

Isomerisierung von kristallinen 1,2,3-Tris(arylmethylen)cyclohexanen zu 1,2,3-Tris(arylmethyl)benzolen durch gasförmigen Bromwasserstoff

Herbert Frey

Organische Chemie I, Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Postfach 2503, D-2900 Oldenburg, Germany

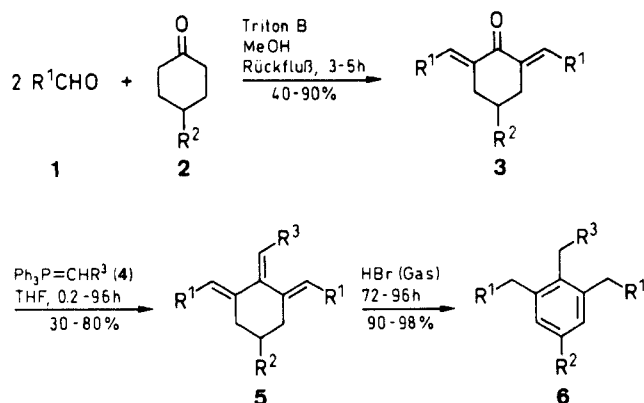
Received: 29 July 1991

1,2,3-Tris(arylmethylen)cyclohexanes (eleven examples) are prepared by aldol condensation from aromatic aldehydes and cyclohexanones, followed by Wittig olefination. They are rearranged nearly quantitatively by gaseous hydrogen bromide to 1,2,3-tris(arylmethyl)benzenes.

Für vicinal dreifach alkylsubstituierte Benzole gibt es bis heute keinen allgemeinen einfachen Zugang¹. Nach der Methode von Friedel und Crafts lassen sich zwar Mehrfachalkylierungen am Benzol und Homologen durchführen, jedoch erhält man in der Regel schwer zu trennende Produktgemische². So läßt sich z. B. 1,2,3-Trimethylbenzol durch einfache Friedel-Crafts-Alkylierung nicht erhalten³, jedoch bei reversibler Einführung des *tert*-Butylrests als Positions-Schutzgruppe⁴. Die Alkylierungen von Toluol mit Benzylchlorid⁵ bzw. Benzylalkohol⁶ liefern nicht näher spezifiziertes Tribenzyltoluol.

Ein seit Jahrzehnten studierter Syntheseweg ist die Aromatisierung von 2,6-Bis(arylmethylen)cyclohexanon zu 2,6-Bis(arylmethyl)phenolen^{7,8}. Die Übertragung dieses Konzepts auf 1,2,3-Tris(arylmethylen)cyclohexane führt zur selektiven, isomerenreinen Darstellungsmethode von 1,2,3-Tris(arylmethyl)benzolen.

Ausgehend von den Arylaldehyden **1** und den Cyclohexanon **2** erhält man unter Triton B-Katalyse in einer



1-6	R ¹	R ²	R ³
a	Ph	H	Ph
b	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	H	H
c	Ph	H	4-MeC ₆ H ₄
d	Ph	Me	Ph
e	Ph	Me	4-MeC ₆ H ₄
f	4-MeC ₆ H ₄	Me	Ph
g	Ph	<i>t</i> -Bu	Ph
h	Ph	Ph	Ph
i	4-MeC ₆ H ₄	<i>t</i> -Bu	Ph
j	Ph	Ph	4-MeC ₆ H ₄
k	4-MeC ₆ H ₄	Ph	4-MeC ₆ H ₄

Schema 1

Aldolkondensation die 2,6-Bis(arylmethylen)cyclohexanon **3**, die durch Wittig-Reaktion mit Methylentriphenylphosphoranen **4** in die 1,2,3-Tris(arylmethylen)cyclohexane **5** übergeführt und durch gasförmigen Bromwasserstoff zu den 1,2,3-Tris(arylmethyl)benzolen **6** isomerisiert werden (Schema 1).

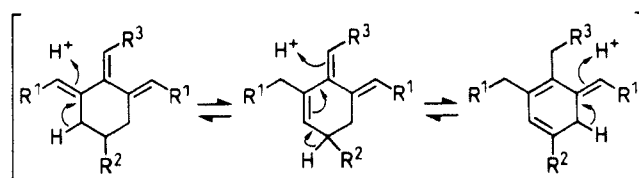
In Gegensatz zu den analogen⁹ Cyclopentanderivaten und anderen homologen Verbindungen von **5** mit R³ = H, ist **5b**, offensichtlich aufgrund der sperrigen Mesitylgruppen, bei Raumtemperatur stabil.

Optimale Aromatisierungsergebnisse erhält man, wenn kristallines **5** unter den Bedingungen einer Gas-Festkörper-Reaktion¹⁰ 3 bis 4 Tage bei Raumtemperatur mit gasförmigem Bromwasserstoff umgesetzt wird. Allerdings treten bei den Isomerisierungen außer bei **6b** und **6h** Phasenumwandlungsphänomene auf [geringfügiges Schmelzen an den Kristalloberflächen (Verkleben) bis vollständige Verflüssigung und erneute Kristallisation; **6g** bleibt flüssig]. In einigen Fällen läuft die Umwandlung schneller; in kleinen Ansätzen (< 0.3 mmol) sogar bei tieferer Temperatur (0 °C) ohne zu schmelzen.

Der Verlauf der Umlagerung läßt sich leicht ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen: die Multipletts der cycloaliphatischen Protonen (von 1.4 bis 3.3 ppm) und der drei Signale der Olefin-Protonen (ungefähr bei 6.4, 6.7 und 6.8 ppm, außer bei **5b**), von **5** verschwinden, und ein oder zwei Singulets (ungefähr bei 3.8 bis 4.0 ppm) der Methylengruppen von **6** erscheinen (siehe Tabelle 2).

Bei analogen Ansätzen erweist sich Chlorwasserstoff-Gas als viel weniger und *p*-Toluolsulfonsäure in Dichlormethan/Methanol als unreaktiv.

Diese Aromatisierung verläuft offensichtlich stufenweise und ähnelt der in der Literatur⁸ beschriebenen. Einer protonenkatalysierten [1-3]-H-Wanderung folgt eine [1-5]-H-Wanderung und dieser wiederum eine [1-3]-H-Wanderung:



Die hier beschriebene Methode eröffnet einen einfachen, selektiven Zugang zu (auch höher substituierten) 1,2,3-Tris(arylmethyl)benzolen, die auch als Substrate für die Synthese für Polymere mit hoch geordneter Molekülstruktur¹¹ Anwendung finden können.

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen 3, 5 und 6

Pro- dukt	Temp. (°C)	Zeit (h)	Aus- beute (%)	mp (°C)	IR (KBr) (cm ⁻¹) $\nu_{C=O}$	Summenformel- (Molmasse) oder Lit. m. p. (°C)	MS (70 eV) m/z (%)
3a	65	3	90	123–125	1662	118–119 ^{a, 12}	–
3b	65	3	90	204–206	1663	C ₂₆ H ₃₀ O (358.5)	358 (2, M ⁺), 343 (100)
3d	65	3	80	98–100	1661	C ₂₁ H ₂₀ O (288.4)	288 (54, M ⁺), 287 (100)
3f	65	4	80	132–134	1661	C ₃₂ H ₂₄ O (316.4)	316 (31, M ⁺), 315 (46), 301 (100)
3g	65	4	80	146–148	1660	145 ^a	330 (86, M ⁺), 329 (100)
3h	65	5	60	118–120	1659	C ₂₆ H ₂₂ O (350.4)	350 (99, M ⁺), 349 (100)
3i	65	4	70	162–164	1664	C ₂₆ H ₃₀ O (358.5)	358 (50, M ⁺), 357 (46), 343 (100)
3k	65	5	40	185–187	1660	C ₂₈ H ₂₆ O (378.5)	378 (38, M ⁺), 377 (39), 363 (100)
5a	20	96	40	115–116.5		113.5–114.5 ¹³	348 (100, M ⁺), 257 (92), 229 (35), 215 (40), 91 (95)
5b	20	0.2	80	106–108		C ₂₇ H ₃₂ (356.5)	356 (20, M ⁺), 341 (91), 221 (70), 133 (100)
5c	20	96	30	95–97		C ₂₈ H ₂₆ (362.5)	362 (100, M ⁺), 347 (6), 271 (36), 91 (30)
5d	20	96	70	141–143		C ₂₈ H ₂₆ (362.5)	362 (96, M ⁺), 271 (70), 91 (100)
5e	20	96	70	108–110		C ₂₉ H ₂₈ (376.5)	376 (100, M ⁺), 361 (13), 285 (56), 91 (90)
5f	20	96	30	78–80		C ₃₀ H ₃₀ (390.5)	390 (78, M ⁺), 375 (11), 285 (65), 131 (77), 119 (100), 105 (95)
5g	20	96	50	100–102		C ₃₁ H ₃₂ (404.6)	404 (100, M ⁺), 347 (16), 313 (36)
5h	20	96	45	156		C ₃₃ H ₂₈ (424.6)	424 (8, M ⁺), 333 (4), 131 (16), 119 (24), 91 (36), 69 (100)
5i	20	96	30	83–84		C ₃₃ H ₃₆ (432.6)	432 (100, M ⁺), 417 (14), 343 (36), 327 (38), 271 (58), 119 (28), 105 (92)
5j	20	96	30	157–159		C ₃₄ H ₃₀ (438.6)	438 (60, M ⁺), 347 (30), 91 (100)
5k	20	96	30	132–134		C ₃₆ H ₃₄ (466.6)	466 (15, M ⁺), 361 (100), 283 (33), 269 (30), 105 (18), 91 (21)
6a	20	72	90	162–163		C ₂₇ H ₂₄ (348.5)	348 (57, M ⁺), 270 (27), 257 (23), 192 (70), 179 (100), 165 (16), 91 (62)
6b	20	96	92	231–233		C ₂₇ H ₃₂ (356.5)	356 (100, M ⁺), 341 (18), 223 (45), 221 (87)
6c	20	72	90	108–110		C ₂₈ H ₂₆ (362.5)	362 (15, M ⁺), 271 (100), 256 (10)
6d	20	72	90	78–80		C ₂₈ H ₂₆ (362.5)	362 (100, M ⁺), 284 (10), 271 (26), 206 (15), 193 (46), 178 (12), 119 (20), 91 (23)
6e	20	96	95	70–71.5		C ₂₉ H ₂₈ (376.5)	376 (28, M ⁺), 285 (10), 284 (27), 271 (7), 207 (18), 206 (30), 193 (100), 91 (47)
6f	20	72	90	73–75		C ₃₀ H ₃₀ (390.5)	390 (57, M ⁺), 299 (29), 206 (84), 131 (79), 119 (100), 105 (55)
6g	20	96	98	56–57		C ₃₁ H ₃₂ (404.6)	404 (57, M ⁺), 389 (100), 91 (45)
6h	20	72	95	145–146		C ₃₃ H ₂₈ (424.6)	424 (35, M ⁺), 333 (21), 255 (40), 91 (100)
6i	20	96	98	107–109		C ₃₃ H ₃₆ (432.6)	432 (90, M ⁺), 417 (100), 341 (20), 181 (27), 169 (44), 131 (60), 119 (80), 105 (62), 91 (17)
6j	20	96	95	114–116		C ₃₄ H ₃₀ (438.6)	438 (38, M ⁺), 347 (33), 269 (38), 255 (100), 91 (71)
6k	20	96	90	113–115		C ₃₆ H ₃₄ (466.6)	466 (50, M ⁺), 361 (79), 282 (28), 269 (70), 105 (100), 91 (27)

^a Befriedigende Elementaranalysen (C $\pm$ 0.46, H $\pm$ 0.44, Ausnahme: 3f, H + 0.61) bzw. HRMS ($\pm$ 0.0008 amu, Ausnahme: 6h + 0.0013 amu) liegen vor.

Benzyltrimethylammonium-hydroxid (Triton B) wurde von der Firma Merck-Schuchardt bezogen. THF wurde durch Destillation über Na/Benzophenon getrocknet. ¹H und ¹³C NMR Spektren wurden mit einem Bruker AM 300 Spectrometer und Massenspektren mit einem Finnigan MAT 212 Spectrometer gemessen.

2,6-Bis(arylmethylen)cyclohexanone 3a–k; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung des entsprechenden Cyclohexanons (0.1 mol) in MeOH (50 mL) wurde eine 40 %ige Lösung von Benzyltrimethylammonium-hydroxid in MeOH (3 mL) hinzugegeben und unter Rühren der entsprechende Aldehyd (0.2 mol) in MeOH (50 mL) langsam hinzugegot. Dabei erwärmte sich die Lösung leicht. Es wurde darauf geachtet, daß die Lösung alkalisch blieb und dann 3 bis 5 h (siehe Tabelle 1) unter Rückfluß erhitzt. Nach einiger Zeit bildeten sich gelbe Kristalle. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit MeOH gewaschen (Tabelle 1 und 2).

1,2,3-Tris(arylmethylen)cyclohexane 5a–k; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Unter Argon wurde das entsprechende Phosphoniumsalz (50 mmol) und *t*-BuOK (5.61 g, 50 mmol) in trockenem THF (100 mL) zusammen gegeben, 1 h bei r. t. gerührt und anschließend mit der entsprechenden Verbindung 3 versetzt. Reaktionszeit siehe Tabelle 1 (DC-Kontrolle). Nach Filtration wurde THF am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand aus *i*-PrOH (150 mL) umkristallisiert (Tabelle 1 und 2).

1,2,3-Tris(arylmethyl)benzole 6a–k; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einen 500 mL-Kolben wurde die kristalline Verbindung 5 (10 mmol) evakuiert und mit trockenem Bromwasserstoff begast bis Atmosphärendruck erreicht wurde (1 bar). Dabei wurden die Kristalle schlagartig rötlich bis dunkelbraunrot. Der Kolben wurde die in Tabelle 1 angegebene Zeit bei r. t. aufgehoben, anschließend mehrfach evakuiert und das Produkt aus *i*-PrOH (30 mL) umkristallisiert bzw. 6g an Kieselgel 60 (200 g) mit CH₂Cl₂ chromatographiert (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 2. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der neuen Verbindungen 3, 5 und 6

Pro- dukt	¹ H NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J (Hz)	¹³ C NMR (CDCl ₃) ^a δ
3a	1.72–1.82 (m, 2H), 2.87–2.94 (m, 4H), 7.28–7.48 (m, 10H), 7.79 (brs, 2H)	22.93, 28.37 (2C), 128.30 (4C), 128.49 (2C), 130.28 (4C), 123.89 (2C), 136.11 (2C), 136.83 (2C), 190.21 (C=O)
3b	1.54–1.64 (m, 2H), 2.15 (s, 12H), 2.30 (s, 6H), 2.30–2.36 (m, 4H), 6.88 (s, 4H), 7.73 (s, 2H)	20.08 (4C), 20.96 (2C), 22.91, 27.94 (2C), 128.50 (4C), 132.48 (2C), 135.59 (2C), 136.93 (2C), 137.37 (4C), 138.38 (2C), 189.01 (C=O)
3d	1.02 (d, 3H, J = 6.5), 1.73–1.92 (m, 1H), 2.39–2.54 (m, 2H), 3.01 (dd, 2H, J = 15.8, 2.8), 7.25–7.46 (m, 10H), 7.78 (brs, 2H)	21.20, 28.88 (2C), 36.01, 128.00 (4C), 128.17 (2C), 130.00 (4C), 134.91 (2C), 135.52 (2C), 136.61 (2C), 189.14 (C=O)
3f	1.06 (d, 3H, J = 6.5), 1.78–1.94 (m, 1H), 2.37 (s, 6H), 2.42–2.55 (m, 2H), 3.05 (dd, 2H, J = 15.8, 3.4), 7.17–7.40 (AA'BB', 8H), 7.78 (brs, 2H)	21.32 (2C), 21.58, 29.30 (2C), 36.48, 129.06 (4C), 130.39 (4C), 133.12 (2C), 134.60 (2C), 136.96 (2C), 138.63 (2C), 189.85 (C=O)
3g	0.90 (s, 9H), 1.45–1.55 (m, 1H), 2.30–2.50 (m, 2H), 3.06–3.14 (m, 2H), 7.20–7.55 (m, 10H), 7.76 (brs, 2H)	27.18 (3C), 29.41 (2C), 32.45, 44.29, 128.36 (4C), 128.44 (2C), 130.21 (4C), 135.93 (2C), 136.05 (2C), 136.73 (2C), 190.39 (C=O)
3h	2.90–3.08 (m, 3H), 3.25–3.34 (m, 2H), 7.20–7.47 (m, 15H), 7.88 (brs, 2H)	35.82 (2C), 40.68, 126.73 (3C), 128.37 (4C), 128.64 (4C), 130.32 (4C), 134.99 (2C), 135.60 (2C), 137.69 (2C), 144.51, 189.35 (C=O)
3i	0.94 (s, 9H), 1.40–1.52 (m, 1H), 2.30 (s, 6H), 2.30–2.50 (m, 2H), 3.06–3.20 (m, 2H), 7.15–7.42 (AA'BB', 8H), 7.75 (s, 2H)	21.29 (2C), 27.19 (3C), 29.44 (2C), 32.39, 44.24, 129.11 (4C), 130.30 (4C), 133.13 (2C), 135.30 (2C), 136.65 (2C), 138.58 (2C), 190.34 (C=O)
3k	2.34 (s, 6H), 2.88–3.08 (m, 3H), 3.24–3.33 (m, 2H), 7.10–7.38 (m, 13H), 7.84 (brs, 2H)	21.28 (2C), 35.88 (2C), 40.69, 126.71, 128.57 (4C), 129.10 (4C), 130.43 (4C), 132.84 (2C), 134.30 (2C), 137.57 (2C), 138.85 (2C), 144.69, 189.30 (C=O)
5a	1.66–1.80 (m, 2H), 2.66–2.80 (m, 4H), 6.32 (brs, 1H), 6.66 (brs, 1H), 6.74 (brs, 1H), 7.06–7.58 (m, 15H)	25.73, 29.69 (2C), 121.71, 125.15, 126.37 (3C), 127.18, 128.07 (4C), 128.68 (4C), 128.97 (2C), 129.29 (2C), 137.81 (2C), 137.95, 138.20, 144.20, 146.80
5b	1.40–1.50 (m, 2H), 2.03–2.08 (m, 4H), 2.17 (s, 12H), 2.27 (s, 6H), 5.21 (s, 2H), 6.46 (s, 2H), 6.86 (s, 4H)	20.15 (4C), 20.96 (2C), 25.42, 29.32 (2C), 108.25, 120.90 (2C), 127.82 (4C), 133.91 (2C), 135.92 (2C), 136.48 (4C), 142.17 (2C), 157.07
5c	1.68–1.80 (m, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.66–2.79 (m, 4H), 6.37 (brs, 1H), 6.62 (brs, 1H), 6.74 (brs, 1H), 7.00–7.41 (m, 14H)	21.16, 25.71, 29.66 (2C), 121.44, 125.12, 126.31 (4C), 126.93, 128.03 (4C), 128.76 (2C), 128.85 (2C), 129.25 (2C), 134.74, 136.00, 137.88, 138.05, 138.38, 144.37, 145.92
5d	0.98 (d, 3H, J = 6.4), 1.78–1.92 (m, 1H), 2.13–2.25 (m, 2H), 2.92–3.05 (m, 2H), 6.33 (brs, 1H), 6.56 (brs, 1H), 6.75 (brs, 1H), 7.08–7.48 (m, 15H)	21.66, 32.39 (2C), 37.82, 119.92, 125.18, 126.34 (4C), 127.40, 128.07 (6C), 128.68 (2C), 128.97 (2C), 129.33, 137.29 (2C), 137.82, 137.94, 143.32, 146.60
5e	0.98 (d, 3H, J = 6.5), 1.75–1.90 (m, 1H), 2.11–2.25 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.91–3.06 (m, 2H), 6.37 (brs, 1H), 6.62 (brs, 1H), 6.74 (brs, 1H), 7.00–7.42 (m, 14H)	21.17, 21.69, 32.43 (2C), 37.80, 121.65, 125.15, 126.30 (4C), 127.13, 128.10 (4C), 128.76 (2C), 128.86 (2C), 129.32 (2C), 134.77, 135.98, 137.52, 137.90, 138.02, 143.52, 145.77
5f	1.02 (d, 3H, J = 6.5), 1.78–1.94 (m, 1H), 2.15–2.28 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.96–3.10 (m, 2H), 6.35 (brs, 1H), 6.68 (brs, 1H), 6.77 (brs, 1H), 7.03–7.50 (m, 13H)	21.15, 21.71 (2C), 32.32 (2C), 37.84, 121.71, 124.89, 126.19, 126.51 (2C), 127.28, 128.00 (2C), 128.65 (2C), 128.84 (2C), 128.96 (2C), 129.25 (2C), 134.95, 135.09, 136.02, 136.70, 137.34, 137.96, 142.72, 146.75
5g	0.89 (s, 9H), 1.50–1.63 (m, 1H), 2.05–2.21 (m, 2H), 3.05–3.19 (m, 2H), 6.33 (brs, 1H), 6.67 (brs, 1H), 6.78 (d, 1H, J = 1.8), 7.08–7.51 (m, 15H)	27.30 (3C), 30.76, 30.93, 32.94, 47.29, 121.78, 123.97, 126.34 (4C), 127.02, 128.07 (4C), 128.15 (2C), 128.53 (2C), 129.01 (2C), 129.21, 137.73, 137.79, 137.96, 138.10, 143.66, 146.60
5h	2.59–2.74 (m, 2H), 2.89–3.01 (m, 1H), 3.17–3.31 (m, 2H), 6.42 (brs, 1H), 6.74 (brs, 1H), 6.83 (d, 1H, J = 1.7), 7.06–7.33 (m, 18H), 7.48–7.53 (m, 2H)	37.10, 37.23, 43.68, 122.48, 126.65, 126.51 (4C), 126.93 (2C), 127.98, 128.13 (4C), 128.19 (2C), 128.51 (2C), 128.63 (2C), 128.99 (2C), 129.29 (2C), 136.71, 137.44, 137.59, 137.60, 142.65, 145.17, 146.03
5i	0.90 (s, 9H), 1.50–1.63 (m, 1H), 2.04–2.22 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 3.05–3.19 (m, 2H), 6.28 (brs, 1H), 6.64 (brs, 1H), 6.74 (brs, 1H), 6.90–7.30 (m, 11H), 7.40–7.50 (m, 2H)	21.15 (2C), 27.32 (3C), 30.74, 30.93, 32.89, 47.10, 121.56, 123.65, 126.22, 126.89 (2C), 128.00 (2C), 128.45 (2C), 128.79 (2C), 128.86 (2C), 128.96 (2C), 129.09 (2C), 134.92, 135.08, 135.95, 137.40, 137.83, 142.97, 146.75
5j	2.29 (s, 3H), 2.59–2.78 (m, 2H), 2.89–3.32 (m, 2H), 6.46 (brs, 1H), 6.70 (brs, 1H), 6.82 (d, 1H, J = 1.8), 7.02–7.46 (m, 19H)	21.18, 37.14, 37.22, 43.74, 122.22, 125.66, 126.30, 126.46 (2C), 126.97 (2C), 127.75, 128.17 (3C), 128.52 (4C), 128.70 (4C), 128.89 (2C), 129.31 (2C), 134.61, 136.21, 136.96, 137.57, 137.71, 142.86, 145.25
5k	2.32 (s, 6H), 2.36 (s, 3H), 2.62–2.77 (m, 2H), 2.92–3.04 (m, 1H), 3.21–3.36 (m, 2H), 6.46 (brs, 1H), 6.72 (brs, 1H), 6.83 (brs, 1H), 7.04–7.48 (m, 17H)	21.08 (3C), 37.12, 37.18, 43.49, 121.93, 125.29, 126.37, 126.91 (2C), 127.57, 128.41 (2C), 128.58 (4C), 128.80 (6C), 129.14 (3C), 134.67 (3C), 135.98, 136.07 (2C), 136.24, 142.17, 145.31
6a	3.90 (s, 4H), 3.97 (s, 2H), 6.90–7.30 (m, 18H)	34.39, 39.38 (2C), 125.80, 125.89 (2C), 126.68, 127.80 (2C), 128.32 (6C), 128.65 (4C), 129.08 (2C), 136.84, 139.92, 140.11 (2C), 140.64 (2C)
6b	2.15 (s, 12H), 2.30 (s, 6H), 2.48 (s, 3H), 3.93 (s, 4H), 6.33 (d, 2H, J = 7.65), 6.74 (t, 1H, J = 7.65), 6.90 (s, 4H)	14.53, 19.22 (4C), 20.91 (2C), 32.67 (2C), 124.08 (2C), 125.53 (2C), 128.79 (4C), 134.05 (2C), 135.48 (2C), 137.16 (4C), 137.46 (2C)
6c	2.30 (s, 3H), 3.90 (s, 6H), 6.90–7.30 (m, 17H)	20.96, 33.96, 39.36 (2C), 125.87 (2C), 126.59, 127.11 (2C), 128.33 (4C), 128.78 (4C), 129.06 (4C), 135.26, 136.79, 137.08, 140.09 (2C), 140.75 (2C)
6d	2.25 (s, 3H), 3.85 (s, 4H), 3.90 (s, 2H), 6.80–7.25 (m, 17H)	21.08, 34.10, 39.34 (2C), 125.70, 125.82 (2C), 127.79 (2C), 128.28 (4C), 128.60 (4C), 129.91 (4C), 133.74, 136.01, 139.91 (2C), 140.23, 140.78 (2C)
6e	2.27 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 3.87 (s, 6H), 6.80–7.75 (m, 16H)	20.95, 21.11, 33.68, 39.32 (2C), 125.81 (2C), 127.70 (2C), 128.29 (4C), 128.64 (4C), 129.04 (2C), 129.88 (2C), 134.04, 135.16, 135.95, 137.12, 138.87 (2C), 140.92 (2C)

Tabelle 2. Fortsetzung

Pro- dukt	¹ H NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J (Hz)	¹³ C NMR (CDCl ₃) ^a δ
6f	2.23 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 3.85 (s, 4H), 3.94 (s, 2H), 6.84–7.55 (m, 15H)	20.96 (2C), 21.10, 34.07, 38.92 (2C), 125.64, 126.49 (2C), 127.82 (2C), 128.49 (4C), 128.98 (4C), 129.76 (2C), 133.73, 135.23 (2C), 135.95, 137.77 (2C), 140.09 (2C), 140.38
6g	1.28 (s, 9H), 3.88 (s, 2H), 3.90 (s, 4H), 6.90–7.75 (m, 17H)	31.36 (3C), 34.16, 34.34, 39.77 (2C), 125.78, 126.30 (2C), 127.86 (2C), 128.25 (6C), 128.55 (6C), 133.84, 139.33 (2C), 140.29, 140.95 (2C), 149.27
6h	3.93 (s, 4H), 3.95 (s, 2H), 6.95–7.60 (m, 22H)	34.27, 39.59 (2C), 125.86, 125.97 (2C), 126.95 (2C), 127.08, 127.85 (4C), 128.38 (6C), 128.68 (6C), 136.13, 139.32, 139.91 (2C), 140.57 (2C), 140.85 (2C)
6i	1.28 (s, 9H), 2.28 (s, 6H), 3.86 (s, 4H), 3.88 (s, 2H), 6.88–7.22 (m, 15H)	20.96 (2C), 31.37 (3C), 34.11, 34.31, 39.33 (2C), 125.57, 126.19 (2C), 127.84 (2C), 128.23 (2C), 128.38 (4C), 129.93 (4C), 133.78, 135.17 (2C), 137.88 (2C), 139.47 (2C), 140.41, 149.17
6j	2.30 (s, 3H), 3.92 (s, 2H), 3.95 (s, 4H), 6.85–7.60 (m, 21H)	20.97, 33.84, 39.55 (2C), 125.94 (2C), 126.95 (2C), 127.05, 127.74 (2C), 128.37 (6C), 128.65 (6C), 129.12 (2C), 135.32, 136.37, 136.77, 139.21, 140.53 (2C), 140.62 (2C), 140.91
6k	2.32 (s, 6H), 2.36 (s, 3H), 3.93 (s, 4H), 3.94 (s, 2H), 6.90–7.60 (m, 19H)	20.97 (3C), 33.80, 39.14 (2C), 124.93, 126.99 (4C), 127.75 (2C), 128.51 (4C), 128.62 (2C), 129.06 (6C), 135.36, 136.30 (2C), 136.81, 137.55 (2C), 139.14, 140.71 (2C), 141.00 (2C)

^a Die in den Klammern befindlichen Angaben beziehen sich auf die Anzahl oder die Art der Kohlenstoffatome.

- (1) *Houben-Weyl*, 4. Aufl. Thieme: Stuttgart, 1981; Band V/2b.
- (2) Asinger, F.; Vogel, H. H., in: *Houben-Weyl*, 4. Aufl. Thieme: Stuttgart 1970, Band V/1a, S. 501.
- (3) Price, C. C. *Org. React.* **1946**, 3, 1.
- (4) Tashiro, M. *Synthesis* **1979**, 921.
- (5) Kachurin, O., I.; Dumbai, M. A.; Chekhuta, V. G.; Uskach, Ya. L.; Varshaver, E. V. *Khim. Prom-st. (Moskau)* **1988**, 10; *Chem. Abstr.* **1988**, 108, 133788.
- (6) Klinkmann, K.; Herzhoff, M.; Burmeister, G. German Patent (D.O.S.) 3836780, 1990; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, 131707.
- (7) Weiss, R.; Ebert, J. *Monatsh.* **1935**, 65, 399.
Horning, E. C. *J. Org. Chem.* **1945**, 10, 263.
Conia, J.-M.; Amice, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3327.
- (8) Aizenshtat, Z.; Hausmann, M.; Pickholtz, Y.; Tal, D.; Blum, J. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2386.
- (9) Kaupp, G.; Frey, H.; Behmann, G. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2127.
- (10) Übersicht: Kaupp, G. Matthies, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 161, 119.
- (11) siehe z. B. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- (12) Farrell, P. G.; Read, B. A. *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 3685.
- (13) Witschard, G.; Griffin, C. E. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2335.