

Rudolf Criegee, Christa Schweickhardt und Hubert Knoche

Isomerisierung von Benzo-bicyclo-octatrienen zu Derivaten des Vinylnaphthalins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

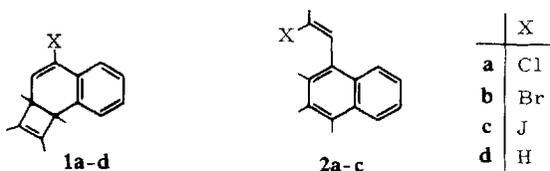
(Eingegangen am 7. Oktober 1969)

Die Benzo-bicyclo-octatrienderivate **1a–c** isomerisieren sich bei 150° zu den Naphthalinderivaten **2a–c**. Der entsprechende Kohlenwasserstoff **1d** bleibt unter gleichen Bedingungen unverändert. Die Ausgangsverbindungen sind in einer Einstufenreaktion aus den Halogeniden **3a–c** und Phenylacetylen zugänglich. Die Konstitution der Ausgangs- und Endprodukte wird spektroskopisch und chemisch gesichert. Der Mechanismus der stereospezifisch verlaufenden Reaktion wird mit einer Folge von Valenzisomerisierungen und einer Allylverschiebung zu erklären versucht.

Isomerisation of Substituted Benzobicyclooctatrienes to Derivatives of Vinylnaphthalene

The benzobicyclooctatrienes **1a–c** isomerises at 150° to form the vinylnaphthalenes **2a–c**. The corresponding hydrocarbon **1d** is stable under the same conditions. **1a–c** have been prepared in a one step reaction from the halides **3a–c** and phenylacetylene. The constitution of all compounds was established by spectral and chemical means. The stereospecific isomerisations are explained by a series of valence isomerisations and an allyl rearrangement.

Es handelt sich im folgenden um die auf den ersten Blick recht ungewöhnliche Umlagerung der tricyclischen Halogenverbindungen **1a–c** in die Naphthalinderivate **2a–c** mit ungesättigter, halogenhaltiger Seitenkette. Die Umlagerungen wurden präparativ bei 150° entweder in der Schmelze oder (bei **1c**) in Benzollösung durchgeführt. Die Geschwindigkeiten ließen sich in *o*-Dichlorbenzol messen. Bei 150° liegen die Halbwertszeiten für **1a–c** bei 290 bzw. 152 bzw. 73 Minuten.

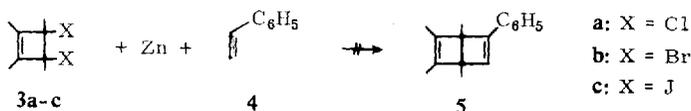


Der entsprechende Kohlenwasserstoff **1d** ist unter den gleichen Bedingungen stabil. Erst bei 240° tritt eine komplexe Zersetzung ein; mit 30proz. Ausbeute konnte 1,2-Dimethyl-naphthalin abgetrennt, daneben qualitativ Butin-(2) nachgewiesen werden.

Zuerst wird die Synthese und Konstitutionsermittlung von **1a–d** beschrieben, dann der Strukturbeweis für **2a–c** geführt. Ein Schlußabschnitt bringt Vorstellungen über den Verlauf der Umlagerungen.

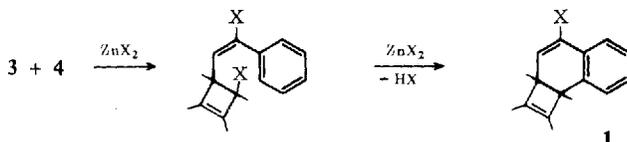
A. Synthesen und Konstitutionsermittlung von 1a—d

3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (**3a**) wurde mit Zink und Phenylacetylen (**4**) umgesetzt, um durch Cycloaddition von Tetramethyl-cyclobutadien an die Dreifachbindung von **4** zum Tetramethyl-phenyl-Dewar-benzol **5**¹⁾ zu gelangen.



An Stelle von **5** wurde jedoch nur in schlechter Ausbeute das Chlorid **1a** isoliert. Dieses bedarf nach der Stöchiometrie zu seiner Entstehung keiner Reduktion durch Zink. Tatsächlich ließ sich das Zink unter Steigerung der Ausbeute auf 37% durch Zinkchlorid ersetzen. In gleicher Weise wurde Phenylacetylen mit **3b** und Zinkbromid in **1b** (40%), mit **3c** und Zinkjodid bzw. Zinn(IV)-jodid in **1c** (6 bzw. 27%) übergeführt.

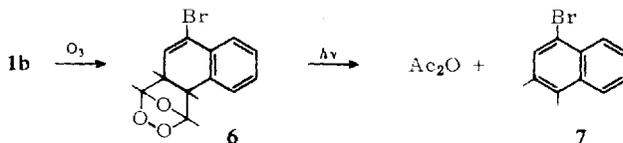
Die vermutlich zweistufige Reaktion läßt sich wie folgt beschreiben:



Für die erste Teilstufe gibt es Analogien²⁾, die zweite ist eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution.

Die Halogenide **1a—c** sind untereinander sehr ähnlich. Im IR-Spektrum sieht man die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande des Dimethyl-cyclobutens bei 1690/cm sowie diejenige *o*-disubstituierter Benzole bei 755/cm. Die NMR-Spektren enthalten Signale für je vier verschiedene Methylgruppen (zwei bei höherem, zwei bei niedrigerem Feld), für ein Vinylproton und für vier aromatische Protonen. Von diesen ist eines gegenüber den anderen um 0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben und daher dem dem Halogen benachbarten Proton zuzuordnen.

Die Konstitutionen wurden am Beispiel der Bromverbindung **1b** chemisch durch Abbau nach Story³⁾ gesichert. Mit Ozon reagiert in **1b** bevorzugt die elektronenreichere Doppelbindung im Vierring. Das kristallisierte Monoozonid **6** gab bei der Belichtung Acetanhydrid und 4-Brom-1,2-dimethyl-naphthalin (**7**), identisch mit einem nach Hewett⁴⁾ hergestellten Produkt.



Der Kohlenwasserstoff **1d** wurde durch Grignardierung von **1b** und anschließende Hydrolyse in 87proz. Ausbeute gewonnen.

¹⁾ L. Watts, J. D. Fitzpatrick und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3253 (1965).

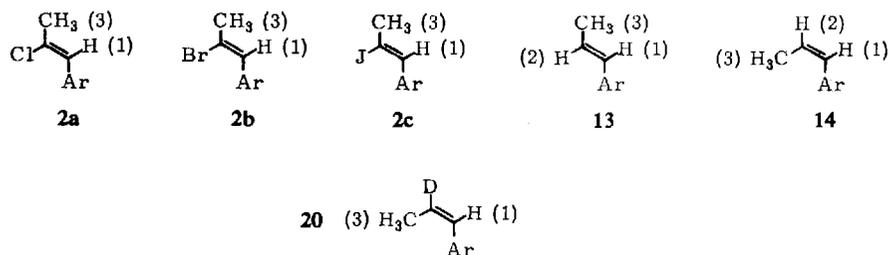
²⁾ G. A. Olah, Friedel-Crafts- and related reactions, Vol. 1, S. 84, Interscience Publishers 1963.

³⁾ P. R. Story, W. H. Morrison, T. K. Hall, J. C. Farine und C. E. Bishop, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3291.

⁴⁾ C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1940**, 297.

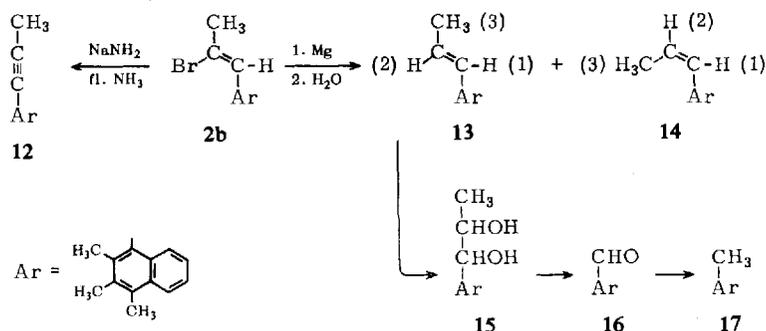
die drei (fast unverändert gebliebenen) aromatisch gebundenen Methylgruppen. Die vierte Methylgruppe absorbiert wegen ihrer Bindung an eine Dreifachbindung bei niedrigerem Feld (τ 7.81). Die Formel **12** erklärt die Spektren.

Tab. NMR-Spektren von **2a**, **2b**, **2c**, **13**, **14**, **20** (CCl_4 , TMS als innerer Standard, τ -Skala)



	2a	2b	2c	13	14	20
CH_3 (3)	8.22 (d) 3 H $J = 1.5$ Hz	8.06 (d) 3 H $J = 1.5$ Hz	7.94 (d) 3 H $J = 1.5$ Hz	8.04 (d, d) 3 H $J_{2,3} = 6.5$ Hz $J_{1,3} = 1.7$ Hz	8.64 (d, d) 3 H $J_{2,3} = 6.5$ Hz $J_{1,3} = 1.7$ Hz	8.63 (d) 3 H $J = 1.5$ Hz
H (2)	—	—	—	4.44 (d, q) 1 H $J_{1,2} = 15.8$ Hz $J_{3,2} = 6.5$ Hz	4.05 (d, q) 1 H $J_{1,2} = 11$ Hz $J_{3,2} = 6.5$ Hz	—
H (1)	3.25 (q) 1 H $J = 1.5$ Hz	3.00 (q) 1 H $J = 1.5$ Hz	liegt unter Aromaten	3.44 (d) 1 H $J_{2,1} = 15.8$ Hz	3.41 (d) 1 H $J_{2,1} = 11$ Hz	3.45 (m)
CH_3 (aromat.)	7.66 (s) 3 H 7.63 (s) 3 H 7.43 (s) 3 H	7.67 (s) 3 H 7.63 (s) 3 H 7.43 (s) 3 H	7.76 (s) 3 H 7.71 (s) 3 H 7.51 (s) 3 H	7.70 (s) 6 H 7.50 (s) 3 H	7.71 (s) 6 H 7.66 (s) 3 H 7.45 (s) 3 H	7.71 (s) 6 H 7.66 (s) 3 H 7.45 (s) 3 H
H (aromat.)	2.7 (m) 2 H 2.2 (m) 2 H	2.7 (m) 2 H 2.2 (m) 2 H	2.9 (m) 3 H 2.4 (m) 2 H	2.7 (m) 2 H 2.1 (m) 2 H	2.7 (m) 2 H 2.2 (m) 2 H	2.7 (m) 2 H 2.2 (m) 2 H

3. Das Halogen an der Doppelbindung läßt sich in **2b** über die Grignard-Verbindung durch Wasserstoff ersetzen. Dabei entstehen zwei isomere, aber unter sich sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, davon der eine fest, der andere flüchtig. Ihnen kommen, wie weiter zu beweisen, die Formeln **13** und **14** zu. Beiden ist nach dem NMR-Spektrum die Seitenkette $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ gemeinsam.

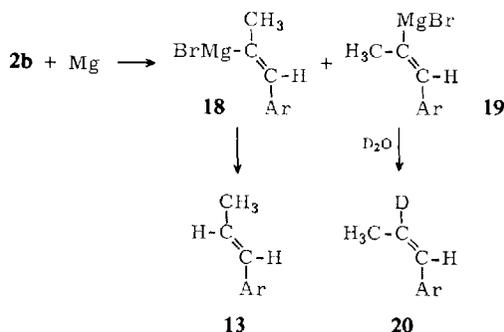


4. Der feste Kohlenwasserstoff wurde mit Osmiumtetroxid in ein Diol (**15**), dieses mit Bleitetraacetat in den Aldehyd **16** und dessen Aldehydgruppe weiter nach *Wolff-Kishner* in eine CH_3 -Gruppe übergeführt. Das Abbauprodukt erwies sich als 1.2.3.4-Tetramethyl-naphthalin (**17**).

5. Die Konfiguration der Seitenketten in **13** und **14** ergibt sich aus dem NMR-Spektrum. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist der Teil, der aus dem Naphthalinkern rührt, in beiden Isomeren praktisch gleich. Dagegen ist die Größe der Kopplungskonstanten der beiden olefinischen Protonen (1) und (2) deutlich verschieden: Der Wert von 15.8 Hz beweist die *trans*-, der von 11 Hz die *cis*-Lage.

Doppelresonanzmessungen bestätigen diese Zuordnung. Die bei wesentlich höherem Feld liegende Absorption der *cis*-Methylgruppe in **14** kann man durch den Einfluß des unsubstituierten Benzolrings im Naphthalinsystem erklären, in dessen Nähe die Seitenketten-Methylgruppe nur bei *cis*-Stellung liegen kann. Zugleich ist das ein Hinweis auf die α -Stellung der Seitenkette ^{7a)}, weil bei β -Stellung diese Wechselwirkung nicht vorhanden sein könnte. Die *trans*- und die *cis*-Zuordnung wird außerdem durch die starken IR-Banden bei 965/cm (**13**) bzw. 705/cm (**14**) möglich.

6. In einem weiteren Experiment wurde **2b** nach der Grignardierung mit schwerem Wasser zersetzt. Neben deuteriertem **14** (**20**) entstand das undeutериerte *trans*-Isomere **13**.



Bis auf das fehlende Signal von H (2) und das vereinfachte CH₃(3)-Signal sind die NMR-Spektren von **20** und **14** praktisch gleich.

Warum ist bei diesem Versuch der *trans*-Kohlenwasserstoff **13** nicht deuteriert? Die ihm zu Grunde liegende Grignard-Verbindung **18** wird offenbar schon vor der Zugabe des schweren Wassers protoniert. Tatsächlich kann man der Grignard-Lösung vor der Wasserzugabe mit absol. Hexan den Kohlenwasserstoff **13** entziehen.

Wir nehmen an, daß die *trans*-Grignard-Verbindung **18**, deren Metallhalogenid-Gruppe durch das Naphthalinsystem stark abgeschirmt ist, schwächer solvatisiert und daher im Gegensatz zur isomeren Verbindung **19** so reaktionsfähig ist, daß sie vom Lösungsmittel (Äther) ein Proton übernimmt ⁸⁾.

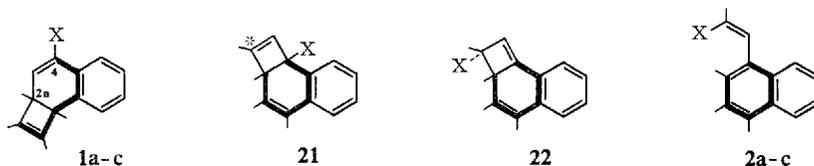
7. Die Konfiguration der (einheitlichen) Halogenverbindungen **2a**–**c** bezüglich der räumlichen Lage der vier Gruppen an der Doppelbindung ließ sich noch nicht einwandfrei beweisen. Die in den Formeln verwendete Anordnung, H und X in *trans*-Stellung, ist daher willkürlich, wenn auch manche Argumente dafür sprechen. Versuche zur Klärung sind im Gange.

^{7a)} Ein strenger Beweis ist geplant.

⁸⁾ T. Yoshino, Y. Manabe und Y. Kikuchi (J. Amer. chem. Soc. **86**, 4670 (1964)) fanden, daß bei der Zersetzung der Grignard-Verbindung von *cis*- und *trans*- ω -Brom-styrol mit schwerem Wasser ebenfalls teilweise protonierte Styrole entstehen, geben dafür aber eine andere, auf unsern Fall nicht anwendbare Erklärung.

C. Reaktionsmechanismus der Umlagerungen $1a-c \rightarrow 2a-c$

1. Für die Umlagerungen wurden keine Anzeichen einer Säurekatalyse gefunden. Wenn aber keine Carbonium-Ionen im Spiel sind, sind unter den relativ milden Bedingungen Methylgruppenwanderungen höchst unwahrscheinlich. Man kann also — mit Vorbehalt — die Methylgruppen als Markierungen für die C-Atome benutzen, an die sie gebunden sind. Dann ist aber der substituierte Benzolring in $2a-c$ aus *den* C-Atomen gebildet, die in der Formel $1a-c$ stark ausgezogen verbunden sind. Die Methylgruppe der Seitenkette in $2a-c$ muß die am C-Atom 2a der Ausgangsverbindungen sein. Die Halogenatome müssen aber bei der Umlagerung vom C-Atom 4 in $1a-c$ an das C-Atom 2a gewandert sein. Folgende Stufen lassen den Verlauf der Umlagerungen verstehen:



Dabei ist die erste Stufe ($1 \rightarrow 21$) am problematischsten und soll unten gesondert besprochen werden; die weiteren Stufen ($21 \rightarrow 22 \rightarrow 2$) erscheinen dagegen leichter verständlich.

2. Die Reaktion $21 \rightarrow 22$ besteht in einer Allylverschiebung eines Halogenatoms, dessen große Beweglichkeit in 21 auf seiner tertiären Bindung, seiner Benzyl- und seiner Allylstellung beruht. Die Wanderung des Halogens kann entweder intramolekular synchron oder intermolekular durch nucleophilen Angriff eines Halogenanions auf das angekreuzte C-Atom in 21 stattfinden. Da bei *cis*-Verknüpfung von Sechs- und Vierring in 21 X und Methyl an der bicyclischen Bindung ebenfalls *cis*-ständig sein müssen, würde im ersten Fall das Halogen auf der gleichen Seite des Vierrings bleiben, im zweiten Fall aber wegen der sterischen Hinderung durch die Methylgruppe am Nachbaratom von der anderen Seite angreifen. Somit lägen im einen Fall in 22 die beiden Methylgruppen im Vierring *trans*-, im anderen Fall *cis*-ständig. Die konrotatorische Öffnung⁹⁾ des Vierrings in 22 (die durch die dabei bewirkte Aromatisierung des Sechsrings besonders leicht erfolgen muß) müßte im ersten Fall eine Seitenkette mit H und X in *cis*-, im anderen Fall (wie in den Formeln gezeichnet) in *trans*-Stellung erzeugen.

Für die zweite Möglichkeit — intermolekulare Reaktion mit Angriff eines Nucleophils von der der Methylgruppe abgewandten Seite — spricht der Versuch einer Umlagerung von $1b$ oder $1c$ in (feuchtem) Triglykol. Dabei greift das Wasser in die Reaktion ein und liefert — wohl über das Enol 2 , $X = OH$ — 90% 1.2.3-Trimethyl-4-acetonil-naphthalin ($Ar-CH_2-CO-CH_3$).

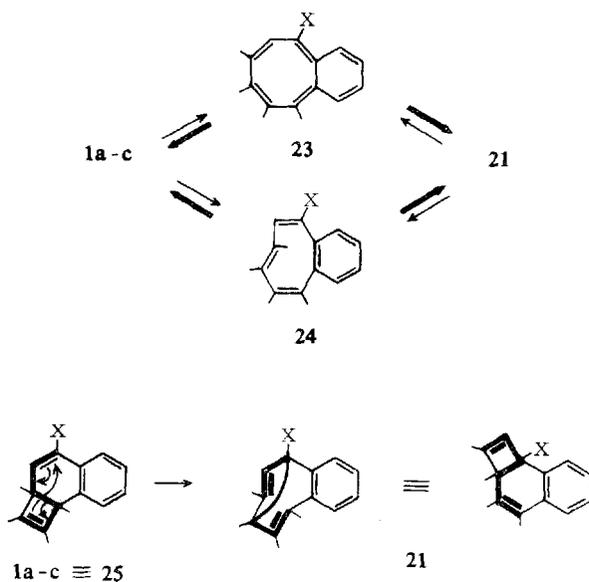
Auf jeden Fall ist die letzte Reaktionsstufe ($22 \rightarrow 2$) wegen der eintretenden Aromatisierung irreversibel und bestimmt daher die Richtung der Umlagerung. Daß sich der Kohlenwasserstoff $1d$ nicht umlagert, ist wegen der für ihn nicht möglichen Allylwanderung verständlich.

⁹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

3. Nun zur ersten Stufe der Umlagerungsfolge, **1** → **21**. Zunächst muß darauf hingewiesen werden, daß die Benzo-bicyclo-octatriene **1** im Gegensatz zum Stammkörper Bicyclo[4.2.0]octatrien relativ stabile Verbindungen sind. Sie teilen diese Eigenschaft mit den wenigen in der Literatur beschriebenen Benzoderivaten¹⁰⁻¹²). Die Stabilität beruht darauf, daß die Bildung eines Benzo-cyclooctatetraens durch Valenzisomerisierung des Cyclobuten-Teils wegen der Forderung nach konrotatorischer Öffnung des Vierringes⁹) zu einem Achtring mit einer *trans*-Doppelbindung (**24**), eine solche im Cyclohexadien-Teil (disrotatorisch erlaubt) zu einer Entaromatisierung des Benzolringes (**23**) führen müßte. Beide Produkte wären sehr energiereich.

Sollte sich jedoch aus **1** bei 150° das Cyclooctatetraen-Derivat **23** trotzdem bilden, so würde es im Gleichgewicht mit **1** wohl nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Über diese kleine Gleichgewichts-Konzentration könnte aber alles Ausgangsprodukt durch eine erneute und unter Rearomatisierung des chinoid gewordenen Sechsrings vor sich gehende Valenzisomerisierung in **21** (und damit schließlich in **2**) übergehen.

Ebenfalls weit auf Seiten von **1** läge das Gleichgewicht mit einem Benzo-*cis.cis.trans*-*cis*-cyclooctatetraen **24**. Bloomfield¹³) hat kürzlich solche Gleichgewichte im Falle von Bicyclo[4.2.0]octen-(7) nachgewiesen. **24** könnte dann durch eine konrotatorische (reversible) Valenzisomerisierung unter Beteiligung der *trans*- und der anderen benachbarten *cis*-Doppelbindung **21** ergeben.



Beide energiereichen Zwischenprodukte **23** und **24** kann man umgehen durch die Annahme einer *Cope*-Umlagerung, die unter Beteiligung der in **25** dick gezeichneten Bindungen direkt von **1** zu **21** führen würde. Zwar sieht die Geometrie von **25** für eine solche Umlagerung

¹⁰) E. Vogel, W. Frass und J. Wolpers, Angew. Chem. **75**, 979 (1963).

¹¹) J. A. Elix, M. V. Sargent und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5081 (1967).

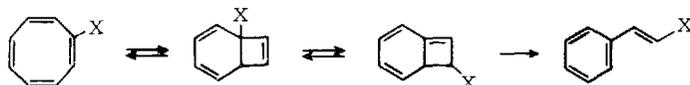
¹²) P. J. Collin und W. H. F. Sasse, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1689.

¹³) J. S. McConaghy und J. J. Bloomfield, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3719; J. J. Bloomfield und J. S. McConaghy, ebenda **1969**, 3723.

nicht günstig aus. Man muß aber berücksichtigen, daß nach *Collin* und *Sasse*¹²⁾ in einem analog **1** gebauten 1.2-Diphenyl-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalin eine Photoaddition beider Doppelbindungen aneinander möglich ist, was ebenfalls eine einigermaßen günstige Geometrie voraussetzt.

Die drei Wege, zwischen denen noch eine Entscheidung zu treffen ist, sind in vorstehendem Schema skizziert.

Die Umlagerung **1** → **2** kann eine über den vorliegenden Spezialfall hinausgehende Bedeutung haben. Nach *Cope*¹⁴⁾ lagern sich Brom- und Chlor-cyclooctatetraen beim Erhitzen in ω -Brom- bzw. ω -Chlor-styrol um. Der folgende hypothetische Weg gleicht dem oben entwickelten Mechanismus:



Für die Interpretation und Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Professor *H. A. Brune*, Herrn Dr. *W. Hetz* und Herrn Dipl.-Chemiker *H. Hüther*. Das Massenspektrum wurde liebenswürdigerweise von Dr. *A. Herlan*, Institut für Gastechnik an der Universität Karlsruhe, aufgenommen. Wie schon so oft halfen der *Verband der Chemischen Industrie* mit Sachmitteln, die *Chemischen Werke Hüls* mit Butin-(2).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-8-Gerät oder mit einem Leitz-Spektrographen, die UV-Spektren mit einem Beckman DK-2-Gerät aufgenommen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A-60 Apparat, nur für die Kohlenwasserstoffe **13** und **14** sowie für die Doppelresonanzuntersuchungen ein 100-MHz-Gerät. λ_{\max} ist in nm angegeben, in Klammern dahinter $\log \epsilon$. Bei der Aufnahme der NMR-Spektren diente Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard (chemische Verschiebung τ in ppm).

4-Chlor-1.2.2a.8b-tetramethyl-2a.8b-dihydro-cyclobuta[a]naphthalin (1a): Zu einer auf 0° abgekühlten Suspension von 5.2 g wasserfreiem Zinkchlorid in 10 ccm Phenylacetylen (**4**) ließ man in 2 Std. 3.4 g Dichlorid **3a**¹⁵⁾ in 20 ccm Phenylacetylen tropfen. Man rührte noch 2 weitere Std. unter Zusatz von weiteren 1.3 g Zinkchlorid, nahm in 300 ccm Petroläther (40–60°) auf, wusch mit Wasser und Hydrogencarbonat, trocknete und zog alles Flüchtige bei 0.5 Torr und 30° Badtemp. ab. Man chromatographierte den in Pentan gelösten Rückstand an 90 g Silicagel und eluierte ebenfalls mit Pentan. Nach dessen Verdampfen digerierte man mit Äthanol. Rhombische Blättchen, Schmp. 83° (aus Äthanol). Ausb. 1.8 g (37%, bez. auf **3a**). Mit FeCl₃ bzw. SnCl₄ als Katalysatoren lagen die Ausbb. bei 21 bzw. 27%.

C₁₆H₁₇Cl (244.8) Ber. C 78.50 H 7.00 Cl 14.40 Gef. C 78.38 H 7.09 Cl 14.77

IR (CS₂): 3090, 1690, 925 (s), 760 (s)/cm.

UV (Hexan): λ_{\max} 223.5 (4.43), 231 (4.30), 272 (3.76), 281 (3.75), 302 (3.26).

NMR (CCl₄): τ 8.79 (s), 8.62 (s), 8.58 (q*), $J = 1$ Hz), 8.48 (q, $J = 1$ Hz), 4.16 (s), 2.9 (m), 2.5 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 3 : 1.

* Hier sowie bei den Spektren von **1b** – **d**, **10** und **11** sind von dem Quartett nur die beiden mittleren, starken Signale deutlich zu erkennen.

¹⁴⁾ *A. C. Cope* und *M. Burg*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 168 (1952).

¹⁵⁾ *R. Criegee*, *Org. Syntheses* **46**, 34 (1966).

4-Brom-1.2.2a.8b-tetramethyl-2a.8b-dihydro-cyclobuta[*a*]naphthalin (1b): Zu 30 g wasserfreiem Zinkbromid in 20 ccm Pentan wurden bei 0° 16 g Dibromid **3b**¹⁶⁾ in 60 ccm Phenylacetylen (**4**) in 2 Stdn. zugegeben. Nach dem weiteren Rühren, unter Zusatz weiterer 10 g Zinkbromid, über Nacht nahm man in 600 ccm Pentan auf. Die Aufarbeitung geschah wie bei **1a**, aber unter Verwendung von 150 g Kieselgel. Aus dem Rohprodukt (14.5 g) wurden durch zweimalige Kristallisation aus Methanol 6.5 g (40%) farblose Rhomben vom Schmp. 85–86° gewonnen.

$C_{16}H_{17}Br$ (289.2) Ber. C 66.44 H 5.93 Br 27.63 Gef. C 65.74 H 5.99 Br 27.51

IR (CS₂): 3090, 1690, 1630, 758 (ss)/cm.

UV (Hexan): λ_{max} 223 (4.37), 230 (4.27), 274 (3.72), 282 (3.72), 303 (3.24).

NMR (CCl₄): τ 8.79 (s), 8.62 (s), 8.58 (q, $J = 1$ Hz), 8.46 (q, $J = 1$ Hz), 3.81 (s), 2.9 (m), 2.5 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 3 : 1.

4-Jod-1.2.2a.8b-tetramethyl-2a.8b-dihydro-cyclobuta[*a*]naphthalin (1c): In der bei **1a** und **1b** beschriebenen Weise wurden aus 11.5 g Dijodid **3c**¹⁷⁾, 65 ccm Phenylacetylen (**4**) und 42 g Zinn(IV)-jodid 3.8 g (37%) rohes und 2.8 g (27%) viermal aus Methanol umkristallisiertes **1c** vom Schmp. 66° gewonnen.

$C_{16}H_{17}J$ (336.2) Ber. C 57.16 H 5.10 Gef. C 56.49 H 5.02

IR (CS₂): 3050, 1685, 755 (ss)/cm.

UV (Hexan): sh 232 (4.25), sh 264 (3.64), λ_{max} 276 (3.68), sh 283 (3.66), λ_{max} 304 (3.13).

NMR (CCl₄): τ 8.83 (s), 8.60 (s), 8.56 (q, $J = 1$ Hz), 8.43 (q, $J = 1$ Hz), 3.45 (s), 2.9 (m), 2.6 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 3 : 1.

Ozonid (6) von 1b: Die Ozonisierung von 8.3 g **1b** in 300 ccm Essigester bei –78° ergab 12.45 g eines gelben Öls, von dem eine Probe von 2.2 g an 200 g Kieselgel chromatographiert und mit Pentan/Äther (9:1) eluiert wurde. Man erhielt 150 mg (10%) **6** vom Schmp. 111 bis 113°.

$C_{16}H_{17}BrO_3$ (337.2) Ber. C 56.99 H 5.08 Gef. C 56.91 H 5.07

NMR (CCl₄): τ 8.68 (s, s), 8.43 (s, s), 4.09 (s), 2.8 (m), 2.4 (m), Verh. 6 : 6 : 1 : 3 : 1.

Belichtung von 6: In einem NMR-Röhrchen wurden 140 mg **6** in absol. Benzol 4 Stdn. mit einer Philips HPK-125-Watt-Lampe belichtet, wonach gemäß NMR-Spektrum ein quantitativer Umsatz zu Acetanhydrid und 4-Brom-1.2-dimethyl-naphthalin (**7**) erfolgt war. Eindampfen der Benzollösung lieferte **7**, das durch Schmp., Misch-Schmp., Analyse, IR- und NMR-Spektrum mit einem nach l. c.⁴⁾ hergestellten Präparat identifiziert wurde.

1.2.2a.8b-Tetramethyl-2a.8b-dihydro-cyclobuta[*a*]naphthalin (1d): Zu 0.6 g Magnesium und einer Lösung von 3.0 g des Bromids **1b** in 25 ccm absol. Äther ließ man bei 20° 2.0 g 1.2-Dibrom-äthan in 25 ccm Äther tropfen. Die Aufarbeitung mit Wasser lieferte 1.9 g (85 bis 90%) **1d** vom Schmp. 39–39.5°, identisch mit weiter unten beschriebenem Produkt.

2.3.4-Trimethyl-2-trans-styryl-1-methylen-cyclobuten-(3) (9) und 1d: Aus 18.3 g *cis*-*o*-Brom-styrol¹⁸⁾, 2.43 g Magnesium und 60 ccm Tetrahydrofuran (THF) wurde nach Normant¹⁹⁾ eine Grignard-Lösung hergestellt. Hierzu ließ man unter Rühren 14.3 g Chlor-dien **8**⁵⁾ in 30 ccm THF so zutropfen, daß die Temp. nicht über 40° stieg. Eine Stde. nach Beendigung der Reaktion zersetzte man mit Eiswasser und vord. Salzsäure. Man extrahierte die organischen Substanzen mit Äther, wusch mit Wasser und trocknete. Der Ätherrückstand gab beim

¹⁶⁾ R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 (1959).

¹⁷⁾ R. Criegee, H. Kristinsson, D. Seebach und F. Zanker, Chem. Ber. **98**, 2331 (1965).

¹⁸⁾ E. Grovenstein und D. E. Lee, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2639 (1953).

¹⁹⁾ H. Normant, Bull. Soc. chim. France **1957**, 728.

Destillieren 2 Fraktionen (I, Sdp._{0.12} bis 80° und II, Sdp._{0.09} 80–100°), die einzeln gaschromatographisch an einer 6m-Carbowax-Säule bei 150° aufgetrennt wurden. Aus I wurden erhalten: 3.4-Dimethyl-1.2-methylen-cyclobuten-(3)⁵⁾, Styrol und unumgesetztes **8**; aus II ließen sich isolieren Bis-[2.3.4-trimethyl-1-methylen-cyclobuten-(2)-yl-(4)]²⁰⁾ (entstanden durch Wurtz-Synthese aus **8**), **9** und **1d**. Die Mengenverhältnisse schwankten bei verschiedenen Versuchen; im Durchschnitt wurden **9** und **1d** mit je 10% Ausb. isoliert. Behandlung des Rohproduktes mit 85proz. Phosphorsäure steigerte die Ausb. an **1d** nicht.

Verbindung **9**: Flüssigkeit.

C₁₆H₁₈ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 91.06 H 8.54

IR (CCl₄): 3100, 3050, 1700, 1620, 965 (*trans*-Doppelbindung), 850 (*exo*-Methylen), 687/cm.

NMR (CCl₄): τ 8.67 (s), 8.33 (s), 8.28 (s), 5.68 (s), 5.65 (s), 3.73 (d, d), 2.8 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 2 : 2 : 5.

1d, Schmp. 39–39.5°, nach Misch-Schmp. identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

C₁₆H₁₈ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63

Gef. C 91.08 H 8.51 Mol.-Gew. 214 (osmometr. in Benzol)

IR (CS₂): 3100, 1690, 790 (ss), 757 (ss)/cm.

UV (Hexan): λ_{max} 221 (4.51), sh 228 (4.40), sh 245 (3.83), λ_{max} 255 (3.90), 267 (3.87), sh 276 (3.85).

NMR (CCl₄): τ 8.83 (s), 8.63 (s), 8.56 (q, *J* = 1 Hz), 8.49 (q, *J* = 1 Hz), 4.34 (d, *J* = 10 Hz), 3.83 (d, *J* = 10 Hz), 2.9 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 1 : 4.

1.2.2a.8b-Tetramethyl-2a.3.4.8b-tetrahydro-cyclobuta[*a*]naphthalin (**11**)

1. Aus **1d**: Die Hydrierung von **1d** in Essigester über 5proz. Palladium auf Aktivkohle lieferte quantitativ **11**, identifiziert mit synth. Produkt durch NMR-Spektrum.

2. Synthetisch⁶⁾

a) 2.3.4-Trimethyl-2-phenäthyl-1-methylen-cyclobuten-(3) (**10**): Zu einer aus 6.1 g Magnesium und 47.0 g Phenäthylbromid heriteten äther. Grignard-Lösung ließ man unter Rühren und Rückfluß 30.0 g Chlor-dien **8** in 40 ccm Äther tropfen und kochte noch 2 Stdn. Die Zersetzung mit verd. Salzsäure lieferte 25.1 g (56%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{0.06} 65–67°, *n*_D²⁰ 1.5232.

C₁₆H₂₀ (212.3) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.47 H 9.23

IR (Subst.): 1690, 1630, 848 (s, *exo*-Methylen), 747, 697/cm.

UV (Äther): λ_{max} 234.5 (4.15), 268 (2.63).

NMR (CCl₄): τ 9.07 (s), 8.67 (d, q, *J* = 1 Hz), 8.47 (m), 7.67 (m), 5.94 (s), 5.92 (s), 3.25 (m), Verh. 3 : 6 : 2 : 2 : 1 : 1 : 5.

b) **11**: 25.0 g **10** wurden unter Stickstoff in 25 ccm 85proz. Phosphorsäure eingetropfelt und 18 Stdn. gerührt. Die dunkelbraune Masse behandelte man mit Wasser und Äther. Nach dem Neutralisieren mit Kaliumcarbonat, Trocknen und Abdampfen des Äthers fraktionierte man über eine kurze Vigreux-Kolonne. Sdp._{0.1} 67°, *n*_D²⁰ 1.5375, Schmp. 24°, Ausb. 79%.

C₁₆H₂₀ (212.3) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.47 H 9.23

IR (Film): 1690, 1035, 780, 742/cm.

UV (Hexan): sh 226.7 (3.83), λ_{max} 265.5 (2.72), 273 (2.68).

NMR (CCl₄): τ 8.87 (s), 8.70 (s), 8.58 (q, *J* = 1 Hz), 8.48 (q, *J* = 1 Hz), 8.34 (m), 7.52 (m), 2.9 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 3 : 2 : 2 : 4.

²⁰⁾ R. Criegee, J. Dekker und H. A. Brune, Chem. Ber. **96**, 2368 (1963).

1.2-Dimethyl-naphthalin: 2.0 g **1d** in 100 ccm Pentan wurden bei -60° bis zur bleibenden Blaufärbung ozonisiert. Das gesamte Reaktionsprodukt einschließlich der suspendierten polymeren Anteile wurde mit einer Grätzel-Niederdrucklampe bei -9° 5 Std. belichtet. Man wusch das entstandene Acetanhydrid mit Wasser aus und chromatographierte die getrocknete Pentanlösung an Silicagel. Eine Fraktion des Eluats lieferte ca. 50 mg (3–4%) einer Flüssigkeit, deren IR-Spektrum mit dem von *1.2-Dimethyl-naphthalin* übereinstimmte. Das Pikrat schmolz bei $131-132^\circ$ und ergab mit einer authent. Probe⁷⁾ keine Depression.

1.2.3-Trimethyl-4-[2-chlor-propenyl]-naphthalin (2a): 5.00 g **1a** wurden in einer Ampulle unter Stickstoff im Thermostaten 20 Std. auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse zur Beseitigung geringer Verunreinigungen aus Pentan an 120 g Kiesegel chromatographiert und mit Pentan eluiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 69° (aus Methanol). Ausb. 4.75 g (95%).

$C_{16}H_{17}Cl$ (244.8) Ber. C 78.50 H 7.00 Cl 14.40 Gef. C 78.30 H 7.29 Cl 14.67
 IR (CS_2): 3060, 1640, 1375, 1090 (s), 755 (s), 730/cm.
 UV (Hexan): λ_{max} 233.5 (4.89), 292 (3.95).
 NMR (CCl_4): s. Tabelle S. 963.

1.2.3-Trimethyl-4-[2-brom-propenyl]-naphthalin (2b): Die Darstellung erfolgte genau wie die von **2a**. In 94 proz. Ausb. wurde **2b** mit Schmp. $69-70^\circ$ (aus Methanol) erhalten.

$C_{16}H_{17}Br$ (289.2) Ber. C 66.44 H 5.93 Br 27.63 Gef. C 66.56 H 6.13 Br 28.66
 IR (CS_2): 3060, 1640, 1390, 1075 (s), 755 (s), 713/cm.
 UV (Hexan): λ_{max} 233.5 (4.88), 293 (3.95).
 NMR (CCl_4): s. Tabelle S. 963.

1.2.3-Trimethyl-4-[2-jod-propenyl]-naphthalin (2c): 1.00 g **1c** ergaben beim 3–4stdg. Erhitzen in 4 ccm Benzol in einer Ampulle auf 150° ein braunes Öl, das beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Farblose Kristalle (zweimal aus Methanol) vom Schmp. 74° . Ausb. 0.30 g (30%).

$C_{16}H_{17}I$ (336.2) Ber. C 57.16 H 5.10 Gef. C 57.51 H 5.03
 IR (CCl_4): 3060, 1620, 1370, 1060 (s), 700/cm.
 UV (Hexan): λ_{max} 234 (4.92), 293 (3.95).
 NMR (CCl_4): s. Tabelle S. 963.

Kinetik der Umlagerungen von 1a–c in 2a–c

Je etwa 150 mg **1a–c** in je 0.6 ccm *o*-Dichlorbenzol wurden in NMR-Röhrchen auf $150 \pm 1^\circ$ erhitzt und nach bestimmten Zeiten durch Eintauchen in Eiswasser abgeschreckt. Durch Vergleich der durch je zehnfache Integration gewonnenen Intensitäten der verschwindenden mit den neu entstehenden NMR-Methylgruppensignalen konnte der Umsatz leicht gemessen werden. Aus je 5 (im Falle von **1c** 3) Meßwerten wurden folgende nach den Gesetzen für Reaktionen erster Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten (Halbwertszeiten) erhalten:

$$\begin{aligned} \mathbf{1a} \quad k_{150} &= 0.40 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1} \text{ (290 Min.)} \\ \mathbf{1b} \quad k_{150} &= 0.76 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1} \text{ (152 Min.)} \\ \mathbf{1c} \quad k_{150} &= 1.59 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1} \text{ (73 Min.)} \end{aligned}$$

Thermische Zersetzung des Kohlenwasserstoffs 1d: 2.0 g **1d** wurden in einer Ampulle unter Stickstoff 48 Std. auf 240° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen entwich *Butin*-(2), kenntlich am charakteristischen Geruch. Das weniger Flüchtige wurde gaschromatographisch auf einer PG-2000-Säule bei 185° getrennt. Von den zahlreichen, zum Teil sich überschneidenden

Peaks ließ sich nur der des *1,2-Dimethyl-naphthalins* abtrennen und durch Vergleich seines NMR-Spektrums mit einem authent. Präparat⁷⁾ identifizieren. Seine Menge wurde auf 30% geschätzt.

1,2,3-Trimethyl-4-[propin-(1)-yl]-naphthalin (12): Zu einer aus 0.4 g Natrium unter Zusatz von Eisen(II)-nitrat erhaltenen Lösung von *Natriumamid* in flüss. NH_3 gab man bei -78° unter Rühren eine Lösung von 1.75 g **2b** in 50ccm absol. Äther. Man ließ unter Entfernung des Kältebades über Nacht reagieren und zersetzte dann mit feuchtem Äther und später mit Eiswasser. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wurde in Hexan aufgenommen und nach dessen Abziehen bei 0.1 Torr sublimiert (Bad $70-80^\circ$). Farblose Kristalle vom Schmp. 124° . Ausb. 1.12 g (89%).

$C_{16}H_{16}$ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.80 H 7.71

IR (CCl₄): 3065, 2320 (w), 1435, 1380, 1365, 1355, 1020, 900, 610/cm.

UV (Hexan): sh 234 (4.77), λ_{max} 239 (4.89), sh 295 (3.95), λ_{max} 305 (4.06), sh 318 (3.91).

NMR (CDCl₃): τ 7.81 (s), 7.72 (s), 7.50 (s), 7.46 (s), 2.7 (m), 2.2 (m), 1.8 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 3 : 2 : 1 : 1.

cis- und trans-1,2,3-Trimethyl-4-propenyl-naphthalin (14 und 13): Zu 3.50 g **2b** in 25 ccm absol. Äther und 0.8 g *Magnesium* ließ man unter Rühren 2.27 g *1,2-Dibrom-äthan* in 25 ccm Äther tropfen, so daß die Temp. bei etwa $+10^\circ$ blieb. Man zersetzte mit Eiswasser und erhielt aus der Ätherschicht 2.40 g (95%) eines Öls, das bei $130^\circ/1.2$ Torr siedete. Die Komponenten wurden durch präparative Gaschromatographie an einer Äthylenglykolsuccinat-Säule bei 150° getrennt. Das Mengenverhältnis von **14** zu **13** betrug etwa 1.2 : 1.

cis-Verbindung (14): Flüssig.

$C_{16}H_{18}$ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 91.77 H 8.41

IR (CCl₄): 3065, 1640, 1575, 1495, 1435 (s), 1370 (s), 1340 (s), 1025 (s), 920, 705 (s)/cm.

UV (Hexan): λ_{max} 235 (4.90), 292 (3.92).

NMR (CCl₄): s. Tabelle S. 963.

trans-Verbindung (13): Schmp. 58° .

$C_{16}H_{18}$ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63

Gef. C 90.50 H 8.53 Mol.-Gew. 210 (massenspektrometr.)

IR (CCl₄): 3065, 1655, 1575, 1495, 1450 (s), 1375 (s), 1025, 965 (s), 920/cm.

UV (Hexan): λ_{max} 235 (4.86), 294 (3.86).

NMR (CCl₄): s. Tabelle S. 963.

Massenspektrum: Masse:	M - 15	M - 30	M - 45	M - 82
rel. Intensität:	100	33	67	13

1,2,3-Trimethyl-4-[1,2-dihydroxy-propyl]-naphthalin (15): Aus 1.22 g **13**, 1.50 g OsO_4 und 2.3 g Pyridin in 100 ccm reinem Pentan wurde in 12 Stdn. das $OsO_4/2$ Pyridin-Addukt von **13** als hellbrauner Niederschlag gewonnen. Dieser wurde nach Waschen mit Pentan in 100 ccm Methylenchlorid mit 100 ccm 2*n* NaOH und 11.6 g Mannit 24 Stdn. intensiv gerührt. Die farblos gewordene organische Phase wurde nach dem Trocknen eingedampft und von überschüss. Pyridin über H_2SO_4 i. Vak. befreit. Es hinterblieben 1.15 g eines farblosen Hydrats (nicht bestimmten Wassergehalts) von **15** mit Schmp. $102-104^\circ$. Durch zweimalige Sublimation bei 0.2 Torr (Bad 120°) entstand die wasserfreie, campherartig riechende Verbindung vom Schmp. $52-54^\circ$.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.41 H 8.16

IR (KBr): 3350 (ss), 1450, 1370, 1135, 1070 (s), 1035, 1015, 910, 785, 750 (s)/cm.

NMR (CDCl₃): τ 9.14 (d, $J = 6$ Hz), 7.62 (s), 7.53 (s), 7.40 (s), 6.66 (s, s, von OH), 5.5 (m), 4.60 (d, q, $J = 9$ Hz), 2.6 (m), 2.0 (m), Verh. 3 : 3 : 3 : 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 2.

2.3.4-Trimethyl-naphthaldehyd-(1) (**16**): 0.90 g vom Hydrat des Diols **15** wurden in 20 ccm Methylchlorid (mit 1 Tropfen Eisessig versetzt) mit 1.8 g Bleitetraacetat in 10 ccm absol. Benzol bei Raumtemp. oxydiert. Nach 24 Stdn. goß man auf 50 ccm Wasser und ätherte mehrfach aus. Nach Abziehen der organischen Solventien blieben 0.45 g **16** vom Schmp. 126–127° (aus Benzol/Petroläther).

C₁₄H₁₄O (198.2) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 83.98 H 7.15

IR (KBr): 1670 (s), 1570, 1500, 1230, 1190, 760/cm.

UV (CHCl₃): λ_{\max} 251 (4.24), 326 (3.93).

NMR (CDCl₃): τ 7.87 (s), 7.63 (s), 7.56 (s), 2.77 (m), 2.27 (m), 1.53 (m), –0.53 (s), Verh. 3 : (3+3) : 2 : 1 : 1 : 1.

1.2.3.4-Tetramethyl-naphthalin (**17**): 0.40 g Aldehyd **16** wurden mit 1.5 g 85proz. Hydrazinhydrat, 2.0 g KOH und 15 ccm Triglykol 3 Stdn. bei 140° Badtemp. gekocht. Dabei sublimierte bereits etwas **17** an den Rückflußkühler. Die Aufarbeitung mit Wasser und Äther ergab 0.31 g (83%) **17**, Schmp. nach Sublimieren 107° (Lit.²¹): 107–108.5°). Das Pikrat schmolz bei 183–184° (Lit.²¹): 183.5–184.5°).

cis-1.2.3-Trimethyl-4-[2-deutero-propenyl]-naphthalin (**20**): Die wie oben hergestellte Grignard-Lösung aus **2b** wurde statt mit Wasser mit D₂O in Äther zersetzt. Die gaschromatographische Trennung (wie oben) ergab **13** und **20** im Verh. 1.2 : 1. **20** kristallisierte und schmolz dann bei 40–40.5°.

IR (CCl₄): Wie bei **14**, aber zusätzliche Bande bei 2230/cm für ν_{C-D} .

NMR (CCl₄): s. Tabelle S. 963.

Eine andere Probe obiger Grignard-Lösung wurde mit absol. Hexan versetzt. Danach entfernte man die Hauptmenge des Äthers und trennte die Hexanphase unter völligem Feuchtigkeitsausschluß ab. Aus dem Hexan erhielt man nach dem Verdampfen neben etwas polymeren Anteilen reinen *trans*-Kohlenwasserstoff **13**, identifiziert durch sein NMR-Spektrum.

1.2.3-Trimethyl-4-acetonyl-naphthalin: 0.80 g **1c** wurden in 20 ccm feuchtem Triglykol 2.5 Stdn. auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten goß man in 300 ccm Wasser und nahm in Äther auf. Der Ätherrückstand ergab 0.40 g (74%) farblose Schuppen vom Schmp. 107–108° (aus Methanol). Bei Verwendung von **1b** als Ausgangsmaterial betrug die Ausb. 90%.

C₁₆H₁₈O (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 Gef. C 84.81 H 7.68

IR (CS₂): 3070, 1700 (ss), 1345, 1210, 1145, 1020, 740 (s)/cm.

UV (Hexan): λ_{\max} 234 (4.89), 293 (3.84).

NMR (CCl₄): τ 8.13 (s), 7.69 (s), 7.65 (s), 7.45 (s), 6.03 (s), 2.73 (m), 2.21 (s), Verh. 3 : (3+3) : 3 : 2 : 2 : 2.

²¹) W. Herwig, W. Metlesics und H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6203 (1959).