine in der Literatur bekannte Ph-Verschiebung, die auch über bekannte [4] Phenonium-Ionen vom Typ **II** verlaufen könnten, sowie durch sehr rasche Hydridverschiebungen (so rasch, dass das Gleichgewicht **III** ⇌ **IV** ⇌ **V** erhalten bleibt) zunächst in das Ion **IV**, und dieses dann, durch einen CH<sub>3</sub>- bzw. CD<sub>3</sub>-Verschiebung in die Ionen **VIa** bzw. **VIb** umgelagert (s. Schema 6); darauf könnten sich – durch eine noch zu entscheidende Alternative zwischen Ph- oder



<sup>a)</sup> S. Schema 3.

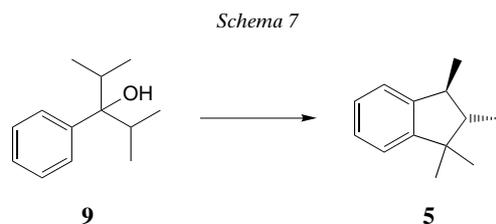
*i*-Pr-Verschiebung – die Ionen **VII** bilden, aus welchen – nach einer 1,3- bzw. zwei 1,2-Hydridion-Verschiebungen – der Ringschluss zu **7** + **8** folgen kann.

Die mehrfachen Umlagerungen würden also in der Reihenfolge: Ph- (**I** → **II** → **IV**), Me- (**IV** → **VI**) und Ph- (**VI** → **VII**) oder Ph- (**I** → **II** → **IV**), Me- (**IV** → **VI**) und *i*-Pr- (**VI** → **VII**)-Verschiebung ablaufen, wobei letztere eine Änderung des für die Indenbildung relevanten C-Skeletts zur Folge hätte. Eine recht beträchtliche Anzahl von Umlagerungen! Sie scheint auf dem ersten Blick um so erstaunlicher, als dass eine einzige Hydrid-ion-Verschiebung im Ion **I** (s. Schema 5, Weg A) den Ringschluss zum naheliegenden Cyclialkylierungsprodukt, dem 2,3-Dihydro-1,1-di([<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]methyl)-3,3-dimethyl-1*H*-inden, ermöglicht hätte. Der Weg C scheint also doch – trotz der vielen

Umlagerungen und des bedenklichen, endothermen Übergang **IV** → **VI** (s. *Schema 6*) – der Weg der untersuchten Umlagerung zu sein.

Diese komplexe Reihe von Umlagerungen findet nicht nur bei der Cyclisierung der Verbindung [ $^2\text{H}_6$ ]-**4** statt, sondern selbstverständlich auch bei derjenigen der Verbindung **4** (s. *Schema 2*); nur tritt sie bei der Cyclisierung der Verbindung **4** nicht zutage, da die geschilderten Wege nicht unterscheidbar sind. Eine interessante Feststellung über unentdeckte Unterwege chemischer Reaktionen!

Dass das als Zwischenstufe auftretende Ion **IV** weiter in die Endprodukte **7** und **8** übergehen kann, wird dadurch unterstützt, dass der dem Ion **IV** entsprechende Alkohol **9** unter den gleichen Reaktionsbedingungen tatsächlich und in guten Ausbeuten (85%, nicht optimiert) die Verbindung **5** geliefert hat (s. *Schema 7* und *Exper. Teil*, 6.1).



Da analoge Alkohole der Struktur **9** leicht zugänglich sind, könnte diese Methode allgemein zur Herstellung von im Benzol-Kern substituierten 2,3-Dihydroindenen herangezogen werden, zumal letztere durch oxidativen Abbau des Fünfringes (s. *Exper. Teil*, 4.2 und 4.3) und durch weitere, geeignete Eingriffe zusätzlich interessante Benzol-Derivate ergeben könnten.

**Schlussbetrachtung.** – Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen geht hervor, dass das Ion **V** (aus **4**, *Schema 2*) und das Ion **II** (aus **1**, *Schema 1*), trotz ihrer formalen Ähnlichkeit, nach ihrer Generierung aus **4** bzw. **1** völlig anders weiterreagieren, ungeachtet dessen, dass sie bis auf den Substituenten im aromatischen Kern das formal gleiche Produkt (**3** bzw. **5**) ergeben. Grund für diese verschiedenen Reaktionswege könnten die verschiedenen Konformationen der zugehörigen Seitenkette sein: frei beweglich für das Ion **V**, liesse sie leicht eine Ph-Wanderung zu, eingefangen durch die Bildung des Chloronium-Ions **IIa** (*Schema 1*) wäre sie eher für eine Me-Wanderung aus der Benzyl-Stellung zugänglich.

Es schien uns interessant zu untersuchen, wie ein Analogon zum Ion **V** mit einem *o*-Cl-Substituenten weiter reagieren würde. Darüber soll in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Dem Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1].

1. 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol (3 Stufen). 1.1. 2-Methyl-2-phenylpropannitril. Aus Phenylacetonitril nach der Vorschrift von Cope *et al.* [5].

1.2. *2-Methyl-2-phenylpropanal*. In Abänderung zur allgemeinen Vorschrift von *Brown and Garg* [6] wurde wie folgt vorgegangen: zu einer Suspension von 5,24 g (0,138 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 130 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden unter  $\text{N}_2$  bei  $5-8^\circ$  12,15 g (0,138 mol)  $\text{AcOEt}$  getropft und anschliessend 2 h bei  $2^\circ$  gerührt. Hierauf gab man innert 5 min 18,9 g (0,13 mol) 2-Methyl-2-phenylpropanitril hinzu, wobei gegen Ende der Zugabe eine lebhaftere Reaktion einsetzte. Das viskos gewordene Gemisch wurde 1 h bei RT. gerührt und dann vorsichtig mit 400 ml 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die org. Substanz destilliert. Ausbeute: 12,7 g (66%) des farblosen Aldehyds. Sdp.  $91-94^\circ/12$  Torr ([7]: Sdp.  $93-97^\circ/12-13$  Torr). Reinheitsgrad (GC; *Apiezon L*): 97%. IR (Film): 1725 (C=O). Die Bande bei 2240 des Ausgangsnitrils was im Endprodukt nicht mehr zu beobachten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,43 (s, 6 H); 7,2–7,4 (5 H); 9,47 (s, 1 H).

1.3. *2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol*. Zu 550 ml einer klaren, 0,21M i-PrLi-Lsg. (0,115 mol in Pentan [8] wurde unter  $\text{N}_2$  und unter Rückfluss eine Lsg. von 14,8 (0,1 mol) 2-Methyl-2-phenylpropanal in 30 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Das Gemisch wurde 1 h weiter am Sieden gehalten und dann auf Eis gegossen. Nach üblicher Aufarbeitung der org. Phase wurde der Rückstand über die Drehband-Kolonnen destilliert: 13,6 g (71%) des erwarteten, farblosen, GC-reinen Produktes erhalten. Sdp.  $127-128^\circ/13$  Torr.  $n_D^{20} = 1,5153$ . IR (Film): 3480 (O–H).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,72 (d,  $J = 7, 3$  H); 0,83 (d,  $J = 7, 3$  H); 1,37 (s, 6 H); 1,4–2,0 (br., 2 H); 3,49 (d,  $J = 3, 1$  H); 7,1–7,5 (5 H). Die  $\delta$ -Differenz zwischen den beiden 3-Protonen-*Dubletten* ist lösungsmittelabhängig: in  $\text{CDCl}_3$   $\Delta\delta = 0,11$ , in ( $\text{D}_6$ )Benzol  $\Delta\delta = 0,03$ , in ( $\text{D}_5$ )Pyridin  $\Delta\delta = 0,07$ . Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  (192,30): C 81,20, H 10,48; gef. C 81,08, H 10,54.

2. *2-( $^2\text{H}_3$ ]Methyl)-4-methyl-4-phenyl[1,1,1- $^2\text{H}_3$ ]pentan-3-ol* ( $^2\text{H}_6$ ]-4). 2.1. *[1,1,1,3,3,3- $^2\text{H}_6$ ]Propan-2-ol*. Aus ( $\text{D}_6$ )Aceton und  $\text{LiAlH}_4$  nach [9]. Das noch  $\text{H}_2\text{O}$ -enthaltende Produkt wurde durch 3 h Kochen über  $\text{CaO}$  getrocknet und anschliessend destilliert: Sdp.  $78,5^\circ/710$  Torr.

2.2. *2-Chloro[1,1,1,3,3,3- $^2\text{H}_6$ ]propan*. Die Lsg. von 7,25 g (0,11 mol) des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien, unter 2.1 beschriebenen Alkohols in 8,7 g (0,11 mol) abs. Pyridin wurde bei  $0-5^\circ$ , tropfenweise und unter gutem Rühren, mit 14,9 g (0,125 mol)  $\text{SOCl}_2$  versetzt. Die fest gewordene Mischung wurde noch 1 h auf  $50^\circ$  erwärmt. Bei  $20-25^\circ$  begann das Gemisch unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung zu schmelzen. Das im Verlauf der Reaktion gebildete, deuterierte i-PrCl wurde abdestilliert und in einer Kühlfalle (ca.  $-5^\circ$ ) aufgefangen. Das Kondensat wurde mit 30 ml kalter, 15%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{CaCl}_2$  sicc) und destilliert. Ausbeute: 6,20 g (67%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp.  $32-33^\circ/715$  Torr ([10]: Sdp.  $33-35^\circ$ ).  $n_D^{20} = 1,3750$  ([10]:  $n_D^{20} = 1,3744$ ).

2.3. *Verbindung  $^2\text{H}_6$ ]-4*. Die Lsg. von 4 g (54 mmol) 2-Chloro[1,1,1,3,3,3- $^2\text{H}_6$ ]propan in 10 ml getrocknetem Pentan wurde unter  $\text{N}_2$  zu 2,2 g fein zerschnitten Li-Draht in 90 ml abs. Pentan getropft, das Gemisch 12 h unter Rückfluss gekocht und die Lsg. von nicht umgesetztem Li abgetrennt. Acidimetrisch bestimmte Konzentration an deuteriertem i-PrLi: 0,35M. Zu 100 ml der soeben hergestellten 0,35M deuteriertes i-PrLi-Lsg. (35 mmol) tropfte man unter  $\text{N}_2$  die Lsg. von 3,92 g (36,5 mmol) 2-Methyl-2-phenylpropanal in 25 ml Pentan und erhitze anschliessend 15 min unter Rückfluss. Das Gemisch wurde auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen, die org. Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und nach dem Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) im RV. eingedampft. Fraktionierte Destillation des Rückstandes ergab 4,0 g (76%) der Titelsubstanz. Sdp.  $126-128^\circ/13$  Torr. IR (Film): 3480 (O–H), 2210 (C–D).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,35 (s, 6 H); 1,58, 1,74 (br., 2 H); 3,47 (d,  $J = 3, 1$  H); 7,1–7,5 (5 H). Laut Spektrum enthielten beide  $\text{CD}_3$ -Gruppen im Mittel höchstens 0,1 Protonen.

3. *2,4-Dimethyl-3-phenylpentan-3-ol*. Zu 90 ml 1,0M PhLi-Lösung in abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  (90 mmol) wurde die Lsg. von 8,4 g (74 mmol) (i-Pr) $_2\text{CO}$  in 30 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach 3 h Kochen unter Rückfluss wurde noch über Nacht bei RT. gerührt, dann auf Eis gegossen, die org. Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  neutral gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Fraktionierte Destillation lieferte 12,1 g (85%) des erwarteten Alkohols. Farblose Flüssigkeit. Sdp.  $83-85^\circ/0,7$  Torr ([11]: Sdp.  $77^\circ/1$  Torr).  $n_D^{20} = 1,5153$  ([11]:  $n_D^{20} = 1,514-1,516$ ). IR (Film): 3590, 3490 (O–H).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,74 (d,  $J = 7, 6$  H); 0,83 (d,  $J = 7, 6$  H); 1,59 (s, 1 H, verschwindet bei Zusatz von  $\text{D}_2\text{O}$ ); 2,32 (7 Linien,  $J = 7, 2$  H); 7,1–7,5 (5 H). Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  (192,30): C 81,20, H 10,48; gef. C 81,15, H 10,45.

4. *Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol*. 4.1. Zu 30 g gut gerührter 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden bei  $-2$  bis  $0^\circ$  innerhalb 30 min 7,27 g (38 mmol) 2,4-Dimethyl-2-phenylpentan-3-ol (s. 1.3) getropft. Nach 15 h weiterem Rühren wurde die org. Phase von der orangegefärbten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgetrennt, mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und das Produkt in 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Produkt über die Drehband-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 5,3 g (80%) farbloses *trans-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1H-inden*. Sdp.  $97-98^\circ/13$  Torr.  $n_D^{20} = 1,5095$ . Reinheitsgrad (GC): 98%. IR (Film): u.a. 758, 743; Folge von schwachen Banden bei 1650–2000, charakteristisch für *ortho*-disubstituierte Benzol-Kerne.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,95 (s, 3 H); 1,05 (d,  $J = 7, 3$  H); 1,28 (s, 3 H); 1,30 (d,  $J = 7, 3$  H); 1,35–1,85 (m, 1 H); 2,71 (dq,  $J_d = 10, J_q = 7, 1$  H); 7,22 (4 H). MS: 174 (13,  $\text{M}^+$ ), 159 (100,  $[\text{M}-15]^+$ ). Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$  (174,29): C 89,59, H 10,41; gef. C 89,38, H 10,55.

4.2. *Strukturnachweis des vorigen Cyclisierungsproduktes durch oxidativen Abbau.* 4.2.1. *Abbau zur 2-(1,1-Dimethyl-2-oxopropyl)benzoesäure.* In die heisse Lsg. von 535 mg des vorigen Cyclisierungsproduktes (*trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-inden) in 12 ml Eisessig wurde die Lsg. von 5,3 g CrO<sub>3</sub> in 20 ml 50% AcOH getropft. Dieses Gemisch wurde 1 h unter Rückfluss gekocht, nach dem Erkalten im RV. eingengt, mit H<sub>2</sub>O verdünnt und 3mal mit je 30 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten, Et<sub>2</sub>O-Lsg. wurden gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus CHCl<sub>3</sub>/Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 310 mg (49%) farblose Kristalle. Schmp. 156–157° ([12]: 157,5°). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3590, 3330 (O–H); 1720 (C=O). IR (KBr-Pressling): 3320 (O–H); 1700 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,32 (s, 3 H); 1,48 (s, 3 H); 1,65 (s, 3 H); 4,50 (br., 1 H, verschwindet bei Zusatz von D<sub>2</sub>O); 7,2–7,7 (3 H); 8,0–8,2 (*m*, 1 H). Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (206,24): C 69,88, H 6,84; gef. C 70,04, H 6,92.

4.2.2. *Oxidativer Abbau des vorigen Ketons zu 4,4-Dimethyl-1*H*-2-benzopyran-1,3(4*H*)-dione.* Die Lsg. von 613 mg (3 mmol) des vorigen Ketons in 40 ml 0.1*N* NaOH wurde mit 15 ml einer 1*M* NaOBr-Lsg. versetzt und 2 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> wurde die Lsg. mit konz. HCl sauer gestellt und 2mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die gewaschenen Et<sub>2</sub>O-Auszüge wurden im RV. eingedampft, der Rückstand im HV. getrocknet und anschliessend 5 min bei 120°/15 Torr erhitzt. Sublimation der erstarrten Schmelze bei 70°/0,3 Torr lieferte 440 mg (78%) reines Produkt. Schmp. 80–81 ([1] und [12]: 81–82°). IR (KBr-Pressling): 1785, 1750 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,73 (s, 6 H); 7,3–7,8 (3 H); 8,1–8,3 (1 H). MS: 190 (0,5, *M*<sup>+</sup>), 146 (100, [*M*–44]<sup>+</sup>). Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C 69,46, H 5,30; gef.: C 69,59, H 5,40.

5. *Cyclialkylierung von 2-(<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)Methyl-4-methyl-4-phenyl[1,1,1-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]pentan-3-ol.* 5.1. Zu 3 g 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden bei –2 bis 0° innert 10 min 960 mg (4,85 mmol) des im Titel genannten Pentanols getropft. Das Gemisch wurde nun 10 min bei 0° gerührt und wie unter 4.1 beschrieben aufgearbeitet. Durch Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr wurden 720 mg (83%) deuteriertes *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-inden gewonnen. Durch Vergleich seines MS mit demjenigen vom nichtdeutierten Analogon (s. Tab. 1 in [1]) ergibt sich ein Gehalt an hexadeutierten Molekeln von 82 ± 4%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,95 (s); 1,05 (*d*, *J* = 7); 1,27 (s); 1,29 (*d*, *J* = 7); die Integration dieser 4 Signale entsprach ca. 6 Protonen bezogen auf die 4 aromatischen Protonen).

5.2. *Oxidativer Abbau des Gemisches der zwei hexadeutierten trans-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indene 7 und 8.* Es wurde gleich vorgegangen wie unter 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben. MS: 196 (1,6), 190 (2), 146 (100), 152 (82). S. Figur sowie deren Erläuterungen im theoretischen Teil.

6. *Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-3-phenylpentan-3-ol.* In üblicher Weise nach 4.1. Ausbeute an destilliertem Produkt: 79%. Sdp. 96–97°/12 Torr. Reinheitsgrad (GC): 94%. Die Retentionszeit im Gaschromatogramm sowie IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren identisch mit den Daten des unter 4.1 erhaltenen *trans*-2,3-Dihydro-1,1,2,3-tetramethyl-1*H*-indens.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Blum, E. Giovannini, U. Hengartner, G. Vallat, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, 85, 1827.
- [2] U. Hengartner, Dissertation, Universität Freiburg i.Ue., 1970.
- [3] P. Pasquier, Thèse de doctorat, Université de Fribourg, 1973.
- [4] B. Capon, *Quart. Reviews (London)* **1964**, 18, 45.
- [5] A. C. Cope, T. T. Foster, P.-H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3929.
- [6] H. C. Brown, C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1085.
- [7] N. H. Cromwell, H. H. Eby, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4201.
- [8] H. Gilman, F. W. Moore, O. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2479.
- [9] W. C. Lewis, B. E. Norcross, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 2866.
- [10] F. E. Condon, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4675.
- [11] H. D. Zook, J. March, D. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1617.
- [12] D. Price, D. Davidson, M. T. Bogert, *J. Org. Chem.* **1937**, 26, 540.

Eingegangen am 14. August, 2001