

REAKTIONEN VON ALKYLIIERTEN AROMATEN MIT DICHLORCARBEN

P. WEYERSTAHL und G. BLUME

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, 1 Berlin 12

(Received in Germany 2 May 1972; Received in the UK for publication 5 July 1972)

Abstract—Reaction of alkyl naphthalenes 1–3, 17 and 18 with dichlorocarbene gives the spironatrienes 4–6 and 19–22. Similarly, 9-methylphenanthrene (24) yields 25, toluene (26) yields 27–29, *o*-xylene (31) yields 32–34, *m*-xylene (36) yields 37, *p*-xylene (39) yields 40, 2-methyl anisole (42) yields 43 and 44, and mesitylene (46) yields 47. Durene (48) gives a complex mixture. Heterocyclic compounds (52, 53) yield the respective spiro compounds (54–56) too.

The mechanism proposed is primary addition of CCl_2 , ring cleavage to a tropylium ion which is deprotonated to a heptafulvene. Further addition of CCl_2 gives the spironatriene.

The spironatriene 5 is hydrogenated to the compounds 9–15.

Zusammenfassung—Die Reaktion der Alkyl-naphthaline 1–3, 17 und 18 mit Dichlorcarben ergibt die Spiroonatriene 4–6 und 19–22. Analog reagieren 9-Methylphenanthren (24) zu 25, Toluol (26) zu 27–29, *o*-Xylol (31) zu 32–34, *m*-Xylol (36) zu 37, *p*-Xylol (39) zu 40, 2-Methylanisol (42) zu 43 und 44 und Mesitylen (46) zu 47. Durool (48) ergibt ein komplexes Gemisch. Auch Heterocyklen (52, 53) liefern entsprechende Spiroverbindungen (54–56). Der Mechanismus verläuft nach Primäraddition von CCl_2 und Ringöffnung über ein Tropylium-Ion, das zu einem Heptafulven deprotoniert wird. An dieses wird erneut CCl_2 addiert.

Das Spiroonatrien 5 wird zu den Hydrierungsprodukten 9–15 abgebaut.

DER fast unübersehbaren Fülle von Additionsreaktionen der Dihalogencarbene, besonders des Dichlorcarbena, an Olefine stehen bisher nur wenige Reaktionen mit Aromaten gegenüber. Das ist leicht verständlich, da bei der Cycloaddition von Dihalogencarben an eine Doppelbindung, die Teil eines aromatischen Systems ist, zwangsläufig der aromatische Charakter des Gesamtsystems aufgehoben oder gestört wird. Energiereichere Carbene wie Methylen¹ oder Monochlorcarben² überwinden diese Barriere verhältnismässig leicht. Vom "klassischen" Dichlorcarben hingegen sind nur solche Reaktionen mit Aromaten bekannt geworden, wo eine Doppelbindung mit gewissem olefinischem Charakter wie beim Phenanthren^{3,4} oder eine mit hoher Elektronendichte und zusätzlich partieller Lokalisierung wie beim 2-Methoxynaphthalin⁵ angegriffen wurde. Daneben kann noch in einigen Fällen, wie z.B. beim Cumol,⁶ ein anderer Reaktionstyp, nämlich Einschlebung in eine C—H-Bindung, vorkommen.

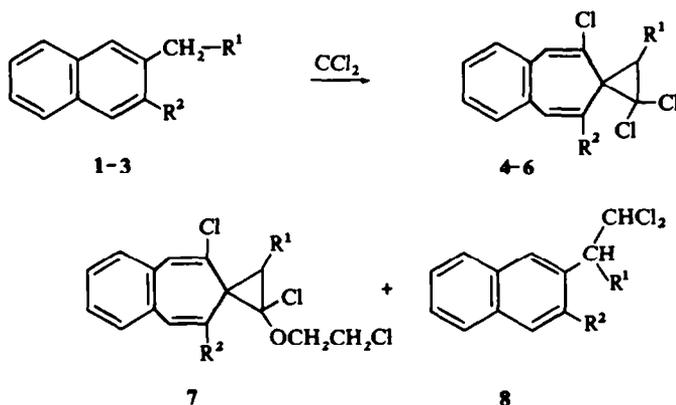
Nerdel *et al.* hatten gefunden, dass das aus dem System Chloroform/Äthylenoxid/Tetraäthylammoniumbromid (TEAB) entstehende Dichlorcarben (Äthylenoxid-Methode) Aromaten besser angreift als das nach den üblichen Methoden gewonnene CCl_2 . Damit konnte sogar Naphthalin⁴ zur Reaktion gebracht werden.

Wir haben nun untersucht,⁷ wie sich alkylierte Aromaten bei der Umsetzung mit Dihalogencarbenen, besonders mit Dichlorcarben, verhalten. Dabei sind wir mehr und mehr von der Äthylenoxid-Methode zu der 1969 von Makosza und Wawrzynie-

wicz eingeführten Darstellungsweise von Dichlorcarben im heterogenen System Chloroform/Natronlauge/Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBAC),⁸ kurz Makosza-Methode genannt, übergegangen.

Umsetzungen von 2-Alkyl-naphthalinen (1–3) mit CCl₂

Die Reaktion der 2-Alkyl-naphthaline 1–3 mit CCl₂ ergab in allen Fällen die Spiroonatriene 4–6, wobei die Ausbeuten nach der Makosza-Methode z.T. über 50% betragen, nach der Äthylenoxid-Methode jedoch nur etwa halb so gross waren.



	R ¹	R ²
1, 4	H	H
2, 5, 7	H	CH ₃
3, 6, 8	CH ₃	H

In geringen Mengen wurden noch Nebenprodukte erhalten. Bei der Äthylenoxid-Methode wurden instabile polare Verbindungen beobachtet, die nur in einem Fall isoliert wurden. Es handelte sich dabei um das Isomergemisch 7. Ebenfalls in sehr geringen Anteilen vorhanden, aber nur in einem Fall (8) isoliert, waren die Produkte der C—H-Einschiebung.

Mit 2, das mit CCl₂ nach beiden Methoden die besten Ausbeuten lieferte, wurde versucht, eine Umsetzung mit CFCI zu erreichen. Es wurden jedoch niemals Reaktionsprodukte erhalten. Da diese Aussage uns für spätere mechanistische Betrachtungen wichtig war, wurde eine ganze Reihe von Ansätzen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. So wurde die Reaktionstemperatur bei der Äthylenoxid-Methode von 175° bis 250° variiert und die Reaktionszeit bei der Makosza-Methode bis auf 3 Tage ausgedehnt.

Die erhaltenen Spiroonatriene⁹ 4–6 sind farblose, gut kristallisierende, stabile Verbindungen, die ziemlich reaktionsträge sind. So wirken Säuren und Basen auch bei erhöhter Temperatur nicht ein. Auch gelang es uns nicht, weiteres CCl₂ zu addieren. Dagegen konnten wir nach verschiedenen Methoden Hydrierungsprodukte erhalten, die zum Strukturbeweis dienen.

Die spektralen Daten, besonders NMR- und Massenspektren, sprechen eindeutig

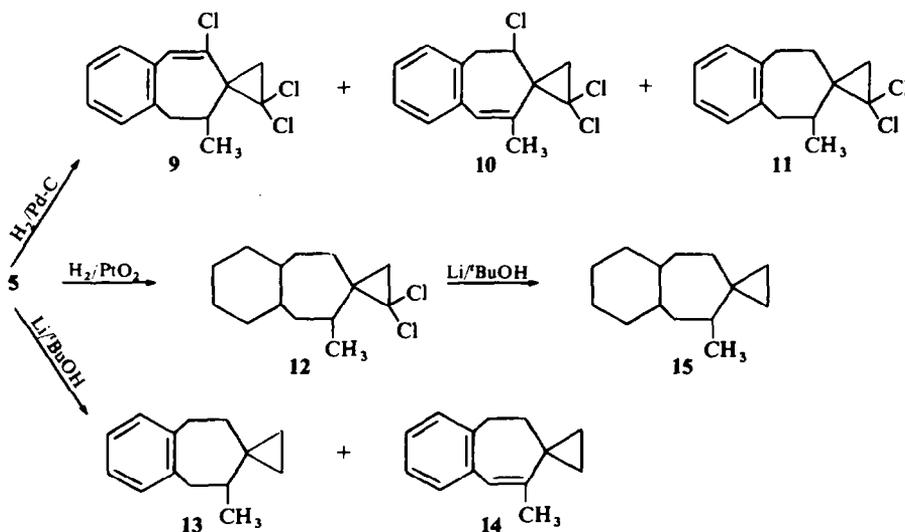
für die angegebenen Strukturen. So zeigt das NMR-Spektrum von **5** neben einem Signal bei 2.76 τ für die 4 aromatischen Protonen ein Singulett bei 2.93 τ für das olefinische Proton neben dem Cl und ein Quartett bei 3.21 τ mit $J = 1.4$ Hz für das andere olefinische Proton, das allylisch mit der CH_3 -Gruppe koppelt. Diese Methylgruppe erscheint als Dublett bei 8.05 τ mit der gleichen Kopplungskonstanten. Die Cyclopropan-Protonen schliesslich ergeben ein AB-System bei 7.88 und 8.08 τ mit $J = 8$ Hz.

Die Massenspektren zeigen den Molpeak mit der für Verbindungen mit 3 Chloratomen typischen Intensitätsverteilung durch die Chlorisotope. Die wichtigsten Fragmente sind $\text{M}-\text{Cl}$ und $\text{M}-\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$.

Hydrierung des Spiroonatriens **5**

Die Hydrierung der Spiroonatriene, die wir besonders an **5** genauer untersuchten, ergab im allgemeinen Gemische verschiedener Produkte, deren Aufklärung an Hand ihrer NMR-Spektren erfolgte.

Hydrierung mit Pd-C bei Raumtemperatur und Normaldruck in Eisessig lieferte das Gemisch der partiell hydrierten Produkte **9-11**, von denen **9** als Hauptprodukt entstand.

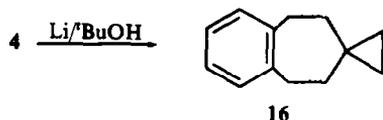


Die drastischere Hydrierung mit PtO_2 unter sonst gleichen Bedingungen ergab das perhydrierte Produkt **12**, bei dem nur die Chloratome am Cyclopropanring erhalten geblieben waren. Umsetzung mit Lithium/*t*-Butanol in Äther erbrachte völlige Entchlorierung, die, ausgehend von **5** unter partieller Hydrierung der Doppelbindungen zu einem Gemisch von **13** und **14** führte. Aus **12** konnte **15** erhalten werden.

Von den NMR-Spektren, die auch strukturbeweisend für das Spiroonatrien **5** sind, sei nur erwähnt: In **9** erscheint die CH_3 -Gruppe als Dublett bei 5.58 τ mit $J = 6$ Hz, während sie in **10** gegenüber **5** fast unverändert geblieben ist. Dafür zeigt die CH_2-CHCl -Gruppierung bei **10** ein AB_2 -System bei 5.78 und 6.90 τ mit $J = 8.5$ Hz.

Die Verbindungen 13–15 zeigen für die Cyclopropan-Protonen Multiplets von 9.3–9.85 τ .

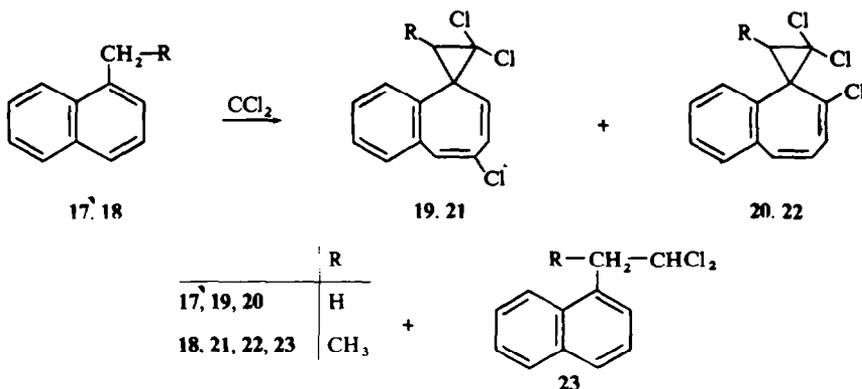
Besonders klar ist das NMR-Spektrum von 16, das aus 4 erhalten wurde.



Hier erscheinen die 4 Cyclopropan-Protonen als Singulett bei 9.67 τ .

Umsetzungen von 1-Alkynaphthalinen (17,18) mit CCl₂

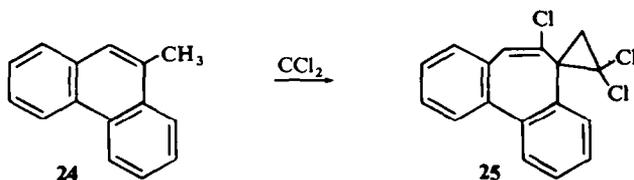
Die Reaktion von 1-Methyl-(17) und 1-Äthyl-naphthalin (18) lieferte jeweils ein Gemisch zweier isomerer Spiroonatriene 19 und 20 bzw. 21 und 22, die säulen-chromatographisch voneinander getrennt werden konnten.



Aus der Struktur und der jeweiligen Ausbeute ergab sich, dass der Angriff des Carbens überwiegend an der 3,4-Doppelbindung (\rightarrow 19, 21) erfolgt. Daneben wurde in kleinen Mengen aus 18 das C–H-Einschiebungsprodukt 23 isoliert.

Umsetzung von 9-Methylphenanthren (24) mit CCl₂

Auch 9-Methyl-phenanthren (24) lieferte nach der Äthylenoxid-Methode mit CCl₂ nur das Spiroonatrien 25, obwohl Phenanthren nach der gleichen Methode in brauchbarer Ausbeute ein Produkt ergeben hatte, bei dem das intermediäre Tropylium-Salz durch die Base $^{\ominus}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ abgefangen worden war.⁴

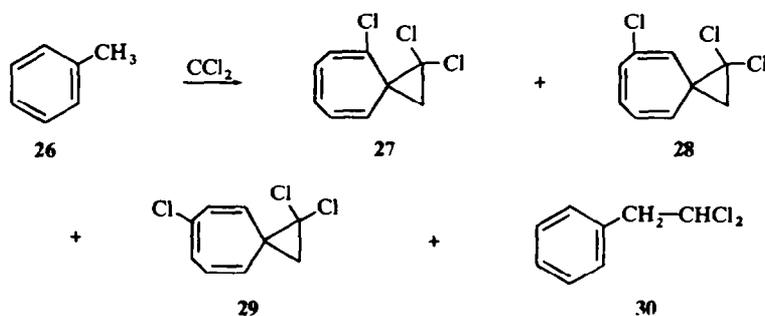


Dieses Ergebnis zeigt, dass bei alkylierten Aromaten die Reaktion zum Spiroonatrien stark bevorzugt sein muss.

Umsetzung von Alkylbenzolen mit CCl_2

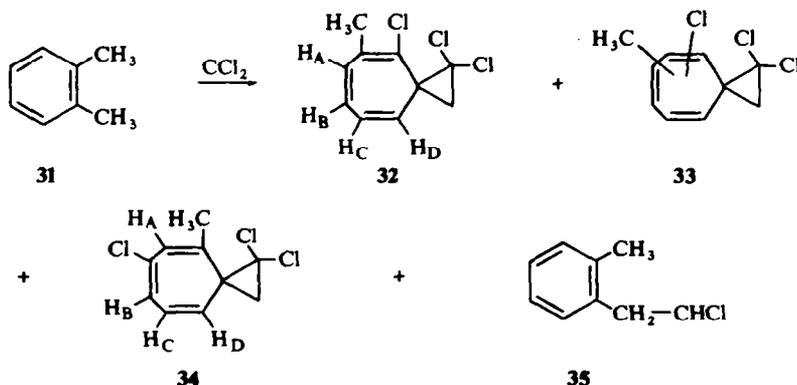
Auch alkylierte Benzole konnten in allen Fällen mit CCl_2 zu den entsprechenden Spiroonatrien umgesetzt werden. Hier zeigte sich besonders die Überlegenheit der Makosza-Methode, bei der stets viel höhere Ausbeuten erzielt wurden, wodurch in vielen Fällen eine Isomeren-Trennung überhaupt erst möglich wurde. Trotzdem waren die absoluten Ausbeuten bei den nieder alkylierten Benzolen auch so noch klein.

Als am wenigsten reaktionsfähig erwies sich erwartungsgemäss Toluol (26). In einer Gesamtmenge von etwa 0.05% bildete sich ein Gemisch der drei isomeren Spiroonatriene 27–29 neben dem C–H-Einschiebungsprodukt 30.



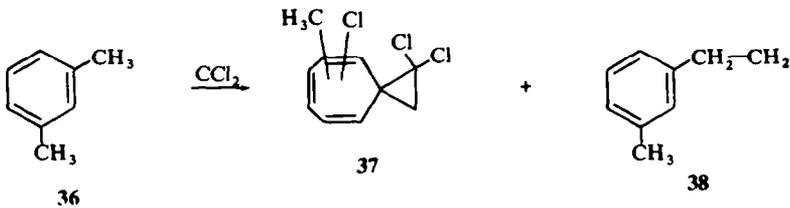
Mit einer GC/MS-Kombination konnten die drei Isomeren getrennt werden. Sie lieferten identische Massenspektren. Aus dem NMR-Spektrum des Gemisches, das drei klar unterscheidbare AB-Systeme für die Cyclopropan-Protonen liefert, ergaben sich Mengenverhältnisse von 8 : 1 : 1 für 27–29, wobei eine Zuordnung unmöglich war.

Bei der Umsetzung von *o*-Xylol (31) war die Produktausbeute mehr als eine Zehnerpotenz höher, so dass durch mehrfach wiederholte Säulenchromatographie eine weitgehende Trennung möglich war.



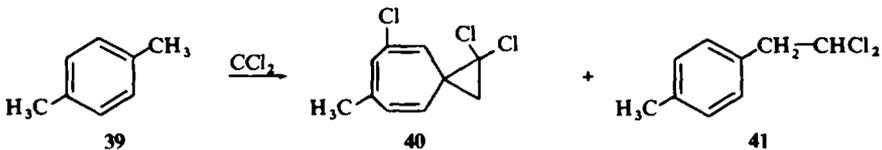
In der Reihenfolge der Polarität wurden folgende Produkte erhalten: Das gut kristallisierende **32**, dessen Zuordnung aus dem NMR-Spektrum durch Spin-Simulation des ABCD-Systems der olefinischen Protonen möglich war. Das folgende Produkt **33** ist ein 1:1-Gemisch zweier nicht trennbarer Isomeren, wie das NMR-Spektrum mit 2 unterschiedlichen CH_3 -Gruppen zeigt. Eine präparative gaschromatographische Trennung war hier, wie bei allen anderen Spiroonatrienen, nicht möglich, da sich die Produkte auch auf Glassäulen thermisch verändern, wobei wahrscheinlich Indene gebildet werden. **34** schliesslich war vom Einschleibungsprodukt **35** nicht zu trennen. Durch Umsetzung der entsprechenden Fraktion mit Kalium-*t*-butylat wurde **35** in 2-Methyl- ω -chlor-styrol umgewandelt, das von dem unverändert gebliebenen **34** abgetrennt werden konnte. Die Zuordnung von **34** erfolgte ebenfalls durch Spinsimulation.

Bei dem aus *m*-Xylol (**36**) gebildeten Produktgemisch gelang es nur, die etwas polare Einschleibungsverbindung **38** von einem Spiroonatrien-Gemisch **37** zu trennen.

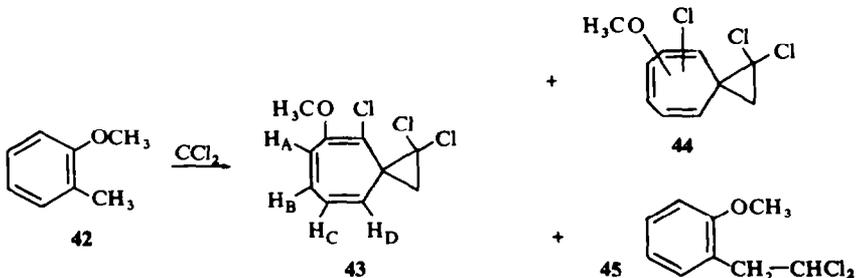


Die Anzahl und prozentuale Verteilung der Isomeren in **37** blieben ungeklärt.

Beim *p*-Xylol (**39**) wurde das saubere Derivat **40**, dessen Struktur gesichert sein dürfte, von **41** glatt abgetrennt.

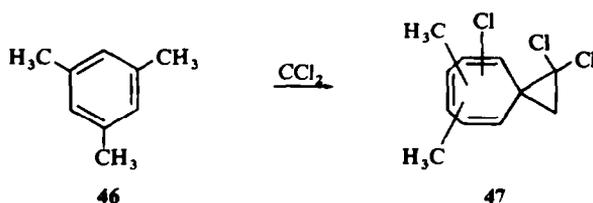


Ähnlich wie die Xylole verhielt sich 2-Methyl-anisol (**42**), wobei die Ausbeuten infolge der höheren Elektronendichte anstiegen und 1% überschritten.



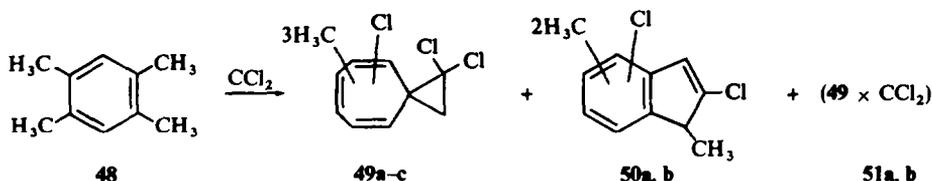
Die drei Produkte **43–45** konnten gut voneinander getrennt werden. Die Struktur von **43** erscheint zweifelsfrei, da das klare NMR-Spektrum eine Spinsimulation ermöglichte. Dagegen war es unmöglich, **44** aufzuklären, weil das NMR-Spektrum zwar zeigt, dass **44** eine saubere, einheitliche Substanz ist, die olefinischen Protonen jedoch nicht auflösbare Multipletts ergaben.

Völlig untrennbar war das Gemisch, das durch Umsetzung von Mesitylen (**46**) entstand. In etwa 2% Ausbeute konnte ein dünnenschichtchromatographisch einheitliches Produkt (**47**) isoliert werden, dessen NMR-Spektrum aber klar zu erkennen gab, dass es sich um ein Gemisch von 3 Produkten handeln musste, wobei die Verteilung etwa 1 : 1 : 1 war. Dieses Ergebnis ist für mechanistische Betrachtungen wichtig.



Durch längere Reaktionszeiten konnten die Ausbeuten bei Mesitylen wesentlich gesteigert werden. Allerdings traten dann Folgereaktionen der Spiroonatriene **47** mit weiterem CCl_2 auf, die eine verwirrende Produktfülle lieferten.

Dieser Befund trat bei der Umsetzung von Durol (**48**) noch stärker hervor. Bei 3 tägiger Reaktionszeit nach der Makosza-Methode wurden Gesamtausbeuten von über 30% erzielt.

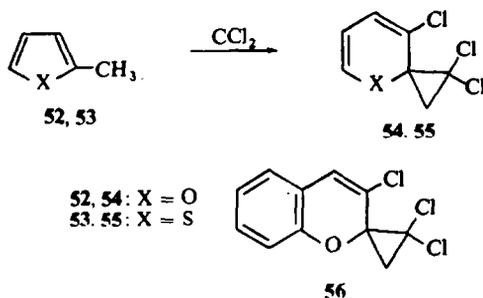


Dabei liessen sich 3 Gruppen von Verbindungen isolieren. Einmal das erwartete Produktgemisch, aus dem sich chromatographisch eine Verbindung sauber abtrennen liess (**49a**), dann die beim Versuch der präparativen Trennung im Gaschromatographen durch HCl -Abspaltung entstandenen Indene **50a** und **b** und schliesslich das Gemisch **51**, das durch nochmalige Addition von CCl_2 an Verbindungen vom Typ **49** gebildet wurde. Aus **51** liessen sich durch wiederholte Chromatographie und fraktionierte Kristallisation 2 kristalline Substanzen (**a** und **b**) mit scharfem Schmelzpunkt gewinnen, deren Zuordnung jedoch unmöglich war.

Bei nur 2 Std. Reaktionszeit konnte man Weiterreaktion weitgehend vermeiden, so dass hauptsächlich (in verminderter Ausbeute) die Produkte **49** entstanden. Hier liessen sich durch Kombination verschiedener Trennmethode 2 Isomere rein abtrennen. Die grosse Ähnlichkeit der Strukturen gestattete aber keine Zuordnung.

Umsetzung von 2-Methyl-furan (52) bzw. -thiophen (53)

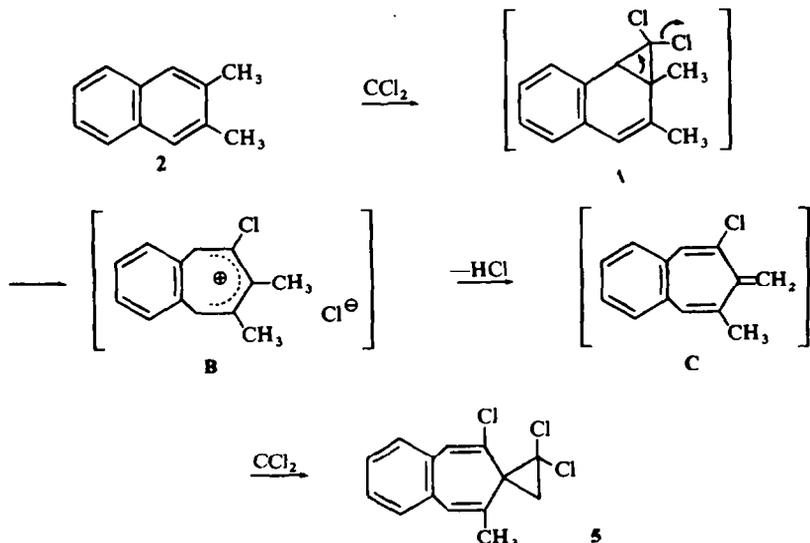
Die beiden in 2-Stellung methylierten Heterocyclen **52** und **53** schliesslich lieferten nach der Makosza-Methode analoge Produkte, nämlich die Pyran- bzw. Thiapyran-Derivate **54** und **55**.



Die Struktur der thermisch und gegen Luftsauerstoff sehr empfindlichen Substanzen **54** und **55** ergab sich eindeutig aus den leicht interpretierbaren NMR-Spektren. Ebenso wurde aus 2-Methyl-benzofuran die Spiroverbindung **56** erhalten.

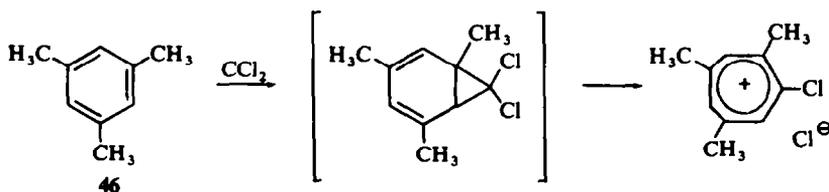
Betrachtungen zum Mechanismus

Zur Erklärung der Bildungsweise der Spiroonatriene kann man sich vorstellen, dass das Primärprodukt der CCl_2 -Addition (A) unter Ringöffnung in ein Tropylium-Salz (B) übergeht, das durch die vorhandene Base Deprotonierung erleidet und ein Heptafulven-Derivat C bildet. Dieses ist zwar selbst äusserst instabil, seine elektronenreiche exocyclische Doppelbindung kann aber sofort weiter zum stabilen Endprodukt reagieren. Am Beispiel des 2,3-Dimethylnaphthalins (**2**) dargestellt, würden die Zwischenstufen so aussehen:



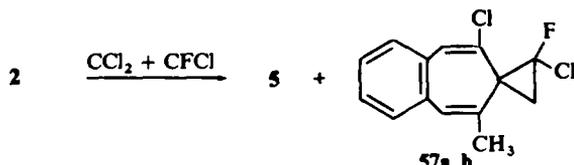
Hier gibt es sowohl für den Angriff (die 1,2-Doppelbindung ist weitgehend fixiert) als auch für die Deprotonierung des Tropylium-Salzes nur eine Möglichkeit.

Ganz anders ist die Situation beim Toluol. Hier erscheinen drei Angriffsmöglichkeiten, und es werden auch alle drei Produkte, wenn auch in unterschiedlichen Mengen, gebildet. Beim Mesitylen dagegen sind alle Bindungen am Ring gleichberechtigt. Daraus, dass hier die 3 möglichen Endprodukte etwa 1:1:1 gebildet werden, lässt sich schliessen, dass eine gemeinsame Zwischenstufe, das Tropyliumkation, durchlaufen wird, bei der alle drei Methylgruppen die gleiche Chance haben, ein Proton zu eliminieren.



Folgender Versuch lässt die Realität der Heptafulven-Zwischenstufe (C) erkennen:

Bei der Umsetzung von **2** mit einem CCl_2/CFCl -Gemisch (etwa 1:6) wird neben etwas **5** überwiegend das Produkt **57** gebildet, dessen syn-anti-Isomeren (**a** und **b**) chromatographisch trennbar sind. Da **2** nicht mit CFCl (vgl. S. 4) reagiert, und auch



nur Cl und kein F im Siebenring steht, kann nur eine nach Reaktion mit CCl_2 gebildete Zwischenstufe mit reaktiver Doppelbindung mit dem CFCl umgesetzt worden sein. Eine solche Zwischenstufe kann aber nur C sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mettler-Gerät FP 1 bestimmt. Badtemp. bei Kugelrohrdestillation sind mit KR gekennzeichnet worden. Alle Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, in CCl_4 aufgenommen: IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 225 bzw. 257, NMR-Spektren mit dem Varian A-60 (wenn nicht anders angegeben), TMS als innerer Standard. Die Massenspektren wurden mit dem Varian M-66 (70 eV) aufgenommen, bei der Messung über die GC/MS-Kombination wurde zusätzlich ein Varian 5500 Interface und ein Varian Gaschromatograph 1520 benutzt.

Die Eingabe der Daten für die Spinsimulation erfolgte durch eine Teletype in einem Varian 620i Computer. Das nach einem Programm der Fa. Varian berechnete Spektrum wurde über das Spektrosystem 100 als Interface durch das Varian-Spektrometer A-60 D ausgeschrieben.

Die UV-Spektren wurden mit dem Spektrometer Beckman DK-2 A im Bereich von $\lambda = 200\text{--}500\text{ nm}$ bei 20° in Hexan gemessen. Die Messung der Dielektrizitätskonstanten zur Dipolmomentbestimmung

wurde mit einem Dipolmeter 01 nach Dr. K. Slevogt vorgenommen. Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Reaktion von Alkylaromaten mit Dichlorcarben, allgemeine Arbeitsvorschrift

Variante A. Zu einer Mischung des Alkylaromaten, 50-proz. Natronlauge und Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBAC) wird Chloroform unter Wasserkühlung zugetropft und anschliessend 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit Wasser verdünnt, die Phasen werden getrennt und die Chloroformphase wird mit Wasser neutral gewaschen.

Variante B. Alkylaromat, Äthylenoxid und Tetraäthylammoniumbromid (TEAB) werden einige Stunden im Einschlussrohr erhitzt und das erhaltene Reaktionsgemisch mit Wasser ausgewaschen.

Die nach beiden Varianten erhaltenen organischen Phasen werden getrocknet, Lösungsmittel bzw. Ausgangsprodukte am Rotationsverdampfer bei etwa 40°/12 Torr abgezogen und das zurückbleibende Rohprodukt dünnschichtchromatographisch (DC) untersucht. Danach wird durch eine grobe Säulenchromatographie an Kieselgel (0-15-0-30 mm) mit Benzin (30-70°) entsprechend angereichert und durch sorgfältige Säulenchromatographie abgetrennt.

Umsetzung von 2-Methyl-naphthalin (1) (A).

Aus 3.55 g (0.025 Mol) 1, 10 ccm Chloroform, 10 ccm 50-proz. Natronlauge und 0.2 g TEBAC werden neben 1.32 g Ausgangsprodukt 615 mg (9.5%) 1,2, 2-Trichlor-spiro[3,4-benzo-1,3,5-cycloheptatrien-7,1-cyclopropan] (4) als polareres Produkt isoliert. Sdp._{0.1} 95 (KB), Schmp. 66° (MeOH). (C₁₃H₉Cl₃ (271.6) Ber: C, 57.50; H, 3.34; Cl, 39.16. Gef: C, 57.44; H, 3.34; Cl, 38.86%; IR: 1620 cm; NMR: s τ 2.74(4), s 2.88 (1), d 3.08 (1) (J = 10 Hz), d 4.52 (1) (J = 10 Hz), AB-System 7.73, 8.21 (2) (J = 7.5 Hz); MS: M⁺ 270 (16), m/e 235 (85), m/e 199 (43), m/e 165 (41), m/e 139 (100).

Umsetzung von 2,3-Dimethyl-naphthalin (2)

(A) Aus 2.0 g 2, 10 ccm Chloroform, 10 ccm 50-proz. Natronlauge und 0.2 g TEBAC werden 1.68 g (49%) 6, 5 isoliert Sdp._{0.05} 100 (KR), Schmp. 93° (MeOH). (C₁₄H₁₁Cl₃ (285.6 Ber: C, 58.88; H, 3.88; Cl, 37.24 Gef: C, 58.88; H, 3.88; Cl, 37.26%; IR: 1622 cm; NMR: s τ 2.76 (4), s 2.93 (1), q 3.21 (1) (J = 1.4 Hz), AB-System 7.88, 8.08 (2) (J = 8 Hz), d 8.05 (3) (J = 1.4 Hz); UV: ε = 41800; Schalter bei 260 (7000); MS: M⁺ 284 (20), m/e 249 (100), m/e 178 (43), m/e 165 (35), m/e 152 (80); Dipolmoment: μ = 1.60D.

(B) Verbindung 2 (7.8 g; 0.05 Mol) Chloroform (11.8 g; 0.1 Mol) 15 ccm (0.3 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g TEAB werden 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Daraus werden neben 4.9 g (63%) Ausgangsprodukt und 3.6 g (25%) 5 noch 650 mg einer wesentlich polareren Fraktion isoliert. Umkristallisation aus Benzin liefert 130 mg (0.8%) 7 als Isomerengemisch (1:1), Schmp. 102° (Benzin). C₁₆H₁₅Cl₃ (329.7) Ber: C, 58.30; H, 4.58; Cl, 32.26. Gef: C, 58.83; H, 4.58; Cl, 32.26%; IR: 1620, 1120 cm; MS: M⁺ 328 (2), m/e 293 (2), m/e 265 (100), m/e 229 (15), m/e 165 (40). Durch sehr sorgfältige Chromatographie werden beide Isomeren getrennt (ca 80% Reinheit).

1. Isomeres. NMR s τ 2.79 (4), s 2.96 (1), q 3.32 (1) (J = 1.5 Hz), m 6.65-6.83 (4), AB-System 7.92, 8.30 (2) (J = 7.5 Hz), d 8.06 (3) (J = 1.5 Hz).

2. Isomeres. NMR: s τ 2.79 (4), s 3.04 (1), q 3.23 (1) (J = 1.5 Hz), m 6.65-6.83 (4), d 8.01 (3) J = 1.5 Hz, s 8.08 (2).

Umsetzung von 2-Äthyl-naphthalin (3) (B)

Verbindung 3 (5.0 g; 0.03 Mol), Chloroform (11.8 g; 0.1 Mol), 10 ccm (0.2 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g TEAB werden 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Daraus werden neben 3.8 g (76%) Ausgangsprodukt in der Reihenfolge der Polarität 2 Produkte erhalten.

Als 1. Produkt werden 155 mg (1.8%) 6 isoliert, Schmp. 90° (MeOH). (C₁₄H₁₁Cl₃ (285.6) Ber: C, 58.88; H, 3.88; Cl, 37.24. Gef: C, 58.86; H, 3.67; Cl, 36.90%; IR: 1620 cm; NMR: s τ 2.64 (4), s 2.85 (1), d 2.96 (1) (J = 10 Hz), d 4.45 (1) (J = 10 Hz), q 7.70 (1) (J = 6.5 Hz), d 8.64 (3) (J = 6.5 Hz); MS: M⁺ 284 (2), m/e 269 (5), m/e 249 (100), m/e 213 (8), m/e 178 (10).

Als 2. Produkt werden 75 mg (1%) 8 erhalten. Sdp._{0.05} 90° (KR) (C₁₃H₁₂Cl₂ (239.2) Ber: C, 65.29; H, 5.06; Cl, 29.65). Gef: C, 65.53; H, 5.12; Cl, 28.97%; IR: 3030, 2980, 1600, 857/cm; NMR: m τ 2.15-2.80 (7), d 4.10 (1) (J = 5 Hz), d q 6.45 (1) (J₁ = 5 Hz, J₂ = 7 Hz), d 8.38 (3) (J = 7 Hz); MS: M⁺ 238 (45), m/e 202 (12), m/e 169 (25), m/e 155 (100).

Umsetzung von 1-Methyl-naphthalin (17) (B)

Verbindung 17 (7.1 g; 0.05 Mol), Chloroform (11.8 g; 0.1 Mol), 15 ccm (0.3 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g TEAB werden 5 Stdn. auf 165° erhitzt. Daraus werden neben 5.0 g (70%) Ausgangsprodukt in der Reihenfolge der Polarität 2 Produkte isoliert.

Als 1. Produkt werden 176 mg (1.3%) 20 erhalten, Sdp._{0.1} 90°, Schmp. 72° (MeOH). (C₁₃H₉Cl₃ (271.6) Ber: C, 57.50; H, 3.34; Cl, 39.16. Gef: C, 57.56; H, 3.36; Cl, 38.96%); IR: 1625/cm; NMR (HA-100): m τ 2.5-3.0 (5), AB-System 3.49, 3.65 (2) (J = 6 Hz), B-Teil mit 11 Hz zum d aufgespalten, s 7.72 (2); MS: M⁺ 270 (2), m/e 235 (100), m/e 199 (85), m/e 165 (42), m/e 139 (68).

Als 2. Produkt werden 527 mg (3.9%) 19 isoliert, Sdp._{0.1} 90° (KR). (Gef: C, 57.66; H, 3.30; Cl, 39.46%); IR: 1620/cm; NMR: m 2.6-3.1 (5), dd 3.67 (1) (J₁ = 10 Hz, J₂ = 1.3 Hz), d 4.54 (1) (J = 10 Hz), AB-System 7.77, 8.17 (2) (J = 7 Hz); MS: M⁺ 270 (2), m/e 235 (100), m/e 199 (90), m/e 165 (55), m/e 139 (64).

Umsetzung von 1-Äthyl-naphthalin (18) (B)

Verbindung 18 (5.0 g; 0.03 Mol), Chloroform (11.8 g; 0.1 Mol), 10 ccm (0.1 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g TEAB werden 5 Stdn. auf 145° erhitzt. Daraus werden neben 3.6 g (72%) Ausgangsprodukt in der Reihenfolge der Polarität 3 Produkte isoliert.

Als 1. Produkt werden 20 mg (0.2%) 22 erhalten, Sdp._{0.05} 90° (KR), Schmp. 89° (MeOH). (C₁₄H₁₁Cl₃ (285.6) Ber: C, 58.88; H, 3.88; Cl, 37.24. Gef: C, 57.94; H, 3.90%, Cl, nicht bestimmt); IR: 1620 cm; NMR (HA-100): m τ 2.5-3.0 (5), m 3.5-3.75 (2), q 7.63 (1) (J = 6.5 Hz), d 8.50 (3) (J = 6.5 Hz); MS: M⁺ 284 (3), m/e 249 (100), m/e 213 (68), m/e 199 (30), m/e 139 (68).

Als 2. Produkt werden 46 mg (0.6%) 23 isoliert, Sdp._{0.05} 90° (KR). NMR: m τ 1.85-2.70 (7), d 3.92 (1) (J = 4 Hz), dq 5.64 (1) (J₁ = 7 Hz, J₂ = 4 Hz), d 8.28 (3) (J = 7 Hz); MS: M⁺ 238 (17), m/e 155 (100).

Als 3. Produkt werden 300 mg (3.2%) 21 erhalten, Sdp._{0.05} 90° (KR), Schmp. 94° (MeOH). (Gef: C, 58.96; H, 3.83; Cl, 37.05%); IR: 1620/cm; NMR: m 2.2-3.0 (5), dd 3.62 (1) (J₁ = 10 Hz, J₂ = 0.7 Hz), d 4.55 (1) (J = 10 Hz), q 7.75 (1) (J = 6.5 Hz), d 8.58 (3) (J = 6.5 Hz); MS: M⁺ 284 (3), m/e 249 (100), m/e 213 (93), m/e 199 (42), m/e 139 (68).

Umsetzung von 9-Methyl-phenanthren (24) (B)

Verbindung 24 (1.92 g; 0.01 Mol), Chloroform (5.9 g; 0.05 Mol), 5 ml (0.1 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g TEAB werden 5 Stdn. auf 173° erhitzt. Daraus werden neben 810 mg Ausgangsprodukt 565 mg (18%) 25 als polares Produkt isoliert, Sdp._{0.1} 160°, Schmp. 147° (MeOH). (C₁₇H₁₁Cl₃ (321.6) Ber: C, 63.82; H, 3.45; Cl, 33.07. Gef: C, 64.00; H, 3.44; Cl, 33.03%); IR: 1625/cm; NMR: m τ 2.2-2.85 (8), s 3.05 (1), s 7.78 (2); MS: M⁺ 320 (5), m/e 285 (100), m/e 249 (95), m/e 215 (30), m/e 189 (26), m/e 153 (54).

Umsetzung von Toluol (26) (A)

Aus 184 g (2 Mol) 26, 100 ccm 50-proz. Natronlauge, 236 g (2 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC werden 2 Fraktionen isoliert.

Die 1. Fraktion besteht aus 200 mg (0.05%) 27-29 (Isomeren-Gemisch), Sdp._{0.1} 50° (KR). IR: 1618, 1600/cm; NMR: (HA-100): m τ 3.2-3.8 (3), m 4.4-4.65 (2), AB-System 7.78, 8.20 (J = 7.5 Hz) (etwa 10% von 2 Protonen), AB-System 8.57, 8.65 (J = 6.5 Hz) (etwa 80% von 2 Protonen), AB-System 8.62, 8.68 (J = 7 Hz) etwa 10% von 2 Protonen); UV: λ_{max} = 210 nm (ε = 12800), 271 (2370); MS: M⁺ 220 (3), m/e 185 (71), m/e 149 (71), m/e 124 (28), m/e 115 (40), m/e 89 (100); GC-MS (SE 30-Säule, N₂, 130°): 3 peaks mit M⁺ 220.

Die 2. Fraktion besteht aus 30 mg (0.01%) 2,2-Dichloräthyl-benzol (30). Sdp._{0.1} 40°. NMR: s τ 2.75 (5), t 4.23 (1) (J = 6.5 Hz), d 6.56 (2) (J = 6.5 Hz); MS: M⁺ 174 (35), m/e 139 (5), m/e 103 (16), m/e 91 (100).

Umsetzung von o-Xylol (31) (A)

Aus 106 g (1 Mol) 31, 200 ccm 50-proz. Natronlauge, 236 g (2 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC werden 3 Fraktionen erhalten.

Die 1. Fraktion besteht aus 355 mg (0.15%) 32, Sdp._{0.1} 50° (KR), Schmp. 44° (Pentan). (C₁₀H₉Cl₃ (235.5) Ber: C, 50.99; H, 3.85; Cl, 45.16. Gef: C, 51.30; H, 3.70; Cl, 45.14%); IR: 1605, 1580/cm; NMR (HA-100): Die olefin. Protonen geben ein ABCD-System, dessen Daten aus der Spinsimulation hervorgehen: τ_A 3.61, τ_B 3.54, τ_C 3.71, τ_D 3.37 (J_{AB} = 6 Hz, J_{AC} = 1 Hz, J_{AD} = 0 Hz, J_{BC} = 11 Hz, J_{BD} = 0.5 Hz, J_{CD} = 6 Hz). Ferner: AB-System 7.92, 8.08 (2) (J = 7.5 Hz), s 8.12 (3); UV: λ = 222 nm (ε = 13600), 280 (3640); MS: M⁺ 234 (17), m/e 199 (100), m/e 163 (27), m/e 138 (36), m/e 128 (30), m/e 103 (45).

Die 2. Fraktion besteht aus 540 mg (0.23%) 33 (Isomeren-Gemisch, etwa 1:1), Sdp._{0.1} 50° (KR). NMR

(HA-100): m τ 3.35-3.8 (3), m 4.6-4.9 (1), s 8.05 (etwa 50% von 3 Protonen), s 8.13 (etwa 50% von 3 Protonen), AB-System 8.09, 8.37 (2) ($J = 7.5$ Hz); UV: $\lambda = 224.5$ nm ($\epsilon = 11500$), 283 (2280); MS: M^{\oplus} 234 (9), m/e 199 (100), m/e 163 (24), m/e 138 (66), m/e 128 (38), m/e 103 (70).

Die 3. Fraktion besteht aus einem nicht trennbaren Gemisch von **34** und **35**. Das Gemisch wird wie üblich mit Kalium-tert.-butylat in *t*-Butanol behandelt und chromatographisch aufgearbeitet. Neben nicht näher charakterisiertem 2-Methyl- ω -chlorstyrol werden dabei 605 mg (0.26%) **34** isoliert, Sdp._{0.1} 50° (KR). (Gef: C, 51.35; H, 3.24%); NMR (HA-100): Die olefin. Protonen geben ein ABCD-System, dessen Daten aus der Spinsimulation hervorgehen. τ_A 3.65, τ_B 4.91, τ_C 3.61, τ_D 3.41 ($J_{AB} = 0.8$ Hz, $J_{AC} = 0.8$ Hz, $J_{AD} = 0$ Hz, $J_{BC} = 9$ Hz, $J_{BD} = 0.8$ Hz, $J_{CD} = 6.5$ Hz, $J_{A,CH_2} = 1$ Hz). Ferner: d τ 8.13 (3) ($J = 1$ Hz), AB-System 8.17, 8.38 (2) ($J = 7.5$ Hz); UV: $\lambda = 225$ nm ($\epsilon = 14000$), 278 (3110); MS: M^{\oplus} 234 (15), m/e 199 (100), m/e 163 (28), m/e 138 (49), m/e 128 (33), m/e 103 (56).

Bei einem Ansatz nach Variante B werden 0.4% 2-(2,2-Dichloräthyl)-toluol (**35**) isoliert. Sdp._{0.1} 40°. NMR: s τ 2.87 (4), t 4.23 (1) ($J = 6.5$ Hz), d 6.54 (2) ($J = 6.5$ Hz), s 7.6 (3); MS: M^{\oplus} 188 (25), m/e 105 (100).

Umsetzung von *m*-Xylol (**36**) (A)

Aus 53 g (0.5 Mol) **36**, 75 ccm 50-proz. Natronlauge, 118 g (1 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC werden 2 Fraktionen erhalten.

Die 1. Fraktion besteht aus 1.95 g (1.6%) **37**, das ein Isomeren-Gemisch darstellt. Sdp._{0.1} 60° (KR). NMR: m 3.3-5.0 (3), m 7.5-8.65 (5); UV: $\lambda = 263$ nm.

Die 2. Fraktion besteht aus 170 mg (0.2%) **38**, Sdp._{0.1} 40° (KR). NMR: m τ 2.8-3.2 (4), t 4.25 (1) ($J = 6.5$ Hz), d 6.62 (2) ($J = 6.5$ Hz), s 7.67 (3); MS: M^{\oplus} 188 (33), m/e 105 (100).

Umsetzung von *p*-Xylol (**39**) (A)

Aus 53 g (0.5 Mol) **39**, 75 ccm 50-proz. Natronlauge, 118 g (1 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC werden 2 Produkte erhalten.

Als 1. Produkt werden 450 mg (0.4%) **40** isoliert, Sdp._{0.1} 50° (KR). IR: 1625, 1603/cm; NMR: q τ 3.68 (1) ($J = 1$ Hz), AB-System 3.83, 4.58 (2) ($J = 10$ Hz), s 4.59 (1), d 7.92 (3) ($J = 1$ Hz), AB-System 8.47, 8.55 (2) ($J = 7$ Hz); UV: $\lambda = 212$ nm ($\epsilon = 15500$), 268 (2660); MS: M^{\oplus} 234 (4), m/e 199 (100), m/e 163 (42), m/e 138 (26), m/e 128 (24).

Als 2. Produkt werden 145 mg (0.15%) 4-(2,2-Dichloräthyl)-toluol (**41**) erhalten. Sdp._{0.1} 50° (KR). NMR: s τ 2.94 (4), t 4.29 (1) ($J = 6.5$ Hz), d 6.64 (2) ($J = 6.5$ Hz), s 7.69 (3); MS: M^{\oplus} 188 (20), m/e 105 (100).

Umsetzung von 2-Methyl-anisol (**42**) (A)

Aus 12.2 g (0.1 Mol) **42**, 50 ccm 50-proz. Natronlauge, 118 g (1 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC werden nach Abdestillieren von 9.1 g (75%) Ausgangsverbindung bei 58°/13 Torr 3 Produkte erhalten.

Das 1. Produkt besteht aus 50 mg (0.2%) **43**, Sdp._{0.1} 50° (KR), Schmp. 54° (Pentan). (C₁₀H₉Cl₃O (251.5) Ber: C, 47.75; H, 3.61; Cl, 42.28. Gef: C, 47.63; H, 3.60; Cl, 42.22%); IR: 1615, 1600/cm; NMR (HA-100): Die olefin. Protonen geben ein ABCD-System, dessen Daten aus der Spinsimulation hervorgehen: τ_A 4.32, τ_B 3.62, τ_C 3.92, τ_D 3.36 ($J_{AB} = 6.5$ Hz, $J_{AC} = 0$ Hz, $J_{AD} = 0$ Hz, $J_{BC} = 11$ Hz, $J_{BD} = 0$ Hz, $J_{CD} = 6$ Hz). Ferner: s τ 6.35 (3), AB-System 7.74, 7.91 (2) ($J = 7.5$ Hz); UV: $\lambda = 207$ nm ($\epsilon = 15400$), Schulter bei 222 (12700), 299 (3960); MS: M^{\oplus} 250 (16), m/e 235 (30), m/e 215 (25), m/e 185 (30), m/e 124 (100).

Als 2. Produkt werden 283 mg (1.1%) **44** erhalten, Sdp._{0.1} 60° (KR), NMR: m τ 3.4-3.65 (3), m 4.6-4.9 (1), s 6.30 (3), AB-System 7.87, 8.32 (2) ($J = 7$ Hz); UV: $\lambda = 227$ nm ($\epsilon = 13500$), Schulter 283 (1860), 299 (2050); MS: M^{\oplus} 250 (7), m/e 235 (27), m/e 215 (56), m/e 185 (23), m/e 123 (100).

Als 3. Produkt werden 40 mg (0.2%) 2-(2,2-Dichloräthyl)-anisol (**45**) erhalten. Sdp._{0.1} 40° (KR). NMR: m τ 2.65-3.35 (4), t 4.08 (1) ($J = 6.5$ Hz), s 6.18 (3), d 6.57 (2) ($J = 6.5$ Hz); MS: M^{\oplus} 204 (87), m/e 121 (100), m/e 91 (81).

Umsetzung von Mesitylen (**46**) (A)

Aus 60 g (0.5 Mol) **46**, 100 ccm 50-proz. Natronlauge, 118 g (1 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC wird nach Abdestillieren von 51 g (84%) Ausgangsverbindung bei 56°/20 Torr eine auch nach wiederholter Chromatographie einheitliche (DC) Fraktion erhalten, die aus 275 mg (1.7%) **47** besteht, (Isomerenmisch, nach NMR etwa 1:1:1), NMR: s τ 3.32, s 3.62, m 3.80, s 4.37, m 4.57, m 4.70, m 4.78, m 5.08 (alle Signale zusammen entsprechen 3 olefin. Protonen), m 7.65-8.65 (8).

Umsetzung von Durol (48) (A, 70 Stdn.)

Aus 13.4 g (0.1 Mol) **48**, 30 ccm 50-proz. Natronlauge, 59 g (0.5 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC (70 Stdn. Reaktionszeit) werden nach Abdestillieren von 9.0 g (67%) Ausgangsverbindung bei 82°/14 Torr 9.3 g Rohprodukt erhalten, das nach grober Vorchromatographie wiederholt sorgfältig chromatographiert aus einer Vielzahl von Produkten (DC) die Isolierung von 3 Reinprodukten erbringt.

Das 1. Produkt besteht aus **49a** (Ausbeute 8% durch GC-Vergleich des am Kugelrohr destillierten Rohprodukts) Sdp._{0.1} 50° (KR). NMR: m τ 3.69 (1), m 4.90 (1), m 7.95–8.15 (9), AB-System 8.18, 8.44 (2) (*J* = 7.5 Hz); UV: λ = 227 nm, 269 nm; MS: M⁺ 262 (21), *m/e* 247 (6), *m/e* 227 (100), *m/e* 212 (3), *m/e* 191 (23), *m/e* 177 (12).

Beim Versuch der Reinigung von **49** durch präparative Gaschromatographie (EGS-Säule, 200°, H₂) wird **50** (nach NMR Gemisch zweier Isomere **a** und **b**) erhalten, Sdp._{0.1} 50 (KR), NMR: s τ 2.92 (etwa 50% eines Protons), s 3.02 (etwa 50% eines Protons) d 3.30 (etwa 50% eines Protons) (*J* = 1.5 Hz), d 3.35 (etwa 50% eines Protons) (*J* = 1.5 Hz), q 6.58 (1) (*J* = 7.5 Hz), m 7.60–7.82 (6), d 8.64 (3) (*J* = 7.5 Hz); UV: λ = 215 nm (*ε* = 20300), 221 (23600), 227 (27700), 235 (23400), 271 (8900), 296 (2150), 308 (1340); MS: M⁺ 226 (58), *m/e* 211 (19), *m/e* 191 (100), *m/e* 176 (35), *m/e* 156 (37).

Als 2. Produkt der Säulenchromatographie lässt sich ein **51a** isolieren (Ausbeute 12%, GC-Vergleich), Sdp._{0.1} 100° (KR), Schmp. 115° (MeOH). C₁₃H₁₃Cl₃ (346.5) Ber: C, 45.06; H, 3.78. Gef: C, 45.02; H, 3.96% NMR: s τ 3.98 (1), q 4.31 (1) (*J* = 1.5 Hz) AB-System 7.88, 8.11 (2) (*J* = 8 Hz), d 8.33 (3) (*J* = 1.5 Hz) s 8.48 (3), s 8.52 (3); MS: M⁺ 344 (1), *m/e* 329 (5), *m/e* 309 (79), *m/e* 273 (40), *m/e* 238 (54), *m/e* 213 (100), *m/e* 178 (76).

Als 3. Produkt wird noch ein **51b** erhalten (Ausbeute 4%, GC-Vergleich), Sdp._{0.1} 100° (KR), Schmp. 67° (Pentan), NMR (HA-100): q τ 4.74 (1) (*J* = 1.5 Hz), q 7.47 (1) (*J* = 2 Hz). AB-System 8.13, 8.48 (2) (*J* = 7.5 Hz), d 8.07 (3) (*J* = 1.5 Hz), d 8.26 (3) (*J* = 2 Hz), s 8.29 (3); MS: M⁺ 344 (1), *m/e* 329 (3), *m/e* 309 (100), *m/e* 273 (40), *m/e* 238 (55), *m/e* 213 (100), *m/e* 178 (52).

Umsetzung von 48 (A, 2 Stdn.)

Aus 67 g (0.5 Mol) **48**, 150 ccm 50-proz. Natronlauge, 236 g (2 Mol) Chloroform und 0.5 g TEBAC (2 Stdn. Reaktionszeit) ergeben sich durch Destillation bei 100°/0.1 Torr (KR) 4.5 g Rohprodukt. Durch Säulenchromatographie werden 3 Produktgruppen erhalten.

Aus der 1. Produktgruppe lässt sich durch fraktionierte Kugelrohrdestillation ein **49b** (Ausbeute 0.3%, GC-Vergleich) isolieren, Sdp._{0.04} 60° (KR), Schmp. 65° (MeOH). (C₁₂H₁₃Cl₃ (263.6) Ber: C, 54.68; H, 4.97; Gef: C, 54.65; H, 4.34%) NMR: s τ 3.75 (1) m 4.00 (1), m 8.0–8.35 (9), AB-System 8.25, 8.32 (2) (*J* = 6.5 Hz); UV: λ = 206 nm (*ε* = 16200), 226 (13300), 273 (5230); MS: M⁺ 262 (15), *m/e* 227 (100), *m/e* 191 (7).

Die 2. Produktgruppe besteht aus einem untrennbaren Gemisch des Isomeren **49a** (0.6% GC-Vergleich) und einer zweiten Substanz, die wahrscheinlich ein weiteres Isomeres **49** (0.4%, GC-Vergleich) darstellt.

Aus der 3. Produktgruppe lässt sich durch fraktionierte Kugelrohrdestillation ein weiteres X,2,2'-Trichlor-X,X,X-trimethyl-spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,1'-cyclopropan] **49c** (0.6%, GC-Vergleich) isolieren. Sdp._{0.04} 60° (KR). NMR: m τ 3.85 (1), m 4.94 (1), s 7.90 (3), d 8.05 (3) (*J* = 1 Hz), s 8.18 (3), AB-System 8.25, 8.47 (2) (*J* = 7 Hz); UV: λ = 198 nm (*ε* = 13700), 228 (13100), 266 (3960); MS: M⁺ 262 (17), *m/e* 227 (100), *m/e* 191 (13).

Umsetzung von 2-Methyl-furan (52) (A)

Zu einer Mischung von 10 ccm Chloroform, 20 ccm 50-proz. Natronlauge und 0.5 g TEBAC werden 2.05 g (0.025 Mol) **52** in 10 ccm Chloroform zugetropt und 4 Stdn. unter N₂ gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird grob chromatographiert und bei 40°/0.03 Torr (KR) destilliert. Es werden 126 mg (2.5%) **54** erhalten, IR: 1630/cm; NMR: ABC-System 3.42, 3.61, 4.51 (3) (*J*_{AB} = 0 Hz, *J*_{AC} = 5.5 Hz, *J*_{BC} = 5.5 Hz), AB-System 7.75, 8.01 (2) (*J* = 9 Hz); UV: λ = 205 nm (*ε* = 4640), 288 (2230), 295 (2450), Schulter 305 (2160); MS: M⁺ 210 (9), *m/e* 175 (100), *m/e* 128 (20), *m/e* 114 (8).

Umsetzung von 2-Methyl-thiophen (53) (A)

Aus 2.0 g (0.02 Mol) **53** wie bei **52** beschrieben. Es werden 105 mg (2.3%) **55** erhalten, Sdp._{0.01} 50° (KR), Schmp. 72°, IR: 1600/cm; NMR: Die olefin. Protonen ergeben ein ABC-System, dessen Daten aus der Spinsimulation hervorgehen: τ_A 3.40, τ_B 3.58, τ_C 3.66 (*J*_{AB} = 0.2 Hz, *J*_{AC} = 6.3 Hz, *J*_{BC} = 9 Hz); AB-System 7.61, 8.28 (2) (*J* = 8.5 Hz), UV: λ = 212 (*ε* = 4630), 244 (4600) 333 (2130); MS: M⁺ 226 (14), *m/e* 191 (100), *m/e* 155 (17), *m/e* 130 (79).

Umsetzung von 2-Methyl-benzofuran (A)

Aus 2.64 g (0.02 Mol) 2-Methyl-benzofuran, 20 ccm Chloroform, 20 ccm 50-proz. Natronlauge und 0.5 g TEBAC werden 1.96 g (38%) **56** erhalten, Sdp._{0.01} 70°, Schmp. 73° (Benzin), IR: 1610/cm; NMR: m τ 2.7-3.3 (5), AB-System 7.66, 7.90 (2) (*J* = 9 Hz); UV: λ = 230 (ε = 23700), 277 (6300), 314 (4600); MS: M⁺ 260 (8), m/e 225 (100), m/e 189 (5), m/e 155 (100).

Umsetzung von 2 mit einem CFCI/CCl₂-Gemisch (B)

Verbindung **2** (7.8 g; 0.05 Mol), Fluordichlormethan (30.6 g; 0.3 Mol), Chloroform, (5.9 g; 0.05 Mol) Äthylenoxid (20 ccm; 0.4 Mol) und 0.5 g TEAB werden 5 Stdn. auf 165° erhitzt. Daraus werden in der Reihenfolge der Polarität 27 mg (0.2%) **5** und 350 mg (2.5%) **57** als Isomergemisch (1:1) isoliert. Durch sehr sorgfältige Chromatographie werden beide Isomeren getrennt (97% Reinheit). 1. Isomeres **57a**: Sdp._{0.01} 85°, Schmp. 79-80° (MeOH), NMR (XL-100): m 2.7-2.8 (4), s 3.02 (1), q 3.22 (1) (*J* = 1.6 Hz), d 8.07 (3) (*J* = 1.6 Hz), ABX-System 7.85, 8.36 (2) (*J*_{AB} = 8 Hz, *J*_{AX} = 16 Hz, *J*_{BX} = 8 Hz); MS: M⁺ 268 (27), m/e 233 (100), m/e 197 (13), m/e 165 (13), m/e 152 (33). 2. Isomeres **57b**: Sdp._{0.01} 85°, Schmp. 60-61° (MeOH), NMR (XL-100): m τ 2.7-2.8 (4), s 2.95 (1), q 3.28 (1) (*J* = 1.3 Hz), d 8.00 (3) (*J* = 1.3 Hz), ABX-System 8.07, 8.13 (2) (*J*_{AB} = 8.5 Hz, *J*_{AX} = 16.5 Hz, *J*_{BX} = 9.2 Hz); NMR (XL-100, C₆D₆): ABX-System 8.42, 8.30; MS: M⁺ 268 (28), m/e 233 (100), m/e 197 (14), m/e 165 (12), m/e 152 (28).

Hydrierung der Spiroonatriene

Hydrierung von 5 mit H₂/Pd-C. 1.135 g **5** werden in 50 ccm Eisessig mit 250 mg Pd/C (5%) bei 23° unter Normaldruck hydriert. Nach Beendigung der H₂-Aufnahme (etwa 50 Stdn.) wird wie üblich aufgearbeitet und der ölige Rückstand wiederholt an Kieselgel mit Benzin chromatographiert. In der Reihenfolge der Polarität werden 3 Produkte isoliert.

Als 1. Produkt werden 370 mg (33%) **9** erhalten, Schmp. 96°. (C₁₄H₁₃Cl₃ (287.6) Ber: C, 58.47; H, 4.56; Cl, 36.98. Gef: C, 58.47; H, 4.51; Cl, 36.84%); NMR: m 2.75-3.05 (4), s 3.10 (1), m 7.2-7.3 (3), d 8.58 (3) (*J* = 6 Hz), AB-System 8.90, 9.06 (2) (*J* = 7 Hz); UV: λ = 205 nm (ε = 24300), 256 (14200); MS: M⁺ 286 (6), m/e 190 (100), m/e 175 (65), m/e 155 (84).

Als 2. Produkt werden 110 mg (11%) **11** erhalten, Schmp. 136°. (C₁₄H₁₆Cl₂ (255.2) Ber: C, 65.89; H, 6.32; Cl, 27.79. Gef: C, 65.90; H, 6.39; Cl, 27.97%); NMR (HA-100): s τ 2.97 (4), dd 6.89 (1) (*J*₁ = 14 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz), m 7.15-7.5 (3), m 7.8-8.5 (3), s 8.69 (2), d 9.18 (3) (*J* = 7 Hz); UV: λ = 263 nm (ε = 265), 267 (218), 270 (240); MS: M⁺ 254 (5) m/e 158 (100), m/e (39), m/e 129 (71).

Als 3. Produkt werden 25 mg (3%) **10** nicht ganz rein erhalten, Schmp. 90°, NMR: s τ 2.91 (4), q 3.30 (1) (*J* = 1.7 Hz), AB₂-System 5.78, 6.90 (3) (*J* = 8.5 Hz), d 7.57 (3) (*J* = 1.7 Hz), AB-System 8.88, 9.12 (2) (*J* = 7 Hz).

Hydrierung von 5 mit H₂/PtO₂. 1.255 g **5** werden in 50 ccm Eisessig mit 120 mg PtO₂ bei 22° unter Normaldruck hydriert. Nach Beendigung der H₂-Aufnahme (etwa 50 Stdn.) wird wie üblich aufgearbeitet und wie oben chromatographiert. Als einziges Produkt werden 702 mg (62%) **12** (Isomergemisch) isoliert; Sdp._{0.01} 95°. (C₁₄H₂₂Cl₂ (261.2) Ber: C, 64.37; H, 8.49; Cl, 27.14. Gef: C, 64.66; H, 8.19; Cl, 27.58%); NMR: m τ 7.8-9.2; MS: Kein M⁺, m/e 164 (31), m/e 149 (20), m/e 135 (35).

Umsetzung von 5 mit Li und t-Butanol

Verbindung **5** (800 mg), Li (1.0 g) und 10 ccm t-Butanol werden in 30 ccm Äther unter Rückfluss erhitzt, bis das Li gelöst. Nach Zersetzen mit Eis und üblicher Aufarbeitung wird am Kugelrohr (50°/0.1 Torr) destilliert, wobei 340 mg Rohprodukt erhalten werden. Nach GC sind zwei Hauptsubstanzen zu 50 bzw. 12% enthalten, die präparativ gaschromatographisch (SE 30, N₂, 165°) isoliert werden. Hauptprodukt ist **13** Sdp._{0.1} 50°. (C₁₄H₁₈ (186.3) Ber: C, 90.26; H, 9.74. Gef: C, 90.32; H, 9.59%); NMR: s 3.04 (4), dd 6.76 (1) (*J*₁ = 14 Hz, *J*₂ = 2 Hz), m 7.0-7.65 (3), m 7.8-9.4 (3), d 9.30 (3) (*J* = 5 Hz), m 9.55-9.8 (4); MS: M⁺ 186 (45), m/e 171 (13), m/e 158 (35), m/e 143 (54), m/e 129 (100).

Nebenprodukt ist **14**; Sdp._{0.1} 50°. (C₁₄H₁₆ (184.3) Ber: C, 91.30; H, 8.70. Gef: C, 91.32, H, 8.74%); NMR: s τ 3.05 (4), q 3.72 (1) (*J* = 1.2 Hz), m 7.0-7.25 (2), m 8.1-8.35 (2), d 8.32 (3) (*J* = 1.2 Hz), m 8.9-9.25 (2), m 9.3-9.65 (2); MS: M⁺ 184 (100), m/e 169 (44), m/e 155 (88), m/e 141 (72), m/e 128 (55).

Umsetzung von 12 mit Li und t-Butanol

Verbindung **12** (392 mg), Li (1.0 g) und 10 ccm t-Butanol werden in 20 ccm Äther wie oben umgesetzt. Das Destillat ist ohne weitere Trennung genügend rein und besteht aus 219 mg (88%) **15** (Isomeren-

gemisch); Sdp._{0.1} 50°. (C₁₄H₂₄ (192:3) Ber: C, 87.42; H, 12.58. Gef: C, 86.42; H, 12.23%); NMR: m 7.85–9.4 (17), d 9.32 (3) (*J* = 6 Hz), m 9.6–9.85 (4); MS: M⁺ 192 (1), *m/e* 164 (57), *m/e* 149 (33), *m/e* 135 (22), *m/e* 121 (36), *m/e* 108 (100).

Umsetzung von 4 mit Li und *t*-Butanol

Verbindung 4 (670 mg), Li (1.0 g) und 10 ccm *t*-Butanol werden in 40 ccm Äther wie oben umgesetzt. Das Rohprodukt (etwa 80% Ausbeute) wird an Kieselgel mit Benzin chromatographiert und präparativ gaschromatographisch gereinigt (Carbowax 20%, N₂, 175°). Es werden 178 mg (40%) reines 16 isoliert, Sdp._{0.1} 50°, Schmp. 40° (MeOH) (C₁₃H₁₆ (172:3) Ber: C, 90.64; H, 9.36. Gef: C, 90.53; H, 9.33%); NMR: s τ 3.02 (4), m 7.05–7.3 (4), m 8.4–8.7 (4), s 9.67 (4); MS: M⁺ 172 (65), *m/e* 157 (100), *m/e* 143 (95), *m/e* 129 (78), *m/e* 104 (100).

Danksagung—Wir danken der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹ W. v. E. Doering und H. L. Knox, *J. Am. chem. Soc.* **72**, 2305 (1950)
- ² G. L. Closs und L. E. Closs, *Tetrahedron Letters* 38 (1960)
- ³ R. W. Murray, *Ibid.* 27 (1960)
- ⁴ F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski, J. Windhoff und D. Klamann, *Ibid.* 1175 (1968)
- ⁵ W. E. Parham, D. A. Bolon und E. E. Schweitzer, *J. Am. chem. Soc.* **83**, 603 (1961)
- ⁶ E. K. Fields, *Ibid.* **84**, 1744 (1962)
- ⁷ G. Blume und P. Weyerstahl, *Tetrahedron Letters* 3669 (1970)
- ⁸ M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, *Ibid.* 4659 (1969)
- ⁹ Auf anderem Wege sind Spiroonatriene von folgenden Autoren dargestellt worden: W. M. Jones und C. L. Ennis, *J. Am. chem. Soc.* **89**, 3069 (1967); T. Mukai, T. Nakazawa und K. Isobe, *Tetrahedron Letters* 565 (1968); M. Jones und E. W. Petrillo, *Ibid.* 3953 (1969)
- ¹⁰ *Varian Publication* Nr. 87–131–227