

Polare Bromwasserstoff-Addition an Olefine, I

Bromwasserstoff-Addition an 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin: Synthesen von Ausgangs- und Reaktionsprodukten; Produktbilanz und sterischer Verlauf der Reaktion

Heinz A. Staab*, Christoph M. Wittig und Paul Naab

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,

Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg*)

Eingegangen am 30. September 1977

Synthesen des 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalins (**1**) und seiner selektiv deuterierten Derivate **8** und **9** werden beschrieben. Additionsreaktionen von **1**, insbesondere die polare Addition von Bromwasserstoff, wurden untersucht.

Bei der Reaktion von **1** mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform entstanden neben dem regulären Additionsprodukt **11** die Umlagerungsprodukte **7**, **19** und **20**, deren Bildung offenbar durch Isomerisierung des Carbeniumions **A** zu den tertiären Carbeniumionen **B** und **C** zustandekommt. Als Vorstufen dieser Carbeniumionen wurden die Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **12**, **13** und **15** synthetisiert, um Bildung und Umsetzung der Carbeniumionen **A**, **B** und **C** unabhängig untersuchen zu können. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden die vorherrschenden Reaktionsprodukte von **1** mit Bromwasserstoff identifiziert und eine Produktbilanz für diese Reaktion aufgestellt.

Der sterische Verlauf der Addition von Bromwasserstoff an **1** wurde bestimmt: **1** addiert Deuteriumbromid in $[1-D_1]$ Essigsäure/Deuteriochloroform nach 1H -NMR-Messungen überwiegend in einer *anti*-Addition; das *syn/anti*-Verhältnis ist jedoch ebenso wie das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten stark von den Reaktionsbedingungen abhängig (vgl. Lit.⁸⁾).

Polar Addition of Hydrogen Bromide to Olefines, I

Hydrogen Bromide Addition to 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalene:

Syntheses of Starting and Reaction Products; Balance of Products and Sterical Course of the Reaction
Syntheses of 1,1,4,4-tetramethyl-1,4-dihydronaphthalene (**1**) and the selectively deuterated derivatives **8** and **9** are reported. Addition reactions of **1**, especially the polar addition of hydrogen bromide, were investigated.

In the reaction of **1** with hydrogen bromide in acetic acid/chloroform, besides the regular addition product **11**, the rearranged products **7**, **19** and **20** were isolated, the formation of which obviously is due to the isomerisation of the carbenium ion **A** to the tertiary carbenium ions **B** and **C**. As precursors of these carbenium ions the compounds **2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **12**, **13** and **15** were synthesized in order to study the formation and transformation of **A**, **B** and **C** independently. On the basis of these results the predominant reaction products of **1** with hydrogen bromide were identified and a balance of products for this reaction was established.

The sterical course of the addition of hydrogen bromide to **1** was determined: **1** adds deuterium-bromide in $[1-D_1]$ acetic acid/deuteriochloroform according to 1H -NMR predominantly in an *anti* addition; the *syn/anti* ratio as well as the addition/rearrangement ratio are, however, strongly dependent on the reaction conditions (cf.⁸⁾).

*) Neue Anschrift: Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg.

Obwohl die Bromwasserstoff-Addition an olefinische Doppelbindungen seit langem zu mechanistischen Untersuchungen herausgefordert hat („Markownikoff-Regel“, „Peroxid-Effekt“), blieb der Mechanismus der polaren Bromwasserstoff-Addition an Olefine bis in die letzten Jahre in wesentlichen Punkten ungeklärt¹⁾. Kinetische Untersuchungen²⁾ ergaben in bezug auf Bromwasserstoff lösungsmittelabhängige Reaktionsordnungen (z. B. in Essigsäure um 2, in n-Pentan um 3), die eindeutige Schlüsse auf den Mechanismus nicht zuließen. Die Bestimmung des sterischen Reaktionsverlaufs, der sonst bei Additionsreaktionen wichtige Hinweise auf den Reaktionsmechanismus gibt, führte bei der polaren Bromwasserstoff-Addition an Olefine zu widersprüchlichen Ergebnissen: Eine stereospezifische *anti*-Addition³⁾, die frühzeitig – allerdings weniger auf Grund überzeugenden experimentellen Materials als in Analogie zu anderen Additionsreaktionen – angenommen worden war, wurde für die Addition von Bromwasserstoff an 1,2-Dimethylcyclohexen in Essigsäure von *Hammond* und *Nevitt*⁴⁾ eindeutig nachgewiesen. Andererseits fanden *Dewar* und *Fahey*⁵⁾, daß die polare Bromwasserstoff-Addition an Acenaphthylen, Inden, *cis*- und *trans*-1-Phenylpropen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln weit überwiegend als *syn*-Addition verläuft. Sie wurde durch die Annahme eines als Zwischenstufe auftretenden Ionenpaars aus klassischem Carbeniumion und Bromidion erklärt, das bevorzugt auf derselben Seite, von der aus die Protonierung der Doppelbindung erfolgt ist, zum *syn*-Reaktionsprodukt abreagieren sollte; die *anti*-Addition würde das Hinüberwandern des Bromidions auf die andere Seite erfordern und könnte daher nur bei längerer Lebensdauer des Carbeniumions mit der *syn*-Addition erfolgreich konkurrieren. *Dewar* und *Fahey* sahen diese *syn*-Addition über ein Carbeniumionen-Ionenpaar als den Normalfall der polaren Bromwasserstoff-Addition an olefinische Doppelbindungen an. Die bei 1,2-Dimethylcyclohexen gefundene *anti*-Addition wurde als Ausnahme von der Regel aufgefaßt und durch die Annahme erklärt, daß konformative Effekte dieses speziellen Systems die *syn*-Addition sterisch behindern würden.

Diese sehr weitreichenden Schlußfolgerungen veranlaßten die vorliegende Arbeit, die 1964 begonnen⁶⁾ und nach mehrjähriger Unterbrechung in den letzten Jahren wiederaufgenommen wurde⁷⁾. Unsere Kritik ging davon aus, daß die von *Dewar* und *Fahey* untersuchten Alkene in bezug auf die polare HBr-Addition untypische Alkene sind, weil sie ausnahmslos die olefinische Doppelbindung in Konjugation zu aromatischen Systemen enthalten und daher bei der HBr-Addition stabilisierte Carbeniumionen bilden können. Ergebnisse von allgemeinerer Aussagekraft waren von der Addition an nicht-konjugierte Doppelbindungen zu erwarten. Wegen der Möglichkeit der direkten ¹H-NMR-Bestimmung des sterischen Additionsverlaufs (*syn/anti*-Verhältnis) sollten hierfür Cycloalkene besonders geeignete Verbindungen sein. Erwünscht war weiterhin, daß im Falle des intermediären Auftretens von Carbeniumionen die Bereitschaft zu Kohlenstoffskellett-Umlagerungen (z. B. durch quartäre Kohlenstoffatome neben der Doppelbindung) bestehen würde, so daß versucht werden konnte, den sterischen Ver-

¹⁾ Übersicht: *P. B. D. de la Mare* und *R. Bolton*, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Kap. 5.5, Elsevier Amsterdam-London-NewYork 1966.

²⁾ *F. R. Mayo* und *M. G. Savoy*, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1348 (1947).

³⁾ Zur Unterscheidung von „*cis*“- und „*trans*“-Konfigurationen der Ausgangs-Alkene und (bei Cycloalkenen) der Reaktionsprodukte bezeichnen wir den sterischen Reaktionsverlauf als „*syn*“- bzw. „*anti*“-Addition (s. a. *R. C. Fahey*, *Lit.*¹⁰⁾).

⁴⁾ *G. S. Hammond* und *T. D. Nevitt*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4121 (1954).

⁵⁾ *M. J. S. Dewar* und *R. C. Fahey*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2012 (1962); **85**, 2245, 2248, 3645 (1963); *Angew. Chem.* **76**, 320 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 245 (1964).

⁶⁾ *Ch. M. Wittig*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1969.

⁷⁾ *P. Naab*, Dissertation Univ. Heidelberg 1976.

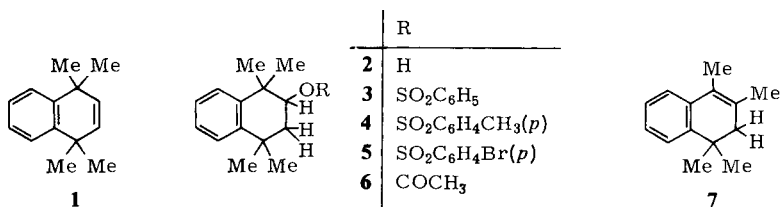
lauf mit dem Umlagerungsgrad in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in Beziehung zu setzen.

Die genannten Bedingungen erfüllt das 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**1**). Wir berichten hier über die Synthese von **1**, seine Reaktivität bei Additionsreaktionen und die Aufklärung seiner HBr-Reaktionsprodukte. Versuchsreihen zur polaren HBr-Addition an **1** unter systematisch variierten Reaktionsbedingungen werden in der nachstehenden Arbeit⁸⁾ mitgeteilt und im Hinblick auf den Mechanismus der HBr-Addition an olefinische Doppelbindungen diskutiert.

Während der Durchführung dieser Untersuchungen haben auch *Pasto* und Mitarbeiter⁹⁾ sowie *Fahey* und Mitarbeiter¹⁰⁾ über Bromwasserstoff-Additionen an nicht-konjugierte Doppelbindungen berichtet; wir gehen darauf bei der Diskussion unserer Ergebnisse ein⁸⁾.

Synthese von 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**1**) und selektiv deuterierten 1-Verbindungen

Die Synthese von **1** ging von 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon¹¹⁾ aus, das durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol (**2**, 82% Ausb.) ergab. Aus **2** wurden mit den entsprechenden Sulfochloriden in Pyridin das Benzolsulfonat **3**, das *p*-Toluolsulfonat **4** und das *p*-Brombenzolsulfonat **5** erhalten, die mit Natriumhydrogencarbonat in Dimethylsulfoxid bei 91–93°C – aus **5** in 73% Ausbeute – zu **1** führten [¹H-NMR: $\delta = 1.32$ (s, 12H, Methyl-Protonen), 5.48 (s, 2H, olefin. Protonen), 7.0–7.4 (AA'BB', 4H, arom. Protonen), in CCl₄]. **1** wurde auch über 2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**6**; aus **2** mit Acetanhydrid/Pyridin, 85% Ausb.) durch Esterpyrolyse erhalten (80% Ausb.)¹²⁾.



Bei der Darstellung von **1** durch Erhitzen von **5** in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat wurde in 15proz. Ausbeute eine höhersiedende Substanz isoliert, deren Massenspektrum – bezogen auf den Basispeak $m/e = 171$ – die gleichen Fragmentationen mit nahezu gleichen relativen Intensitäten wie bei **1** zeigt [$m/e = 156$ (I_{rel} 44%), 141 (22), 128 (9), 115 (13)]; doch ist der Molekülpeak $m/e = 186$

⁸⁾ *P. Naab* und *H. A. Staab*, Chem. Ber. **111**, 2982 (1978), nachstehend.

⁹⁾ *D. J. Pasto*, *G. R. Meyer* und *B. Lepeska*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1858 (1974).

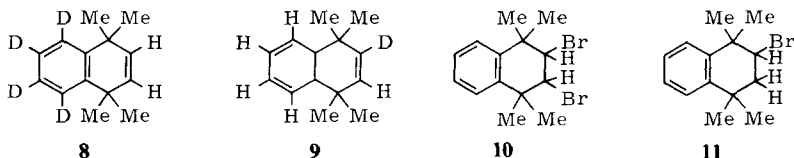
¹⁰⁾ *R. C. Fahey*, *C. A. McPherson* und *R. A. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4534 (1974); vgl. a. *R. C. Fahey*, Top. Stereochem. **3**, 237 (1968).

¹¹⁾ *H. A. Bruson*, *F. W. Grant* und *E. Bobko*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3633 (1958).

¹²⁾ Unabhängig von unseren 1-Synthesen (Lit.⁶⁾) wurde **1** durch Esterpyrolyse von **6** inzwischen auch von *L. R. C. Barclay*, *K. L. Adams*, *H. M. Foote*, *E. C. Sanford* und *R. H. Young* [Can. J. Chem. **48**, 2763 (1970)] dargestellt; auf die ungeklärte Diskrepanz zwischen den dort angegebenen und unseren ¹H-NMR-Daten wird hingewiesen.

wesentlich intensiver (I_{ret} 48%) als bei **1** (I_{ret} 6%). Nach Massenspektrum, $^1\text{H-NMR}$ -Daten [$\delta = 1.21$ (s, 6H, Methyl-Protonen), 1.89 (q, $J = 0.8$ Hz, 3H, Methyl-Protonen), 1.95–2.15 (m, 5H, restliche Aliphaten-Protonen), 6.90–7.27 (m, 4H, Aromaten-Protonen), in CCl_4] sowie IR- und UV-Spektren¹³⁾ handelt es sich bei dem höhersiedenden Isomeren von **1** um 1,1,3,4-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**7**), das für die Versuche zur HBr-Addition an **1** als Umlagerungsprodukt des durch Protonierung von **1** entstehenden Carbeniumions Bedeutung hat.

Die Bestimmung des sterischen Additionsverlaufs (*syn/anti*-Verhältnis) ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch an Hand der vicinalen Kopplung zwischen den Protonen an C-2 und C-3 möglich, wenn Deuteriumbromid statt Bromwasserstoff an **1** addiert wird (s. unten). Bei der DBr-Addition an **1** in [1-D_1]Essigsäure/Deuteriochloroform wurden jedoch neben [3-D_1]-2-Brom-1,1,4,4-tetramethyltetralin zu 13–15% undeutertes 2-Brom-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**11**) sowie mehrfach deuterierte Additionsprodukte (etwa 6% D_2 und 1% D_3) massenspektrometrisch nachgewiesen. Diese Komplikation ist offenbar auf einen H/D-Austausch aromatischer Protonen zurückzuführen, wie an 1,1,4,4-Tetramethyltetralin (aus **1** durch katalytische Hydrierung, 95% Ausbeute) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (DBr/ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$, 10 d, Raumtemp.) gezeigt werden konnte (laut Massenspektren 31% D_1 -, 7% D_2 - und 1% D_3 -Substitution, nach $^1\text{H-NMR}$ ausschließlich am aromatischen Ring). Der störende H/D-Austausch wäre zu vermeiden, wenn DBr an [$5,6,7,8\text{-D}_4$]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**8**) oder HBr an [2-D_1]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**9**) addiert würde.



Zur Darstellung von **8** ließ man 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Deuteriumbromid reagieren (Schwefelkohlenstoff, 6–8 h, 0°C), wobei durch fünfmalige Wiederholung der Reaktion nach massenspektrometrischer Analyse der aromatische Ring zu 92.5% tetradeuteriert und zu 7.5% trideuteriert war (ein teilweiser H/D-Austausch der Methylen-Protonen in α -Stellung zur Carbonyl-Gruppe wurde durch Reaktion mit Natronlauge/Pyridin rückgängig gemacht). Analog der **1**-Synthese wurde über die **2** und **6** entsprechenden tetradeuterierten Stufen **8** erhalten [laut Massenspektrum 91% D_4 ; 9% D_3 ; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.32$ (s, 12H), 5.49 (s, 2H), keine Aromaten-Protonen].

Zur **9**-Darstellung wurde 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon durch basenkatalysierten H/D-Austausch ($\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}/\text{Pyridin}$) zu [$3,3\text{-D}_2$]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon (99% D_2) umgesetzt, das über [$3,3\text{-D}_2$]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol in das **6** entsprechende [$3,3\text{-D}_2$]-2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin übergeführt wurde. Dessen Esterpyrolyse ergab jedoch im Gegensatz zu der glatten Reaktion **6** \rightarrow **1** unter den gleichen Bedingungen neben **9** in überwiegendem Maße Umlagerungsprodukte (**7** und 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin), was möglicherweise dadurch bedingt ist, daß der Ersatz der CH-Bindung

¹³⁾ Ausführliche Diskussion Lit. ⁶⁾.

durch die schwerer zu lösende CD-Bindung die synchrone Eliminierung zugunsten eines Übergangszustands mit partiellem Carbeniumionen-Charakter benachteiligt¹⁴⁾. **9** ließ sich jedoch erhalten, als 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon mit Lithiumaluminiumdeuterid entsprechend der **2**-Darstellung zu [2-D₁]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol (99% D₁) reduziert wurde, dessen Acetat durch Pyrolyse **9** ergab [99% D₁; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.32 (s, 12H, Methyl-Protonen), 5.48 (s, 1H, olefin. Proton), 7.0–7.4 (m, 4H, Aromaten-Protonen)].

Additionsreaktionen von **1**

Trotz der sterischen Behinderung der Doppelbindung durch die vier α-ständigen Methyl-Gruppen addiert **1** in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur glatt Brom zu 2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**10**). Im Vergleich zu diesem normalen Reaktionsverhalten gegenüber Brom ist die Bromwasserstoff-Addition an **1** überraschend langsam. Dies gilt besonders für die radikalische HBr-Addition, bei der offenbar mindestens einer der beiden Reaktionsschritte – Addition des Brom-Atoms an **1** und Wasserstoffabstraktion aus HBr durch das entstandene 2-Brom-1,1,4,4-tetramethyl-3-tetralyl-Radikal – sterisch so erschwert ist, daß eine Radikalkettenreaktion mit üblicher Kettenlänge nicht in Gang kommt. Für die uns interessierende Untersuchung der polaren HBr-Addition hat dies den Vorteil, daß die sonst meist schwierige Unterdrückung der radikalischen Konkurrenzreaktion kein Problem darstellt. Nach vielstündigem Einleiten (bis 90 h) von Bromwasserstoff in eine **1**-Lösung in n-Pentan bei –20°C sowie bei Siedetemperatur unter Zusatz von Benzoylperoxid und bei UV-Bestrahlung war das HBr-Additionsprodukt **11** nicht in isolierbaren Mengen entstanden, sondern es wurde die eingesetzte Ausgangsverbindung **1** größtenteils unverändert zurückerhalten. Ein gleiches Ergebnis hatte der Versuch der Umsetzung von **1** in Methylenechlorid (0°C, 29 h). Nur unter Bedingungen, die die polare Addition stärker begünstigen, z. B. in HBr-gesättigter 1:1-Mischung von Essigsäure („Eisessig“) und Chloroform, erfolgte ein Umsatz von **1**, der jedoch bei 25°C erst nach Reaktionszeiten von mehreren Tagen angenähert vollständig war. Das Additionsprodukt 2-Brom-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**11**) entstand dabei in Ausbeuten um 50% neben mehreren Produkten mit umgelagertem Kohlenstoffskelett (s. unten). Ausbeuten und Produktverhältnisse hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab, so daß für die mechanistische Untersuchung der polaren Bromwasserstoff-Addition an **1** standardisierte und systematisch variierte Reaktionsbedingungen benutzt werden mußten, über die in der nachstehenden Arbeit ausführlicher berichtet wird⁸⁾.

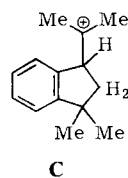
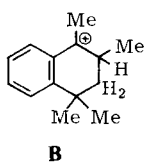
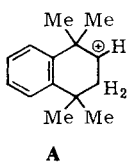
Versuche, **11** aus dem Tetralol **2** durch Austausch der Hydroxyl-Gruppe gegen Brom mit Bromwasserstoff, Phosphortribromid (auch in Gegenwart von Pyridin oder Lithiumbromid) oder mit Brom/Triphenylphosphan darzustellen, blieben erfolglos: entweder wurde **2** unverändert zurückisoliert, oder es entstand unter verschärften Reaktionsbedingungen durch Eliminierung **1**. Mit gleichem Ergebnis verliefen Versuche, das Tosylat **4** in **11** zu überführen (Lithiumbromid in Aceton bei verschiedenen Reaktionszeiten und -temperaturen; Natriumbromid in Diethylenglycol, 170°C, 4.5 h).

¹⁴⁾ Vgl. C. H. dePuy und R. W. King, Chem. Rev. **60**, 431 (1960); dort weitere Literaturangaben über H/D-Isotopeneffekte bei Esterpyrolysen.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CCl_4) von **11** enthält die folgenden Absorptionen: $\delta = 1.33$ (br. s, 9H, 3 Methyl-Gruppen), 1.50 (s, 3H, Methyl-Gruppe), 1.97–2.69 (AB von ABX, 2H, $-\text{CHBr}-\text{CH}_2-$), 4.51 („dd“ X von ABX, 1H, $-\text{CHBr}-\text{CH}_2-$), 6.95–7.40 (m, 4H, arom. Protonen). Da auf der Kopplung der beiden Protonen an C-3 (A- und B-Protonen) mit dem Proton an C-2 (X-Proton) die Bestimmung des sterischen Verlaufs der Bromwasserstoff-Addition an **1** beruht (s. unten), wurde die Analyse des ABX-Spin-systems ausgeführt: Das mit den Parametern $\delta_A = 2.43$, $\delta_B = 2.17$, $\delta_X = 4.51$, $J_{AB} = -13.4$ Hz, $J_{AX} = 13.4$ Hz und $J_{BX} = 3.3$ Hz berechnete Spektrum¹³⁾ stimmt in Banden-lagen und -intensitäten mit dem experimentell gefundenen Absorptionsverlauf sehr gut überein. Die beiden Protonen an C-3 koppeln also mit dem Proton an C-2 mit den sehr unterschiedlichen Kopplungskonstanten 13.4 und 3.3 Hz, die auch direkt der Aufspaltung der H_X -Dubletts der $[3\text{-D}_1\text{-}]$ -2-Brom-1,1,4,4-tetramethyltetralin (s. unten) mit *trans*- bzw. *cis*-Stellung der vicinalen Wasserstoffatome bei H/D-Entkopplung entnommen werden können. Mit der aus Molekülmodellen ableitbaren plausiblen Annahme, daß der Brom-Substituent im „Cyclohexen-Halbsessel“ von **11** die pseudo-äquatoriale Position einnimmt, folgt für H_A mit $J_{AX} = 13.4$ Hz die pseudo-axiale und für H_B mit $J_{BX} = 3.3$ Hz die pseudo-äquatoriale Stellung an C-3, was mit Literaturdaten (J_{aa} : 8–15 Hz, J_{ac} : 2.5–4 Hz) gut übereinstimmt¹⁵⁾. In **11** stehen also H_A in *cis*-Stellung und H_B in *trans*-Stellung zum Brom-Substituenten, so daß ihre unterschiedlichen Kopplungskonstanten bei einer durch Deuterium-Substitution gegebenen Unterscheidungsmöglichkeit zwischen H_A und H_B zur Bestimmung der *syn*- bzw. *anti*-Addition von Bromwasserstoff benutzt werden können, wie unten gezeigt wird.

Darstellung und Charakterisierung potentieller Reaktionsprodukte von **1** mit Bromwasserstoff

Bei der Reaktion von **1** mit Bromwasserstoff war im Falle des intermediären Auftretens des Carbeniumions **A** mit Reaktionsprodukten zu rechnen, die sich von den umgelagerten tertiären Carbeniumionen **B** und **C** ableiten. Dies waren vor allem die aus **B** und **C** durch Deprotonierung entstehenden Olefine, möglicherweise aber auch die Bromid-Additionsprodukte von **B** und **C**.



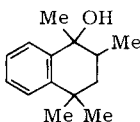
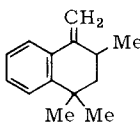
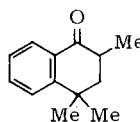
Die Carbeniumionen **A**, **B** und **C** sollten daher auf unabhängigem Wege erzeugt und ihre Umlagerungsfähigkeit und Weiterreaktion unter Bedingungen untersucht werden, die denen der Reaktion von HBr mit **1** entsprechen. Mit der Darstellung und Charakterisierung der aus **A**, **B** und **C** entstehenden Produkte sollte gleichzeitig die Identifizierung der bei der Reaktion von **1** mit HBr gebildeten Nebenprodukte erleichtert und damit

¹⁵⁾ Vgl. K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1226 (1961); N. M. Viktorova, S. P. Knyazev, N. S. Zefirov, Yu. D. Gavrilov, G. M. Mikolaev und V. F. Bystrov, Org. Magn. Reson. **6**, 236 (1974); dort weitere Literaturhinweise.

eine möglichst vollständige Produktbilanz dieser Reaktion erreicht werden. Um auszuschließen, daß das ermittelte Produktspektrum durch Sekundärreaktionen verfälscht würde, war schließlich zu überprüfen, ob die nachgewiesenen Reaktionsprodukte unter den Bedingungen der Umsetzung von **1** mit Bromwasserstoff stabil sein würden. – Da für das Carbeniumion **A** unter Einbeziehung der über die tertiären Carbeniumionen **B** und **C** verlaufenden Reaktionen die vielfältigsten Reaktionsmöglichkeiten zu erwarten waren, behandeln wir zuerst Bildungs- und Folgereaktionen von **B** und **C**.

Vorstufen, Bildung und Folgereaktionen des Carbeniumions **B**

Als Vorstufen zur Erzeugung des Carbeniumions **B** kamen 1,2,4,4-Tetramethyl-1-tetralol (**12**) sowie die entsprechenden Olefine 2,4,4-Trimethyl-1-methyltetralin (**13**) und 1,1,3,4-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**7**) in Betracht, die alle bisher nicht beschrieben waren. Das zur Darstellung von **12** und **13** benötigte, ebenfalls bisher unbekannte 2,4,4-Trimethyl-1-tetralon (**14**) entstand durch Friedel-Crafts-Reaktion von α,γ -Dimethyl- γ -valerolacton¹⁶⁾ mit Benzol in 70proz. Ausbeute. Mit Methylmagnesiumiodid in Ether reagierte **14** zu dem tertiären Alkohol **12** (85% Ausb.).

**12****13****14**

13, eines der beiden Olefine, die formal durch Protonierung bzw. Deprotonierung mit **B** in Beziehung stehen, entstand aus **14** durch Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid (*n*-Butyllithium/*n*-Hexan, Benzol, 60% Ausb.). Die Bildung des Isomeren **7** aus dem *p*-Bromsulfonsäureester **5** als Nebenprodukt der **1**-Synthese wurde schon erwähnt; wie noch gezeigt wird, läßt sich die Solvolyse von **5** so leiten, daß **7** das Hauptprodukt der Reaktion ist.

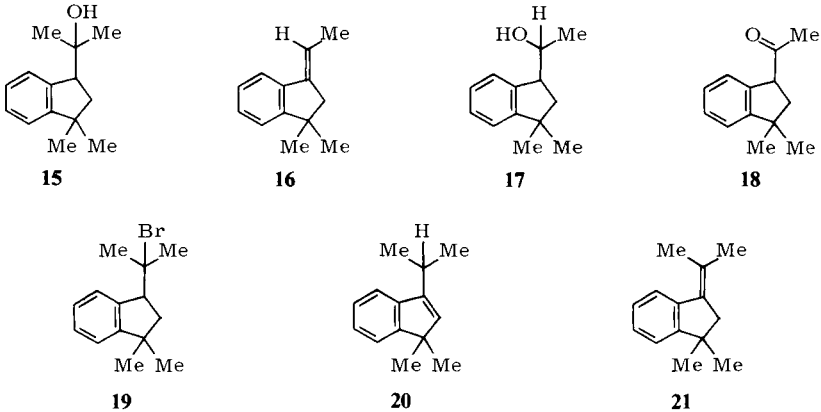
Die für die dargestellten Verbindungen **12**, **13** und **14** auf Grund der Synthesewege angenommenen Konstitutionen sind durch spektroskopische Daten gesichert (s. Versuchsteil). **7** und **13** lieferten durch katalytische Hydrierung (Palladium/Aktivkohle, Essigester, 20°C) 1,1,3,4-Tetramethyltetralin als gemeinsames Hydrierungsprodukt.

Unter den Bedingungen der Bildung des Carbeniumions **B** bildet **12** außerordentlich leicht das Olefin **7**, z. B. bei Raumtemperatur in Ether in Gegenwart von 40proz. Perchlorsäure. Auch unter den Bedingungen der Bromwasserstoff-Addition an **1** in HBr-gesättigter Essigsäure/Chloroform (1:1)⁸⁾ wird nach 15 min bei Raumtemperatur reines **7** isoliert; bei längeren Reaktionszeiten, wie sie zur HBr-Addition an **1** notwendig sind, geht **7** Sekundärreaktionen ein: nach 6 Tagen lagen neben 70% **7** 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin (10%) und mindestens vier weitere Substanzen unaufgeklärter Struktur vor. Das gleiche Produktspektrum (nach GC und ¹H-NMR) wurde auch erhalten, als statt **12** unmittelbar **7** den angegebenen Reaktionsbedingungen unterworfen wurde. Das isomere Olefin **13** war unter den Reaktionsprodukten nicht nachzuweisen; **13** wird vielmehr erwartungsgemäß unter den genannten Reaktionsbedingungen zu **7** isomerisiert.

¹⁶⁾ G. W. Cannon, A. A. Santilli und P. Sheniman, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1660 (1959).

Vorstufen, Bildung und Folgereaktionen des Carbeniumions C

2-(3,3-Dimethyl-1-indanyl)-2-propanol (**15**), das als C-Vorstufe interessierte, wurde ausgehend von 3,3-Dimethyl-1-indanon¹⁷⁾ über 1-Ethyliden-3,3-dimethylindan (**16**), 1-(3,3-Dimethyl-1-indanyl)ethanol (**17**) und (3,3-Dimethyl-1-indanyl)-methyl-keton (**18**) dargestellt.



Die Wittig-Reaktion von 3,3-Dimethyl-1-indanon mit Ethyltriphenylphosphoniumbromid unter üblichen Bedingungen (Alkoxid-Methode oder *n*-Butyllithium in Ether oder Tetrahydrofuran) ergab das Olefinierungsprodukt nur in schlechten Ausbeuten; erst vielstündiges Erhitzen in Benzol oder Toluol führte zu **16** in für die weiteren Reaktionsschritte ausreichender Ausbeute von 55%. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) geht hervor, daß das Reaktionsprodukt neben **16** noch zu etwa 25% das Stereoisomere mit der Methyl-Gruppe in *cis*-Stellung zum aromatischen Ring enthält: für die Methyl-Gruppe an der Doppelbindung findet man im Verhältnis 1 : 3 zwei Signale bei $\delta = 1.98$ (dt, $J_d = 7$ Hz, $J_t = 1.9$ Hz) und 1.78 (dt, $J_d = 7$ Hz, $J_t = 1.3$ Hz). Im übrigen bestätigt das ¹H-NMR-Spektrum ebenso wie Massen- und IR-Spektren die geforderte Konstitution.

Die Hydroborierung von **16** mit überschüssigem Diboran in Tetrahydrofuran ergab nach anschließender Behandlung mit Wasserstoffperoxid/Natronlauge in 69proz. Ausbeute **17**, dessen Konstitution durch Analyse, Molmasse und spektroskopische Daten gesichert ist [¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.17$ (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, CH₃ der Seitenkette), 1.13 und 1.32 (jeweils s, 3H, 2-3-CH₃), 1.39–2.15 (AB von ABX, 2H, CH₂-2), 2.8 (br. s, 1H, H/D-Austausch, OH), 3.2 (mc, 1H, CH-1), 3.87 (mc, 1H, CH der Seitenkette), 6.9–7.6 (m, 4H, Aromaten-H)].

Die Oxidation von **17** zum Keton **18** wurde mit Chrom(VI)-oxid in Essigsäure ausgeführt, wobei neben **18** (48% Ausb.) in etwa gleicher Ausbeute 3,3-Dimethyl-1-indanon erhalten wurde. Die oxidative Abspaltung der Seitenkette ließ sich auch bei weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen (kürzere Reaktionszeiten, Zusatz von Mangan(II)-sulfat) nicht wesentlich unterdrücken. Günstiger war in dieser Hinsicht die Umsetzung von **16** mit überschüssigem Diboran in Tetrahydrofuran mit direkt anschließender

¹⁷⁾ A. Bosch und R. K. Brown, Can. J. Chem. **42**, 1718 (1964).

Chromsäure-Oxidation¹⁸⁾, wobei das Verhältnis **18**/3,3-Dimethyl-1-indanon durch Variation von Reaktionszeiten und Konzentrationsverhältnissen auf etwa 5 : 2 verbessert wurde. Aus **18** entstand mit Methylmagnesiumiodid in glatter Reaktion **15**. Analysen, Molmassen und spektroskopische Daten entsprechen den für **18** und **15** geforderten Konstitutionen (s. Exp. Teil).

Unter den Bedingungen der HBr-Addition an **1** (1:1-Mischung von HBr-gesättigter Essigsäure und Chloroform, Raumtemp.) bildete **15** 51% 2-Brom-2-(3,3-dimethyl-1-indanyl)propan (**19**) und 35% 3-Isopropyl-1,1-dimethylinden (**20**)¹⁹⁾. Die Konstitution des bisher nicht beschriebenen **19** geht aus Analyse, Molmasse sowie aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor [$\delta = 1.13, 1.36, 1.73, 1.86$ (jeweils s, 3H, 4CH₃), 1.95–2.28 (AB von ABX, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}$), 3.85 (X von ABX, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}$), 7.1–8.0 (m, 4H, Aromaten-H), in CCl₄]. Ausbeute und Produktverhältnis **19**/**20** sind nach Reaktionszeiten von 15 min und 6 Tagen praktisch gleich, so daß geschlossen werden kann, daß beide Verbindungen unter den genannten Reaktionsbedingungen keine Sekundärreaktionen eingehen. Das zu **20** isomere Olefin **21** läßt sich nicht nachweisen, obwohl es das primäre Deprotonierungsprodukt von **C** wäre; es geht offenbar durch Wasserstoff-Verschiebung oder durch Protonierung in der Seitenkette und Deprotonierung an C-2 schnell in **20** über.

Bildung und Folgeprodukte des Carbeniumions A

Vorstufen von **A** sind 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol (**2**), seine Sulfonsäureester (**3–5**) sowie das Olefin **1**. Als sekundäres Carbeniumion ist für **A** eine wesentlich kleinere Bildungstendenz zu erwarten als für die isomeren Carbeniumionen **B** und **C**. Wenn es aber entsteht, sollte es leicht in die tertiären Carbeniumionen **B** und **C** umlagern, so daß die oben behandelten Folgeprodukte von **B** und **C** auftreten sollten. Diese Erwartungen werden voll bestätigt: Nach eintägigem Stehenlassen in Ether in Gegenwart von 40proz. Perchlorsäure wird **2** im Gegensatz zur entsprechenden Behandlung des isomeren **12** unverändert zurückerhalten. In Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure ergibt **2** bei mehrstündigem Erhitzen in Essigsäure kein Umlagerungsprodukt, sondern das Acetat **6**. Bei Behandlung von **2** bei Raumtemperatur mit konz. Schwefelsäure entstehen jedoch als Hauptbestandteile des Reaktionsgemischs die Folgeprodukte der Carbeniumionen **B** und **C**, 1,1,3,4-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**7**) und 3-Isopropyl-1,1-dimethylinden (**20**). Auch die Solvolyse der Sulfonsäureester **3–5** in Ameisensäure lieferte die Folgeprodukte von **B** und **C**; beispielsweise ergab **5** in Ameisensäure (10 h, 80°C) etwa 65% **7**, 10% **20** und 20% 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin.

Besonders interessierten im Zusammenhang mit der polaren HBr-Addition an **1** die Folgereaktionen des Carbeniumions **A** unter den für die Additionsreaktion angewandten Reaktionsbedingungen (1:1-Mischung von HBr-gesättigter Essigsäure und Chloroform). Die Sulfonsäureester **3**, **4** und **5** wurden daher 6 Tage diesen Reaktionsbedingungen ausgesetzt, wonach 50% **7**, 16% **11**, 15% **19**, 13% **20** und 3% 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin entstanden waren. Das sind – zusätzlich zu **11** – sämtliche Verbindungen, die bei der unabhängigen Erzeugung der Carbeniumionen **B** und **C** unter denselben Bedingungen entstanden waren. Die Bildung von **11** kommt offenbar überwiegend nicht

¹⁸⁾ Vgl. G. Zweifel und H. C. Brown, *Org. React.* **13**, 1 (1963).

¹⁹⁾ L. R. C. Barclay, A. H. Gray und C. E. Milligan, *Can. J. Chem.* **39**, 870 (1961).

durch Abfangen des Carbeniumions **A** durch HBr zustande, sondern dadurch, daß durch Deprotonierung von **A** das Olefin **1** entsteht, das durch HBr-Addition **11** ergibt; denn in Gegenwart von Brom, das in Essigsäure/Chloroform bei Raumtemperatur sehr schnell mit **1** reagiert (s. oben), wird die Bildung von **11** weitgehend unterdrückt.

Produktbilanz und sterischer Verlauf der polaren Bromwasserstoff-Addition an **1** in Essigsäure/Chloroform

Die unabhängige Synthese und Charakterisierung der möglichen Umlagerungsprodukte von **1** und die Untersuchung ihrer Bildung aus den Carbeniumionen **A**, **B** und **C** unter den Bedingungen der HBr-Addition an **1** gaben die Möglichkeit, eine genauere Produktbilanz für die Umsetzung von **1** mit Bromwasserstoff aufzustellen. Nach der Reaktion in einer 1:1-Mischung aus HBr-gesättigter Essigsäure und Chloroform (6d, Raumtemp.) konnten durch Säulenchromatographie und präparative Gaschromatographie neben **11** die Verbindungen **7**, **20** und 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin isoliert und identifiziert werden. Für die quantitative Bestimmung wurde die Integration spezifischer Signale der ¹H-NMR-Spektren des Produktgemischs verwandt, die maximal verstärkt und auf den Integralwert der aromatischen Protonen bezogen wurden; es waren dies für **11** $\delta = 4.51$ (2-H), für **7** $\delta = 1.95-2.15$ (CH₂ und ein CH₃, also 5H), für **20** $\delta = 5.97$ (olefin. 2-H) und für 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin $\delta = 2.43$ (zwei äquivalente CH₃-Gruppen). ¹H-NMR-spektroskopisch ließ sich als weiteres Reaktionsprodukt auch noch **19** nachweisen und an Hand des Signals $\delta = 3.85$ (1-H) mengenmäßig erfassen. Auf diese Weise wurde für das Rohprodukt der Umsetzung von **1** mit Bromwasserstoff unter den genannten Bedingungen die folgende Zusammensetzung bestimmt: Neben 59% regulärem HBr-Additionsprodukt **11** entstanden 23% **7**, 5% **19**, 3% **20** und 3% 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin. Die restlichen 7% verteilen sich auf mindestens vier Verbindungen unaufgeklärter Struktur, die vermutlich Sekundärprodukte von **7** sind (s. oben); die Acetoxy-Verbindung **6** ist im Produktgemisch nicht nachweisbar. Die Verbindungen **7**, **19** und **20** sind eindeutig Folgeprodukte der Carbeniumionen **B** und **C**; sie belegen damit das intermediäre Auftreten des Carbeniumions **A**. Das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten bei der Reaktion von **1** mit Bromwasserstoff steht in direkter Beziehung zu dem vorliegenden Reaktionsmechanismus und wird daher in der nachstehenden Arbeit⁸⁾ in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen eingehender untersucht.

Um zu klären, ob das HBr-Additionsprodukt **11** durch eine *syn*- oder *anti*-Addition an **1** entsteht, wurde zunächst Deuteriumbromid in [1-D₁]Essigsäure/Deuteriochloroform an **1** addiert. Bei dem in 44proz. Ausbeute isolierten [3-D₁]-**11** war von dem ABX-System von **11** das H_B-Signal weitgehend verschwunden, und es traten die H_A- und H_X-Signale als Dubletts mit $J_{AX} = 13.4$ Hz auf. Daraus wurde geschlossen, daß das Deuterium an C-3 die äquatoriale Position einnimmt und die DBr-Addition also weitgehend als *anti*-Addition verlaufen war. Wie oben schon erwähnt wurde, wird die Auswertung dieses Versuchs jedoch dadurch eingeschränkt, daß unter den Reaktionsbedingungen ein H/D-Austausch zwischen Deuteriumbromid und den Protonen des aromatischen Molekülteils stattfindet. Die Untersuchung der Addition von Bromwasserstoff an [2-D₁]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**9**) und die Verbesserung der Bestimmungsgenauigkeit durch Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren unter Deuterium-

Entkopplung hat dann ergeben, daß bei der Addition an **1** neben der *anti*-Addition immer auch ein beträchtlicher Anteil der Reaktion als *syn*-Addition verläuft. Wie die Bestimmung des *syn/anti*-Verhältnisses bei der Bromwasserstoff-Addition an **1** unter systematisch variierten Reaktionsbedingungen ergab⁸⁾, hängt das *syn/anti*-Verhältnis ebenso wie das Verhältnis von Additions- zu Umlagerungsprodukten stark von den Reaktionsbedingungen ab und kann durch deren Variation sogar bis zum Überwiegen der *syn*-Addition beeinflußt werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol (2): 50.0 g (247 mmol) *1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon*^{11,20)} in 80 ml Tetrahydrofuran (THF) tropfte man innerhalb von 30 min unter Rühren zu einer Suspension von 3.5 g (92 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 1400 ml THF und erhitze 6 h unter Rückfluß. Übliche Aufarbeitung (Zusatz von Methanol und Wasser, Einengen i. Vak., Ether-Extraktion) ergab nach Umkristallisation aus *Petrolether* (40–60°C) 41.4 g (82%) **2**, Schmp. 85–87°C (Lit.¹¹⁾ 86–87°C).

2-Benzolsulfonat (3): Zu einer Lösung von 30.64 g (150 mmol) **2** in 73 ml Pyridin (über Kaliumhydroxid getrocknet) gab man bei 5–10°C unter Rühren 29.2 g (165 mmol) Benzolsulfochlorid. Nach 4.5stdg. Rühren bei Raumtemp. goß man in eine Mischung aus 115 ml konz. Salzsäure und 340 g Eis und kristallisierte den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag (47 g) aus *Petrolether* (40–60°C)/Benzol (8:1) um: 36.85 g (71%) **3** in farblosen Kristallen vom Schmp. 92–94°C.

C₂₀H₂₄O₃S (344.5) Ber. C 69.74 H 7.02 S 9.31 Gef. C 69.87 H 7.21 S 9.07

2-p-Toluolsulfonat (4): Darstellung entsprechend **3** aus 18.5 g (90.6 mmol) **2** und 19.1 g (100 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid in 44 ml Pyridin; aus *Petrolether* (40–60°C)/Benzol (8:1) 20.9 g (64%) **4**, Schmp. 106°C.

C₂₁H₂₆O₃S (358.5) Ber. C 70.36 H 7.31 S 8.94 Gef. C 70.16 H 7.32 S 8.84

2-p-Brombenzolsulfonat (5): Darstellung entsprechend **3** aus 19.5 g (95.5 mmol) **2** und 26.9 g (105 mmol) *p*-Brombenzolsulfochlorid in 46 ml Pyridin; aus *Petrolether* (40–60°C)/Benzol (8:1) 25.8 g (64%) **5**, Schmp. 86–87°C (Zers.).

C₂₀H₂₃BrO₃S (423.4) Ber. C 56.74 H 5.48 S 7.57 Br 18.87
Gef. C 56.54 H 5.49 S 7.53 Br 18.74

1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (1) und 1,1,3,4-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (7) aus 5: 23.25 g (54.9 mmol) **5** in 55 ml Dimethylsulfoxid wurden nach Zusatz von 6.93 g (82.5 mmol) Natriumhydrogencarbonat 18 h bei 91–93°C gerührt. Nach dem Abkühlen goß man auf 275 ml Eiswasser, extrahierte mit Ether, dampfte die Ether-Extrakte i. Vak. ein und fraktionierte den Rückstand (10.38 g hellgelbes Öl) über eine 25-cm-Drehbandkolonne: bei 37–38°C/0.01 Torr wurden 7.52 g (73%) **1** erhalten, nach GC und physikalischen Daten identisch mit dem aus **6** erhaltenen Produkt (s. unten).

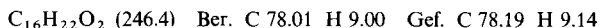
Die Fraktion 56–58.5°C/0.01 Torr (1.62 g) enthielt nach GC und ¹H-NMR 90–95% **7**, das durch präp. GC (Säule: Silicone SE 30) als farblose Flüssigkeit (*n*_D²⁰ = 1.5543) rein erhalten wurde.

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74
Gef. C 90.27 H 9.67 Molmasse 186 (M⁺, massenspektrometr.)

²⁰⁾ Für die Überlassung des für die Darstellung nach Lit.¹¹⁾ benötigten 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3-hexins danken wir der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen a. Rhein.

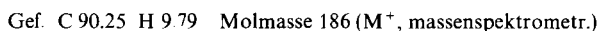
Entsprechend wurden **1** und **7** – bei gleicher Reaktionszeit allerdings mit geringeren Ausbeuten – auch aus **3** und **4** erhalten.

2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**6**): 30.0 g (147 mmol) **2**, 27.8 ml (294 mmol) Acetanhydrid und 28.5 ml trockenes Pyridin wurden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen in Eiswasser kristallisierte man das ausgefallene und mit 10proz. Schwefelsäure gewaschene Rohprodukt aus Petrolether (40–60°C) um: 30.7 g (85%) **6**, Schmp. 66–67°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.22, 1.30, 1.34, 1.37 (s, je 3H, CH₃), 1.76–1.92 (AB von ABX, 2H, CH₂), 2.02 (s, 3H, COCH₃), 5.06 (X von ABX, 1H, CH), 6.96–7.38 (m, 4H, Aromaten-H).



1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (1) durch 6-Pyrolyse

a) Auf ein senkrecht stehendes Pyrolyserohr (Ø 3.5 cm, Raschig-Ringe, Heizzone: Länge 30 cm, Temp. 500°C) tropfte man im Stickstoffstrom aus einem geheizten Tropftrichter innerhalb von 2 h 106.1 g (431 mmol) **6**. Den Inhalt der Kühlfalle (–20°C) nahm man in Petrolether (40–60°C) auf, wusch mit Wasser und trocknete über wasserfreiem Natriumsulfat. Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ergab aus der Fraktion 46–60°C/0.2 Torr 44.4 g (55%) **1** als farblose Flüssigkeit, nach präp. GC (Silicone SE 30) $n_D^{20} = 1.5230$.



Bei der Destillation des Pyrolyseansatzes wurden aus der Fraktion 82–106°C/0.27 Torr nach Umkristallisieren aus Petrolether (40–60°C) 24.5 g **6** vom Schmp. 66–67°C zurückgewonnen, so daß die effektive 1-Ausbeute 72% beträgt.

b) 1.00 g (4.06 mmol) **6** wurde in einem verschraubbaren Bombenrohr 4 d auf 305–310°C erhitzt. Extraktion des Reaktionsproduktes mit n-Pentan, Waschen der organischen Phase mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie über eine Kieselgel-Säule aus n-Pentan ergaben 600 mg (80%) **1**, identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

H/D-Austausch bei 1,1,4,4-Tetramethyltetralin: 500 mg (2.66 mmol) 1,1,4,4-Tetramethyltetralin (aus **1** durch Hydrierung mit Palladium (10%)/Aktivkohle in Essigester, 95% Ausb., Sdp. 44°C/0.02 Torr) löste man in 2 ml Chloroform und mischte mit 8 ml einer gesättigten Lösung von Deuteriumbromid in [1-D₁]Essigsäure unter Überleiten von Stickstoff. Nach 10 d bei Raumtemp. goß man auf Wasser und isolierte durch n-Pentan-Extraktion in üblicher Weise (Waschen, Trocknen, Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak.): 430 mg farbloses Öl; MS: 31% D₁, 7% D₂, 1% D₃, in Übereinstimmung mit ¹H-NMR-Intensitäten der aromatischen Protonen, bezogen auf das Singulett (4H) der Methylen-Protonen.

[5,6,7,8-D₄]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (8)

a) Zu einer Suspension von 18.8 g (141 mmol) Aluminiumchlorid in 20 ml Schwefelkohlenstoff wurden unter Stickstoff bei 0°C 25 g (123 mmol) 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon in 25 ml Schwefelkohlenstoff getropft. Man leitete weitere 30 min Rein-Stickstoff, danach 7 h Deuteriumbromid (dargestellt aus Deuteriumoxid und Phosphortribromid) ein, arbeitete in üblicher Weise auf und kristallisierte aus n-Pentan um. Das nach fünfmaliger Wiederholung der Deuterierungsreaktion erhaltene Tetralon (13 g) rührte man zweimal je 12 h bei Raumtemp. in einer aus 10 mg Natrium, 30 ml Wasser und 200 ml Pyridin hergestellten Mischung. Die Aufarbeitung ergab 9 g (36%) [5,6,7,8-D₄]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon, Schmp. 74–75°C. – MS: 92.5% D₄ (M⁺: m/e = 206), 7.5% D₃ (M⁺: m/e = 205). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.28 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 2.57 (s, 2H, CH₂), keine Aromaten-Absorption.

b) 515 mg (2.5 mmol) [5,6,7,8-D₄]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon reduzierte man mit Lithiumaluminiumhydrid wie bei der **2**-Darstellung: 480 mg (93%) [5,6,7,8-D₄]-**2**; Schmp. 85–87°C (Schmp. **2**: 85–87°C).

c) Acetylierung entsprechend der Darstellung von **6** ergab aus 416 mg (2 mmol) [5,6,7,8-D₄]-**2** 365 mg (73%) [5,6,7,8-D₄]-**6**; Schmp. 65–67°C (Schmp. **6**: 66–67°C).

d) 1.0 g (4 mmol) [5,6,7,8-D₄]-2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin wurden mit 530 mg (5 mmol) Natriumcarbonat in einem verschraubbaren Bombenrohr 4 d auf 310°C erhitzt. Übliche Aufarbeitung ergab nach Destillation (Sdp. 60°C/0.1 Torr) 380 mg (50%) **8**. MS: 91% D₄ (M⁺: m/e = 190), 9% D₃ (M⁺: m/e = 189).

[2-D₁]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**9**) über [3,3-D₂]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon

a) 2.02 g (10 mmol) 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon rührte man 10 h bei Raumtemp. in der Mischung einer aus 5 mg Natrium und 1.5 ml Deuteriumoxid hergestellten NaOD/D₂O-Lösung und 10 ml Pyridin. Nach viermaliger Wiederholung dieser Reaktion wurde wie oben aufgearbeitet: 1.63 g (80%), Schmp. 74–75°C (aus n-Pentan). – MS: 99% D₂ (M⁺: m/e = 204). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.28 (s, 6H, CH₃), 1.40 (s, 6H, CH₃), 7.0–7.5 (m, 4H, Aromaten-H).

b) Reduktion analog **2**-Darstellung aus 510 mg (2.5 mmol) [3,3-D₂]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon: 490 mg (95%) [3,3-D₂]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol ([3,3-D₂]-**2**), Schmp. 84–85°C (Schmp. **2**: 85–87°C).

c) Acetylierung von 410 mg (2 mmol) [3,3-D₂]-**2** analog der **6**-Darstellung ergaben 400 mg (80%) [3,3-D₂]-2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin ([3,3-D₂]-**6**), Schmp. 66°C (Schmp. **6**: 66–67°C).

d) Esterpyrolyse von [3,3-D₂]-**6** nach dem für **6** angegebenen Verfahren b) ergab ein Reaktionsprodukt, das nach ¹H-NMR-Analyse etwa 40% **9**, 30% **7** und 20% 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin (s. unten) enthielt.

[2-D₁]-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-dihydronaphthalin (**9**) über [2-D₁]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol

a) Analog der Darstellung von **2** wurden aus 505 mg (2.5 mmol) 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralon mit 42 mg (1 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in THF 480 mg (94%) [2-D₁]-1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetralol ([2-D₁]-**2**) erhalten; Schmp. 86°C (Schmp. **2**: 85–87°C). MS: 99.3% D₁ (M⁺: m/e = 205).

b) Aus 410 mg (2 mmol) [2-D₁]-**2** wurden analog **6** 400 mg (80%) [2-D₁]-2-Acetoxy-1,1,4,4-tetramethyltetralin ([2-D₁]-**6**) dargestellt; Schmp. 66–67°C (Schmp. **6**: 66–67°C). MS: 99.3% D₁ (M⁺: m/e = 247).

c) Esterpyrolyse von 1.00 g (4.05 mmol) [2-D₁]-**6** entsprechend der **1**-Darstellung (Verfahren b, s. oben) ergab 380 mg (50%) **9**, Sdp. 60°C/0.1 Torr. MS: 99% D₁ (M⁺: m/e = 187). ¹H-NMR s. oben.

2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**10**): Zu einer Lösung von 0.25 g (1.34 mmol) **1** in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff ein, bis die Brom-Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein kristallines Produkt zurück, das mehrmals aus Petrolether (40–60°C) umkristallisiert wurde: 260 mg (56%) **10**, Schmp. 143–148°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.44 (s, 6H), 1.63 (s, 6H), 4.62 (s, 2H), 7.0–7.4 (m, 4H).

C₁₄H₁₈Br₂ (346.1) Ber. C 48.58 H 5.24 Br 46.17 Gef. C 48.73 H 5.41 Br 46.30

2-Brom-1,1,4,4-tetramethyltetralin (**11**): In eine Lösung von 3.00 g (16.1 mmol) **1** in 15 ml Essigsäure („Eisessig“) und 15 ml Chloroform wurde bei 25°C in einem Einschmelzrohr getrockneter Bromwasserstoff (aus Phosphortribromid und Wasser, vgl. Lit.⁸⁾) bis zur Sättigung eingeleitet.

Die erhaltene homogene Lösung, der 2 mg 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol zugesetzt waren, rührte man nach dem Zuschmelzen des Rohres 88 h bei Raumtemp. und arbeitete durch mehrfache Extraktion des mit Wasser versetzten Reaktionsgemisches mit *n*-Pentan auf. Aus dem nach Waschen der Pentan-Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltenen Rückstand isolierte man durch Destillation bei 100–105°C/10⁻³ Torr rohes **11**, das aus Methanol umkristallisiert wurde: 1.85 g (43%) **11** in farblosen Nadeln vom Schmp. 53–55°C. ¹H-NMR s. oben.

C₁₄H₁₉Br (267.2) Ber. C 62.93 H 7.17 Br 29.90 Gef. C 62.96 H 7.38 Br 30.12

2,4,4-Trimethyl-1-tetralon (**14**): 128 g (1 mol) α,γ -Dimethyl- γ -valerolacton¹⁶⁾ in 500 ml Benzol wurden bei 5°C innerhalb von 1.5 h zu einer Suspension von 399 g (3 mol) Aluminiumchlorid in 1000 ml Benzol eingetropt. Anschließend erhitze man 3.5 h unter Rückfluß und arbeitete wie üblich auf. Die Destillation des Rohproduktes ergab bei 78–80°C/0.01 Torr 130 g (70%) **14** als farblose Flüssigkeit, die beim Kühlen kristallisierte; nach Umkristallisation aus *n*-Pentan Schmp. 32°C. — IR (KBr): 1695 (CO), 765 cm⁻¹ (*o*-disubst. Benzol). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.17 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, 2-CH₃), 1.33 und 1.37 (jeweils s, 3H, 2,4-CH₃), 1.72–1.91 (AB von ABX, 2H, CH₂), 2.28–3.03 (m, 1H, CH), 7.0–7.5 (m, 3H, Aromaten-H), 7.75–8.0 (m, 1H, Aromaten-H an C-8).

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57

Gef. C 83.16 H 8.60 Molmasse 188 (M⁺, massenspektrometr.)

1,2,4,4-Tetramethyl-1-tetralol (**12**): Zu einer in 400 ml Ether aus 142 g (1 mol) Methyljodid und 24.3 g (1 mol) Magnesium bereiteten Grignard-Lösung tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 18.8 g (0.1 mol) **14** in 100 ml Ether, rührte weiter 1 h bei 0°C und 10 h unter Rückfluß und arbeitete wie üblich auf. Den nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand kristallisierte man aus *n*-Pentan um: 17.3 g (85%) **12** in farblosen Kristallen vom Schmp. 80 bis 81°C. — IR (KBr): 3305 (OH), 759 cm⁻¹ (*o*-disubst. Benzol). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.03 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H, 2-CH₃), 1.18, 1.25 und 1.28 (jeweils s, 3H, 1-CH₃ und 2,4-CH₃), 1.42–2.08 (m, 4H, 2-H und 3-H, OH), 6.95–7.75 (m, 4H, Aromaten-H).

C₁₄H₂₀O (204.3) Ber. C 82.30 H 9.87

Gef. C 82.05 H 9.89 Molmasse 204 (M⁺, massenspektrometr.)

Umsetzung von **12** in saurem Medium

a) *Reaktion in Ether in Gegenwart von 40proz. Perchlorsäure*: 800 mg (3.9 mmol) **12** rührte man in einer Mischung von 3 ml 40proz. Perchlorsäure und 15 ml Ether 3 h bei Raumtemp., goß in Wasser, extrahierte mit *n*-Pentan und destillierte den nach Trocknen und Abdampfen i. Vak. des *n*-Pentans erhaltenen Rückstand bei 80°C/0.1 Torr aus dem Kugelrohr: 580 mg (80%) **7**, nach GC und ¹H-NMR identisch mit dem aus **5** erhaltenen Produkt.

b) *Reaktion mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform (1:1)*: 500 mg (2.45 mmol) **12** in 5 ml Chloroform wurden bei Raumtemp. nach dem für die HBr-Addition an **1** benutzten Verfahren⁸⁾ mit 5 ml HBr-gesättigter Essigsäure versetzt und nach 15 min durch Eingießen in 500 ml Wasser, viermalige Extraktion mit je 50 ml *n*-Pentan, Waschen und Trocknen der *n*-Pentan-Lösung sowie Abdampfen des *n*-Pentans i. Vak. aufgearbeitet: 450 mg (98%) GC-reines **7**. — Nach einer Reaktionszeit von 6 d war **7** zu 30% abgebaut, wobei in 10proz. Ausb. 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin sowie in kleineren Mengen mindestens vier weitere Substanzen, die durch GC nicht zu trennen waren, entstanden.

2,4,4-Trimethyl-1-methyltetralin (**13**): 35.8 g (0.1 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden in 100 ml Benzol mit 74 ml 1.36 N *n*-Butyllithium-Lösung (0.1 mol) in *n*-Hexan in das Ylid übergeführt. Zu dieser Lösung tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung von 18.8 g (0.1 mol) **14** in 100 ml Benzol und kochte anschließend 5 d unter Rückfluß. Übliche Aufarbeitung ergab

nach Kugelrohrdestillation bei 70°C/0.1 Torr 11.2 g (60%) **13**. — Farbloses Öl, Sdp. 76°C/0.1 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.22–1.28 (2 Singulets, 1 Dublett, insgesamt 9H), 1.42–1.78 (AB-Teil von ABX, 2H), 2.2–2.95 (m, 1H), 4.95 (m, 1H), 5.37 (1H), 6.9–7.7 (m, 4H).

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74

Gef. C 90.13 H 9.92 Molmasse 186 (M⁺, massenspektrometr.)

Reaktion von 13 mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform (1:1): 500 mg (2.68 mmol) **13** in 5 ml Chloroform wurden wie bei der oben beschriebenen Umsetzung von **12** mit 5 ml HBr-gesättigter Essigsäure versetzt. Die Bildung von **7** und das bei längeren Reaktionszeiten erhaltene Produktspektrum glichen weitgehend den mit **12** erhaltenen Ergebnissen.

1,1,3,4-Tetramethyltetralin

a) *Durch Hydrierung von 13:* 700 mg (3.7 mmol) **13** wurden mit Palladium (10%)/Aktivkohle in Essigester bei 20°C hydriert. Kugelrohrdestillation bei 70°C/0.1 Torr ergab 620 mg (90%) 1,1,3,4-Tetramethyltetralin²¹⁾. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.00 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 1.05 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.4–3.0 (m, 4H), 6.8–7.3 (m, 4H).

b) *Durch Hydrierung von 7:* Aus 700 mg (3.7 mmol) **7** wurden entsprechend 620 mg (90%) 1,1,3,4-Tetramethyltetralin erhalten, identisch mit dem nach a) aus **13** erhaltenen Produkt.

1-Ethyliden-3,3-dimethylindan (16): Zu der aus 3.71 g (10 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid in 20 ml Toluol mit 7.4 ml (10 mmol) 1.36 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan hergestellten Ylid-Lösung gab man eine Lösung von 1.6 g (10 mmol) 3,3-Dimethyl-1-indanon¹⁷⁾ in 70 ml Toluol und kochte 5 d unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Kugelrohrdestillation bei 60°C/0.1 Torr 935 mg (55%) **16**, das nach ¹H-NMR 25% des cis-Isomeren enthielt und auch durch präp. GC nicht völlig rein zu erhalten war. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung zur Synthese von **17** benutzt.

1-(3,3-Dimethyl-1-indanyl)ethanol (17): Zu 3.95 g (23 mmol) **16** in 25 ml THF tropfte man unter Stickstoff 125 ml (62.5 mmol) einer 0.5 M Lösung von Diboran in THF und rührte über Nacht bei Raumtemp. Nach Zersetzung des überschüss. Diborans mit Wasser gab man innerhalb von 20 min 3.0 ml 10proz. Natronlauge sowie 3.0 ml 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu und rührte weiter 1 h. Anschließend verdünnte man mit 500 ml Wasser und extrahierte mit Ether. Der aus dem ether. Extrakt nach Trocknen und Abdampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wurde fraktionierend destilliert; die Fraktion 131–145°C/0.1 Torr kristallisierte beim Kühlen und ergab durch Umkristallisation aus n-Penten 3.0 g (69%) reines **17** vom Schmp. 68°C.

C₁₃H₁₈O (190.3) Ber. C 82.05 H 9.53

Gef. C 82.21 H 9.31 Molmasse 190 (M⁺, massenspektrometr.)

(3,3-Dimethyl-1-indanyl)-methyl-ke-ton (18)

a) Zu einer Lösung von 380 mg (2 mmol) **17** in 20 ml Essigsäure fügte man bei 15°C 200 mg (2 mmol) Chrom(VI)-oxid in 20 ml Essigsäure, rührte anschließend noch 1 h bei 15°C, gab 3 ml Methanol hinzu und verdünnte mit Wasser. Extraktion mit Ether ergab nach üblichem Verfahren ein Rohprodukt, das nach ¹H-NMR 48% **18** neben 52% 3,3-Dimethyl-1-indanon enthielt. Die Isolierung von **18** durch Säulenchromatographie an Kieselgel aus Benzol ergab 170 mg (45%) farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.4 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.21 und 1.33 (jeweils s, 3H, 2,3-CH₃), 2.12 (s, 3H, COCH₃), 2.05–2.30 (AB von ABX, 2H, CH₂-2), 4.03 (mc, 1H, CH-1), 7.15 (s, 4H, Aromaten-H).

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57

Gef. C 83.13 H 8.69 Molmasse 188 (M⁺, massenspektrometr.)

²¹⁾ E. Giovannini und K. Brandenberger, Helv. Chim. Acta **56**, 1775 (1973).

b) 860 mg (5 mmol) **16** in 5 ml THF wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. mit 50 ml (25 mmol) einer 0.5 M Diboran-Lösung in THF versetzt und 4 h stehengelassen. Nach Zersetzung des überschüss. Diborans mit Wasser tropfte man unter Eiskühlung Chromsäure (hergestellt aus 1.1 g Natriumdichromat, 0.8 ml konz. Schwefelsäure und mit Wasser auf 4.5 ml verdünnt) ein und rührte 2 h. Das analog a) erhaltene Rohprodukt enthielt nach $^1\text{H-NMR}$ **18** und 3,3-Dimethyl-1-indanon im Verhältnis 2.6 : 1. Chromatographie (Kieselgel/Benzol) und Destillation bei 60°C/0.4 Torr ergab 520 mg (55%) **18**.

2-(3,3-Dimethyl-1-indanyl)-2-propanol (**15**): Zu einer aus 1.42 g (10 mmol) Methyljodid und 243 mg (10 mmol) Magnesium in 50 ml Diethylether bereiteten Grignard-Lösung tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 188 mg (1 mmol) **18** in 20 ml Diethylether, rührte 1 h bei 0°C und anschließend 10 h unter Rückfluß. Übliche Aufarbeitung ergab nach Umkristallisation aus n-Pentan 173 mg (85%) **15** in farblosen Kristallen vom Schmp. 83–84°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.06, 1.10, 1.28$ und 1.33 (jeweils s, 3H, 4 CH_3), $1.34\text{--}2.15$ (AB von ABX, 2H, CH_2), 2.47 (br. s, 1H, H/D-Austausch, OH), 3.37 (m, 1H, 1-H), 6.95–7.85 (m, 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204.3) Ber. C 82.30 H 9.87

Gef. C 82.23 H 9.93 Molmasse 204 (M^+ , massenspektrometr.)

Reaktion von **15** mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform (1 : 1): 2-Brom-2-(3,3-dimethyl-1-indanyl)propan (**19**): 500 mg (2.45 mmol) **15** in 5 ml Chloroform wurden mit 5 ml HBr-gesättigter Essigsäure (Einzelheiten siehe Lit.⁸⁾) versetzt und nach 15 min sowie nach 6 d, wie für die entsprechende Reaktion mit **12** angegeben, aufgearbeitet. In beiden Fällen wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 51% **19** und 35% **20**¹⁹⁾ bestimmt. Destillation bei 100°C/0.1 Torr und anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel/n-Pentan) ergab 200 mg (30%) **19** als farbloses Öl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Br}$ (267.2) Ber. C 62.93 H 7.17 Br 29.90

Gef. C 62.91 H 7.14 Br 29.81 Molmasse 267 (M^+ , massenspektrometr.)

Umsetzung von **2** in saurem Medium

a) In Ether in Gegenwart von 40proz. Perchlorsäure: 1.0 g (4.9 mmol) **2** wurde 1 d in einer Mischung von 15 ml Ether und 3 ml 40proz. Perchlorsäure bei Raumtemp. gerührt. Nach Eingießen in Wasser, Extraktion mit n-Pentan, Waschen des n-Pentan-Extrakts mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Trocknen und Abdampfen i. Vak.: 950 mg (95%) **2**, Schmp. 85–87°C. — Das gleiche Ergebnis wurde auch erhalten, als der Reaktionsansatz 4 h unter Rückfluß gekocht wurde.

b) In Essigsäure in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure: 4.7 g (23 mmol) **2** wurden in 125 ml Essigsäure nach Zusatz von 1 g (5.8 mmol) wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von Eiswasser wurde mit Chloroform extrahiert und in üblicher Weise aufgearbeitet: Destillation bei 80°C/0.01 Torr ergab 3.0 g (53%) **6**, Schmp. 66°C, identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

c) In konz. Schwefelsäure: 2 g (9.8 mmol) **2** wurden in 5 ml konz. Schwefelsäure gelöst und 2 min bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie unter a) ergab ein Produktgemisch, das nach $^1\text{H-NMR}$ als Hauptbestandteile **7** und **20** enthielt, deren präparative Trennung durch Destillation sehr schwierig ist. Aus einem größeren Ansatz (50 g **2**, 10 min Rühren in konz. Schwefelsäure bei Raumtemp.) konnte jedoch **20** durch Drehbandkolonnen-Destillation rein erhalten werden: 4.5 g (10%), Sdp. 60°C/0.1 Torr (Lit.¹⁹⁾ 80–84°C/1.5 Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.26$ (d, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.28 (s, 6H), 2.87 (sd, $J_s = 6.9$, $J_d = 1.5$ Hz, 1H), 5.98 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.0–7.5 (m, 4H).

Solvolyse von **5** in Ameisensäure: 103 g (0.243 mol) **5** löste man in 500 ml Ameisensäure und erhitzte 10 h auf 80°C. Nach Aufarbeitung durch Eingießen in Wasser, Extrahieren mit Tetra-

chlorkohlenstoff, Waschen des Extraktes mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 65% **7**, 10% **20** und 20% 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin nachgewiesen. Durch Drehbandkolonnen-Destillation konnten nach erneuter Destillation der Fraktion 75–80°C/0.1 Torr 4.3 g (10%) **7** rein abgetrennt werden (Sdp. 80°C/0.1 Torr), identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

Reaktion der Sulfonate 3–5 mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform

a) 846 mg (2 mmol) **5** in 5 ml Chloroform wurden mit 5 ml HBr-gesättigter Essigsäure (7.2 N an HBr) vermischt und 6 d in verschlossenem Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Aufarbeitung unter den gleichen Bedingungen waren wie bei der Reaktion von **12** lt. GC- und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (Einzelheiten s. Lit.⁸⁾ 50% **7**, 16% **11**, 15% **19**, 13% **20** und 3% 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin entstanden.

b) Praktisch das gleiche Produktspektrum wurde auch erhalten, als 688 mg (2 mmol) **3** sowie 716 mg (2 mmol) **4** unter genau gleichen Bedingungen wie unter a) umgesetzt wurden.

c) Reaktion von **5** in Gegenwart von Brom: 2.115 g (5 mmol) **5** in 12.5 ml Chloroform wurden wie unter a), jedoch in Gegenwart von 800 mg (5 mmol) Brom, mit 12.5 ml HBr-gesättigter Essigsäure behandelt. Nach analoger Aufarbeitung wurde bei 0.1 Torr aus dem Kugelrohr destilliert (Badtemp. bis 160°C ansteigend): 102 mg Destillat, nach $^1\text{H-NMR}$ zu 12% **11**; dies bedeutet unter der Voraussetzung der unzersetzten Destillation von **11**, daß nicht mehr als etwa 1% von **A** unmittelbar (d. h. nicht über **1**) mit Bromwasserstoff zu **11** reagiert.

Reaktion von 1 mit Bromwasserstoff in Essigsäure/Chloroform: 2.00 g (10.7 mmol) **1** ließ man in 20 ml Chloroform und 20 ml mit HBr bei Raumtemp. gesättigter (7.2 N) Essigsäure 6 d bei Raumtemp. stehen und arbeitete wie oben auf. Das Rohprodukt (Zusammensetzung nach $^1\text{H-NMR}$ s. theoret. Teil) ergab bei der Chromatographie (Kieselgel, n-Pentan) als erste Fraktion die Olefine **7** und **20**, die durch GC (Fluorsilicone QF-1, 20% auf Chromosorb A) getrennt und durch Spektrenvergleich (s. oben) identifiziert wurden. Die zweite Elutionsfraktion der Säulenchromatographie enthielt 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin¹¹. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.22$ (s, 6H), 2.43 (s, 6H), 7.1–8.1 (mc, 4H). – MS (hochaufgelöst): M^+ ber. 184.1252, gef. 184.1261. Als dritte Chromatographiefraktion wurde **11** erhalten, identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

Reaktion von 1 mit Deuteriumbromid in [1-D₁]Essigsäure/Deuteriochloroform: In eine Lösung von 4.94 g (26.5 mmol) **1** in 25 ml Deuteriochloroform (D-Gehalt > 99%) und 25 ml [1-D₁]-Essigsäure (D-Gehalt > 99%) wurde bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß unter trockenem Rein-Stickstoff Deuteriumbromid, hergestellt aus Phosphortribromid und Deuteriumoxid (D-Gehalt 99.75%), bis zur Sättigung bei Raumtemp. eingeleitet (etwa 14.6 g $\hat{=}$ 178 mmol). Nach Abschmelzen des Reaktionsgefäßes rührte man 94 h bei Raumtemp. unter Zusatz von 3 mg 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol. Anschließend wurde wie bei der **11**-Darstellung aufgearbeitet. Nach Destillation bei 77–93°C/10⁻⁴ Torr und Umkristallisation aus Methanol erhielt man 3.16 g (44%) des DBr-Additionsproduktes; Schmp. 51–55°C; nach dem Massenspektrum 13% undeuteriertes, 80% D₁-, 6% D₂- und 1% D₃-substituiertes **11**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.33$ (br. s, 9H), 1.50 (s, 3H), 2.4 (br. „d“, $J = 13.4$ Hz, 1H), 4.5 (br. „d“, $J = 13.4$ Hz, 1H), 6.95–7.40 (m, 4H).

[327/77]