

Inter- versus intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion von phenylsubstituierten Dichlorcyclopropanen

Lutz Anke und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

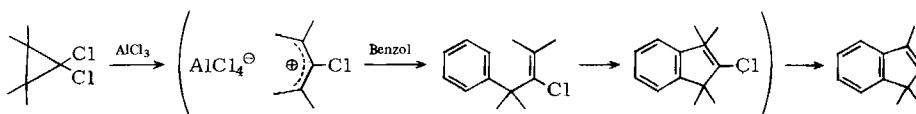
Eingegangen am 2. Februar 1984

Die Friedel-Crafts-Reaktion der phenylsubstituierten Dichlorcyclopropane **1–9** ergibt unterschiedliche Resultate. So liefern **1** (\rightarrow **10, 11**), **3** (\rightarrow **12**), **4** (\rightarrow **13**), **6** (\rightarrow **14**), **8** (\rightarrow **15**) und **9** (\rightarrow **16**) durch intermolekulare Reaktion mit Benzol in bekannter Weise die jeweiligen Indene. **2** (\rightarrow **18**), **5** (\rightarrow **21**) und **7** (\rightarrow **22**) reagieren jedoch auch in Gegenwart von Benzol ausschließlich intramolekular zu 2-Chlorindenen. In CS_2 ohne Benzol ergeben auch **1** (\rightarrow **17**), **3** (\rightarrow **19**), **4** (\rightarrow **20**) und **9** (\rightarrow **23**) 2-Chlorindene. Das unterschiedliche Verhalten kann mit sterischen Faktoren des Chlorallyl-Kations, des reaktiven Zwischenprodukts, erklärt werden.

Inter- versus Intramolecular Friedel-Crafts Reaction of Phenyl-substituted Dichlorocyclopropanes

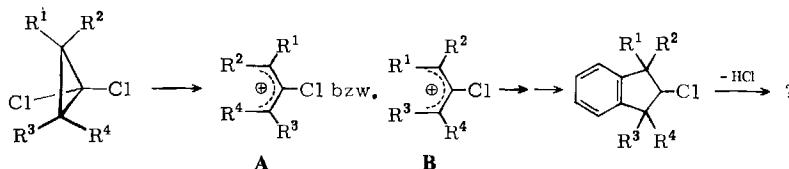
Friedel-Crafts reactions of the phenyl-substituted dichlorocyclopropanes **1–9** show different results. Thus, **1** (\rightarrow **10, 11**), **3** (\rightarrow **12**), **4** (\rightarrow **13**), **6** (\rightarrow **14**), **8** (\rightarrow **15**), and **9** (\rightarrow **16**) yield indenes by the known intermolecular reaction with benzene. However, **2** (\rightarrow **18**), **5** (\rightarrow **21**), and **7** (\rightarrow **22**) react even in presence of benzene to give exclusively 2-chloroindenes. In CS_2 (without benzene) **1** (\rightarrow **17**), **3** (\rightarrow **19**), **4** (\rightarrow **20**), and **9** (\rightarrow **23**) also form 2-chloroindenes. This different behaviour can be explained by steric factors of the chlorallyl cations, the reactive intermediates.

In Fortführung unserer Untersuchungen über das Reaktionsverhalten hochsubstituierter Dichlorcyclopropane¹⁾ haben wir uns mit der Friedel-Crafts-Reaktion dieser Verbindungsklasse beschäftigt. Grundsätzlich ist der Ablauf dieser Reaktion von Dihalogenocyclopropanen mit Benzol und anderen Aromaten gut untersucht^{2–4)}, wie das einfache Beispiel des Tetramethylderivats zeigen möge.



Unter der Einwirkung von AlCl_3 erfolgt schon bei sehr milden Reaktionsbedingungen disrotatorische Ringöffnung zum 2-Chlorallyl-Kation, das mit Benzol zu einem Chlorallylbenzol reagiert. Eine zweite Friedel-Crafts-Reaktion, jetzt *intramolekular*, führt zum 2-Chlorindan, das unter den üblichen Reaktionsbedingungen spontan HCl abspaltet und sich unter Wagner-Meerwein-Umlagerung zum Inden stabilisiert.

Ausgehend von den tetrasubstituierten Dichlorcyclopropanen **1 – 5**, bei denen mindestens ein Substituent eine Phenylgruppe ist, interessierte uns besonders der letzte Schritt, da hier bei vier verschiedenen Substituenten schon *eine* Wagner-Meerwein-Umlagerung theoretisch vier verschiedene Indene liefern könnte.



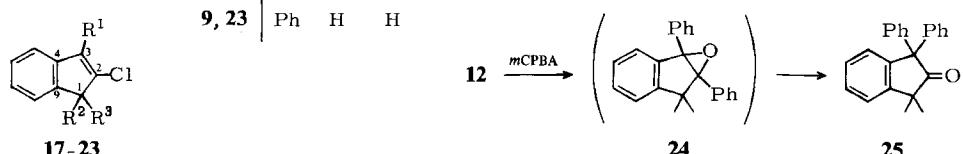
Auch wenn durch die bekannte unterschiedliche Wanderungsfähigkeit Einschränkungen zu erwarten waren, so sollten die Ergebnisse doch aufschlußreich sein, zumal die jeweiligen Substitutionsmuster am Inden durch die NMR-Spektren leicht zu erkennen sein sollten.

Friedel-Crafts-Reaktion von **1 – 9** mit Benzol

Die Dichlorcyclopropane **1 – 5** wurden in herkömmlicher Weise^{2b)} mit Benzol in Gegenwart von AlCl₃ bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei höchst unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden.

Aus der Umsetzung von **3** wurde als einziges Reaktionsprodukt neben viel Polymerem das Inden **12** isoliert, dessen Struktur sich einwandfrei aus einem Signal für zwei Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 1.42 ergibt. Hier müssen nach Abspaltung von Cl⁻ aus dem Chlorindan erst eine 1,2-Phenyl- und dann eine 1,3-Methyl-Wanderung zum voll konjugierten System eingetreten sein. Die zum Vergleich mit Lit.-Angaben³⁾ durchgeführte Epoxidierung lieferte mit überschüssiger *m*-Chlorperbenzoesäure über das Epoxid **24** durch säurekatalysierte Umlagerung das Keton **25**.

1 – 9	R ¹	R ²	R ³	10 – 16	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
	Me	Me	Me		Me	Ph	Me	Me
1, 17	Me	Me	Me	10	Me	Ph	Me	Me
2, 18	Ph	Me	Me	11	Me	Me	Ph	Me
3, 19	Me	Me	Ph	12	Ph	Ph	Me	Me
4, 20	Me	–[CH ₂] ₅ –		13	Me	Ph	–[CH ₂] ₅ –	
5, 21	Ph	–[CH ₂] ₅ –		14	Ph	Ph	H	Me
6	Me	H	Ph	15	Ph	Me	H	Me
7, 22	Ph	H	Ph	16	Ph	Ph	H	H
8	H	Me	Me					
9, 23	Ph	H	H					



Das Dichlorcyclopropan **1** lieferte ein Gemisch zweier Indene, **10** und **11**, im Verhältnis von etwa 2:1, das sich chromatographisch trennen ließ. Beim Hauptprodukt **10** ist die Phenylgruppe, bei **11** eine der beiden Methylgruppen von C-3 gewandert. Die Konstitution von **11** ergibt sich zweifelsfrei aus den drei deutlich verschiedenen Methyl-

signalen im ^1H -NMR-Spektrum. Die Zuordnung des bekannten **10** mit Phenyl an C-2 und Methyl an C-3 wird durch die Betrachtung der ^{13}C -NMR-Werte (s. Tab. 1) bestätigt, die eine alternative Struktur (2-Me, 3-Ph) ausschließt. Der Vergleich mit gesicherten Strukturen wie **11** bzw. **12** erlaubt den Schluß, daß bei den tetrasubstituierten Indenen **10 – 13** der Ersatz einer Methyl- durch eine Phenylgruppe an C-1, -2 oder -3 eine Tieffeldverschiebung des jeweiligen C-Atoms um etwa 5 ppm mit sich bringt.

Tab. 1. Charakteristische ^{13}C -NMR-Werte (δ , in CDCl_3) der Indene **10 – 16** sowie von 1,1,2,3-Tetramethyl- (TMI) und 3-Methyl-2-phenylinden (MPI)

Nr.	C-1	C-2 (s)	C-3 (s)	C-4 (s)	C-9 (s)	weitere Signale
10	51.0 (s)	151.9	132.6	144.0	153.2	24.4 (q; 1-Me), 11.0 (q; 3-Me)
11	57.7 (s)	147.6	130.9	143.4	154.1	21.2 (q; 1-Me), 10.2 (q; 2-, 3-Me)
12	51.4 (s)	153.0	138.1	142.8	153.4	24.6 (q; 1-Me)
13	54.3 (s)	152.0	133.0	145.0	153.0	31.9 (t; C-2, -6), 25.3 (t; C-4), 22.7 (t; C-3, -5), 11.0 (q; 3-Me)
14	45.9 (d)	147.7	138.4	144.9	148.4	16.6 (q; 1-Me)
15	47.4 (d)	145.0	135.6	145.4	148.3	15.8 (q; 1-Me), 12.8 (q; 2-Me)
16	41.3 (t)	141.0	140.0	147.0	142.2	—
TMI ^{a)}	49.6 (s)	146.9	129.1	144.8	153.2	23.9 (q; 1-Me), 10.1, 9.5 (2 q; 2-, 3-Me)
MPI ^{a)}	41.1 (t)	140.4	134.7	147.6	142.5	11.8 (q; 3-Me)

a) Zum Vergleich dargestellt nach Lit.^{2b)}.

Die Reaktion von **4** ergab in mäßiger Gesamtausbeute als Hauptprodukt das erwartete Inden **13**, bei dem im letzten Schritt die Phenylgruppe gewandert war. Die Tieffeldverschiebung von C-2 auf $\delta = 152.0$ bei gleichzeitiger Hochfeldlage von C-3 ($\delta = 133.0$) bestätigt das Substitutionsmuster.

In geringer Menge wurde jedoch noch eine weitere Verbindung isoliert, das Chlorinden **20**. Dessen Bildung wird erklärlich, wenn wir die Umsetzungen von **2** und **5** betrachten. Hier isolierten wir in sehr guter Ausbeute ausschließlich die Chlorindene **18** bzw. **21**, deren Konstitution sich leicht aus den spektroskopischen Daten ergibt (s. Tab. 2). Dieses überraschende Ergebnis wird verständlich, wenn man das Substitutionsmuster von **2** und **5** ansieht. Nur hier werden nach der disrotatorischen Ringöffnung Allyl-Kationen **A** und **B** gebildet, die beide einen *cis*-ständigen Phenylring tragen. Damit ist eine *intramolekulare* Friedel-Crafts-Reaktion des Allyl-Kations unausweichlich. Diese wird noch unterstützt durch die sterische Hinderung, die durch die Tetrasubstitution für eine *intermolekulare* Reaktion gegeben ist.

Bei **1** und **4** wird die Ringöffnung überwiegend so erfolgen, daß der größere Phenylring nach außen gedreht wird, also am Allyl-Kation *trans*-ständig ist. Damit ist im wesentlichen nur noch eine *intermolekulare* Reaktion möglich, die durch Folgereaktionen zu einem beträchtlichen Anteil hochkondensierte Systeme liefert.

Tab. 2. Charakteristische ^{13}C -NMR-Werte (δ , in CDCl_3) der 2-Chlorindene 17–23

Nr.	C-1	C-2 (s)	C-3 (s)	C-4 (s)	C-9 (s)	weitere Signale
17	50.2 (s)	130.8	143.0	142.0	151.1	23.6 (q; 1-Me), 10.2 (q; 3-Me)
18	50.7 (s)	132.7	143.5	140.9	150.9	23.8 (q; 1-Me)
19	57.8 (s)	132.6	142.8	141.1	151.7	21.4 (q; 1-Me), 10.4 (q; 3-Me)
20	53.2 (s)	131.2	143.5	142.6	150.3	31.6 (t; C-2, -6), 25.3 (t; C-4), 22.3 (t; C-3, -5), 10.3 (q; 3-Me)
21	53.6 (s)	133.0	144.1	141.7	150.2	31.5 (t; C-2, -6), 25.2 (t; C-4), 22.0 (t; C-3, -5)
22	59.6 (d)	132.7	142.9	139.1	145.9	—
23	43.5 (t)	132.3	138.9	143.9	140.3	—

Nicht ganz klar aus dieser Sicht ist das Verhalten von 3, dessen Allyl-Kationen **A** und **B** identisch sind, und das in jedem Falle einen *cis*-ständigen Phenylring haben sollte. Dennoch wird kein Chlorinden gebildet, sondern in geringer Ausbeute, wie erwähnt, das Inden 12 erhalten. Möglicherweise ist das Kation zu wenig reaktiv, um rasch und eindeutig zu reagieren.

Die Konkurrenz von *inter-* und *intramolekularer Friedel-Crafts-Reaktion* sollte nun mit den weniger hoch substituierten Dichlorcyclopropanen 6–9 weiter untersucht werden. Die trisubstituierten Derivate 6 bzw. 8 führten in wesentlich besserer Ausbeute als die vergleichbaren tetrasubstituierten Verbindungen 1 und 3 zu den erwarteten Indenen 14 bzw. 15, die auf anderem Wege schon hergestellt wurden. Bei den Ausbeuten muß noch berücksichtigt werden, daß es uns auf optimale Trennung des Reaktionsgemisches im Hinblick auf reines Inden und nicht auf maximale Ausbeute ankam. So wurden die Reaktionen oft vorzeitig abgebrochen, da die Trennung von noch vorhandenem Ausgangsmaterial viel einfacher war als von den höher kondensierten Aromaten.

Im Einklang blieb auch die Reaktion von 7, die ausschließlich das Chlorinden 22 ergab, das sich auch allein durch thermische Reaktion bei 170°C bildet⁶⁾.

Vom Substitutionsmuster her hätte auch 9 ein Chlorinden liefern müssen. Statt dessen wurde jedoch das bekannte Inden 16 gebildet, was wir mit der sterisch völlig ungehinderten Konkurrenz des *intermolekularen Angriffs* erklären.

Friedel-Crafts-Reaktion von 1, 3, 4 und 9 ohne Benzol

Wenn unsere Vermutung richtig ist, daß eine an sich mögliche *intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion* bei phenylsubstituierten Dichlorcyclopropanen durch sterische Einflüsse behindert (1, 4) oder eine *intermolekulare Reaktion* begünstigt wird (9), so sollten aber auch diese Verbindungen *intramolekular* reagieren können, wenn die Reaktion in Abwesenheit von Benzol durchgeführt wird.

In der Tat ergeben 1, 4 und 9 mit AlCl_3 in CS_2 die erwarteten Chlorindene 17, 20 und 23 in mäßiger Ausbeute. Am eindeutigsten verliefen die Reaktionen mit 9 (\rightarrow 23) und

dem ebenfalls eingesetzten 3 (\rightarrow 19), also Dichlorcyclopropanen, bei denen das Allylkation in jedem Fall eine *intramolekulare* Reaktion ermöglicht.

Damit sind die Einflüsse auf das Eintreten von *inter-* oder *intramolekularer* Friedel-Crafts-Reaktion von phenylsubstituierten Dichlorcyclopropanen hinreichend geklärt. Gleichzeitig konnte ein einfacher Weg zur Herstellung von in 1- bzw. 3-Stellung beliebig substituierten 2-Chlorinden, einer weitgehend unbekannten Verbindungsklasse, aus den jeweiligen, leicht zugänglichen 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropanen, aufgezeigt werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

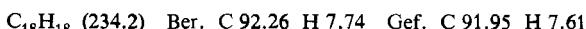
IR-Spektren: in CCl_4 , Perkin-Elmer 257. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: in CCl_4 , Varian EM-390 (TMS als innerer Standard). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: s. Tab. 1 und 2; Varian CFT-20. Es werden nur charakteristische Signale angegeben. – Massenspektren: Varian-MAT 711 (70 eV). – Schmp.: Büchi SMP-20. – Sdpp.: Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation (KRD). – SC: an Kieselgel. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung unter Leitung von Herrn Dr. R. Zeisberg.

Reaktionen von 1–9 mit AlCl_3 in Benzol. Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 5 mmol der jeweiligen Verbindung 1–9 in 5 ml trockenem Benzol wird zu einer kräftig gerührten Suspension von 5.5 mmol AlCl_3 in 5 ml Benzol so getropft, daß die jeweilige Reaktionstemp. gehalten wird. Nach der jeweiligen Reaktionszeit wird das Gemisch auf zerstoßenes Eis gegeben und nach Zugebung von etwas Ether getrennt. Nach zweimaligem Aussethern werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die Rohprodukte wie im einzelnen beschrieben gereinigt. Bei der SC muß sehr vorsichtig geschnitten werden, um reines Produkt zu erhalten, dadurch sind die Ausbeuten an Reinprodukt in einzelnen Fällen wesentlich niedriger als die gebildete Produktmenge. – Die Ansätze können ohne Änderung des Verfahrens auch in wesentlich größerem oder kleinerem Maßstab durchgeführt werden.

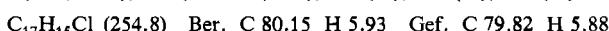
Reaktion von 1,1-Dichlor-2,2,3-trimethyl-3-phenylcyclopropan (1): Aus 1.0 g (4.4 mmol) 1¹⁾ werden bei 25 °C in 30 min nach KRD 0.75 g (74%) Isomerengemisch 10/11 erhalten, Sdp. 110 °C/0.03 Torr.

SC mit Petrolether (PE) ergab 1,1,3-Trimethyl-2-phenylinden (10), 1. Fraktion, 184 mg (18%), Schmp. 72 °C (Lit.⁷⁾ 82 °C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$ (s; 1-Me), 1.93 (s; 3-Me), 7.0–7.6 (m; Ar-H) [Lit.⁷⁾ 1.31, 1.95, 7.21]. – MS: $m/e = 234$ (M^+ , 100%), 219 (M – Me, 76), 204 (M – 2 Me, 24), 142 (M – Me, – Ph, 11).

1,2,3-Trimethyl-1-phenylinde (11), 2. Fraktion, 116 mg (11%), Sdp. 110 °C/0.03 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.57$ (s; 1-Me), 1.68 (s; 2-Me), 2.07 (s; 3-Me), 6.9–7.3 (m; Ar-H). – MS: $m/e = 234$ (M^+ , 20%), 223 (100), 204 (M – 2 Me, 20), 157 (M – Ph, 9).



Reaktion von 1,1-Dichlor-2,2-dimethyl-3,3-diphenylcyclopropan (2): Aus 2.91 g (10.0 mmol) 2¹⁾ werden bei 25 °C in 2 h nach KRD 2.39 g (94%) 2-Chlor-1,1-dimethyl-3-phenylinde (18) erhalten. Sdp. 120 °C/0.02 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.43$ (s; 1-Me), 7.0–7.7 (m; Ar-H). – MS: $m/e = 256$, 254 (M^+ , 32%), 219 (M – Cl, 100), 204 (27), 203 (29), 202 (36).



Reaktion von 1,1-Dichlor-r-2,t-3-dimethyl-2,3-diphenylcyclopropan (3): Aus 0.58 g (2.0 mmol) 3¹⁾ wird bei 70 °C in 1 h ein Rohprodukt erhalten, dessen SC mit PE 60 mg (10%) 1,1-Dimethyl-

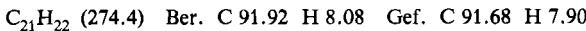
2,3-diphenylinden (12) ergab. Schmp. 116°C [Lit.⁵⁾ 115.5 – 116.5°C]. – ¹H-NMR: δ = 1.42 (s; 1-Me), 7.2 (mnc; Ar-H) [Lit.⁵⁾ 1.47]. – MS: m/e = 296 (M⁺, 100%), 281 (M – Me, 89), 266 (M – 2 Me, 18), 203 (49).

Reaktion von 1,1-Dichlor-2-methyl-2-phenylspiro[2.5]octan (4): Aus 0.60 g (2.2 mmol) 4¹⁾ werden unter Zusatz von 5 ml CS₂ bei –15°C in 2 h 0.48 g Rohprodukt erhalten, das bei der SC mit PE 40 mg 4 (1. Fraktion), 15 mg (3%) 20 (2. Fraktion) und 61 mg (10%) 13 (3. Fraktion) ergab.

2'-Chlor-3'-methylspiro[cyclohexan-1,1'-inden] (20), Schmp. 62°C. – ¹H-NMR: δ = 1.0 – 2.1 (m; Cyclohexan-H), 2.10 (s; 3'-Me), 6.9 – 7.7 (m; Ar-H). – MS: m/e = 234, 232 (M⁺, 47%), 197 (M – Cl, 100), 151 (69), 142 (51), 114 (27).



3'-Methyl-2'-phenylspiro[cyclohexan-1,1'-inden] (13), Schmp. 120°C. – ¹H-NMR: δ = 1.2 – 2.2 (m; Cyclohexan-H), 1.84 (s; 3'-Me), 7.0 – 7.8 (m; Ar-H). – MS: m/e = 274 (M⁺, 78%), 259 (M – Me, 24), 215 (30), 115 (45), 105 (100).



Reaktion von 1,1-Dichlor-2,2-diphenylspiro[2.5]octan 5): Aus 0.33 g (1.0 mmol) 5¹⁾ werden bei 25°C in 1 h nach SC mit PE 0.22 g (75%) 2'-Chlor-3'-phenylspiro[cyclohexan-1,1'-inden] (21) erhalten. Schmp. 75 – 76°C. – ¹H-NMR: δ = 1.2 – 2.2 (m; Cyclohexan-H), 7.0 – 7.8 (m; Ar-H). – MS: m/e = 296, 294 (M⁺, 99%), 259 (M – Cl, 100), 217 (72), 202 (71), 109 (27).



Reaktion von 1,1-Dichlor-r-2-methyl-2,c-3-diphenylcyclopropan (6): Aus 2.52 g (9.0 mmol) 6⁸⁾ werden bei 25°C in 15 min nach KRD beim Sdp. 120°C/0.03 Torr 1.82 g (71%) 1-Methyl-2,3-diphenylinden (14) erhalten. Kristallisation aus wenig PE ergibt 1.18 g (46%) reines 14, Schmp. 102°C (Lit.⁵⁾ 104.5 – 106.5°C). – ¹H-NMR: δ = 1.30 (d, J = 7 Hz; 1-Me), 3.97 (q; J = 7 Hz; 1-H), 7.0 – 7.5 (m; Ar-H) [Lit.⁵⁾ 1.25, 3.97]. – MS: m/e = 282 (M⁺, 100%), 267 (M – Me, 73), 205 (M – Ph, 19), 191 (16).

Reaktion von 1,1-Dichlor-2,2,3-triphenylcyclopropan (7): Aus 0.51 g (1.5 mmol) 7⁶⁾ werden bei 25°C in 30 min nach SC mit PE/Ether (95: 5) 0.33 g (73%) 2-Chlor-1,3-diphenylinden (22) erhalten. Schmp. 64°C (Lit.⁶⁾ 64.5°C). – ¹H-NMR: δ = 4.63 (s; 1-H), 7.0 – 7.7 (m; Ar-H) [Lit.⁶⁾ 4.68]. – MS: m/e = 304, 302 (M⁺, 12%), 267 (M – Cl, 58), 167 (100).

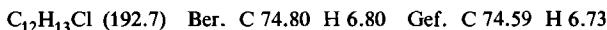
Reaktion von 1,1-Dichlor-2,2-dimethyl-3-phenylcyclopropan (8): Aus 0.30 g (1.4 mmol) 8⁸⁾ werden bei 25°C in 1 h nach SC mit PE neben 40 mg 8 (1. Fraktion) 108 mg (35%) 1,2-Dimethyl-3-phenylinden (15) als 2. Fraktion erhalten. Sdp. 80°C/0.03 Torr. – ¹H-NMR: δ = 1.37 (d, J = 7 Hz; 1-Me), 2.04 (s; 2-Me), 3.29 (q, J = 7 Hz; 1-H), 6.8 – 7.8 (m; Ar-H) [Lit.⁹⁾ 1.38, 2.05, 3.38; in CDCl₃]. – MS: m/e = 220 (M⁺, 92%), 205 (M – Me, 100), 150 (62), 107 (63), 91 (49).

Reaktion von 1,1-Dichlor-2,2-diphenylcyclopropan (9): Aus 2.63 g 9¹⁰⁾ wird bei 25°C in 2 h ein Rohprodukt erhalten, das nach Umkristallisation 0.64 g (24%) 2,3-Diphenylinden (16) ergibt. Schmp. 112°C (PE) [Lit.¹¹⁾ 103 – 105°C]. – ¹H-NMR: δ = 3.81 (s; 1-H), 7.1 – 7.3 (m; Ar-H) [Lit.¹¹⁾ 3.83, 7.10, 7.28].

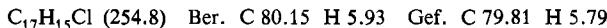
Reaktionen von 1, 3, 4 und 9 mit AlCl₃ in CS₂ ohne Benzol

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 2 mmol des jeweiligen Dichlorcyclopropans in 3 ml trockenem CS₂ wird zu einer kräftig gerührten Suspension von 2.2 mmol AlCl₃ in 2 ml CS₂ bei der angegebenen Temp. getropft und die angegebene Reaktionszeit bei dieser Temp. geführt. Es wird wie bei der Reaktion in Benzol beschrieben aufgearbeitet und das Rohprodukt einmal im Verhältnis (Kieselgel/Substanz) 20: 1 mit PE, dann wiederum 100: 1 mit PE/Ether (98: 2) chromatographiert.

Reaktion von 1: Aus 1.0 g (4.4 mmol) **1** werden bei 0°C in 90 min 168 mg (20%) *2-Chlor-1,1,3-trimethylinden* (**17**) erhalten. Sdp. 80°C/3 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$ (s; 1-Me), 2.08 (s; 3-Me), 7.15 (mc; Ar-H). – MS: $m/e = 194$, 192 (M^+ , 25%), 157 ($\text{M} - \text{Cl}$, 100), 142 ($\text{M} - \text{Me}$, – Cl, 39), 141 (32), 114 (21).



Reaktion von 3: Aus 0.29 g (1.0 mmol) **3** werden bei 45°C in 1 h 66 mg (26%) *2-Chlor-1,3-dimethyl-1-phenylinden* (**19**) erhalten. Sdp. 80°C/0.02 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.70$ (s; 1-Me), 2.17 (s; 3-Me), 6.9 – 7.4 (m; Ar-H). – MS: $m/e = 256$, 254 (M^+ , 94%), 219 ($\text{M} - \text{Cl}$, 100), 204 ($\text{M} - \text{Me}$, – Cl, 74), 141 (39).



Reaktion von 4: Aus 0.60 g (2.2 mmol) **4** werden bei 45°C in 1 h 42 mg (8%) **20** erhalten.

Reaktion von 9: Aus 1.05 g (4.0 mmol) **9** werden in Cyclohexan statt in CS_2 bei 60°C in 4 h neben 0.20 g **9** (1. Fraktion) 0.30 g (33%) *2-Chlor-3-phenylinden* (**23**) erhalten. Sdp. 100°C/0.05 Torr (Lit.¹²⁾ 130°C/0.1 Torr). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.66$ (s; 1-H), 7.1 – 7.7 (m; Ar-H) [Lit.¹²⁾ 3.60, 7.1 – 7.7]. – MS übereinstimmend mit Lit.¹²⁾.

Oxidation von 12 mit m-Chlorperbenzoësäure: Zu einer Lösung von 50 mg (0.17 mmol) **12** in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei 0°C eine Lösung von 62 mg (0.36 mmol) *m*-Chlorperbenzoësäure in 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 12 h Röhren bei 0°C und 1 d bei Raumtemp. wird nacheinander mit NaHSO_3 , NaHCO_3 - und NaCl -Lösung ausgeschüttelt und eingeengt. SC an Al_2O_3 (Akt.-Stufe 1) mit PE/Ether (5:1) liefert 43 mg (82%) *1,1-Dimethyl-3,3-diphenyl-2-indanon* (**25**). Schmp. 118°C (Lit.⁵⁾ 121 – 122°C). – IR: 1755 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.30$ (s; 1-Me), 6.9 – 7.4 (m; Ar-H) [Lit.⁵⁾ 1.30]. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.6$ (q; Me), 49.8 (s; C-1), 68.1 (s; C-3); 220.9 (s; CO). – MS: $m/e = 312$ (M^+ , 20%), 284 ($\text{M} - \text{CO}$, 33), 269 ($\text{M} - \text{CO}$, – Me, 100), 254 ($\text{M} - \text{CO}$, – 2 Me, 52), 253 (26), 190 (23), 127 (30), 126 (22).

¹⁾ L. Anke, D. Reinhard und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 591.

²⁾ 2a) F. Nerdel und J. Buddrus, Tetrahedron Lett. **1965**, 3197. – 2b) J. Buddrus, Chem. Ber. **101**, 4152 (1968).

³⁾ L. Skattebøl und B. Boulette, J. Org. Chem. **31**, 81 (1966).

⁴⁾ 4a) Ch. Müller und P. Weyerstahl, Tetrahedron **31**, 1787 (1975). – 4b) D. Reinhard und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **110**, 138 (1977).

⁵⁾ K. R. Huffmann und E. F. Ullman, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5629 (1967).

⁶⁾ E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).

⁷⁾ W. G. Miller und C. U. Pittman jr., J. Org. Chem. **39**, 1955 (1974).

⁸⁾ K. O. Henseling und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **108**, 2803 (1975).

⁹⁾ A. Padwa, S. Goldstein, R. Loza und M. Pulwer, J. Org. Chem. **46**, 1858 (1981).

¹⁰⁾ V. Sander und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **111**, 3879 (1978).

¹¹⁾ R. Knorr, E. Lattke und E. Räpple, Chem. Ber. **114**, 1581 (1981).

¹²⁾ H. Blatt, J. J. Brophy, L. J. Colman und W. J. Tairych, Aust. J. Chem. **29**, 883 (1976). **23** wurde durch Reaktion von 3-Phenylinden mit SOCl_2 in 25proz. Ausbeute erhalten.