

Aromatische Spirane, 20. Mitt. [1]: Darstellung von dimethylsubstituierten 2-Carboxymethyl-indan-1-onen und Benzylchloriden als Synthone für Synthesen von di- bis tetramethylierten 2,2'-Spirobiindandionen

H. K. Neudeck

Institut für Organische Chemie der Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

Aromatic Spiranes XX [1]: Syntheses of Dimethylsubstituted 2-Carboxymethyl-indan-1-ones and Benzylchlorides as Synthones for Syntheses of di- to tetramethylsubstituted Spirobiindandiones

Summary. The isomeric dimethyl methylbenzoates **5**, obtained from the bromides *via Grignard* reactions with dimethylcarbonate, were reduced with LiAlH_4 to the hydroxymethyl derivatives **6**. The latter were then transformed both to the benzylchlorides **7** (with SOCl_2) and to the aldehydes **8** (with pyridinium chlorochromate). *Knoevenagel-Doebner* reaction of **8** afforded the acrylic acids **9** which (after hydrogenation to **11**) were cyclized to the desired indanones **12** with polyphosphoric acid. On the other hand, **12c** and **12e** were prepared from dimethyl 3-chloropropiophenone (**14**) by warming with sulfuric acid. After NaH-catalyzed reaction with dimethylcarbonate, the indanones **12** gave the ketoesters **15** which then could be hydrogenated to the indanes **16**. All reactions proceeded with satisfactory to excellent yields (60–90%).

Keywords. Dimethyl methylbenzoates; Benzyl alcohols; Benzaldehydes; Cinnamic acids; Indan-1-ones and Methyl esters; ^1H NMR; ^{13}C NMR; Mass spectra.

Einleitung

Für die Darstellung von di- bis tetramethylsubstituierten 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dionen [2] wurden die entsprechenden Dimethylbenzylchloride **7**, die Dimethylindanone **12** bzw. ihre Ketoester **15** sowie Methylphthalaldehydsäuren (siehe folgende Arbeit dieser Reihe) in größeren Mengen als Synthone benötigt.

2-Carboxymethylindan-1-one lassen sich unter Natriummethylatkatalyse mit entsprechend substituierten Benzylchloriden in einer *retro-Claisen*-Reaktion zu den jeweiligen Dimethylestern umsetzen. Nach erfolgter Hydrolyse zu den Dicarbonsäuren kann der Ringschluß zu den angestrebten 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dionen mit Polyphosphorsäure in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden [2].

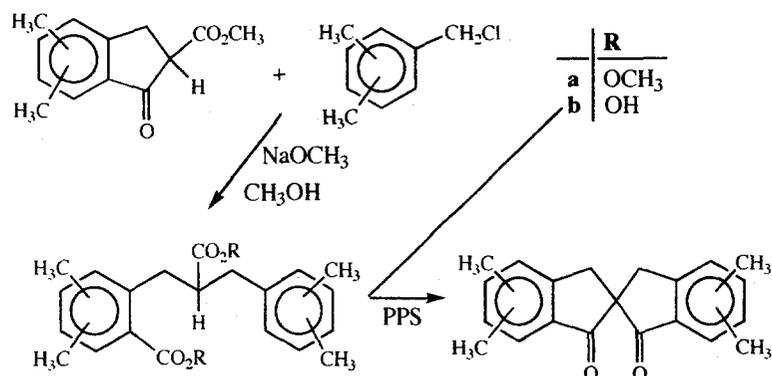


Abb. 1

Obwohl die Synthesen der für diese Reaktionsfolge erforderlichen isomeren Vorstufen in der Literatur zum Großteil bereits beschrieben sind, wurde nach möglichst einfachen Methoden gesucht bzw. bereits vorhandene optimiert, um die gewünschten Zwischenstufen schnell und in großen Ausbeuten zu erhalten. Dabei sollten alle Synthese über ein leicht erhältliches Ausgangsmaterial dargestellt werden. Als solches boten sich die isomeren Dimethylbenzoesäureester an.

Dimethylsubstituierte Indan-1-one lassen sich aus den entsprechenden Propionsäuren bzw. ihren Säurechloriden durch Cyclisierung mit Polyphosphorsäure (PPS) [3, 4] bzw. mit AlCl_3 [5–7] darstellen.

Die Propionsäuren sollten vorteilhaft über die Zimtsäuren, die nach *Knoevenagel-Döbner* aus den Benzaldehyden mit hohen Ausbeuten (ca. 80% [3] bis 100% [4]) und nicht aus den Benzylchloriden über eine Malonestersynthese, bei der erstere nur mit Ausbeuten zwischen 33 und 68% [7, 5, 9] erhalten wurden, synthetisiert werden.

In einer zweistufiger Reaktionsfolge kann man Dimethylindanone durch H_2SO_4 -Cyclisierung ihrer β -Chlorpropionylverbindungen in hohen Ausbeuten (70–90% [3, 10–12]) synthetisieren. Allerdings sollte man hierfür nur *p*- und *m*-Xylol verwenden, da nur aus diesen isomerenfreie Acylverbindungen gebildet werden. [3, 13]. Eine weitere Möglichkeit für die Darstellung von Indan-1-onen ist die Ringerweiterung von Dimethylbenzocyclobutenon, wie von *Landquist* [15] gezeigt wurde.

Die für die Kondensation mit Malonsäure erforderlichen Benzaldehyde sollten leicht aus entsprechenden Benzylalkoholen durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) zugänglich sein. Diese Alkohole können andererseits durch Reaktion mit SOCl_2 in die angestrebten Benzylchloride transformiert werden, die – abgesehen von *p*-Xylol – durch direkte Chlormethylierung der Xylole nur schwer isomerenfrei darstellbar sind (siehe auch Lit.[16]).

Ergebnisse und Diskussion

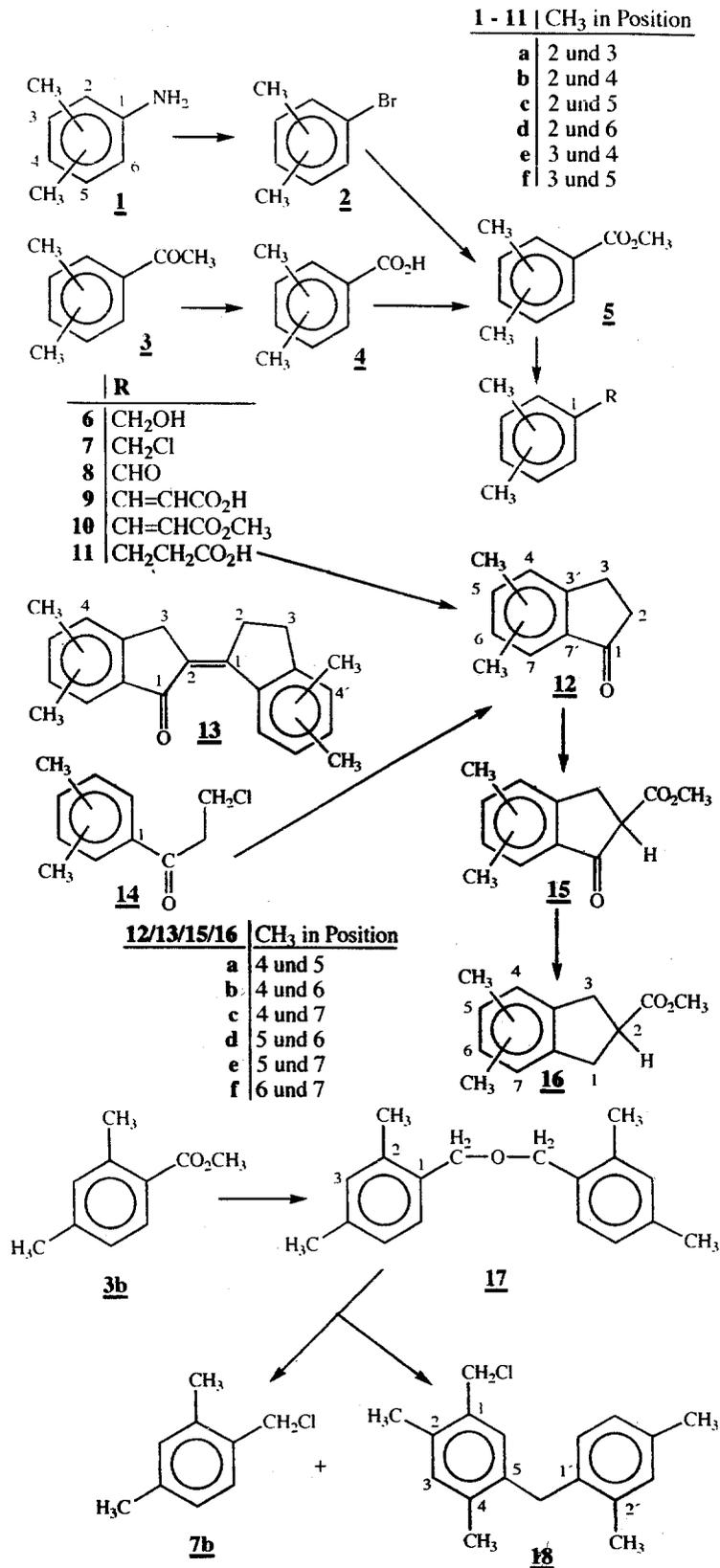
Die Methylester **5** wurden aus den Benzoesäuren **4b**, **4c**, **4e** und **4f** durch Erhitzen in methanolischer Schwefelsäure mit Ausbeuten von 98, 93, 92 und 93% dargestellt. **4b** und **4c** wurden durch Haloformreaktion der entsprechenden Methylketone, die aus

m- bzw. *p*-Xylol durch *Friedel-Crafts*-Reaktion mit Acetylchlorid erhalten wurden (Ausb. 95 bzw. 90%), in Ausbeuten von 88 bzw. 84% synthetisiert. Die Methylester **5a** und **5d**, aber zum Vergleich auch **5b** und **5c**, wurden aus den entsprechenden Dimethylanilinen **1** über ihre analog zu *Bigelow* [17] durch Diazotierung in HBr erhaltenen Bromxylole **2** (Ausb. ca. 50% für **2b** und **2d**; 40% für **2a** und **2c**) und nach deren Überführung in die *Grignard*-Verbindungen direkt durch Umsetzung mit Dimethylcarbonat mit Ausbeuten von 71 und 74 bzw. 59 und 60% dargestellt. Diese Methylester ließen sich mit LiAlH_4 zu den Hydroxymethylverbindungen **6** mit Ausbeuten zwischen 86 und 97% reduzieren, aus denen einerseits durch Reaktion mit SOCl_2 in Benzol die Chlormethylverbindungen **7** (Ausb. um 90%), andererseits durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (*PPC*) die entsprechenden Carbaldehyde **8** mit Rohausbeuten um 80% dargestellt wurden. Letztere wurden ohne weitere Reinigung nach *Knoevenagel-Doebner* mit Malonsäure zu den Zimtsäureverbindungen **9** kondensiert. Die Ausbeuten für **9a**, **b** und **e** betrugen 91, 87 und 92%. Zwecks Charakterisierung wurden die Acrylsäuren **9** durch Reaktion mit Diazomethan in ihre Methylester **10** umgewandelt. Die Carbonsäuren **9** wurden mit Pd/C als Katalysator in nahezu quantitativen Ausbeuten zu den gesättigten Säuren **11** hydriert.

Entgegen den Befürchtungen von *Elsner* und *Parker* [9] ließen sich diese Propionsäuren unter Einhalten gewisser Bedingungen (niedrige Reaktionstemperaturen und relativ kurze Reaktionszeiten [8]) mit sehr hohen Ausbeuten (93% für die Darstellung von **12a**, 92% für **12b** und 98% für das Isomerengemisch **12d** (57%)/**12f** (43%)) mit Polyphosphorsäure (*PPS*) cyclisieren. Nach *Granger* [18] wurde für letzteres Isomerengemisch die Propionsäure **11e** nach Überführung ins Säurechlorid mit AlCl_3 mit 88%iger Ausbeute (Zusammensetzung: **12d**/**12f** = 65/35) synthetisiert. Aus dem Destillationsrückstand der Indanone **12a** und **12b** konnten zusätzlich noch die Aldolprodukte **13a** und **13b** im Umfang von 1–2% isoliert werden. Die Dimethylindanone **12c** und **12e** wurden in einer kürzeren Reaktionsfolge dargestellt (ausgehend von den entsprechenden 3-Chlorpropanonen **14**, welche durch *Friedel-Crafts*-Reaktion zwischen *p*- bzw. *m*-Xylol und 3-Chlorpropionsäurechlorid in kristallinen Ausbeuten von 92 bzw. 80% erhalten wurden). Diese Chlorketone wurden durch Erwärmen in konzentrierter H_2SO_4 cyclisiert. Die Ausbeute mit 90% für das Indanon **12c** war sehr zufriedenstellend, wogegen die Cyclisierung zu **12e** im Optimalfall nur zu 55% erfolgte. Die einzelnen Dimethylindan-1-one **12** wurden durch Reaktion mit Kohlendäuremethylester in Benzol unter NaH-Katalyse zu den β -Ketoestern **15** mit kristallinen Ausbeuten um 90% umgesetzt. Der Enolanteil schwankte je nach Substrat zwischen 3 und 11%. Um die Reduktionsbedingungen der Ketoester **15** zu den gesättigten Estern **16** zu ermitteln, wurden erstere unter gleichen Bedingungen mit 25 Gew.% Pd/C bei erhöhtem H_2 -Druck geschüttelt. Nach 14-stündiger Reaktionszeit wurde für die hinsichtlich der Carbonylgruppe sterisch nicht behinderten Ketoester **16a**, **b** und **d** 100%, für **16c** und **16e** hingegen nur 47 bzw. 61%, für **16f** allerdings wiederum 95% Umsatz erzielt.

Experimentelles

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM-250 (250 MHz) bzw. Bruker AM 400 WB (400 MHz), CDCl_3 , *TMS* als interner Standard



Schema 1

(wenn nicht anders angegeben). Für die Zuordnung der einzelnen Protonen siehe Formelschema (entspricht nicht unbedingt der offiziellen Nomenklatur). ^{13}C -NMR: Bruker AM 400 WB (100 MHz), CDCl_3 , 303 °K, JMOD; Zuordnung siehe Formelschema. MS: Varian MAT-CH7. Elementaranalysen: Perkin Elmer 2400. Säulenchromatographie: bei 2.4 bar (30 ml/min) an Kieselgel 60 (Merck) bzw. Merck Lichroprep; Korngröße 40–63 bzw. 25–40 μm . Präp. Schichtchromatographie: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), 0.75 mm. Dünnschichtchromatographie: DC-Folien Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck).

Dimethylbenzoesäuremethylester (**5**; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 164.3)

a) Die Methylester **5b**, **5c**, **5e** und **5f** wurden aus den entsprechenden Benzoesäuren durch Veresterung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ dargestellt. Allgemeine Vorschrift am Beispiel **5b**: 102.7 g (0.685 mol) Carbonsäure **4b** wurden mit 13 ml conc. H_2SO_4 in 150 ml CH_3OH 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 1 l H_2O versetzt und das Produkt durch Extraktion mit Ether isoliert. Nach dem Waschen mit verd. NaHCO_3 und ges. NaCl -Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und der Ester im Vakuum destilliert.

b) **5a** und **5d**, zu Vergleichszwecken aber auch **5b** und **5c**, wurden aus den entsprechenden Dimethylbrombenzolen **2** dargestellt. Allgemeine Vorschrift am Beispiel **5a**: aus 117 g (0.632 mol) 2,3-Dimethylbrombenzol (**2a**) und 15.3 g (0.675 mol) Mg in 200 ml Ether wurde die entsprechende Grignard-Verbindung dargestellt. Diese wurde mit Ether auf 500 ml verdünnt und unter Rühren zu einer Mischung von 160 ml (1.9 mol) Dimethylcarbonat und 300 ml Ether während 3–4 h getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Hydrolyse erfolgte mit H_2O und Schwefelsäure (20%ig) unter Eiskühlung. Die etherische Phase wurde zuerst mit ges. NaCl -, dann mit NaHCO_3 - und wiederum mit NaCl -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Rohprodukt über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

2,3-Dimethylbenzoesäuremethylester (**5a**)

Sdp.: 104–105 °C/12 torr (Lit. [19]: 104–105 °C/12 torr; Lit. [20]: 105–110 °C/12 torr), Ausb.: 70.5%, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5235$ (Lit. [19]: 1.5162); ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.38$ (s; 3- CH_3), 2.53 (s; 2- CH_3), 3.93 (s; OCH_3), 7.18 (t; $J = 7.6$ Hz, 5-H), 7.38 (d; $J = 7.9$ Hz, 4-H), 7.85 (d; $J = 8$ Hz, 6-H) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 164 [M^+] (80.9), 149 [$\text{M}-\text{CH}_3$] (30.7), 133 [$\text{M}-\text{CH}_3\text{O}$] (98.4), 132 [$\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}$] (100), 105 [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] (89.3), 104 [$\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}$] (67.2). Bei nicht inverser Zugabe der Grignard-Verbindung, d.h. Zufügen von Dimethylcarbonat zum Grignard-Komplex, sank die Ausbeute an **5a** auf 25.8%. Daneben konnte das entsprechende Keton (siehe unten) isoliert werden.

Di-(2,3-dimethylbenzyl)-keton ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$, 238.3)

Sdp.: 150 °C/0.07 torr (Kugelrohr); Ausb.: 6.8%; Schmp.: 81–82 °C (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Benzol}$; Lit. [21]: 80–81 °C); Ausb.: 6.7%; ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.46$ (s; 12 H, CH_3), 7.20 (t; $J = 8$ Hz, 5-H, 5'-H), 7.25 (d; $J = 8$ Hz, 4-H, 4'-H), 7.39 (d; $J = 8$ Hz, 6-H, 6'-H) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 16.54$ (q; CH_3), 20.26 (q; CH_3), 124.88 (d), 127.82 (d), 132.42 (d), 136.19 (s), 137.96 (s), 140.20 (s), 201.93 (s; CO) ppm; MS (70 eV): m/z (%) = 238 [M^+] (77.7), 223 [$\text{M}-\text{CH}_3$] (100), 208 [$\text{M}-2\text{CH}_3$] (73.3), 193 [$\text{M}-3\text{CH}_3$] (9.1), 178 [$\text{M}-4\text{CH}_3$] (17.3), 133 [$\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9$] (77.3), 105 [C_8H_9] (79.5).

2,4-Dimethylbenzoesäuremethylester (**5b**)

Darstellung nach Methode a: Reaktionszeit 36 h, Ausb.: 89.4%; Reaktionszeit 50 h, Ausb.: 98.5%; Sdp.: 103–104 °C/10 torr (Lit. [22]: 232–233 °C); $n_{\text{D}}^{19} = 1.5221$; ^1H NMR (250 MHz): $\delta = 2.37$ (s; 4- CH_3), 2.57 (s; 2- CH_3), 3.87 (s; OCH_3), 7.02 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.04 (s; 3-H), 7.82 (d; $J = 8$ Hz, 6-H) ppm.

Darstellung nach Methode b: Ausb.: 58.7%.

2,5-Dimethylbenzoesäuremethylester (5c)

Nach Methode *a*: Ausb.: 93.1%.

Nach Methode *b*: Ausb.: 60.0%; Sdp.: 103–104 °C/12 torr (Lit. [20]: 106–107 °C/13 torr); $n_D^{21} = 1.5148$ (Lit. [20]: $n_D^{20} = 1.5172$); ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 2.35$ (s; 5-CH₃), 2.55 (s; 2-CH₃), 3.89 (s; OCH₃), 7.12 (d; *J* = 8 Hz, 3-H), 7.21 (d; *J* = 8 Hz, 4-H), 7.72 (s; 6-H) ppm.

2,6-Dimethylbenzoesäuremethylester (5d)

Darstellung nach Methode *b*: Sdp.: 96–99 °C/10 torr (Lit [23]: 106–107 °C/7 torr; Lit. [24]: 68–70 °C/2 torr); Ausb.: 74%; $n_D^{20} = 1.5090$ (ident mit Lit. [23]); ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 2.31$ (s; 6 H, CH₃), 3.91 (s; OCH₃), 7.03 (d; *J* = 8 Hz, 3- und 5-H), 7.19 (t; *J* = 8 Hz, 4-H) ppm.

3,4-Dimethylbenzoesäuremethylester (5e)

Darstellung nach Methode *a*: Sdp.: 115 °C/11 torr (Lit. [19]: 132–138 °C/38 torr); Ausb.: 92.4%; $n_D^{22} = 1.5247$; Schmp.: 34–36 °C; ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 2.48$ (s; 3-CH₃), 2.49 (s; 4-CH₃), 3.87 (s; OCH₃), 7.17 (d; *J* = 8 Hz, 5-H), 7.74 (d; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.79 (s; 2-H) ppm.

3,5-Dimethylbenzoesäuremethylester (5f)

Darstellung aus **4f** nach Methode *a*: Sdp.: 108 °C/10 torr; Ausb.: 93%; Schmp.: 29–31 °C (Lit. [25]: Sdp.: 239–240 °C; Schmp.: 32–33 °C); ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 2.36$ (s; 2 × CH₃), 3.89 (s; OCH₃), 7.18 (s; 4-H), 7.66 (s; 2-H, 6-H) ppm.

Dimethylbenzylalkohole (6; C₉H₁₂O, 136.2)

Zu 14.4 g (0.38 mol) LiAlH₄ in 400 ml Ether wurden unter Rühren 103.8 g (0.633 mol) des Esters **5**, gelöst in 150 ml Ether für die flüssigen Ester bzw. mehr Ether für die kristallinen Substrate **5**, langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2–3 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Hydrolyse des Komplexes erfolgte mit wassergesättigtem Ether, H₂O und 20%iger H₂SO₄. Die etherische Phase wurde mit gesättigter NaCl-, 10%iger NaHCO₃- und wieder mit NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde im Vakuum destilliert bzw. kristallisiert.

2,3-Dimethylbenzylalkohol (6a)

Ausb.: 98.5%; Schmp.: 66–67 °C (aus Petrolether; Lit. [26]: 65–66.5 °C); ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.85$ (t; *J* = 5.5 Hz, OH), 2.27 (s; 3-CH₃), 2.34 (s; 2-CH₃), 4.67 (d; *J* = 5.5 Hz, CH₂), 7.09 (mc; 4-H, 5-H), 7.17 (dd; *J* = 8/2 Hz, 6-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 14.42$ (q; CH₃ (C-3)), 20.17 (q; CH₃ (C-2)), 63.81 (t; CH₂OH), 125.41 (d; C-6), 125.62 (d; C-5), 129.40 (d; C-4), 134.70 (s; C-2), 136.95 (s; C-3), 138.50 (s; C-1) ppm; MS (70eV): *m/z* = 136 [M⁺] (91.0), 118 [M-H₂O] (100), 121 [M-CH₃] (72.1), 105 (51.4), 91 (83.7).

2,4-Dimethylbenzylalkohol (6b)

Sdp.: 57 °C/0.15 torr (Lit. [27]: 150–152 °C/44 torr); Ausb.: 96.2% $n_D^{21} = 1.5357$ (Lit. [27]: $n_D^{26} = 1.5349$); Schmp.: 27–28 °C; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.35$ (s; 4-CH₃), 2.42 (s; 2-CH₃), 3.60 (s; breit, OH), 4.57 (s; CH₂), 7.06 (s; 3-H), 7.07 (d; *J* = 7.9 Hz, 5-H), 7.26 (d; *J* = 7.9 Hz, 6-H) ppm.

Bis-(2,4-dimethylbenzyl)-ether (17; C₁₈H₂₂O, 254.4)

Bei unsachgemäßer Aufarbeitung (d.h. noch Spuren von H₂SO₄ im Rohprodukt enthalten) entstand beim Destillieren nahezu kein Alkohol **6b**, sondern zum Großteil der Ether **17** (neben noch höher

siedenden polymeren Anteilen). Sdp.: 157 °C/1 torr, $n_D^{21} = 1.5524$ (Lit. [28]: Sdp.: 164–165 °C/3 torr; $n_D^{30} = 1.5503$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.29$ (s; 4-CH₃), 2.30 (s; 2-CH₃), 4.50 (s; CH₂), 6.97 (d; $J = 7.9$ Hz, 5-H), 6.98 (s; 3-H), 7.21 (d; $J = 7.9$ Hz, 6-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 254 [M⁺] (8.2), 194 (6.1), 163 (5.8), 147 (25.5), 135 [C₉H₁₁O⁺] (20.2), 133 (21.9), 120 [M-C₉H₁₂] (100), 119 [C₈H₁₁⁺] (93.2), 105 [C₈H₉⁺] (72.6), 91 (43.7).

3,4-Dimethylbenzylalkohol (6e)

Ausb.: 99%; Schmp.: 62–63 °C (aus Petrolether; Lit. [29a]: 62.5–63.5 °C; Lit. [29b]: 61–62 °C); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 1.73$ (t; $J = 6$ Hz, OH), 2.25 (s; 3-CH₃), 2.26 (s; 4-CH₃), 4.60 (d; $J = 6$ Hz, CH₂), 7.07 (d; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.12 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.13 (s; 2-H) ppm.

3,5-Dimethylbenzylalkohol (6f)

Sdp.: 75 °C/0.6 torr (Lit. [30]: 83–85 °C/2 torr); Ausb.: 98.5%; $n_D^{18} = 1.5312$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 1.90$ (t; $J = 5$ Hz, OH), 2.31 (s; 6H, CH₃), 4.59 (d; $J = 5$ Hz, CH₂), 6.95 (s; 4-H), 7.00 (s; 2-H, 6-H) ppm.

Dimethylbenzylchloride (7; C₉H₁₁Cl, 154.6)

a) 50 g (0.367 mol) der Alkohole **6** (hier für **6e** angegeben) wurden in 250 ml abs. Benzol gelöst und unter Rühren tropfenweise zu 33 ml (0.45 mol) SOCl₂, verdünnt mit 50 ml Benzol unter Zusatz von einigen Tropfen Pyridin, gegeben (Zeitbedarf 1.5 h). Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und 14 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Benzol und SOCl₂ wurden im Vakuum abgezogen. Der braune Rückstand wurde in Ether aufgenommen und zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde destilliert. Ausb. für **7e**: 51 g (89.8%).

b) Die Bildung der braunen polymeren Verunreinigungen ließ sich herabsetzen, indem nach Zugabe des Alkohols **6e** auf das Erhitzen verzichtet und statt dessen die Reaktionszeit auf 20 h bei Raumtemperatur verlängert wurde. Die Ausbeute erhöhte sich für die Darstellung von **7e** auf 95%.

c) Bei Wiederholung der Synthese von **7b** wurde weder erhitzt noch Pyridin zugegeben. Nach 20-stündiger Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es wurde noch zweimal mit etwas Benzol versetzt, das wiederum im Vakuum entfernt wurde. Der jetzt nur wenig verunreinigte Rückstand wurde direkt destilliert.

2,3-Dimethylbenzylchlorid (7a)

Methode a; Sdp.: 100–104 °C/12 torr (Lit. [31a]: 99 °C/12 torr; Lit. [31b]: 110–113 °C/18 torr; Lit. [26]: 97–102 °C/14 torr) Ausb.: 90.4 °C; $n_D^{22} = 1.5432$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.38$ (s; 3-CH₃), 2.40 (s; 2-CH₃), 4.70 (s; CH₂), 7.16 (t; $J = 7.6$ Hz, 5-H), 7.20 (d; $J = 7.6$ Hz, 4-H), 7.22 (d; $J = 7.6$ Hz, 6-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.75$ (q), 20.36 (q), 45.55 (t), 125.67 (d), 127.68 (d), 130.57 (d), 135.40 (s), 135.77 (s), 137.51 (s) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 156 [M + 2] (59.2), 154 [M⁺] (82.9), 139 [M-CH₃] (15.0), 119 [M-Cl] (100), 118 [M-HCl] (28.5), 103 (40.8), 91 (76.0).

2,4-Dimethylbenzylchlorid (7b)

Methode a; Sdp.: 109–110 °C/22 torr (Lit. [27]: 100–105 °C/14 torr; Lit. [32]: 98–102 °C/13 torr); Ausb.: 88.9%; $n_D^{22} = 1.5374$ (Lit. [27]: $n_D^{19} = 1.5394$; Lit. [32]: $n_D^{25} = 1.5371$).

Methode c; Sdp.: 90–91 °C/10 torr; Ausb.: 96.3%, $n_D^{22} = 1.5378$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.36$ (s; 4-CH₃), 2.44 (s; 2-CH₃), 4.63 (s; CH₂), 7.03 (d; $J = 7.5$ Hz, 5-H), 7.03 (s; 3-H), 7.24 (d; $J = 7.5$ Hz, 6-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.60$ (q), 21.10 (q), 44.80 (t), 126.91 (d), 129.77 (d), 131.49 (d), 132.58 (s), 136.99 (s), 138.78 (s) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 156 [M + 2] (45.4), 154 [M] (84.7), 119 (100), 118 (17.3).

Methode *d*: 109.22 g (0.43 mol) Ether **17** wurden 2 d in 500 ml conc. HCl unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde fraktioniert destilliert. Sdp.: 90–92 °C/11 torr; Ausb.: 16.57 g; $n_D^{22} = 1.5374$; Sdp.: 30–36 °C/0.2 torr; Ausb.: 13.76 g; $n_D^{22} = 1.5375$; Gesamtausb.: 30.33 g (45.7%). Beim Rückstand (42 g) mit Sdp. 132–142 °C/0.6 torr dürfte es sich großteils um das dimere Produkt **18** handeln (siehe unten).

2,4-Dimethylphenyl-(5-chloromethyl-2,4-dimethylphenyl)-methan (18; C₁₈H₂₁Cl, 272.8) ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.230$ (s; 2'-CH₃), 2.233 (s; 4'-CH₃), 2.32 (s; 4-CH₃), 2.39 (s; 2-CH₃), 3.83 (s; ArCH₂Ar'), 4.52 (s; ArCH₂Cl), 6.76 (d; $J = 7.9$ Hz, 6'-H), 6.83 (s; 3-H), 6.92 (d; $J = 7.9$ Hz, 5'-H), 7.02 (s; 3'-H), 7.04 (s; 6-H) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 272 [M] (46.2), 274 [M + 2] (16.0), 259 [M + 2-CH₃] (6.0), 257 [M-CH₃] (17.7), 237 [M-Cl] (36.5), 223 [237-CH₃] (22.9), 207 (19.1), 192 (19.3), 178 (12.5), 166 (72.7), 131 (80.5), 118 (100), 91 (43.9).

3,4-Dimethylbenzylchlorid (7e)

Methode *a*: Sdp. 99–100 °C/12 torr (Lit. [29a]: 116–117 °C/24 torr; Lit. [33]: 172–175 °C); Ausb.: 89.8%; $n_D^{22} = 1.5379$.

Methode *b*: Sdp.: 98 °C/12 torr; Ausb.: 95%; $n_D^{22} = 1.5379$; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.34$ (s; 3-CH₃), 2.35 (s; 4-CH₃), 4.61 (s; CH₂), 7.19 (mc; 5-H, 6-H), 7.20 (s; 2-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 19.41$ (q), 19.60 (q), 46.29 (t), 125.98 (d), 129.82 (d), 129.88 (d), 134.90 (s), 136.89 (s), 136.92 (s) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 154 [M] (82.3), 156 [M + 2] (50.6), 119 [M-Cl] (100), 118 (M-HCl) (26.3), 117 (55.8), 105 (36.7), 91 (73.6).

3,5-Dimethylbenzylchlorid (7f)

Methode *a*: Sdp.: 92 °C/10 torr (Lit. [33]: 229–231 °C/740 torr); Ausb.: 86.3%; $n_D^{20} = 1.5313$; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.35$ (s; 6H, CH₃), 4.55 (s; CH₂), 6.99 (s; 4-H), 7.03 (s; 2-H, 6-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 21.12$ (q), 46.37 (t), 126.35 (d), 130.03 (d), 137.29 (s), 138.31 (s) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 154 [M] (81.7), 156 [M + 2] (50.8), 119 [M-Cl] (100), 118 [M-HCl] (26.7), 117 (53.8), 115 (38.4), 105 (36.4), 91 (70.4).

Dimethylbenzaldehyde (8; C₉H₁₀O, 134.2)

Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel von **8a**: 42 g (0.309 mol) Alkohol **6a** wurden in 350 ml CH₂Cl₂ gelöst und unter Rühren bei 0 °C mit 100.2 g (0.465 mol) Pyridiniumchlorochromat [34] portionsweise versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 h bei Raumtemperatur reagieren lassen. Vom zähen, dunklen und gummiartigen Rückstand wurde vorsichtig abdekantiert. Dieser wurde noch dreimal mit CH₂Cl₂ digeriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum konzentriert und über eine Al₂O₃-Säule (Laufmittel CH₂Cl₂) gereinigt. Ausb.: **8a**: 33.19 g (80.1%); **8b**: 89.6%; **8e**: 83%.

Die auf diese Weise erhaltenen Benzaldehyde wurden ohne weitere Reinigung direkt für die nachfolgende *Knoevenagel*-Reaktion eingesetzt.

3-(Dimethylphenyl)-propensäuren (9; C₁₁H₁₂O₂, 176.2)

Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel von **9b**: 70.65 g (0.528 mol) Aldehyd **8b** und 82 g (0.788 mol) Malonsäure wurden in 120 ml Pyridin und 5 ml Piperidin 48 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde auf Eiswasser und HCl gegossen und der Niederschlag durch Filtration isoliert. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wurde kristallisiert. Ausb.: 81.1 g (87.4%).

3-(2,3-Dimethylphenyl)-propensäure (9a)

Sdp.: ~ 100 °C/0.001 torr (Sublimation im Kugelrohr); Schmp.: 198–199 °C (aus CH₃OH; Lit. [4]: 194–195 °C); Ausb.: 90.7%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.30 (s; 3-CH₃), 2.33 (s; 2-CH₃), 6.32 (d; J = 15.8 Hz, =CHCO), 7.13 (t; J = 8 Hz, 5-H), 7.20 (d; J = 8 Hz, 4-H), 7.41 (d; J = 8 Hz, 6-H), 8.18 (d; J = 15.8 Hz, ArCH=) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 176 [M⁺] (100), 161 [M-CH₃] (93.7), 130 [M-H₂O-CO] (21.7), 115 (68.1), 91 (50.4).

3-(2,4-Dimethylphenyl)-propensäure (9b)

Schmp.: 181–183 °C (aus CH₃OH; Lit. [4]: 168–169 °C; Lit. [35]: 181 °C); Ausb.: 95.2%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.34 (s; 4-CH₃), 2.42 (s; 2-CH₃), 6.35 (d; J = 15.8 Hz, =CHCO₂), 7.04 (s; 3-H), 7.04 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.50 (d; J = 8 Hz, 6-H), 8.07 (d; J = 15.8 Hz, ArCH=) ppm.

3-(3,4-Dimethylphenyl)-propensäure (9e)

Schmp.: 172–173 °C (aus CH₃OH/Benzol; Lit. [3]: 171 °C; Lit. [36]: 155–157 °C); Ausb.: 92.2%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.29 (s; 6 H, CH₃), 6.40 (d; J = 16 Hz, =CHCO₂), 7.16 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.30 (d; J = 8 Hz, 6-H), 7.33 (s; 2-H), 7.75 (d; J = 16 Hz, ArCH=) ppm.

Methylester von 9 (10; C₁₂H₁₄O₂, 190.2)

Die Methylester von **9** wurden durch Reaktion der entsprechenden Acrylsäuren mit etherischer Diazomethanlösung dargestellt. Nach einigen Minuten Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit verd. NaOH und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Produkt gereinigt.

10a: Sdp.: ~ 90 °C/0.1 torr (Kugelrohr); Öl; n_D²² = 1.5678; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.30 (s; 3-CH₃), 2.32 (s; 2-CH₃), 3.81 (s; OCH₃), 6.31 (d; J = 16 Hz, =CH₂CO₂), 7.10 (t; J = 8 Hz, 5-H), 7.18 (d; J = 8 Hz, 4-H), 7.38 (d; J = 8 Hz, 6-H), 8.07 (d; J = 16 Hz, ArCH=) ppm.

10b: Sdp.: ~ 90 °C/0.1 torr (Kugelrohr); Öl; n_D²¹ = 1.5721; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.32 (s; 4-CH₃), 2.40 (s; 2-CH₃), 3.80 (s; OCH₃), 6.33 (d; J = 15.8 Hz, =CHCO₂), 7.01 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.02 (s; 3-H), 7.46 (d; J = 8 Hz, 6-H), 7.95 (d; J = 15.8 Hz, ArCH=) ppm.

10e: Schmp.: 65–67 °C (aus CH₃OH); Ausb.: 79.8%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.27 (s; 6 H, CH₃), 3.80 (s; OCH₃), 6.39 (d; J = 16 Hz, =CHCO₂), 7.14 (d; J = 8 Hz, 5-H), 7.27 (d; J = 8 Hz, 6-H), 7.30 (s; 2-H), 7.65 (d; J = 8 Hz, ArCH=) ppm.

3-(Dimethylphenyl)-propensäuren (11; C₁₁H₁₄O₂, 178.2)

10 g der Acrylsäuren **9** und 1 g Pd/C (10%ig) wurden in 150 ml Dioxan in der Parr-Apparatur bei einem geringen Überdruck (30–10 Psi) mehrere Stunden hydriert. Die Reduktion verläuft in allen Fällen quantitativ. Anschließend wurde vom Katalysator filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Benzol/Petrolether kristallisiert.

3-(2,3-Dimethylphenyl)-propensäure (11a)

Schmp.: 116 °C (Lit. [5]: 116.5 °C; Lit. [9]: 116–117 °C; Lit. [37]: 113–114 °C); Ausb.: 95.8%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.22 (s; 3-CH₃), 2.29 (s; 2-CH₃), 2.62 (t; J = 8 Hz, CH₂CO₂), 2.98 (t; J = 8 Hz, ArCH₂), 7.04 (mc; 3 H, 4-H, 5-H, 6-H), ~ 10.3 (s sehr breit; OH) ppm; ¹³C-NMR: δ = 14.93 (q), 20.67 (q), 28.77 (t) 34.68 (t), 125.60 (d), 126.55 (d), 128.31 (d), 134.48 (s), 137.09 (s), 138.13 (s), 179.03 (s) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 178 [M⁺] (74.2), 160 [M-H₂O] (16.2), 145 [M-H₂O-CH₃] (6.0), 132 [M-H₂O-CO] (21.9), 119 (100), 105 (29.1), 91 (44.0).

3-(2,4-Dimethylphenyl)-propansäure (11b)

Schmp.: 108 °C (Lit. [35]: 108 °C; Lit. [32]: 100–101 °C; Lit. [4]: 96–97 °C); Ausb.: 97%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.29 (s; 6 H, CH₃), 2.62 (t; *J* = 8 Hz, CH₂CO₂), 2.92 (t; *J* = 8 Hz, ArCH₂), 6.95 (d; *J* = 8 Hz, 5-H), 6.97 (s; 3-H), 7.04 (d; *J* = 8 Hz, 6-H), ~8.60 (s sehr breit; OH) ppm.

3-(3,4-Dimethylphenyl)-propansäure [11e]

Schmp.: 83–84 °C (Lit. [18]: 83 °C; Lit. [3]: 81 °C; Lit. [35]: 80–82 °C); Ausb.: 98.2%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.23 (s; 3-CH₃), 2.24 (s; 4-CH₃), 2.65 (t; *J* = 8 Hz, CH₂CO₂), 2.89 (t; *J* = 8 Hz, ArCH₂), 6.94 (d; *J* = 8 Hz, 6-H), 6.97 (s; 2-H), 7.05 (d; *J* = 8 Hz, 5-H) ppm.

*Dimethyl-indan-1-one (12; C₁₁H₁₂O, 160.2)**a) PPS-Methode:*

Die Propionsäuren **11** wurden unter Rühren in der 10–15 fachen Gewichtsmenge Polyphosphorsäure erwärmt. Nach Reaktionsabschluß wurde die noch warme Mischung durch Gießen auf Eiswasser hydrolysiert. Der Niederschlag wurde in Ether aufgenommen und dieser mit verd. NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

4,5-Dimethyl-indan-1-on (12a)

37.8 g (0.212 mol) **11a** wurden portionsweise zu ca. 200 ml auf 70 °C gewärmte PPS gegeben. Reaktionszeit: 1 h bei 70–75 °C, 0.5 h bei 120 °C, 1.5 h bei 70 °C. Rohausb.: 33.025 g (97.2%); Sdp.: ~70–90 °C/0.3 torr; Ausb.: 32.31 g (95.1%); Schmp.: 98 °C (aus 80 ml Benzol und 180 ml PE); Ausb.: 29.182 g (85.9%), durch Konzentration der Mutterlauge weitere 2.49 g (7.3%) mit Schmp. 98 °C (Lit. [3]: 96–98 °C; Lit. [9]: 96.5–97 °C; Lit. [37]: 98–99 °C; Lit. [5]: 99 °C); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.25 (s; 4-CH₃), 2.37 (s; 5-CH₃), 2.69 (t; *J* = 6 Hz, 2-H), 3.02 (t; *J* = 6 Hz, 3-H), 7.18 (d; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.51 (d; *J* = 8 Hz, 7-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 14.74 (q; CH₃ an C-4), 20.18 (q; CH₃ an C-5), 24.92 (t; C-3), 36.48 (t; C-2), 120.78 (d; C-7), 129.44 (d; C-6), 133.99 (s; C-4), 134.95 (s; C-7), 143.69 (s; C-5), 154.33 (s; C-3'), 207.11 (C-1) ppm; MS (70eV): *m/z* (%) = 160 [M⁺] (100), 145 [M-CH₃] (25.1), 132 [M-CO] (65.3), 117 [132-CH₃] (93.0), 103 (11.9), 91 (37.8).

4,5-Dimethyl-2-(4,5-dimethylindanylidene-1)-indan-1-on (13a; C₂₂H₂₂O, 302.4)

Isoliert aus dem Destillationsrückstand von **12a**. Sdp.: ~160–190 °C/0.001 torr (Sublimation im Kugelrohr); Ausb.: 2.5%; Schmp. 209–210 °C (aus CH₃OH/Benzol); Ausb.: 2.2%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.22 (s; 4'-CH₃), 2.33 (s; 4-CH₃), 2.34 (s; 5'-CH₃), 2.38 (s; 5-CH₃), 3.02 (t; *J* = 6 Hz, 3'-H), 3.57 (mc; 2'-H), 3.83 (s; 3-H), 7.16 (d; *J* = 8 Hz, 6'-H), 7.19 (d; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.57 (d; *J* = 8 Hz, 7'-H), 7.60 (d; *J* = 8 Hz, 7-H) ppm; MS (70eV): *m/z* (%) = 302 [M⁺] (100), 287 [M-CH₃] (69.5), 272 [M-2CH₃] (20.3), 243 (16.4), 229 (23.3), 159 (56.8), 144 (43.1), 129 (30.9), 115 (14.6), 91 (21.6).

4,6-Dimethyl-indan-1-on (12b)

3 h bei 70 °C; Sdp.: ~85 °C/0.05 torr; Ausb.: 92.7%; Schmp.: 123 °C (aus CH₃OH/Benzol; Lit. [3]: 119–121 °C; Lit. [32]: 122 °C, Lit. [4]: 118–119 °C) Ausb.: 91.5%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.32 (s; 4-CH₃), 2.37 (s; 6-CH₃), 2.69 (t; *J* = 6 Hz, 2-H), 2.97 (t; *J* = 6 Hz, 3-H), 7.23 (s; 5-H), 7.40 (s; 7-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 17.54 (q; CH₃ an C-4), 20.88 (q; CH₃ an C-6), 24.18 (t; C-3), 36.40 (t; C-2), 120.89 (d; C-7), 135.37 (s; C-4), 136.25 (d; C-5), 136.95 (s; C-7), 137.25 (s; C-6), 151.95 (s; C-3'), 207.34 (s; C-1) ppm; MS (70eV): *m/z* (%) = 160 [M⁺] (100), 145 (15.5), 132 (90.8), 117 (98.4).

4,6-Dimethyl-2-(4,6-dimethylindanyliden-1)-indan-1-on (13b; C₂₂H₂₂O, 302.4)

Isoliert aus dem Destillationsrückstand von **12b**. Sdp.: ~160 °C/0.001 torr (Kugelrohr); Ausb.: 2%; Schmp.: 230 °C (aus CH₃OH/Benzol); Ausb.: 1.4%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.28 (s; 4'-CH₃), 2.39 (s; 4-CH₃), 2.41 (s; 6'-CH₃), 2.43 (s; 6-CH₃), 2.95 (t; *J* = 6 Hz, 3'-H), 3.55 (mc; 2'-H), 3.80 (s; 3-H), 7.04 (s; 5'-H), 7.20 (s; 5-H), 7.43 (s; 7'-H), 7.47 (s; 7-H) ppm; MS (70eV): *m/z* (%) = 302 [M⁺] (100), 287 (76.7), 272 (17.0), 229 (30.3), 243 (22.7), 159 (69.1), 144 (65.6), 129 (50.0), 115 (24.3), 91 (33.5).

5,6-Dimethyl-indan-1-on (12d) und 6,7-Dimethyl-indan-1-on (12f)

98.235 g (0.551 mol) **11e**, 2.5 h bei 70 °C. Sdp.: 60–80 °C/0.05 torr (Kugelrohr); Ausb.: 97.7%. Die Zusammensetzung des Destillationsgemisches (laut *Bartmann* [3] 52/48) wurde mittels ¹H-NMR zu 57% **12d** und 43% **12f** bestimmt. Das Destillat (86.27 g) wurde nochmals über eine 15 cm lange Säule, gefüllt mit 5 mm Glasschrott, bei 0.05 torr destilliert. Der Vorlauf (32.776 g) bei 70–75 °C bestand laut ¹H-NMR zu 65% aus Verbindung **12f**, der Rückstand (53.45 g) zu 68% aus **12d**. Dieser wurde aus 200 ml *PE* kristallisiert. Das Kristallisat (33.5 g) war laut DC nahezu sauber, wurde aber nochmals aus *PE* kristallisiert und lieferte 32.1 g (Ausb.: 36.4%) reines **12d**.

Der Vorlauf wurde durch Mitteldruckchromatographie auf Kieselgel (Laufmittel: 78% Petroläther, 20% CH₂Cl₂, 2% Essigester) getrennt, wobei **12f** als erste Fraktion eluiert wurde.

12d: Schmp.: 88.5 °C (Lit. [18]: 89–90 °C; Lit. [13]: 87–88 °C; Lit. [3]: 85–86 °C; Lit. [36]: 88–89 °C); ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.30 (s; 6-CH₃), 2.35 (s; 5-CH₃), 2.65 (t, *J* = 6 Hz, 2-H), 3.05 (t; *J* = 6 Hz, 3-H), 7.24 (s; 4-H), 7.51 (s; 7-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 19.62 (q; CH₃ an C-6), 20.59 (q; CH₃ an C-5), 25.59 (t; C-3), 36.38 (t; C-2), 123.89 (d; C-4), 127.29 (d; C-7), 135.15 (s; C-7'), 136.03 (s; C-6), 144.69 (s; C-5), 153.25 (s; C-3'), 206.73 (s; C-1) ppm.

12f: Schmp.: 44–45 °C (aus *PE*; Lit. [18]: 45.5 °C; Lit. [3]: 47–50 °C und 43–45 °C; Lit. [36]: 45–46 °C); ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.31 (s; 6-CH₃), 2.60 (s; 7-CH₃), 2.67 (t; *J* = 6 Hz, 2-H), 3.03 (t; *J* = 6 Hz, 3-H), 7.17 (d; *J* = 7.7 Hz, 4-H), 7.34 (d; *J* = 7.7 Hz, 5-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 13.48 (q; CH₃ an C-7), 18.86 (q; CH₃ an C-6), 24.57 (t; C-3), 37.21 (t; C-2), 123.38 (d; C-4), 134.20 (s; C-7'), 135.68 (d; C-5), 136.00 (s; C-6), 137.16 (s; C-7), 153.65 (s; C-3'), 208.23 (s; C-1) ppm.

b) H₂SO₄-Methode:

81.7 g (0.416 mol) **14c** wurden in 500 ml konz. H₂SO₄ 1.5 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in feinem Strahl auf Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde in Ether aufgenommen und dieser mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

4,7-Dimethyl-indan-1-on (12c)

Sdp.: ~60–80 °C/0.02 torr; Schmp.: 77–78 °C (aus Petroläther; Lit. [11]: 78 °C; Lit. [12]: 76–77 °C; Lit. [10]: 77 °C; Lit. [38]: 76.5–77 °C; Lit. [7]: 77–78 °C; Lit. [3]: 74–75 °C; Lit. [39]: 78–79 °C; Lit. [6]: 77–78 °C); Ausb.: 59.8 g (89.9%); ¹H-NMR (250 MHz): δ = 2.31 (s; 4-CH₃), 2.60 (s; 7-CH₃), 2.65 (t; *J* = 6 Hz, 2-H), 2.95 (t; *J* = 6 Hz, 3-H), 7.01 (d; *J* = 8 Hz, 6-H), 7.25 (d; *J* = 8 Hz, 5-H) ppm; ¹³C-NMR: δ = 17.29 (q; CH₃ an C-4), 17.88 (q; CH₃ an C-7), 24.19 (t; C-3), 36.56 (t; C-2), 129.11 (d; C-6), 132.71 (s; C-4), 134.10 (s; C-7'), 134.29 (d; C-5), 135.82 (s; C-7), 154.69 (s; C-3'), 208.29 (s; C-1) ppm.

5,7-Dimethyl-indan-1-on (12e)

Darstellung aus **14b** nach Methode *b*. Reaktionszeit: 1 h bei 100 °C, 2 h bei 90 °C. Ausb. nach Kugelrohrdestillation: 66.2%; Schmp.: 78–79 °C (aus *PE*; Lit. [6]: 76–77 °C; Lit. [3] 74–76 °C); Ausb.: 55.1%; ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.38 (s; 5-CH₃), 2.60 (s; 7-CH₃), 2.64 (t; *J* = 6 Hz, 2-H), 3.03 (t;

$J = 6$ Hz, 3-H), 6.91 (s; 6-H), 7.07 (s; 4-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.13$ (q; CH_3 an C-7), 21.71 (q; CH_3 an C-5), 25.12 (t; C-3), 36.86 (t; C-2), 124.34 (d; C-4), 130.21 (d; C-6), 132.22 (s; C-7'), 138.42 (s; C-7), 144.89 (s; C-5), 156.41 (s; C-3'), 207.31 (s; C-1) ppm. 1.5 h bei 90 °C: Ausb. nach Destillation 49.5%; 3 h bei 90 °C: Ausb. nach Destillation 49.5%; 1.25 h bei 110 °C: Ausb. nach Destillation 43.4%; 1.5 h bei 100 °C: Ausb. nach Destillation 34.6%.

Methode c: 34.4 g (0.175 mol) **14b** wurden in 208 g *ortho*-Phosphorsäure (98%ig) 8.5 h bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus *PE* wurden lediglich 5.4 g (19.3%) **12e** erhalten.

1-(Dimethylphenyl)-3-chlorpropan-1-one (14; C₁₁H₁₃ClO, 196.7)

Zu einer gerührten Suspension von 73.4 g (0.55 mol) AlCl_3 in 300 ml CH_2Cl_2 wurden über 1.5 h 48 ml (0.5 mol) 3-Chlorpropionylchlorid, verdünnt mit 100 ml CH_2Cl_2 gegeben. Anschließend wurden 53 g (0.5 mol) *m*- bzw. *p*-Xylol in 100 ml CH_2Cl_2 zugetropft und das Reaktionsprodukt nach 2 h durch Gießen auf Eiswasser/HCl hydrolysiert. Die organische Phase wurde mit 10%iger HCl, gesättigter NaCl-, NaHCO_3 - und wieder mit NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40 °C abgezogen. da bei zu hohem Erhitzen teilweise HCl-Abspaltung eintritt.

1-(2,4-Dimethylphenyl)-3-chlorpropan-1-on (14b)

Ausb.: 98.5%; Schmp.: 32 °C (aus *PE*); Ausb.: 79.5%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.36$ (s; 4- CH_3), 2.51 (s; 2- CH_3), 3.37 (t; $J = 7$ Hz, COCH_2), 3.89 (t; $J = 7$ Hz, CH_2Cl), 7.07 (s; 3-H), 7.08 (d; $J = 8$ Hz, 5-H), 7.60 (d; $J = 8$ Hz, 6-H) ppm.

1-(2,5-Dimethylphenyl)-3-chlorpropan-1-on (14e)

Ausb.: 96.3 g (97.8%); Schmp.: 32–33 °C (aus Petrolether); Ausb.: 81.7 g (83.2%); durch Konzentration der Mutterlauge weitere 8.22 g (8.4%); Schmp.: 30–31 °C (Lit. [10]: 79 °C; Lit. [11]: Öl); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.36$ (s; 5- CH_3), 2.46 (s; 2- CH_3), 3.36 (t; $J = 7$ Hz, COCH_3), 3.89 (t; $J = 7$ Hz, CH_2Cl), 7.13 (d; $J = 8$ Hz, 3-H), 7.20 (d; $J = 8$ Hz, 4-H), 7.45 (s; 6-H) ppm.

2-Carboxymethyl-dimethyl-indan-1-one (15; C₁₃H₁₄O₃, 218.3)

Zu einer gerührten und unter Rückfluß erhitzten Mischung von 48 g (1 mol) NaH (ca. 55%ig) und 144 g (1.6 mol) Dimethylcarbonat in 400 ml Benzol wurden 32 g (0.2 mol) der jeweiligen Dimethylindanone **12**, gelöst in 300 ml Benzol, über 3–4 h zugetropft. Nach 18-stündigem Erhitzen wurde die zähe Reaktionsmischung nach Eiskühlung tropfenweise mit Eisessig und anschließend Wasser versetzt, wobei gegen Ende der Zugabe der Niederschlag in Lösung ging. Die benzolische Phase wurde abgetrennt und die wässrige zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10%iger NaHCO_3 - und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Dabei wurde der Vorlauf bei 80–90 °C/1 torr (vorwiegend Mineralöl aus dem NaH enthaltend) verworfen.

2-Carboxymethyl-4,5-dimethyl-indan-1-on (15a)

Sdp.: ~ 110–120 °C/0.001 torr; Ausb.: 43.134 g (98.9%); Schmp.: 98–99 °C (aus Benzol/Petrolether = 3/2); Ausb.: 39.3 g (90.1%); Enolgehalt laut $^1\text{H-NMR}$: 8%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.24$ (s; 4- CH_3), 2.35 (s; 5- CH_3), 3.24 und 3.41 (ABX; $J = 17.2/8.4$ und $17.2/3.9$ Hz, 3-H), 3.71 (dd; $J = 8.4/3.9$ Hz, 2-H), 3.76 (s; OCH_3), 7.18 (d; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.50 (d; $J = 8$ Hz, 7-H) ppm; Enol: $\delta = 2.24$ (s; 4- CH_3), 2.33 (s; 5- CH_3), 3.38 (s; 3-H), 3.83 (s; OCH_3), 7.16 (d; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.37 (d; $J = 8$ Hz, 7-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.42$ (q; CH_3 (C-4)), 20.25 (q; CH_3 (C-5)), 29.45 (t; C-3), 52.65 (q; OCH_3), 53.39 (d; C-2), 121.79 (d; C-7), 130.00 (d;

C-6), 133.08 (s; C-4), 133.95 (s; C-7'), 144.85 (s; C-5), 152.71 (s; C-3'), 169.78 (s; CO₂), 199.31 (s; C-1) ppm; Enol (erkennbare Signale): $\delta = 19.92$ (q; CH₃), 31.66 (t; C-3), 51.06 (q; OCH₃), 118.03 (d), 128.77 (d) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 218 [M] (61.3), 187 [M-OCH₃] (20.2), 186 (M-CH₃OH) (23.1), 171 [M-CH₃OH-CH₃] (12.1), 159 [M-CO-CH₃O] (69.1), 158 [M-CH₃OH-CO] (100), 131 (19.1), 130 (40.9), 129 (28.4), 128 (21.3), 116 (19.4), 115 (42.3), 91 (24.1).

2-Carboxymethyl-4,6-dimethyl-indan-1-on (15b)

Sdp.: ~100–110 °C/0.001 torr; Ausb.: 97.8%; Schmp.: 89–91 °C (aus Petrolether); Ausb.: 87.5%; Enolgehalt: 12%; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.31$ (s; 4-CH₃), 2.34 (s; 6-CH₃), 3.19 und 3.34 (ABX; $J = 17.2/7.9$ und $17.2/3.9$ Hz, 3-H), 3.70 (dd; $J = 7.9/3.9$ Hz, 2-H), 3.77 (s; OCH₃), 7.24 (s; 5-H), 7.37 (s; 7-H) ppm; Enol: $\delta = 2.30$ (s; 4-H), 2.37 (s; 6-H), 3.34 (s; 3-H), 3.83 (s; OCH₃), 7.04 (s; 5-H), 7.28 (s; 7-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 17.56$ (q; CH₃ (C-4)), 20.88 (q; CH₃ (C-6)), 28.79 (t; C-3), 52.64 (q; OCH₃), 53.35 (d; C-2), 121.88 (d; C-7), 135.16 (s; C-4), 135.36 (s; C-7'), 137.20 (d; C-5), 137.98 (s; C-6), 149.99 (s; C-3'), 169.71 (s; CO₂), 199.70 (s; C-1) ppm; Enol (erkennbare Signale): $\delta = 17.80$ (q; CH₃), 21.19 (q; CH₃), 31.03 (t; C-3), 51.08 (q; OCH₃), 118.70 (d), 131.60 (d) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 218 [M] (47.6), 187 (13.3), 186 (9.9), 171 (8.9), 159 (45.5), 158 (100), 144 (26.4), 131 (13.7), 130 (31.4), 129 (35.0), 128 (21.9), 116 (14.5), 115 (29.5), 91 (19.6).

2-Carboxymethyl-4,7-dimethyl-indan-1-on (15c)

Sdp.: ~120 °C/0.03 torr; Schmp.: 80–83 °C (aus Petrolether); Ausb.: 90.6%; Enolgehalt: 5%; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.31$ (s; 4-CH₃), 2.57 (s; 7-CH₃), 3.20 und 3.39 (ABX; $J = 17/8$ und $17/4$ Hz, 3-H), 3.71 (dd; $J = 8/4$ Hz, 2-H), 3.80 (s; OCH₃), 7.05 (d; $J = 8$ Hz, 6-H), 7.28 (d; $J = 8$ Hz, 5-H) ppm; Enol (charakteristische Signale): $\delta = 3.35$ (s; 3-H), 3.86 (s; OCH₃) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 17.28$ (q; CH₃(C-4)), 17.89 (q; CH₃ (C-7)), 28.72 (t; C-3), 52.61 (q; OCH₃), 53.31 (d; C-2), 129.68 (d; C-6), 132.35 (s; C-4), 132.67 (s; C-7'), 135.19 (d; C-5), 136.86 (s; C-7), 153.01 (s; C-3'), 169.94 (s; CO₂), 200.45 (s; C-1) ppm; Enol (erkennbare Signale): $\delta = 17.50$ (q; CH₃), 18.00 (q; CH₃), 31.08 (t; C-3), 51.05 (q; CO₂CH₃), 129.14 (d), 130.32 (d) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 218 [M] (50.7), 187 (16.8), 186 (26.4), 171 (6.3), 159 (51.2), 158 (100), 131 (12.5), 130 (31.5), 129 (26.4), 128 (19.6), 116 (14.5), 115 (37.2), 91 (19.7).

2-Carboxymethyl-5,6-dimethyl-indan-1-on (15d)

Sdp.: 95–100 °C/0.001 torr; Ausb.: 42.73 g (98%); Schmp.: 78–80 °C (aus Petrolether unter Rühren); Ausb.: 40.68 g (93.3%). Durch erneute Kristallisation der Mutterlauge konnten weitere 0.85 g isoliert werden, sodaß die Gesamtausbeute 95.2% betrug. ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.30$ (s; 6-CH₃), 2.35 (s; 5-CH₃), 3.28 und 3.48 (ABX; $J = 16/8$ und $16/4$ Hz, 3-H), 3.71 (dd; $J = 8/4$ Hz, 2-H), 3.78 (s; OCH₃), 7.27 (s; 4-H), 7.54 (s; 7-H) ppm; Enolgehalt: ~5%; charakteristisches Signal: $\delta = 3.94$ (s; OCH₃) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 19.61$ (q; CH₃ (C-6)), 20.70 (q; CH₃ (C-5)), 29.77 (t; C-3), 52.57 (q; OCH₃), 53.32 (d; C-2), 124.81 (d; C-4), 127.13 (d; C-7), 133.27 (s; C-7'), 136.75 (s; C-6), 145.85 (s; C-5), 151.74 (s; C-3'), 169.77 (s; CO₂), 199.02 (s; C-1) ppm; Enol (erkennbare Signale): $\delta = 19.81$ (q; CH₃), 20.28 (q; CH₃), 31.91 (t; C-3), 50.99 (q; OCH₃), 121.38 (d), 125.80 (d) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 218 [M] (40.4), 187 (13.5), 186 (15.2), 171 (2.4), 159 (48.2), 158 (100), 131 (11.9), 130 (12.6), 129 (17.6), 128 (14.3), 116 (13.1), 115 (31.0), 91 (19.0).

2-Carboxymethyl-5,7-dimethyl-indan-1-on (15e)

Sdp.: ~110–120 °C/0.01 torr; Schmp.: 78–79 °C (aus Petrolether; unter Rühren erkalten lassen); Ausb.: 94.3%; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.36$ (s; 5-CH₃), 2.55 (s; 7-CH₃), 3.23 und 3.42 (ABX; $J = 17.2/8.4$ und $17.2/3.9$ Hz, 3-H), 3.66 (dd; $J = 8.4/3.9$ Hz, 2-H), 3.76 (s; OCH₃), 6.92 (s; 6-H), 7.07 (s; 4-H) ppm; Enolgehalt: ~3%; erkennbare Signale: $\delta = 2.35$ (s; 5-CH₃), 2.58 (s; 7-CH₃), 3.41 (s; 3-H), 3.81 (s; OCH₃) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 17.97$ (q; CH₃ (C-7)), 21.65 (q; CH₃ (C-5)), 29.47 (t; C-3), 52.38 (q; OCH₃), 53.51 (d;

C-2), 124.08 (d; C-4), 130.30 (s; C-7), 130.63 (d; C-6), 139.25 (s; C-7), 145.85 (s; C-5), 154.64 (s; C-3'), 169.85 (s; CO₂), 199.32 (s; C-1) ppm; Enol (erkennbare Signale): $\delta = 18.06$ (q; CH₃ (C-7)), 21.37 (q; CH₃ (C-5)), 31.67 (t; C-3), 50.82 (q; OCH₃), 122.78 (d; C-4), 129.70 (d; C-6), 123.77 (s; C-7'), 130.88 (s), 133.72 (s), 144.16 (s) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 218 [M] (35.2), 187 (14.8), 186 (18.9), 159 (42.8), 158 (100), 131 (9.6), 130 (9.9), 129 (14.9), 128 (11.0), 116 (10.8), 115 (21.8), 91 (13.6).

2-Carboxymethyl-6,7-dimethyl-indan-1-on (**15f**)

Sdp.: $\sim 85\text{--}90^\circ\text{C}/0.005$ torr; Ausb.: 96%; Schmp.: $79\text{--}80^\circ\text{C}$ (aus PE); Ausb.: 88.3%; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.30$ (s; 6-CH₃), 2.57 (s; 7-CH₃), 3.26 und 3.44 (ABX; $J = 17.0/8.4$ und $17.0/4.2$ Hz, 3-H), 3.70 (dd; $J = 8.4/4.3$ Hz, 2-H), 3.79 (s; OCH₃), 7.20 (d; $J = 8$ Hz, 4-H), 7.37 (d; $J = 8$ Hz, 5-H) ppm; Enolgehalt: $\sim 7\%$; charakteristisches Signal: $\delta = 3.85$ (s; OCH₃) ppm. Der Enolgehalt der Mutterlauge belief sich laut ¹H-NMR auf ca. 12%. ¹³C-NMR: $\delta = 13.60$ (q; CH₃ (C-7)), 18.88 (q; CH₃ (C-6)), 29.10 (t; C-3), 52.55 (q; OCH₃), 53.92 (d, C-2), 123.24 (d; C-4), 136.51 (d; C-5), 132.49 (s; C-7'), 136.69 (s; C-6), 138.12 (s; C-7), 152.02 (s; C-3'), 169.99 (s; CO₂), 200.49 (s; C-1) ppm; Enol (erkennbare Signale): $\delta = 31.39$ (t; C-3), 51.04 (q; OCH₃), 121.81 (d), 130.99 (d) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 218 [M] (67.1), 187 (17.5), 186 (20.5), 171 (7.3), 159 (58.3), 158 (100), 131 (13.7), 130 (16.5), 129 (20.9), 128 (14.1), 116 (15.6), 115 (29.2), 91 (20.0).

Dimethyl-2-carboxymethylindane (**16**; C₁₃H₁₆O₂, 204.3)

Ca. 0.4 g (18 mmol) der Ketoester **15** wurden mit 0.1 g Pd/C (10%ig) in 20 ml Dioxan/2-PrOH = 1/1 jeweils 14 h bei einem Wasserstoffdruck von 60 Psi in der Parr-Apparatur geschüttelt. Nach DC-Kontrolle auf Kieselgel wurde das Produkt nach Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Die Ausbeuten beliefen sich, wenn nicht anders angegeben, auf nahezu 100%.

2-Carboxymethyl-4,5-dimethylindan (**16a**)

a) aus **15a**; b) aus **15f**: 95% Umsatz zu **16a**. Sdp.: $\sim 100^\circ\text{C}/0.1$ torr; Öl; $n_D^{24} = 1.5270$; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.17$ (s; 4-CH₃), 2.24 (s; 5-CH₃), 3.19 (mc; 4 H, 1-H, 3-H), 3.32 (mc; 2-H), 3.72 (s; OCH₃), 6.94 und 6.97 (jeweils d; $J = 8$ Hz, 6-H, 7-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 15.77$ (q; CH₃ (C-4)), 19.49 (q; CH₃ (C-5)), 35.30 (t; C-3), 36.30 (t; C-1), 43.24 (d; C-2), 51.82 (q; OCH₃), 121.19 (d, C-7), 128.63 (d; C-8), 132.24 (s; C-5), 134.51 (s; C-4), 138.75 (s; C-7'), 140.57 (s; C-3'), 175.90 (s; CO₂) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 204 [M] (76.5), 189 [M-CH₃] (4.9), 173 [M-OCH₃] (12.2), 145 [M-OCH₃-CO] (85.8), 144 [M-CH₃OH-CO] (100), 129 [M-CH₃OH-CO-CH₃] (77.3), 128 (43.2), 115 (20.9), 105 (9.2), 91 (8.3).

2-Carboxymethyl-4,6-dimethylindan (**16b**)

a) aus **15b**; b) aus **15e**: Nach üblicher Reaktionszeit waren laut ¹H-NMR nur 61% hydriert. Sdp.: $\sim 90\text{--}100^\circ\text{C}/0.1$ torr; Öl; $n_D^{24} = 1.5230$; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.21$ (s; 4-CH₃), 2.28 (s; 6-CH₃), 3.09 bis 3.24 (m; 4 H, 1-H, 3-H), 3.31 (mc; 2-H), 3.72 (s; OCH₃), 6.80 (s; 5-H), 6.86 (s; 7-H) ppm; ¹³C-NMR: $\delta = 18.93$ (q; CH₃ (C-4)), 21.07 (q; CH₃ (C-6)), 34.51 (t; C-3), 36.22 (t; C-1), 43.15 (d; C-2), 51.82 (q; OCH₃), 122.75 (d; C-7), 128.31 (d; C-5), 133.45 (s; C-6), 136.50 (s; C-4), 137.36 (s; C-3), 141.45 (s; C-7'), 175.91 (s; CO₂) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 204 [M] (84.6), 189 (14.1), 173 (41.7), 145 (95.5), 144 (100), 129 (87.6), 128 (73.0), 115 (58.9), 105 (23.9), 91 (20.8).

2-Carboxymethyl-4,7-dimethylindan (**16c**)

Unter Verwendung von 50 Gew% Pd/C wurde quantitativer, mit 25% Pd/C nach 14 h nur 47%iger Umsatz erzielt. Sdp.: $\sim 70^\circ\text{C}/0.001$ torr; Öl; $n_D^{24.5} = 1.5233$; ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.21$ (s; 6 H, 2 × CH₃), 3.16 (mc; 4 H, 1-H, 3-H), 3.34 (mc; 2-H), 3.74 (s; OCH₃), 6.89 (s; 2 H, 5-H, 6-H) ppm;

^{13}C -NMR: $\delta = 18.70$ (q; CH_3), 35.11 (t; C-1, C-3), 42.56 (d; C-2), 51.86 (q; OCH_3), 127.62 (d; C-5, C-6), 130.88 (s; C-4, C-7), 140.02 (s; C-3', C-7'), 175.99 (c; CO_2) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 204 [M] (75.4), 189 (3.7), 173 (14.3), 145 (82.0), 144 (100), 129 (72.3), 128 (46.8), 115 (22.3), 105 (9.9), 91 (9.2).

2-Carboxymethyl-5,6-dimethylindan (16d)

Sdp.: $\sim 85\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}/0.1$ torr (Sublimation); Ausb.: 99%; Schmp.: $52\text{--}53.5\text{ }^\circ\text{C}$ (aus CH_3OH); Ausb.: 52.6%; ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.22$ (s; 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 3.09 bis 3.22 (m: 4 H, 1-H, 3-H), 3.30 (mc; 2-H), 3.71 (s; OCH_3), 6.99 (s; 4-H, 7-H) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 19.67$ (q; CH_3), 35.83 (t; C-1, C-3), 43.74 (d; C-2), 51.80 (q; OCH_3), 125.38 (d; C-4, C-7), 134.77 (s; C-5, C-6), 139.01 (s; C-3', C-7'), 175.84 (s; CO_2) ppm; MS (70eV): m/z (%) = 204 [M] (89.4), 189 (14.5), 173 (39.2), 145 (92.3), 144 (100), 143 (58.9), 130 (61.1), 129 (84.9), 128 (70.5), 115 (56.1), 105 (23.2), 91 (21.2).

Dank

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Frau S. Felsing, für die der Massenspektren den Herren J. Plangger und P. Unteregger. Besonderer Dank für das Layout gilt Frau U. Haslinger. Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung danke ich für die Unterstützung im Rahmen des Projekts Nr. P6537C.

Literatur

- [1] 19. Mitt: Neudeck HK (1995) *Monatsh Chem* **126**: 1125
- [2] Neudeck HK (Mitt in Vorbereitung)
- [3] Bartmann W, Konz E, Rüger W (1987) *J Heterocycl Chem* **24**: 677
- [4] Munavalli S (1965) *Bull Soc Chim France*: 785
- [5] Herz W, Rogers JL (1953) *J Am Chem Soc* **75**: 4498
- [6] Kadesch RG (1944) *J Am Chem Soc* **66**: 1207
- [7] Elvidge JA, Foster RG (1964) *J Chem Soc*: 981
- [8] Neudeck HK (1987) *Monatsh Chem* **118**: 627
- [9] Elsner BB, Parker KJ (1957) *J Chem Soc*: 592
- [10] Khalaf A, Abdel-Wahab A, El-Khawaga, El-Zohry (1984) *Bull Soc Chim France*: II 285
- [11] Mayer F, Müller P (1927) *Chem Ber* **60**: 2279
- [12] Hart RT, Tebbe RF (1950) *J Am Chem Soc* **72**: 3286
- [13] Arnold RT, Craig PN (1948) *J Am Chem Soc* **70**: 2791
- [14] a) Baddely G, Holt G, Makar SM (1952) *J Chem Soc*: 3289
b) Cologne J, Weinstein G (1951) *Bull Soc Chim France*: 961
- [15] Landquist JK, Stanier A (1975) *Tetrahedron Lett* **19**: 1611
- [16] Sukh Dev (1955) *J Indian Chem Soc* **32**: 403
- [17] Bigelow LA (1941) *Organic syntheses*, coll vol 1. John Wiley, New York, p 135
- [18] Granger R, Orzalesi H, Muratelle A (1961) *Compt rend* **252**: 1971
- [19] Hunsberger IM, Lednicer D, Gutowsky HS, Bunker DL, Taussig P (1955) *J Am Chem Soc* **77**: 2466
- [20] Falk H, Schlögl K (1968) *Monatsh Chem* **99**: 578
- [21] Faber AC, Nauta WT (1942) *Rec Trav Chim Pays-Bas* **61**: 469
- [22] Perkin WH, Stone JFS (1925) *J Chem Soc* **127**: 2275
- [23] Reed R (1955) *J Am Chem Soc* **77**: 3403
- [24] Newman MS, Leegwater AL (1968) *J Am Chem Soc* **90**: 4410
- [25] Gryszkiewicz-Trochimowski E, Schmit W, Gryszkiewicz-Trochimowski O (1948) *Bull Soc Chim Fr*: 593
- [26] Smith LI, Spillane LJ (1940) *J Am Chem Soc* **62**: 2639

- [27] Bost JJ, Kepner RE, Webb AD (1955) *J Org Chem* **22**: 51
- [28] Huang C-Y (1957) *J Chem Soc Japan Ind Chem Sect* **60**: 1582; CA 1959, 21805
- [29] a) Sommelet J (1957) *Cr*: 1445
b) Weygand F, Mitgau R (1955) *Chem Ber* **88**: 301
- [30] v. Zanten (1960–61) *Sc Communs Research Dept., N V Koninkl Pharm Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia* **10**: 7–78
- [31] a) Reichstein T, Cohen A, Ruth M, Meldahl HF (1936) *Helv* **19**: 412
b) Colonge J, Sibeud J (1952) *Bull Soc Chim Fr*: 786
- [32] Wagner-Jauregg T, Arnold H, Hüter F (1942) *Ber Dtsch Chem Ges* **75**: 1293
- [33] Buehler CA, Spees RB, Sanguinetti PA (1949) *J Am Chem Soc* **71**: 11
- [34] Corey EJ, Suggs JW (1975) *Tetrahedron Lett* **31**: 2647
- [35] Gattermann L (1906) *Liebigs Ann Chem* **47**: 347
- [36] Fisnerova L, Kakac B, Nemecek O, Simek A, Vejdelek Z (1967) *Collection Czechoslov Chem Comm* **32**: 4099
- [37] Ruzicka L, Brossi A, Jeger O (1951) *Z Naturforsch*: 246
- [38] Frim R, Rabinovitz M, Bodwell G, Raulfs F-W, Hopf H (1989) *Chem Ber* **122**: 737
- [39] Plattner PA, Wyss J (1941) *Helv Chim Acta* **24**: 483

Received August 22, 1995. Accepted (revised) September 25, 1995