

Si l'on met en suspension 100 mg de ce produit dans 100 ml d'acide acétique, ajoute 5 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et chauffe 4 h à reflux, on obtient, après avoir traité par l'eau, isolé le précipité par centrifugation, séché et lavé à l'*o*-dichlorobenzène bouillant, 97 mg (93,5%) de bâtonnets vert grisâtre ayant toutes les propriétés de la tricétone XIX.

Ce travail a bénéficié de l'aide du *Fonds national suisse de la recherche scientifique*, auquel nous exprimons notre gratitude.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Vème communication: *L. Chardonens & T. Stauner*, *Helv.* 52, 1023 (1969).
- [2] *L. Chardonens & G. Gamba*, *Helv.* 49, 997 (1966).
- [3] *W. Deuschel*, *Helv.* 34, 2403 (1951); *F. Ebel & W. Deuschel*, *Chem. Ber.* 89, 2794 (1956).
- [4] *M. D. Barnett, G. H. Daub, F. N. Hayes & D. G. Ott*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4585 (1959).
- [5] *A. Steglitz & J. Schatzkes*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54, 2071 (1921); *L. Chardonens & R. Dousse*, *Helv.* 51, 901 (1968).
- [6] *W. Hammer & L. Chardonens*, *Helv.* 50, 1435 (1967).
- [7] *A. Zinke, L. Ammerer & E. Zeschko*, *Mh. Chem.* 93, 1117 (1962).
- [8] *F. Ullmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 38, 47 (1904).
- [9] *L. Chardonens & L. Avar*, *Helv.* 52, 1091 (1969).
- [10] *L. Chardonens & L. Salamin*, *Helv.* 51, 1095 (1968).
- [11] *P. S. Varma & V. S. Rao*, *J. Indian chem. Soc.* 15, 72 (1938) [*Chem. Zbl.* 1938 II, 312].
- [12] *F. Dewhurst & P. K. J. Shah*, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 1503.
- [13] *A. Barker & C. C. Barker*, *J. chem. Soc.* 1954, 871.
- [14] *W. Kern, H. O. von Wirth, K. H. Gönner & R. Stück*, *Die makromol. Chem.* 63, 51 (1963).

153. Photoisomerisierung von *o*-Di-isobutenylbenzol

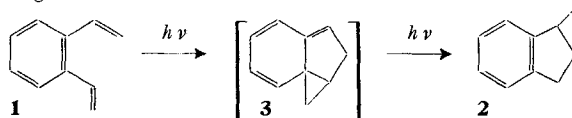
von **L. Ulrich, H.-J. Hansen** und **H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(12. VI. 70)

**Summary.** *o*-Di-isobutenyl-benzene (**4**) on irradiation in hexane with a low-pressure mercury lamp gives 4 photoproducts in an overall yield of 24%. Three of these products were identified as 4,4,6,6-tetramethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**5**, main product, 14%), 1,1-dimethyl-2-isopropenyl-indane (**6**, 8%) and 1-isopropenyl-2,2-dimethyl-indane (**10**, 2%). **6** is also formed by irradiation of **5** in hexane.

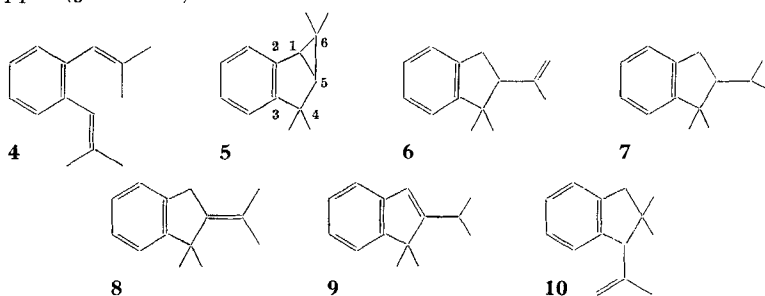
*Pomerantz* [1] sowie *Meinwald & Mazzocchi* [2] haben kürzlich gezeigt, dass die Bestrahlung von *o*-Divinylbenzol (**1**) in Pentan oder Äther Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**2**) in Ausbeuten von 3–5% bzw. 30% ergibt. Anhand der Bestrahlung von  $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -Tetradeutero-divinylbenzol konnte gezeigt werden, dass bei der Umwandlung von **1** in **2** keine H-Atome verschoben werden, sondern dass es sich um eine C-Skelett-Umlagerung handelt.



In einem photochemischen, vermutlich synchronen  $\pi_s^4 + \pi_a^2$ - oder  $\pi_a^4 + \pi_s^2$ -Prozess (vgl. [3]) entsteht zunächst das Zwischenprodukt **3**, das durch eine C,C-[1,3]-Verschiebung in **2** übergeht.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das reaktive Verhalten von  $\beta, \beta'$ -alkylierten *o*-Divinylbenzolen [4] haben wir auch die Photochemie von *o*-Di-isobutenylbenzol (**4**) studiert, da in dieser Verbindung u. a. die Möglichkeit von zusätzlichen H-Verschiebungen besteht.

Die Verbindung **4** wurde durch Wittig-Reaktion von Phtaldialdehyd mit Triphenyl-isopropyl-phosphoniumbromid gewonnen und spektroskopisch charakterisiert (s. exp. Teil). Im NMR.-Spektrum<sup>1)</sup> erscheinen die zum Benzolkern *trans*-ständigen Methylgruppen als Dublette ( $J = 2$  Hz) bei 1,87 ppm, die *cis*-ständigen als Dublette bei 1,69 ppm ( $J = 2$  Hz).



Bestrahlung einer  $5 \cdot 10^{-3}M$  Lösung von **4** in Gegenwart eines Moläquivalents Benzol in siedendem Hexan mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe gab nach ca. 145 Std. ein Gemisch aus wenig Ausgangsmaterial und 4 Photoprodukten<sup>2)</sup>. Das Hauptprodukt (ca. 14%) stellt 4,4,6,6-Tetramethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**5**) dar. Sein UV.-Spektrum ist ähnlich demjenigen von **2** [5]. Im 100 MHz NMR.-Spektrum zeigt **5** das 4 Protonen entsprechende Aromatenmultiplett bei 6,99 ppm, bei 2,15 ppm das Dublett des benzyliischen Protons an C-1, bei 1,35 ppm das Singulett der endoständigen Methylgruppe an C-4, bei 1,25 ppm das Dublett des homobenzyliischen Protons an C-5, bei 1,16 und 1,12 ppm die Singulette der exo-ständigen Methylgruppen an C-4 und C-6. Die durch den Benzolkern abgeschirmte, endo-ständige Methylgruppe an C-6 erscheint als Singulett bei 0,66 ppm.

Das in zweitgrösster Menge (8%) erhaltene Photoprodukt repräsentiert 1,1-Dimethyl-2-isopropenyl-indan (**6**). Die Substanz besitzt ein Indanchromophor und zeigt im IR.-Spektrum die Banden von  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ - und  $\text{>C=CH}_2$ -Gruppierungen. Charak-

teristisch sind die NMR.-Signale bei 4,80 und 4,85 ppm (breite Singulette mit Feinaufspaltung) der zwei vinyliischen Protonen. Die allyliischen und benzyliischen Protonen an C-2 und C-3 werden als breite Multiplette in der Region von 3,1 bis 2,45 ppm beobachtet. Die Methylsingulette befinden sich bei 1,74 ppm (mit Feinaufspaltung, vinyliische Methylgruppe) sowie bei 1,35 und 1,01 ppm. Bei der katalytischen Hydrierung von **6** resultierte zur Hauptsache 1,1-Dimethyl-2-isopropyl-indan (**7**), dessen Synthese nachstehend angegeben ist, neben den [1,3]-H-Verschiebungsprodukten 1,1-Dimethyl-2-isopropyliden-indan (**8**) und wenig 2-Isopropyl-3,3-dimethyl-inden (**9**).

<sup>1)</sup> Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard. Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ .

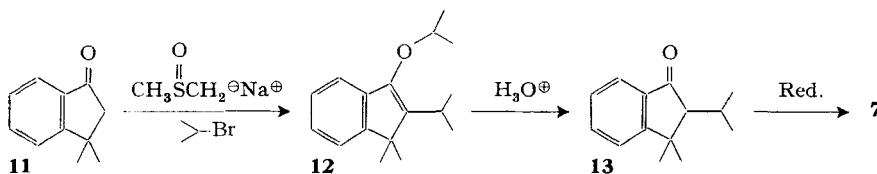
<sup>2)</sup> Der Zusatz von Benzol ist nicht notwendig, scheint aber die Photoreaktionszeit abzukürzen.

Die Konstitution der beiden letztgenannten Produkte folgt aus deren NMR.-Spektren (vgl. exp. Teil).

Das in der Regel in zweitkleinster Menge (2%)<sup>3)</sup> gebildete Photoprodukt ist 1-Isopropenyl-2,2-dimethyl-indan (**10**), wie aus dem NMR.-Spektrum folgt: 4,84 und 4,68 ppm (schmale Multiplette für die beiden Vinylprotonen), 3,37 ppm (schmales Multiplett des allylisch und benzylich aktivierten Protons an C-1), 2,71 ppm (*AB*-Quartett der beiden benzylichen Protonen an C-3), 1,60 ppm (schmales Multiplett der vinylichen Methylgruppe) und 1,16 und 1,02 ppm (Singulette der beiden Methylgruppen an C-2).

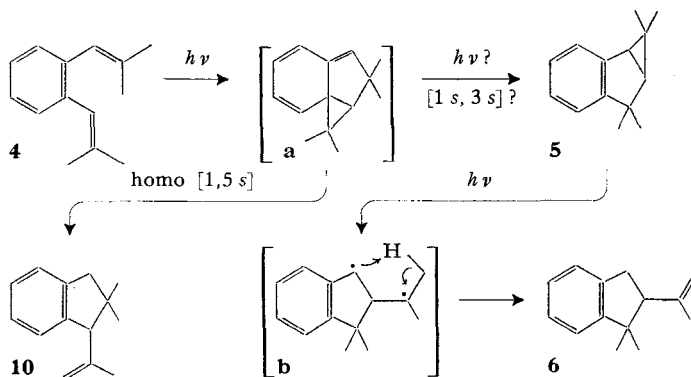
Das in Spuren auftretende vierte Photoprodukt konnte nicht isoliert werden.

1,1-Dimethyl-2-isopropyl-indan (**7**) wurde wie folgt gewonnen:



Umsetzung von 3,3-Dimethylindanon (**11**) [6] (s. a. exp. Teil) mit Methylsulfinyl-Natrium und einem starken Überschuss Isopropylbromid in Dimethylsulfoxid lieferte in geringer Ausbeute den Enoläther **12**<sup>4)</sup>, der nach Hydrolyse 2-Isopropyl-3,3-dimethyl-indanon (**13**) gab. Clemmensen-Reduktion führte zu **7**, das laut gas-chromatographischem, IR.- und NMR.-spektroskopischem Vergleich mit dem Hydrierungsprodukt des Photoproduktes **6** identisch war. Die Konstitution von **6** ist damit sichergestellt. Die Charakterisierung der Zwischenprodukte **12** und **13** der Synthese ist im experimentellen Teil wiedergegeben.

Die Bildung von **5** aus **4** verläuft offensichtlich analog zu der eingangs erwähnten photochemischen Umwandlung von **1** in **2**. Das Photoprodukt **6** wird auch bei der Bestrahlung von **5** gebildet (neben einer kleinen Menge eines nicht identifizierten Photoproduktes). Die Genese von **6** verläuft daher  $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ , wobei zwischen **5** und **6** vermutlich das benzylich-tertiäre Biradikal **b** liegt. Vom postulierten Zwischenprodukt



<sup>3)</sup> In einem nicht reproduzierbaren Versuch wurde mehr **10** als **6** gebildet. Möglicherweise besteht eine Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von **10** von der Temperatur.

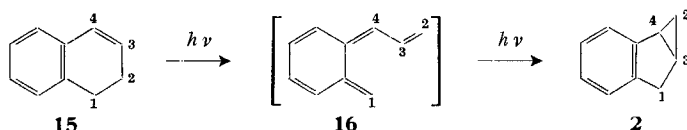
<sup>4)</sup> Eine Optimierung wurde nicht vorgenommen. Versuche zur Kondensation von Aceton mit 3,3-Dimethylindanon verliefen erfolglos.

**a** leitet sich durch eine thermische  $[1,5s]$ -homosigmatropische H-Verschiebung das Indanderivat **10** ab. **10** entsteht nicht durch Bestrahlung von **5**. Die Bildung von **10** kann damit als Indiz für das Auftreten des Intermediärproduktes **a** gewertet werden.

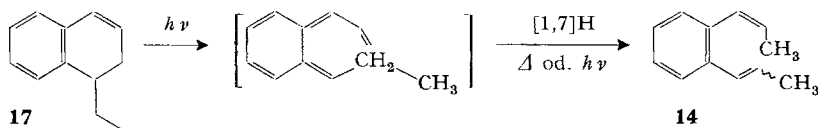
Die Umwandlung  $5 \rightleftharpoons 6$  findet eine Parallele in der photochemischen Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-1-phenyl-cyclopropanen zu 3-Methyl-4-phenyl-but-1-en [7]. Auch hier wird ein Biradikal als Zwischenstufe postuliert. Analog verläuft die photochemische Umwandlung von (+)-2-Caren-4 $\alpha$ -carbinol in (+)-*p*-Mentha-1,8-dien-6-carbinol [8].

Mit dem Ziel, Näheres über den stereochemischen Verlauf der photochemischen Umwandlung  $4 \rightarrow 5$  zu erfahren, wurden auch die verschiedenen stereoisomeren *o*-Dipropenylbenzole (**14**) [4] bestrahlt. Es zeigte sich jedoch, dass bei der Bestrahlung in Hexan oder Äther die *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans*-Isomerisierung rascher verläuft als die Bildung anderer Photoumwandlungsprodukte. So ergab reines *cis,cis*-**14** nach 40 Min. Bestrahlung in Hexan neben 38,6% Ausgangsmaterial 13,5% *cis,trans*- und 2,9% *trans,trans*-**14**. Daneben hatten sich 5,7% eines Gemisches dreier Photoprodukte gebildet<sup>5)</sup>.

Die photochemische Bildung von Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**2**) wurde von Cookson, Costa & Hudec [9] kürzlich auch bei der Bestrahlung von 1,2-Dihydronaphthalin (**15**) in Äther beobachtet. Das Auftreten des Zwischenproduktes **16** wurde durch D-Experimente wahrscheinlich gemacht. Wie wir gefunden haben, nimmt die



Photoreaktion von 1,2-Dihydronaphthalinen einen anderen Verlauf, wenn sich in 1- oder 2-Stellung Methylene- oder Methylgruppen befinden. So resultiert z. B. bei der Bestrahlung von 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**17**) in Hexan zur Hauptsache *cis,trans*-Dipropenylbenzol (*cis,trans*-**14**) neben wenig *cis,cis*-**14** und *trans,trans*-**14**, sowie geringe Mengen derselben Photoprodukte, die bei der Bestrahlung von reinem *cis,trans*-**14** entstehen.



Näheres über diese Photoreaktion soll in Kürze in dieser Zeitschrift berichtet werden [10].

Nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit ist uns zur Kenntnis gekommen, dass Meinwald *et al.* [11] bei der Untersuchung der Photoreaktion von **4** ähnliche Resultate erhalten haben.

<sup>5)</sup> Bei 2stdg. Bestrahlung in Hexan wurden drei neue Photoprodukte im Verhältnis von ca. 1:5:13 in einer Gesamtausbeute von 14% gebildet. Das NMR.-Spektrum dieses Photogemisches liess im Bereich von 1,3–0,6 ppm Methyl-dublette ( $J = 6-7$  Hz) erkennen. Vinylische Protonen waren nicht nachweisbar. Mit grosser Wahrscheinlichkeit handelt es sich um ein Gemisch der isomeren 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene.

Wir danken Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und Herrn Dipl.-Chem. *T. Winkler* für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *M. Hesse* für Massenspektren, der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Frohofer*) für Analysen und IR.-Spektren und Herrn Prof. *K. Grob* für die Hilfe bei der Gas-Chromatographie.

Die Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt, dem wir herzlich dafür danken.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines:** UV.-Spektren in Hexan (Uvasol, *Merck*), Angaben der Extremwerte in nm (loge). IR.-Spektren in  $\text{CCl}_4$ , Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bei 60 oder 100 MHz; chem. Verschiebung (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0; S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, Se = Septett, M = Multiplett. Massenspektren (MS.) auf *A.E.I.*-Gerät, Typ MS9, Direkteinlass, 70 eV, Angaben in *m/e* (%). Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an den *C. Erba*-Geräten P-AID/2f (FID) und C-AID (FID) mit XE-60 oder F-50 beladenen Glaskapillarkolonnen (KGC.) nach *Grob* [12] (22 bis  $26 \text{ m} \times 0,35 \text{ mm}$ ) mit Wasserstoff als Trägergas. Dünnschichtchromatogramme (DC.) auf Kieselgel-*Merck*-HF<sub>254</sub>-Platten; präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel *Merck* PF<sub>254</sub> auf Platten der Dimension  $20 \times 20 \text{ cm}$ , beschichtet mit jeweils 25 g Adsorptionsmittel. Säulenchromatographie an Kieselgel (*Merck*, 0,05–0,2 mm). Sprühreagenz: 1-proz. sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung. Destillationen im Kugelrohr bei Wasserstrahlvakuum mit Angabe der Luftbadtemperatur. Abdampfoperationen mit Rotationsverdampfer bei  $20^\circ/12 \text{ Torr}$ . Trocknungsmittel: wasserfreies Natriumsulfat.

Für die Bestrahlungsversuche wurden die vorwiegend monochromatischen Hg-Niederdruckstrahler der Firma *Quarzlampengesellschaft mbH* Hanau, NK-6/20 und TNN-15/32 verwendet. Als Bestrahlungsgefäße wurden Quarzküvetten [13] von 65 bzw. 120 ml Inhalt mit halbkreisförmigem Querschnitt eingesetzt, die in einem Abstand von wenigen Zentimetern vom Brenner aufgehängt waren. Für die Bestrahlungen bei der Siedetemperatur von Hexan tauchte man die obengenannte Quarzküvette ca. 1 cm tief in ein Ölbad. Die Kühlung des Strahlers erfolgte durch Eintauchen in einen mit fließendem Wasser gekühlten Quarzmantel. Der Verlauf der Photoreaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Lösungsmittel: Hexan (Uvasol) von der Firma *Merck*.

1. *o*-Di-isobutenylbenzol (**4**) (vgl. [13a]). Ein 500 ml Dreihalskolben wurde mit einem Rückflusskühler und Tropftrichter sowie einem Gaseinleitungsrohr für Stickstoff versehen. Während der ganzen nun folgenden Reaktion stand die Apparatur unter Reinstickstoff. Es wurden 5,77 g (0,09 Mol.) *n*-Butyllithium (als 20-proz. Lösung in Hexan) und 100 ml wasserfreier Äther vorgelegt. Zu der mit einem Magnetrührer heftig gerührten Lösung gab man portionenweise 34,5 g (0,09 Mol.) Triphenyl-isopropyl-phosphoniumbromid [14], wobei sich das Gemisch rot verfärbte. Es wurde 4 Std. bei  $20^\circ$  weitergerührt. Anschliessend hat man eine Lösung von 6,7 g (0,05 Mol.) Phtaldialdehyd in 150 ml Äther zugegossen, wobei die Lösung farblos wurde und sich ein farbloser Niederschlag bildete. Nach dem Kochen des Gemisches über Nacht unter Rückfluss hat man abgekühlt und durch Filtration über Hyflo den Niederschlag entfernt, der mit 100 ml Äther nachgewaschen wurde. Die vereinigten ätherischen Filtrate wurden mit gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung und 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der Ätherphase mit Wasser wurde getrocknet und eingedampft. Den Rückstand nahm man in 20 ml Pentan auf, wobei eine geringe Menge eines unlöslichen, in der Kälte erstarrenden Öls (Triphenylphosphinoxid) erhalten wurde. Man filtrierte die leicht gelbe Lösung über Kieselgel, wobei mit 100 ml Pentan nachgewaschen, dann eingedampft und der ölige Rückstand bei  $95^\circ/12 \text{ Torr}$  destilliert wurde: 3,45 g (37% d. Th.). UV.:  $\lambda_{\text{max}}$  230 (4,27); Schulter bei 250 (4,15);  $\lambda_{\text{min}}$  213,5 (4,24). IR.: 1658, 1602 und 1480. NMR.: 7,04 (S; vier aromatische H), 6,1 (S mit Feinstruktur; zwei Vinyl-H), 1,87 (D;  $J \approx 2 \text{ Hz}$ ; zwei zum Benzolkern *trans*-ständige  $\text{CH}_3$ ), 1,69 (D;  $J \approx 2 \text{ Hz}$ ; zwei zum Benzolkern *cis*-ständige  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$  (186,28) Ber. C 90,26 H 9,74% Gef. C 90,26 H 9,79%

2. *Bestrahlung von o*-Di-isobutenylbenzol (**4**). Man löste in 120 ml Hexan 120 mg **4** ( $c = 5,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) und 30 mg Benzol ( $c = 3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Die Lösung wurde bei der Siedetemperatur 145 Std. mit der Niederdrucklampe bestrahlt. Ein KGC. der schwach gelb gefärbten Lösung zeigte, neben wenig Ausgangsmaterial, die Anwesenheit von vier neuen Produkten an mit relativen Retentions-

zeiten im Vergleich zu der des Ausgangsmaterials  $P_1 = 0,62$ ;  $P_3 = 0,73$ ;  $P_4 = 0,93$ ;  $P_2 = 1,07$ . Nun wurde über eine 20 cm lange *Vigreux*-Kolonne bis auf 2 ml abdestilliert, die Lösung über Kieselgel filtriert (Nachwaschen mit Pentan) und das Filtrat eingedampft. Aus dem Rückstand konnten durch wiederholte präp. DC. mit Pentan als Laufmittel die Photoprodukte  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  rein erhalten werden. Hinsichtlich der Rf.-Werte gilt: Rf. ( $P_1$ ) > Rf. ( $P_3$ ) > Rf. ( $P_2$ ). Die eingedampften Eluate wurden stets bei 100–110°/12 Torr destilliert.

Die raschest wandernde Komponente ( $P_1$ ) stellte 4,4,6,6-Tetramethyl-benzobicyclo[3.1.0]-hex-2-en (**5**) dar: 16,2 mg (13,5%). UV.:  $\lambda_{max}$  278,5 (3,02), 271 (3,00), 200,5 (4,56); Schulter bei 225 (3,75);  $\lambda_{min}$  276 (2,80), 249 (2,56). IR.: 1608 und 1480 (Aromatenbanden), 1378 und 1361 ( $>C(CH_3)_2$ ). NMR.: 6,99 ( $M$ ; vier aromatische H), 2,15 ( $D$ ;  $J \approx 6$  Hz; H an C-1), 1,35 ( $S$ ; ein  $CH_3$  an C-4), 1,25 ( $D$ ;  $J \approx 6$  Hz; H an C-5), 1,16 ( $S$ ; ein  $CH_3$  an C-4 oder C-6), 1,12 ( $S$ ; ein  $CH_3$  an C-6 oder C-4), 0,66 ( $S$ ;  $CH_3$  an C-6 *cis* zum Benzolkern). MS.: 186 ( $M^+$ , 68), 171 (96), 156 (36), 143 (100), 128 (45), 115 (24), 105 (40), 91 (34).

Die langsamst wandernde Verbindung ( $P_2$ ) war 1,1-Dimethyl-2-isopropenyl-indan (**6**): 9,3 mg (8%). UV.:  $\lambda_{max}$  271,5 (3,30), 265 (3,28), 228 (4,01); Schultern bei 220 (4,02), 215 (4,08) und 210 (4,12);  $\lambda_{min}$  269,5 (3,17), 241 (2,95), 225 (3,97). IR.: 1643 ( $>C=C<$ ), 1608 und 1481 (Aromatenbanden), 1388 und 1377 ( $>C(CH_3)_2$ ), 893 ( $CH_2=CR_2$ ). NMR.: 7,03 (schmales  $M$ ; vier aromatische H), 4,85 und 4,80 (zwei schmale  $M$ ;  $>C=CH_2$ ), 3,1 bis 2,45 ( $M$ ; zwei H an C-3 und ein H an C-2), 1,74 ( $S$  mit Feinstruktur;  $CH_3-C=CH_2$ ), 1,35 ( $S$ ; ein  $CH_3$  an C-1), 1,01 ( $S$ ; ein  $CH_3$  an C-1). MS.: 186 ( $M^+$ , 47), 171 (73), 158 (25), 143 (100), 128 (45), 115 (29), 91 (22).

Aus den  $P_1$  und  $P_3$  enthaltenden Mischfraktionen liess sich schliesslich auch in sehr kleiner Menge (1,7 mg) das Photoprodukt  $P_3 = 1$ -Isopropenyl-2,2-dimethyl-indan (**10**) gewinnen. NMR.: 7,05 (schmales  $M$ ; vier aromatische H), 4,84 und 4,68 (zwei schmale  $M$   $>C=CH_2$ ), 3,37 (schmales  $M$ ; H an C-1), 2,71 ( $AB$ -Q;  $J \approx 15$  Hz; zwei H an C-3), 1,60 (schmales  $M$ ;  $\diagup CH_3$ ), 1,16 und 1,02 ( $S$ ; zwei  $CH_3$  an C-2).

3. 1,1-Dimethyl-2-isopropyl-indan (**7**). – 3.1. *Neophylchlorid* wurde nach *Whitmore et al.* [15] hergestellt und bei 98°/12 Torr destilliert. IR.: 1599 und 1498 (Aromatenbanden), 1386 und 1368 ( $>C(CH_3)_2$ ). NMR.: 7,18 ( $M$ ; fünf aromatische H), 3,5 ( $S$ ;  $CH_2$ ), 1,38 ( $S$ ; zwei  $CH_3$ ).

$C_{10}H_{13}Cl$  (168,5) Ber. C 71,27 H 7,77 Cl 20,95% Gef. C 71,53 H 7,79 Cl 20,94%

3.2.  $\beta$ -Phenylisovaleriansäure wurde nach [15] gewonnen. Smp. 58–59,5°. IR.: 1708 ( $-CO_2H$ ), 1602 und 1498 (Aromatenbanden), 1385 und 1370 ( $>C(CH_3)_2$ ). NMR.: 7,19 ( $M$ ; fünf aromatische H), 2,57 ( $S$ ;  $CH_2$ ), 1,46 ( $S$ ; zwei  $CH_3$ ).

$C_{11}H_{14}O_2$  (178,22) Ber. C 74,15 H 7,92% Gef. C 74,01 H 7,94%

3.3. 3,3-Dimethyl-1-indanon (**11**) (vgl. [6]). 5 g  $\beta$ -Phenylisovaleriansäure und 80 g Polyphosphorsäure wurden unter heftigem Rühren 2 Std. im Ölbad auf 100° erhitzt. Anschliessend verrieb man das zähe Reaktionsgut mit 100 ml Eiswasser. Nun wurde mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und schliesslich so lange mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumcarbonatlösung gewaschen, bis die alkalischen Auszüge sich nach dem Ansäuern nur noch schwach trübten. Die Ätherlösung wurde getrocknet, über Kieselgel filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand destillierte im Kugelrohr bei 125°/12 Torr: 4,1 g (91%). IR.: 1720 (Fünfring-keton), 1609, 1590, 1387 und 1368. NMR.: 7,45 ( $M$ ; vier aromatische H), 2,48 ( $S$ ;  $CH_2$ ), 1,43 ( $S$ ; zwei  $CH_3$ ).

$C_{11}H_{12}O$  (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,39 H 7,34%

3.4. 1-Isopropoxy-2-isopropyl-3,3-dimethyl-inden (**12**). 84 mg Natriumhydrid (3,5 mMol.; als eine 50-proz. Dispersion in Mineralöl) wurden in einem Zweihalskolben unter Stickstoff zur Entfernung des Mineralöls mehrmals mit Pentan gewaschen. Anschliessend hat man 10 ml Dimethylsulfoxid zugegeben und bis zum Nachlassen der Wasserstoffentwicklung auf 70° erhitzt. Nun wurde die Lösung des Methylsulfinyl-Carbanions in einem Eisbad gekühlt und dazu unter Rühren eine Lösung von 500 mg 3,3-Dimethyl-1-indanon (**11**) (3,2 mMol.) in 5 ml Dimethylsulfoxid getropft. Man rührte das Gemisch 1 Std. bei 20° und tropfte dann eine Lösung von 925 mg Isopropylbromid (7,5 mMol.) in 4 ml Dimethylsulfoxid zu. Es wurde weitere 15 Std. unter Reinstickstoff bei 20° gerührt. Nun wurde mit Essigsäure angesäuert, mit 15 ml Wasser verdünnt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherphase wurde getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde an 11 g Kieselgel vorerst mit Pentan und dann mit Pentan + 10% Äther chromatographiert. Die

Pentan/Ätherfraktion enthielt unverändertes Ausgangsmaterial. Aus der Pentanfraktion wurde der Enoläther **12** isoliert, der bei 120°/12 Torr destilliert wurde: 65 mg (8%). UV.:  $\lambda_{\max}$  270 (3,99), 225 (4,01);  $\lambda_{\min}$  240 (3,45), 218 (3,98). IR.: 1624, 1382 und 1371. NMR.: 7,09 (*M*; vier aromatische

H), 4,70 (*Se*;  $J \approx 6$  Hz;  $\text{O}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 2,54 (*Se*;  $J \approx 7$  Hz;  $=\text{C}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 1,33 (*D*;  $J \approx 6$  Hz;

$-\text{O}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 1,26 (*S*; zwei  $\text{CH}_3$  an C-3), 1,26 (*D*;  $J \approx 7$  Hz;  $=\text{C}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ). Die Protonenzahl im Bereich von 1,35–1,25 ppm beträgt 18. MS.: 244 ( $M^+$ , 29), 229 (4), 202 (8), 187 (63), 171 (11), 159 (100), 141 (10), 128 (17), 115 (15), 103 (4), 91 (8), 77 (7).

3.5. 2-Isopropyl-3,3-dimethyl-1-indanon (**13**). 60 mg 1-Isopropoxy-2-isopropyl-3,3-dimethyl-inden (**12**) wurden in 4 ml Methanol gelöst, mit 5 Tropfen 1*N* Salzsäure versetzt und bei 20° stehen gelassen. Nach 3 Std. war im DC. kein Ausgangsmaterial mehr festzustellen. Die Lösung wurde nun eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand durch präp. DC. mit Pentan/Äther = 10/1 gereinigt. Man eluierte die im UV. (254 nm) blau fluoreszierende Zone mit Pentan. Destillation bei 85°/12 Torr gab eine farblose Flüssigkeit: 48 mg (96%). IR.: 1713 ( $\alpha$ -Indanon), 1608 und 1477 (Aromatenbanden), 1389 und 1371 ( $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). NMR.: 7,6 (breites *D* mit Aufspaltung;  $J \approx 7,5$  Hz; H an C-7), 7,5–7,05 (*M*; drei aromatische H), 2,24 (*D*;  $J \approx 3,5$  Hz; H an C-2) zusammen mit

*M* zwischen 2,5–1,8 ( $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 1,39 und 1,37 (zwei *S*; zwei  $\text{CH}_3$  an C-3), 1,23 und 0,91 (zwei *D*;

$J \approx 6,5$  Hz;  $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ). Die Protonenzahl im Bereich von 1,39–0,91 ppm beträgt 12. MS.: 202 ( $M^+$ , 12), 187 (10), 160 (100), 145 (69), 128 (8), 115 (13), 103 (3), 91 (7), 77 (4).

3.6. 1,1-Dimethyl-2-isopropyl-indan (**7**). 164 mg Zink wurden mit 17 mg  $\text{HgCl}_2$ , 0,25 ml Wasser und 8 mg konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 5 Min. Schütteln bei 20° pipettierte man das Lösungsmittel ab und versetzte das amalgamierte Zink mit 0,3 ml Wasser. Nun wurde eine Lösung von 45 mg 2-Isopropyl-3,3-dimethyl-1-indanon (**13**) in 1 ml Toluol sowie 0,15 g konz. Salzsäure zugegeben und das Gemisch 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Während dieser Zeit wurden noch 3 Portionen à 0,15 g konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die wässrige, salzsaure Lösung wurde abgetrennt, die Toluolphase mit Äther verdünnt und mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Man wusch die Ätherphase mit Wasser, trocknete und dampfte ein. Der Rückstand wurde durch präp. DC. mit Pentan gereinigt. Destillation bei 105°/12 Torr lieferte 25 mg (60%) farblose Flüssigkeit: UV.:  $\lambda_{\max}$  273 (3,10), 265 (3,04), 257,5 (2,84), 211,5 (3,90); Schulter bei 215 (3,85) und 210 (3,89);  $\lambda_{\min}$  269,5 (2,66), 261,5 (2,83), 231 (2,03), 205 (3,87). IR.: 1482, 1390, 1384 und 1365. NMR.: 7,0 (schmales *M*, vier aromatische H), 2,90 (doppeltes *D*;  $J_{\text{gem}} \approx 15$  Hz;  $J_{\text{vic}} \approx 7,5$  Hz; ein H an C-3), 2,57 (doppeltes *D*;  $J_{\text{gem}} \approx 15$  Hz;  $J_{\text{vic}} \approx 9,5$  Hz; ein H an C-3), 2,05–1,55 (*M*; H an C-2 und

$-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ) 1,38 (*S*; eine  $\text{CH}_3$  an C-1), 1,08 (*D*;  $J \approx 6$  Hz;  $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ), 1,06 (*S*; eine  $\text{CH}_3$  an C-1),

0,95 (*D*;  $J \approx 6$  Hz;  $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ). Die Protonenzahl im Bereich von 1,08–0,95 ppm beträgt 9. MS.:

188 ( $M^+$ , 27), 173 (100), 145 (12), 131 (78), 115 (30), 91 (24), 77 (10).

4. Hydrierung von 1,1-Dimethyl-2-isopropenyl-indan (**6**). 11,23 mg **6** wurden in 3 ml Essigsäure gelöst und mit 6 mg 10-proz. Pd auf Kohle in der Mikrohydrierapparatur während ca. 3 Std. hydriert. Man verdünnte anschließend mit 10 ml Wasser und extrahierte mit Pentan. Die Pentanphase wurde mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach sorgfältigem Abdampfen wurde der Rückstand gas-chromatographisch untersucht. Neben wenig unverändertem Ausgangsmaterial zeigten sich zwei neue Stoffe, die durch präp. DC. mit Pentan als Laufmittel rein erhalten wurden. Die Stoffe destillierten zwischen 95 und 105°/12 Torr.

Das rascher wandernde Produkt stellte 1,1-Dimethyl-2-isopropyl-indan (**7**) dar (3,8 mg). Die Identität mit dem synthetisierten Produkt wurde durch NMR.- und IR.-Spektrum sowie durch gas-chromatographischen Vergleich bewiesen.

Das zweite Produkt war im wesentlichen 1,1-Dimethyl-2-isopropyliden-indan (8) (2,2 mg). NMR.: 7,04 (schmales M; vier aromatische H), 3,58 (M; zwei H an C-3), 1,86 (T;  $J \approx 2$  Hz;  $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,68 (T;  $J \approx 1,5$  Hz;  $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,43 (S; zwei  $\text{CH}_3$  an C-1). Die Verbindung enthielt noch ca. 20% 2-Isopropyl-3,3-dimethyl-inden (im NMR. S des Vinylprotons bei 6,61 ppm und S der Methylgruppen an C-3 bei 1,57 ppm).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Pomerantz, J. Amer. chem. Soc. 89, 694 (1967).
- [2] J. Meinwald & P. H. Mazzocchi, J. Amer. chem. Soc. 89, 696 (1967).
- [3] R. B. Woodward & R. Hoffmann; «Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie», S. 79, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse 1970; Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [4] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 53, 173 (1970).
- [5] A. L. Goodman & R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 86, 908 (1964).
- [6] B. D. Pearson, R. P. Ayer & N. H. Cromwell, J. org. Chemistry 27, 3038 (1962).
- [7] H. Kristinsson & G. W. Griffin, J. Amer. chem. Soc. 88, 378 (1966); H. Kristinsson & G. W. Griffin, Tetrahedron Letters 1966, 3259.
- [8] P. J. Kropp, J. Amer. chem. Soc. 89, 1126 (1967).
- [9] R. C. Cookson, S. M. de B. Costa & J. Hudec, Chem. Commun. 1969, 1272.
- [10] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. in Vorbereitung.
- [11] J. Meinwald, Abstracts of 21st National Organic Chemistry Symposium of the American Chemical Society, Salt Lake City, Utah, June 15–19, 1969, S. 65.
- [12] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965).
- [13] P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 45, 1992 (1962).
- [13a] T. S. Cantrell & H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 89, 5877 (1967).
- [14] U. H. M. Fagerlund & D. R. Idler, J. Amer. chem. Soc. 79, 6473 (1957).
- [15] F. C. Whitmore, C. A. Weisgerber & A. C. Shabica, J. Amer. chem. Soc. 65, 1469 (1943).

## 154. Transformation, par l'anhydride acétique, d'aldéhydes à caractère électrophile prononcé; catalyse par des pyridines.

### 1. Acyloïnes et hydrates di-o-acétylés d'aldéhydes

par P. Baudet et Cl. Otten

Laboratoire de Chimie biologique et organique spéciale de l'Université de Genève

(15 IV 70)

*Summary.* 2-Benzothiazole-carbaldehyde is transformed into di-O-acetyl-enol-(benzothiazole-carboxyl-2)-oin in the presence of acetic anhydride and of pyridine as catalyst. Without pyridine or with 2,6-lutidine no reaction occurs. A mechanism of this reaction is proposed. No reaction was observed in the case of benzaldehyde.

Chloral reacts with acetic anhydride in the presence of pyridine as well as of 2,6-lutidine as catalyst to give 1,1-diacetoxy-2,2,2-trichloro-ethane. A mechanism is proposed, in which in an intermediate state the acetate ion (and not pyridine, for steric reasons) attacks the carbon of the carbonyl function of the conjugate acid with the acylium cation to yield 1,1-diacetoxy-2,2,2-trichloro-ethane.

These two reactions occur only with aldehydes whose carbonyl is very electrophilic, and seem to be a possible way to point out the presence of an acylium cation in pyridine medium.

Dans certaines circonstances, les condensations acyloïniques peuvent avoir lieu en milieu acide: Hensel [1] a montré que le pyridinecarbaldehyde-2 se transforme