

Wasserstoffübertragungen, Teil 2<sup>1)</sup>

## Radikalmechanismus der thermischen Disproportionierung des 1,2-Dihydronaphthalins

Albert Heesing\* und Wolfgang Müllers

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. März 1979

Bei der thermischen Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) verlaufen Wasserstoffabspaltung und -addition als sterisch unspezifische Radikalreaktionen. Ein Synchronmechanismus<sup>2)</sup> wurde ausgeschlossen.

### Hydrogen Transfer Reactions, Part 2<sup>1)</sup>

#### Radical Mechanism of Thermal Disproportionation of 1,2-Dihydronaphthalene

In the thermal disproportionation of 1,2-dihydronaphthalene (**1**) both hydrogen abstraction and addition are stereo-unspecific radical reactions. An electrocyclic mechanism<sup>2)</sup> was excluded.

Thermische Disproportionierungen werden bei Dihydroaromaten oft gefunden, da hier das als Wasserstoffdonator wirkende Molekül unter Gewinn an Mesomerieenergie in den aromatischen Zustand übergeht. Verschiedene Mechanismen werden diskutiert.

So fand man bei der Gasphasen-Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien (bei ca. 300°C) einen Radikalmechanismus<sup>3)</sup>. Dagegen postulierten *Gill* und *Hawkins*<sup>2)</sup> für die thermische Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) in Naphthalin (**2**) und Tetralin (**3**), die sie in Lösung bei ca. 300°C kinetisch verfolgten, einen konzertierten Ablauf. Eine Gruppenübertragung dieser Stereochemie ist im Grundzustand symmetrierlaubt<sup>4)</sup>.

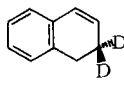
Wir haben dideuterierte 1,2-Dihydronaphthaline in hoher Isotopenreinheit hergestellt und mit ihrer Hilfe den Ablauf der thermischen Disproportionierung von **1** untersucht.

### 1. Deuterierte Ausgangsverbindungen

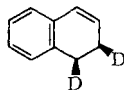
Es wurden folgende Isotopomere<sup>5)</sup> synthetisiert:



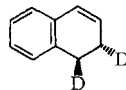
[1,1-D<sub>2</sub>]-**1**



[2,2-D<sub>2</sub>]-**1**



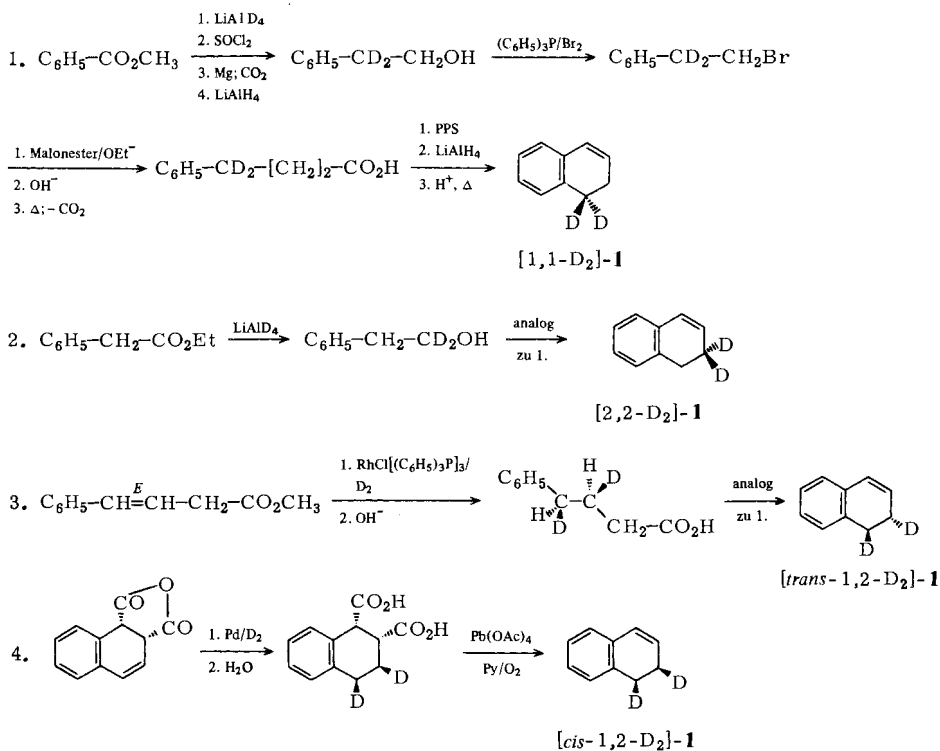
[cis-1,2-D<sub>2</sub>]-**1**



[trans-1,2-D<sub>2</sub>]-**1**

Die Synthesen konnten meist in Analogie zur Darstellung der nichtmarkierten Verbindungen durchgeführt werden. Auch sind einige dideuterierte Vorstufen sowie [1,1-D<sub>2</sub>]-**1** und [2,2-D<sub>2</sub>]-**1**<sup>6)</sup> bereits beschrieben. Eine unmittelbare Anwendung der Literaturdaten war aber nicht möglich, da oft experimentelle Angaben fehlten<sup>6)</sup>. Kritisch war aber vor allem, daß die Isotopenreinheit der Produkte teils nicht angegeben war (z.B. 7, 8)), teils – mit D<sub>2</sub>-Gehalten von oft nur 75–90%<sup>6, 9, 10)</sup> – nicht ausreichte. Die Erhöhung der Isotopenreinheit bereitete erhebliche Schwierigkeiten. So gelang es nicht, den D<sub>2</sub>-Gehalt des [4,4-D<sub>2</sub>]-1-Tetralons<sup>8, 10)</sup> zu verbessern (gef. 80%; Lit.<sup>10)</sup> 75%), als wir es als Vorstufe von [1,1-D<sub>2</sub>]-**1** aus 3-Benzoylpropionsäure herstellten.

Die Synthesen der ersten drei Isotopomeren konnten schließlich nach demselben Syntheseschema durchgeführt werden. Die Einzelschritte (vgl. auch Lit.<sup>6, 11)</sup>) wurden optimiert, so daß der D<sub>2</sub>-Gehalt mindestens 97% betrug.



Zwei Punkte waren wichtig: zur Überführung der deuterierten 2-Phenylethanoile in die Bromide setzten wir Triphenylphosphan/Brom<sup>12)</sup> ein, um ein Äquilibrieren der Wasserstoffe über ein phenylstabilisiertes Ethyl-Kation<sup>13)</sup> zu vermeiden. Außerdem führten wir die Hydrierung des (*E*)-4-Phenyl-3-butensäure-methylesters mit Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I)<sup>14)</sup> durch, um die von Heterogenkatalysen bekannten *cis-trans*-Isomerisierungen<sup>15)</sup> und den H-D-Austausch<sup>16)</sup> zu vermeiden (vgl. Lit.<sup>17)</sup>).

Zur Synthese von [*cis*-1,2-D<sub>2</sub>]-**1** wurde 1,2-Dihydro-*cis*-1,2-naphthalindicarbonsäureanhydrid<sup>18)</sup> deuteriert und als Dicarbonsäure mit Bleitetraacetat in Pyridin in Gegenwart von Sauerstoff<sup>19)</sup> zum Olefin decarboxyliert. Bei dieser Verbindung war die Isotopenreinheit etwas geringer (D<sub>2</sub>-Gehalt 93%).

Die Deuteriumanalyse in **2**, **3** und den vier Isotopomeren von **1** wurde massenspektrometrisch durchgeführt. Dabei durfte nur eine Anregungsenergie von 15 eV gewählt werden, da schon bei wenig höheren Werten starke  $(M - n)^+$ -Peaks auftraten, die eine Auswertung vereitelten.

Die Stelle der Deuterierung in den Edukten wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert. Aus  $^2\text{H}$ -rauschenkoppelten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ließen sich die  $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten von **1** bestimmen (Tab. 1): die von *Cook* et al.<sup>20</sup> berechneten Werte sind richtig, die von *Cooper* et al.<sup>21</sup> vertauscht.

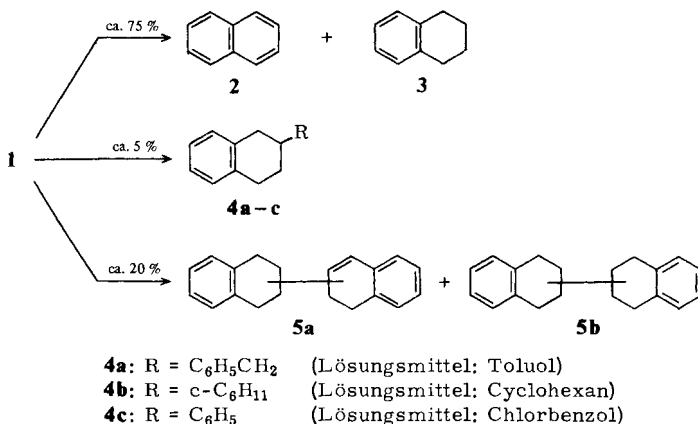
Tab. 1.  $^3J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten in **1**

Isotopomeres	Art	Gef.	Kopplungskonstante (Hz)	
			Ber. <sup>20)</sup>	Ber. <sup>21)</sup>
[ <i>cis</i> -1,2-D <sub>2</sub> ]- <b>1</b>	<i>cis</i>	7.1	7.0	9.4
[ <i>trans</i> -1,2-D <sub>2</sub> ]- <b>1</b>	<i>trans</i>	9.8	9.4	7.1

## 2. Thermische Disproportionierung von **1**

### 2.1. Produkte

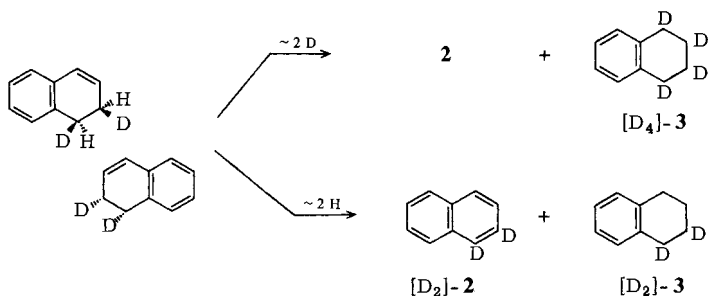
Die Reaktion von **1** als Lösung in Benzol, Toluol, Cyclohexan und Chlorbenzol, die – unter striktem Sauerstoffausschluß – bei 300°C mit hinreichender Geschwindigkeit abließ, wurde gaschromatographisch verfolgt. Als Hauptprodukte entstanden **2** und **3** in einem Molverhältnis von ca. 1.2:1. Außer beim Benzolansatz wurden in geringer Ausbeute Produkte (**4a** – **c**) gefunden, die durch Reaktion von **1** mit dem Lösungsmittel entstanden waren. Daneben bildete sich stets ein Gemisch von mindestens 6 C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffen, u. a. vom Typ **5a** und **b**.



Die Konstitution der Lösungsmitteladdukte **4** wurde durch Vergleich mit authentischen Substanzen gesichert. Die Konstitutionsvorschläge für die C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe entsprechen den Massenspektren, die eine bevorzugte Spaltung an der Verknüpfungsstelle (Fragmente  $m/e = 128 - 131$ ) zeigen.

## 2.2. Stereochemie

Bei einer electrocyclischen Synchronreaktion ist zu fordern, daß die beiden Wasserstoffe aus *cis*-Positionen an C-1 und C-2 des einen Moleküls **1** abgespalten und *cis*-ständig an die Doppelbindung des zweiten addiert werden<sup>4)</sup>. Dies würde bei Einsatz der dideuterierten 1,2-Dihydronaphthaline jeweils zu einem typischen Deuteriumeinbau in **2** und **3** führen, wie für [*cis*-1,2-D<sub>2</sub>]-**1** gezeigt ist<sup>22)</sup>.



Aus dem *trans*-Isomeren sollten sich analog unter H,D-Übertragung [*D*<sub>1</sub>]-**2** und [*D*<sub>3</sub>]-**3**<sup>23)</sup> bilden. Da eine Trennung von **2** und **3** vom nicht umgesetzten Edukt und den anderen Produkten zu aufwendig war, wurden die Deuteriumbestimmungen mit Hilfe einer GC-MS-Kombination durchgeführt. Die (unvollständige) gaschromatographische Trennung der verschieden hoch indizierten Moleküle wurde berücksichtigt (vgl. Lit. <sup>24)</sup>).

Tab. 2. Deuteriumgehalt der Disproportionierungsprodukte von [1,2-D<sub>2</sub>]-1,2-Dihydronaphthalinen

Edukt	Produkt		Deuteriumgehalt (‰) <sup>a)</sup>				
			D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
[ <i>cis</i> -1,2-D <sub>2</sub> ]- <b>1</b>	<b>2</b>	Ber. <sup>b,c)</sup>	50	0	50	0	0
		Gef.	11.8	37.3	49.5	1.4	
	<b>3</b>	Ber. <sup>b,d)</sup>	0	50	0	50	0
		Gef.	2.1	4.4	58.7	25.4	9.4
[ <i>trans</i> -1,2-D <sub>2</sub> ]- <b>1</b>	<b>2</b>	Ber. <sup>b)</sup>	0	100	0	0	0
		Gef.	7.0	43.3	49.8		
	<b>3</b>	Ber. <sup>b)</sup>	0	0	0	100	0
		Gef.		2.0	54.6	39.4	4.0

a) Werte unter 1‰ sind nicht aufgeführt.

b) Berechnet für eine *cis*-Übertragung.

c) Ein intramolekularer Isotopeneffekt kann den D<sub>0</sub>-Wert stark senken, den D<sub>2</sub>-Wert stark erhöhen (bis auf ca. 10 bzw. 90‰).

d) Ein intramolekularer Isotopeneffekt kann den D<sub>2</sub>-Wert stark erhöhen, den D<sub>4</sub>-Wert stark senken (bis auf ca. 90 bzw. 10‰).

Bei der Disproportionierung von [*cis*-1,2-D<sub>2</sub>]-**1** wie seinem *trans*-Isomeren fanden wir in den Produkten **2** und **3** einen Deuteriumeinbau, der mit einer electrocyclischen Wasserstoffübertragung nicht zu vereinbaren war (Tab. 2). Beim *cis*-Derivat muß man beachten, daß der intramolekulare, kinetische Isotopeneffekt, der bei der gleichzeitigen

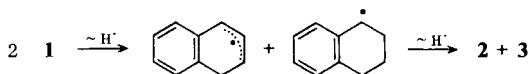
Abspaltung von zwei Wasserstoffen Werte um  $10^{25}$ ) annehmen kann, die Abspaltung von zwei Deuterium sehr erschwert. Doch kann auch dieser Effekt die Deuteriumgehalte von **2** und **3** nicht erklären.

Die Disproportionierung läuft somit in beiden Fällen sterisch völlig unspezifisch ab. Dieses Ergebnis wird nicht etwa durch ein intermolekulares Wasserstoff-Äquilibrieren in **1** vorgetäuscht: das nichtumgesetzte Edukt hatte noch die ursprüngliche Indizierung.

### 2.3. Mechanismus

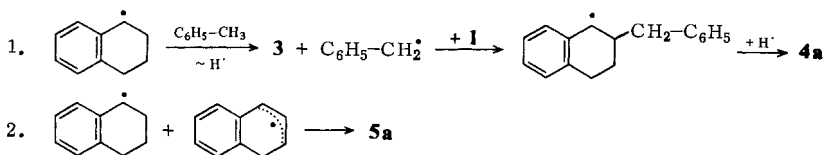
Diese Befunde schließen den auf Grund kinetischer Daten angenommenen Synchronmechanismus<sup>2)</sup> eindeutig aus. Der geringe Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>2)</sup> spricht gegen eine ionische Reaktion. Die Art der Nebenprodukte ist typisch für einen radikalischen Ablauf, der auch das H-D-Äquilibrieren erklären würde.

Als Primärschritt nehmen wir daher die Disproportionierung von **1** in ein Allyl- und ein Benzyl-Radikal an (vgl. Lit.<sup>3)</sup>). Da wir eine Rückreaktion durch das Fehlen eines H-D-Äquilibrierens im nichtumgesetzten Edukt ausgeschlossen haben, kann dies auch die kinetischen Daten<sup>2)</sup> erklären. Die Radikale gehen dann unter erneuter Wasserstoffübertragung in die Hauptprodukte **2** und **3** über.



Dieser stufenweise Ablauf erklärt das Fehlen der Stereoselektivität.

In Nebenreaktionen entstehen die Addukte mit den Lösungsmitteln (außer beim Benzol, dessen Wasserstoff zu schwer abspaltbar ist) sowie durch Dimerisierung<sup>26)</sup> die C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe; z. B.:



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Verfahren

Infrarotspektroskopie: Gerät Perkin-Elmer 257; feste Stoffe als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als dünne Schicht zwischen NaCl-Fenstern. – UV-Spektroskopie: Geräte Beckman DB und Zeiss PMQ II. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte Varian HA 100 und Bruker WH 90; für die <sup>2</sup>H-entkoppelten Spektren Bruker HFX 90<sup>27)</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Gerät Bruker WH 90. Bei allen NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als innerer Standard. – Massenspektren: Gerät Varian MAT CH 7 (70 eV); GC-MS-Kopplungen: Varian-MAT-Systeme 111 (80 eV) und 112 (70 eV)<sup>28)</sup>. Es sind nur wichtige Peaks aufgeführt.

### Massenspektrometrische Isotopenanalyse

a) GC-MS-System Varian MAT 112 (15 eV) für die Isotopomeren von **1**, **2** und **3**. Bei dieser Anregungsenergie treten keine  $(M - n)^+$ -Peaks auf.

b) Die Verwendung anderer Geräte ist jeweils angegeben (Varian MAT SM 1 (70 eV) und GC-MS-System Varian-MAT 111 (80 eV)).

Die relativen Intensitäten der Molekülpeaks wurden mindestens zehnmals bestimmt, um Schwankungen des Gesamt-Ionenstroms während der Messung zu kompensieren. Messungen mit der GC-MS-Kopplung zeigten, daß zu Anfang eines jeden GC-Peaks vermehrt die leichteren, gegen Ende die schwereren Isotopomeren erscheinen (vgl. z. B. Lit.<sup>24</sup>). Daher wurde während des Durchgangs jedes GC-Peaks mehrfach gemessen und graphisch über den ganzen Peak gemittelt.

Der Meßfehler für den Gehalt an den einzelnen Isotopomeren beträgt ca. 2–3% rel., wenn der Anteil über 10% liegt; darunter steigt er schnell an, besonders bei Überlappung mit starken <sup>13</sup>C-Peaks anderer Isotopomere. Werte unter ca. 1% wurden daher nicht mehr angegeben.

**Gaschromatographie:** Gerät Perkin-Elmer F 22. – Trennung der C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe: 7.5% Ethylenglycol auf Chromosorb G, 2-m-Säule; die Temperatur wurde von 100 auf 170°C linear mit 15°C/min erhöht. – Trennung von höhersiedenden Stoffen: 5% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb G, 2-m-Säule; die Temperatur wurde von 170 auf 270°C linear mit 15°C/min erhöht; innerer Standard: Biphenyl.

**Ampullen und Lösungsmittel:** Die Ampullen (Duran 50) wurden mit dest. Wasser gewaschen und bei 250°C getrocknet. Die absol. Lösungsmittel wurden kurz vor dem Versuch an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivitätsstufe 1, Merck) gereinigt und dann entgast. Nach Füllen der Ampullen wurde Luftsauerstoff durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren auf 0.1 mbar und Auftauen unter Reinststickstoff entfernt. Nach Abschmelzen wurde sofort auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Die Schmelzpunkte (Kofler-Heiztisch) sind korrigiert.

## 2. Synthese deuterierter Verbindungen

Zur Verwendung von Literaturangaben<sup>6,11</sup> über die Synthese isotopomerer, deuterierter Verbindungen: siehe Hauptteil, Kap. 1. Im übrigen wurden Vorschriften für nichtindizierte Verbindungen, darunter oft Standardvorschriften<sup>29</sup>, verwendet. Die physikalischen Daten entsprachen in allen Fällen denen der nichtindizierten Verbindungen und sind deshalb meist nicht angegeben.

### 2.1. [1,1-D<sub>2</sub>]-1,2-Dihydronaphthalin ([1,1-D<sub>2</sub>]-1)

2.1.1. [ $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>]Benzolmethanol: Aus Benzoesäure-methylester durch Lithiumaluminiumdeuterid-Reduktion in siedendem Ether (Deuterierungsgrad mind. 98%, Merck)<sup>29</sup>. Ausb. 90%.

2.1.2. [ $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>]Benzylchlorid: Durch Umsetzung von [ $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>]Benzolmethanol mit Thionylchlorid in Chloroform unter Zusatz von Pyridin bei 20°C<sup>29</sup>. Ausb. 59%.

2.1.3. [ $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>]Benzolessigsäure: Die Grignard-Reaktion von [ $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>]Benzylchlorid mit Kohlendioxid in Ether bei –30°C führte zur Carbonsäure<sup>29</sup>. Ausb. 65%.

2.1.4. [ $\beta,\beta$ -D<sub>2</sub>]Benzoethanol: Durch Reduktion von [ $\alpha,\alpha$ -D<sub>2</sub>]Benzolessigsäure mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Ether<sup>29</sup>. Ausb. 89%.

2.1.5. [2,2-D<sub>2</sub>]-1-Brom-2-phenylethan: Die Umsetzung erfolgt in Analogie zu Lit.<sup>30</sup>. Zur Lösung von 6.60 g (53.2 mmol) [ $\beta,\beta$ -D<sub>2</sub>]Benzoethanol in 65 ml absol. Dimethylformamid gibt man unter Stickstoff 15.3 g (58.3 mmol) Triphenylphosphan, dann bei 10°C in 40 min 9.4 g (58.8 mmol) Brom. Nach weiteren 45 min versetzt man mit 250 ml Eiswasser und extrahiert mit Petroether. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 4.2 g (42%).

2.1.6. *[(2,2-D<sub>2</sub>)-2-Phenylethyl]malonsäure-diethylester*: Durch Umsetzung von [2,2-D<sub>2</sub>]-1-Brom-2-phenylethan mit Malonsäure-diethylester und Natriummethylat in Ethanol<sup>6,31</sup>). Ausb. 85%.

2.1.7. *[γ,γ-D<sub>2</sub>]Benzolbutansäure*: Alkalische Hydrolyse der Vorstufe führte zur Dicarbonsäure<sup>31</sup>), die beim Erhitzen im Kugelrohr auf 130°C bei 2 mbar decarboxylierte und destillierte<sup>6</sup>). Ausb. 77%.

Deuteriumanalyse: MS (des mit Diazomethan dargestellten Methylesters; MAT 111, 80 eV): 2.4% D<sub>1</sub>, 96.3% D<sub>2</sub>.

2.1.8. *[4,4-D<sub>2</sub>]-3,4-Dihydro-1(2H)-naphthalinon*: Die Vorstufe wurde mit Polyphosphorsäure erhitzt<sup>32</sup>). Ausb. 84%.

2.1.9. *[4,4-D<sub>2</sub>]-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthalinol*: Durch Reduktion der Vorstufe mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>6</sup>). Ausb. 89%.

2.1.10. *[1,1-D<sub>2</sub>]-1*: 1.80 g (12.0 mmol) der Vorstufe werden unter Zugabe von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure im Kugelrohr bei 130–140°C und 20 mbar dehydratisiert und dann destilliert<sup>6</sup>). Ausb. 1.30 g (82%), Sdp. 90–95°C/20 mbar (Lit.<sup>33</sup>) 91°C/20 mbar). Das Produkt enthält noch zwischen 1 und 5% 2 und 3. Zur Reinigung wird es in CHCl<sub>3</sub> mit der stöchiometrischen Menge Brom umgesetzt. Das Dibromid kristallisiert man aus Petrolether um und debromiert es mit Magnesium in Ether<sup>33</sup>). Nach erneuter Destillation ist das Produkt gaschromatographisch rein. Ausb. 60%. Deuteriumanalyse: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.19 (m; 2H, 2-H), 5.88 (m; 1H, 3-H), 6.35 (m; 1H, 4-H), 6.97 (m; 4H, Aromaten-H). – Das Signal bei δ = 2.68 für die 1-Protonen fehlt völlig. – MS: 2.4% D<sub>1</sub>, 96.8% D<sub>2</sub>.

## 2.2. *[2,2-D<sub>2</sub>]-1,2-Dihydronaphthalin ([2,2-D<sub>2</sub>]-1)*

2.2.1. *[α,α-D<sub>2</sub>]Benzoethanol*: Durch Reduktion von Benzolessigsäure-ethylester mit Lithiumaluminiumdeuterid in Ether<sup>29</sup>). Ausb. 95%.

2.2.2. *[2,2-D<sub>2</sub>]-1*: Die folgenden sechs Synthesestufen entsprachen denen für das vorstehende Isotopomere (2.1.5. bis 2.1.10). Deuteriumanalyse:

a) *[β,β-D<sub>2</sub>]Benzolbutansäure*: MS (vgl. 2.1.7.): 2.2% D<sub>1</sub>, 96.9% D<sub>2</sub>.

b) *[2,2-D<sub>2</sub>]-1*: <sup>1</sup>H-NMR: Die Bande bei δ = 2.19 für die Protonen an C-2 fehlte völlig. – MS: 2.0% D<sub>1</sub>, 97.8% D<sub>2</sub>.

## 2.3. *[trans-1,2-D<sub>2</sub>]-1,2-Dihydronaphthalin ([trans-1,2-D<sub>2</sub>]-1)*

2.3.1. *(βRS,γSR)-[β,γ-D<sub>2</sub>]Benzolbutansäure-methylester*: 1.30 g (1.40 mmol) Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I)<sup>14</sup>) wurden unter Stickstoff in 20 ml absol. Benzol gegeben. Man evakuierte, füllte mit D<sub>2</sub> (mind. 99%, Merck) und rührte 1 h<sup>17</sup>). Nach Zugabe der Lösung von 6.0 g (34.0 mmol) (*E*)-4-Phenyl-3-butensäure-methylester<sup>34</sup>) in 25 ml absol. Benzol wurde 5 h reduziert. Man engte auf 10 ml ein und trennte den Katalysator an Kieselgel ab (Merck; Laufmittel Benzol) und destillierte. Ausb. 5.5 g (90%). Deuteriumanalyse: MS (MAT 111, 80 eV): 1.0% D<sub>0</sub>, 2.1% D<sub>1</sub>, 96.2% D<sub>2</sub>.

2.3.2. *(βRS,γSR)-[β,γ-D<sub>2</sub>]Benzolbutansäure*: Die Vorstufe wird in siedender 15proz. Natronlauge verseift, die Säure mit Salzsäure ausgefällt<sup>29</sup>). Ausb. 4.8 g (95%).

2.3.3. *[trans-1,2-D<sub>2</sub>]-1*: Die drei Synthesestufen entsprachen denen für das Isotopomere (2.1.8. bis 2.1.10.). Deuteriumanalyse:

a) *(βRS,γSR)-[β,γ-D<sub>2</sub>]Benzolbutansäure*: MS: vgl. 2.3.1.

b) *[trans-1,2-D<sub>2</sub>]-1*: <sup>1</sup>H-NMR (<sup>2</sup>H-entkoppelt, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.13 (m; 1H, 2-H), 2.63 (d, J<sub>1,2</sub> = 9.8 Hz; 1H, 1-H), 5.83 (ABX-System, J<sub>2,3</sub> = 4.2, J<sub>3,4</sub> = 9.7 Hz; 1H, 3-H), 6.35 (ABX-System,

$J_{2,4} = -1.8$  Hz; 1H, 4-H), 6.97 (m; 4H, Aromaten-H). – MS (vgl. 2.1.10.): 1.8%  $D_1$ , 97.7%  $D_2$ .

#### 2.4. [*cis*-1,2- $D_2$ ]-1,2-Dihydronaphthalin ([*cis*-1,2- $D_2$ ]-1)

2.4.1. [*cis*-3,4- $D_2$ ]-1,2,3,4-Tetrahydro-*cis*-1,2-naphthalindicarbonsäureanhydrid: 15.0 g (75 mmol) 1,2-Dihydro-*cis*-1,2-naphthalindicarbonsäureanhydrid wurden in 150 ml absol. Essigester in Gegenwart von 1.00 g Palladium/Kohle (5proz., Roth) bei 3 bar mit  $D_2$  (mind. 99proz., Merck) reduziert<sup>18</sup>. Ausb. 14.0 g (92%). Deuteriumanalyse: MS (SM 1, 70 eV): 1.5%  $D_0$ , 4.8%  $D_1$ , 93.1%  $D_2$ .

2.4.2. [*cis*-3,4- $D_2$ ]-1,2,3,4-Tetrahydro-*cis*-1,2-naphthalindicarbonsäure: Die Lösung von 14.0 g der Vorstufe in 800 ml Wasser wurde unter Rückfluß erhitzt. Die Dicarbonsäure kristallisierte beim Kühlen aus<sup>18</sup>. Ausb. 9.1 g (60%).

2.4.3. [*cis*-1,2- $D_2$ ]-1: 10 ml absol. Pyridin wurden 15 min mit  $O_2$  gesättigt. Nach Zugabe von 1.00 g (4.5 mmol) der Vorstufe und 3.0 g (6.8 mmol) Bleitetraacetat (über KOH getrocknet) wurde ca. 1 min auf 40–50°C erhitzt<sup>19</sup>. Man goß in 100 ml 15proz. Salpetersäure von 0°C und etherte mehrfach aus. Die Etherlösung wurde mit  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde i. Vak. bei 20 mbar destilliert. Ausb. 0.30 g (50%). Die Reinigung erfolgte wie bei 2.1.10. beschrieben. –  $^1H$ -NMR ( $^2H$ -entkoppelt,  $CCl_4$ ):  $\delta = 2.18$  (m; 1H, 2-H), 2.68 (d,  $J_{1,2} = 7.1$  Hz; 1H, 1-H), 5.86 (ABX-System,  $J_{2,3} = 4.2$ ,  $J_{3,4} = 9.7$  Hz; 1H, 3-H), 6.34 (ABX-System,  $J_{2,4} = -1.8$  Hz; 1H, 4-H), 6.94 (m; 4H, Aromaten-H). – Deuteriumanalyse: MS: 1.8%  $D_0$ , 4.6%  $D_1$ , 93.0%  $D_2$ .

### 3. Thermische Disproportionierung

3.1. *Reaktionsprodukte*: Eine ca. 5–6proz. Lösung von 1 wurde nach mehrfacher Entgasung durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen unter Reinststickstoff in Ampullen abgeschmolzen und 15 h auf 300°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde Biphenyl als innerer Standard zugegeben und die Ausbeute an den einzelnen Produkten gaschromatographisch bestimmt. Neben 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und Naphthalin als Hauptprodukte entstanden zum Teil Additionsprodukte des Lösungsmittels an das 1,2-Dihydronaphthalin sowie mindestens sechs Produkte (insgesamt 3–5%) mit höheren Retentionszeiten.

Ausbeuten:

Lösungsmittel	Umsatz (%)	Ausb. (%)		
		2	3	Additionsprodukte
Toluol	24	8.5	6.7	2.4
Chlorbenzol	31	12.7	10.2	0.3
Cyclohexan	26	9.7	7.3	2.0
Benzol	20	9.1	7.6	–

*Identifizierung der Additionsprodukte*: Von den Additionsprodukten wurden mit Hilfe einer GC-MS-Kombination (MAT 111, 80 eV) die Massenspektren aufgenommen. Durch Vergleich mit den Spektren authentischer Substanzen wurden die Stoffe identifiziert.

a) Reaktion in Toluol: 2-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin<sup>35</sup>. 1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin<sup>36</sup> war nicht entstanden.

b) Reaktion in Cyclohexan: 2-Cyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin<sup>37</sup>.

c) Reaktion in Chlorbenzol: 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin<sup>38</sup>.



**Höhsiedende Produkte:** Die Massenspektren der beiden Hauptkomponenten wurden durch GC-MS-Kopplung gemessen. Sie waren unabhängig vom Lösungsmittel. Es sind nur die wichtigsten Peaks angegeben.

1. Komponente:  $m/e = 260$  (22%,  $M^+$ ), 131 (42,  $M - C_{10}H_9$ ), 130 (100), 129 (100,  $M - C_{10}H_{11}$ ), 128 (65).

2. Komponente:  $m/e = 262$  (28%,  $M^+$ ), 131 (100,  $M - C_{10}H_{11}$ ), 130 (55), 129 (48), 128 (45).

3.2. **Disproportionierung von Deuterium-markierten 1,2-Dihydronaphthalinen:** Die Disproportionierung von *[cis-1,2-D<sub>2</sub>]-1* und *[trans-1,2-D<sub>2</sub>]-1* wurde analog 3.1. in Chlorbenzol durchgeführt. Deuteriumanalyse von **2** und **3**: siehe Tab. 2. Der Isotopengehalt der nichtumgesetzten Edukte entsprach innerhalb der Fehlergrenze dem der eingesetzten Substanz. Erfolgte die Umsetzung von *[cis-1,2-D<sub>2</sub>]-1* in Toluol oder Cyclohexan, so änderte sich der Deuteriumgehalt der Produkte nicht wesentlich. Er war auch zu Beginn der Reaktion (in Benzol, 3 bis 14% Umsatz) konstant.

## Literatur

- 1) Die Veröffentlichung: A. Heising und U. Schinke, Chem. Ber. **110**, 2867 (1977), gilt als Teil 1.
- 2) G. B. Gill und S. Hawkins, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 742.
- 3) G. R. DeMaré, G. Huybrechts und M. Toth, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 1256.
- 4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, 1. Aufl., S. 141, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 5) Durch die Deuterierung wird z. T. eine optische Isomerie hervorgerufen. Zwischen- und Endstufen lagen als Racemate vor; gezeigt ist jeweils nur ein Enantiomeres bzw. Diastereomeres.
- 6) P. Perros, J. P. Morizur, J. Kossanyi und A. M. Duffield, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2105.
- 7) N. M. M. Nibbering und Th. J. de Boer, Org. Mass Spectrom. **2**, 157 (1969).
- 8) K. Gatto, J. D. Reinheimer, K. Shafer und J. T. Gerig, Org. Magn. Reson. **6**, 577 (1974).
- 9) N. M. M. Nibbering und Th. J. de Boer, Tetrahedron **24**, 1415 (1968); M. A. Posthumus, N. M. M. Nibbering und A. J. H. Boerboom, Org. Mass Spectrom. **11**, 907 (1976).
- 10) M. L. Gross, E. Chiu, D. Pokorny und F. L. DeRoos, Org. Mass Spectrom. **12**, 55 (1977).
- 11) R. J. Liedtke, A. F. Gerrard, J. Diekman und J. Djerassi, J. Org. Chem. **37**, 776 (1972).
- 12) R. A. Arain und M. K. Hargraves, J. Chem. Soc. C **1970**, 67.
- 13) W. H. Saunders, S. Asperger und D. H. Edison, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2421 (1958).
- 14) J. A. Osborne, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1966**, 1711.
- 15) F. Zymalkowski, Katalytische Hydrierungen im Organisch-Chemischen Laboratorium, 1. Aufl., S. 50, F. Enke Verlag, Stuttgart 1965.
- 16) N. Dinh-Nguyen und R. Ryhage, Acta Chem. Scand. **13**, 1032 (1959); G. V. Smith und R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc. **84**, 925 (1962).
- 17) Y. Senda, S. Mitsui, H. Sugiyama und S. Seto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 3498 (1972).
- 18) K. Adler und K. Triebeneck, Chem. Ber. **87**, 237 (1954).
- 19) R. A. Sheldon und J. K. Kochi, Org. React. **19**, 279 (1972); C. M. Cimarusti und J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc. **90**, 113 (1968).
- 20) M. J. Cook, A. R. Katritzky, F. C. Pennington und B. M. Semple, J. Chem. Soc. B **1969**, 523.
- 21) M. A. Cooper, D. D. Elleman, C. D. Pearce und S. L. Manatt, J. Chem. Phys. **53**, 2343 (1970).
- 22) Der Ablauf wird an einem Enantiomeren und für die wahrscheinlichste Anordnung der beiden Moleküle zueinander gezeigt. Das andere Enantiomere – oder eine andere Anordnung der Ringe – führten zu anderen Enantiomeren bzw. Diastereomeren von **3**, was aber für die Deuteriumanalyse und deren Auswertung ohne Belang ist.
- 23) Es entstehen jeweils zwei Stellungsisomere, die bei der Deuteriumanalyse zusammen erfaßt werden.
- 24) C. C. Sweeley, W. H. Elliott, I. Fries und R. Ryhage, Anal. Chem. **38**, 1549 (1966).
- 25) P. Müller, Helv. Chim. Acta **56**, 1243 (1973).
- 26) H. J. Hefter, C. H. S. Wu und G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **95**, 851 (1973).
- 27) Wir danken Herrn Dr. W. Dietrich, Universität Bochum, für diese Messungen.
- 28) Wir danken Herrn Dr. R. Eckard, Pharmakologisches Institut der Universität Münster, für seine Hilfe bei der Deuteriumanalyse der deuterierten Kohlenwasserstoffe.

- 29) *Autorenkollektiv*, Organikum, 12. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- 30) *D. Levy* und *R. Stevenson*, *J. Org. Chem.* **30**, 3469 (1965).
- 31) *H. Leuchs* und *F. Reinhart*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 1208 (1924).
- 32) *H. R. Snyder* und *F. X. Werber*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, 798 (1964).
- 33) *J. v. Braun* und *G. Kirschbaum*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 597 (1921).
- 34) *R. P. Linstead* und *L. T. D. Williams*, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2735; *D. Vorländer* und *E. Strunck*, *Liebigs Ann. Chem.* **345**, 233 (1906).
- 35) *J. v. Braun*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61**, 441 (1928).
- 36) *H. Beyer* und *H. Schulte*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 98 (1941).
- 37) *C. D. Gutsche*, *N. N. Saka* und *H. E. Johnson*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4441 (1957).
- 38) *J. v. Braun* und *G. Manz*, *Liebigs Ann. Chem.* **468**, 258 (1929).

[84/79]