

chauffe 5 h à reflux. Le mélange devenu limpide et incolore est versé encore chaud dans HCl dil. en excès, et le précipité blanc floconneux, séparé par centrifugation, lavé à l'eau et séché: 267 mg (95,8%). La purification se fait par cristallisations répétées dans le benzène (charbon actif): feuillets incolores, F. 322–324°. Leur solution benzénique montre une fluorescence bleue en lumière UV. L'hydrocarbure, insoluble à froid dans H₂SO₄ conc., s'y dissout à chaud avec une coloration rouge et la solution manifeste alors une intense fluorescence bleu violacé en lumière UV. L'identité du produit avec l'hydrocarbure décrit autrefois [5] est établie par les critères usuels (F. et F. du mélange, analyse, spectre d'absorption UV.); son oxydation au moyen de Na₂Cr₂O₇ en milieu acétique conduit au trioxo-5,13,15-dihydro-13,15-5*H*-bis-indéno[1,2-*a*;1',2'-*h*]fluorène, tricétone jaune d'or déjà décrite aussi [5].

Acide dihydro-13,15-5 H-bis-indéno [1,2-*a*;1',2'-*h*]fluorène-carboxylique-7 (XX). A la solution de 2,5 g de Na dans 190 ml de diéthylèneglycol on ajoute 800 mg de XVII et 6 ml de N₂H₄, H₂O et chauffe le mélange rouge foncé 6 h à reflux. La solution jaune pâle refroidie est versée dans HCl dil. en excès, et le précipité floconneux, essoré, lavé et séché: 737 mg (95,3%). Pour l'analyse, on cristallise plusieurs fois, en présence de charbon actif, dans le bromobenzène ou l'*o*-dichlorobenzène et sèche à 120°/0,05 Torr. Aiguilles ou feuillets jaune brun se décomposant à 310–311° (ramoll. à 306°). Leur solution pyridinique montre une fluorescence bleue en lumière UV.; la solution dans H₂SO₄ conc. est verdâtre.

C₂₈H₁₈O₂ (386,45) Calc. C 87,02 H 4,69% Tr. C 87,10 H 4,79%

La décarboxylation de XX se fait comme celle de XVII; on obtient XIX avec un rdt de 72%.

Ce travail a bénéficié de l'aide du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, auquel nos exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] IV^{me} communication: L. CHARDONNENS & W. HAMMER, *Helv.* 51, 2044 (1968).
- [2] L. CHARDONNENS, F. MARITZ & T. STAUNER, *Helv.* 51, 1102 (1968).
- [3] G. A. OLAH & N. A. OVERCHUK, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5786 (1965); E. P. BABIN, Z. S. BORODINA, I. M. KOLESNIKOV & N. Z. RUDENKO, *Chem. Abstr.* 65, 13473a (1966); H. SUZUMURA, H. YASUI & H. ARIOKA, *Chem. Abstr.* 69, 26437 (1968).
- [4] W. HAMMER & L. CHARDONNENS, *Helv.* 50, 1435 (1967).
- [5] L. CHARDONNENS & G. GAMBA, *Helv.* 49, 997 (1966).
- [6] F. ULLMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 38, 45 (1904).
- [7] H. HAMMERICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 1634 (1890).

114. CLAISEN'sche Umlagerungen bei Allyl- und Benzylalkoholen mit 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen

von Dorothee Felix, Katharina Gschwend-Steen¹⁾, A. E. Wick²⁾
und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. IV. 69)

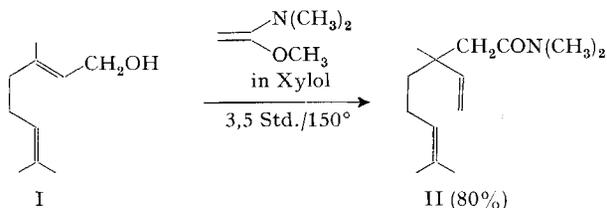
Summary. Of experiments on the CLAISEN rearrangement of allylic- and benzylic-alcohols with 1-dimethylamino-1-methoxy-ethylene, communicated earlier in preliminary form, we still owe the description of the experimental details. Here they are.

¹⁾ Vgl. [1].

²⁾ Vgl. [2].

Von den bereits vor längerer Zeit [3] in vorläufiger Form mitgeteilten Versuchen über die im Titel genannten CLAISEN'schen Umlagerungen schulden wir die Beschreibung der experimentellen Details³⁾. Hier sind sie⁴⁾.

1.



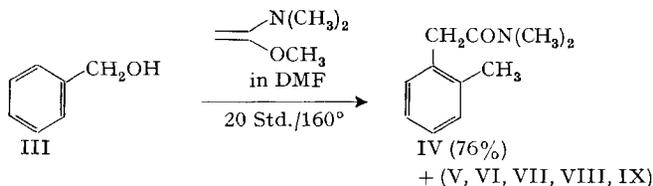
Zu einer Lösung von 7,50 g (48,7 mMol) Geraniol (I) in 100 ml abs. Xylole fügte man unter Stickstoff und unter Feuchtigkeitsausschluss 5,20 g (51,5 mMol) 1-Dimethylamino-1-methoxyäthen und tauchte das Reaktionsgemisch in ein Ölbad von 150°. Das im Laufe von 10–15 Min. abgespaltene Methanol wurde durch einen auf 70° erwärmten Kühler abdestilliert. Nach 3,5-stündiger Reaktionsdauer bei 150° destillierte man das Xylole im Wasserstrahlvakuum ab. Der gelbe Rückstand wurde in einem VIGREUX-Kolben, der Destillationsrückstand im Kugelrohr destilliert. Fraktion a: 1,15 g vom Sdp. 69–104°/0,15 Torr, $n_D^{23} = 1,4674$, enthielt nach GC.-Analyse 22% Amid II nebst Geraniol und einer Spur Xylole; Fraktion b: 8,17 g vom Sdp. 104–107°/0,15 Torr, $n_D^{23} = 1,4830$, enthielt 97% Amid II und 3% Geraniol; Fraktion c: 0,51 g vom Sdp. ~ 120°/0,15 Torr, $n_D^{23} = 1,4840$, enthielt > 99% Amid II. Zur Analyse wurde ein Teil der Fraktion b noch einmal im VIGREUX-Kolben destilliert. Diese Probe war in anal. GC. (Apiezon-L und Emulphor-O/210°) und im DC. (Benzol-Essigester 1:1) einheitlich. *Amid II*: Sdp. 105–107°/0,1 Torr, $n_D^{23} = 1,4836$; $d_4^{20} = 0,914$ (Mittel aus zwei Bestimmungen); $I_{210}^A = 1616$; $I_{210}^B = 2014$ [8]. IR. (liq.): Banden u. a. bei 3080 *w*, 2960 *m*(S), 2920 *m*, 2860 *m*(S), 1658 *s*(S), 1644 *s*, 910 *m* cm⁻¹. NMR. (CCl₄): $\delta = 1,13$ (s/1CH₃); 1,3–2,1 (*m* + 2*d* (*J* ~ 1 cps)/2CH₂ + 2 >CH= CH₃); 2,22 (s/CH₂); 2,85, 2,97 (2*s* / N <CH_3); 4,70–6,15 (*m*/-CH= + CH=CH₂) ppm.

C₁₄H₂₅NO Ber. C 75,28 H 11,28 N 6,27% Gef. C 75,33 H 11,22 N 6,42%

- ³⁾ Der Reaktionstyp ist seither verschiedentlich zur Anwendung gelangt (vgl. z. B. MUXFELDT, SCHNEIDER & MOOBERRY [4a]; MORROW, CULBERTSON & HOFER [4b]; SUCROW [4c]; DAWSON & IRELAND [4d]) und hat in der Reaktion von Inaminen mit Allylalkoholen (FICINI & BARBARA [5]) eine methodische Ergänzung erfahren. Über die in [3] erwähnten Beispiele *cis*- und *trans*-4-Hydroxy-2,3-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester vgl. vorläufig WICK [2].
- ⁴⁾ Die Smp. wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Dünnschichtchromatogramme (DC.) wurden auf Kieselgel G für die Dünnschichtchromatographie nach STAHL (MERCK) ausgeführt, für die Säulenchromatogramme wurde Kieselgel (MERCK), 0,05–0,2 mm Korngrösse verwendet. Die UV.-Absorptionsspektren wurden teils auf einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer (Modell 137), teils auf einem CARY-Spektrophotometer (Modell 14) aufgenommen; die λ_{max} sind in nm angegeben, die eingeklammerten Werte bedeuten log *ε*-Werte. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer (Modell A21), die Spektren der Rohprodukte mit einem INFRACORD-Spektrophotometer aufgenommen; die Intensitätsbezeichnungen *w*, *m*, *s*, *vs* bedeuten schwach, mittel, stark, sehr stark; (S) bedeutet Schulter. Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-Spektrographen A60 aufgenommen mit Tetramethylsilan als interner Referenz. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (δ TMS = 0 ppm), die Kopplungskonstanten *J* in cps angegeben. Es bedeuten: *s* = Singlett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett. Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrographen HITACHI RMU/6A aufgenommen. Herstellung des 1-Dimethyl-amino-1-methoxy-äthens vgl. BREDERECK *et al.* [6] und MEERWEIN *et al.* [7]. Das Zwischenprodukt N,N-Dimethylacetamid-dimethylacetal ist käuflich (FLUKA AG, Buchs, Schweiz).

Ein orientierender Versuch über das Verhalten von Linalool (ca. 7% in Xylol, 1,1 Moläquiv. 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen, 7,5 Std., 150°) lieferte hauptsächlich Ausgangsmaterial (61%), Wasserabspaltungsprodukte (10,5%) und ca. 15% des Gemisches der beiden isomeren Geranyl- bzw. Nerylessigsäure-N, N-dimethylamide.

2.

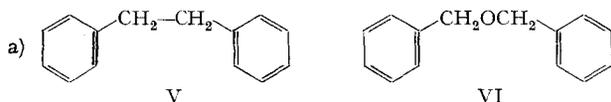


2,0 g (18,5 mMol) Benzylalkohol (III) wurden in 35 ml N,N-Dimethylformamid gelöst, mit 3,74 g (37 mMol) 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen versetzt und 20 Std. unter Rückfluss erhitzt (Bad 160°). Das Rohprodukt wurde in Äther-Methylenchlorid aufgenommen, einmal mit 10 ml Pufferlösung (pH 5) und zweimal mit je 8 ml ges. NaCl-Lösung extrahiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt (Badtemp. nicht über 35°). Das Dimethylformamid entfernte man durch Destillation im VIGREUX-Kolben bei 50–60°/11 Torr. Das Rohprodukt, 3,7 g, wurde direkt an der 45fachen Menge Kieselgel chromatographiert.

Benzol-Äther 4:1 eluierte vorerst 165 mg einheitliches Ketoamid VIII (vgl. unten), anschließend 1,231 g Gemisch der beiden Amide IV und VIII (Verhältnis ca. 10:1) und schliesslich 1,546 g im DC. (Benzol-Essigester 1:1) einheitliches Amid IV. Wiederholte Kristallisationen aus Hexan und Chromatographie der verschiedenen Fraktionen an Kieselgel lieferten total 1,612 g (49,2%) Amid IV nebst 188 mg (4,6%) Ketoamid VIII und 1,411 g Gemisch. Dieses Gemisch wurde zwecks Gewinnung weiterer Mengen des reinen Amids IV mit 20 ml 20-proz. KOH in Methanol-Wasser (1:1) während 20 Std. bei Raumtemperatur behandelt (« Säurespaltung » des β-Keto-amids; vgl. unten). Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen, dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung und einmal mit Phosphatpuffer (pH 5) extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Na₂SO₄ und Einengen am Rotationsverdampfer verblieben 1,28 g rohes Amid IV, das an Kieselgel chromatographiert und aus Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute: 891 mg (27,2% in Bezug auf eingesetzten Benzylalkohol, d. h. gesamthaft 76,4%). Die alkalischen Lösungen versetzte man mit konz. Phosphorsäure und extrahierte mit Äther: 165 mg rohe *o*-Tolylessigsäure, nach Sublimation bei 70°/0,001 Torr 84 mg (= 3% in Bezug auf eingesetzten Benzylalkohol), Smp. 87°; identifiziert durch Misch-Smp. Die Charakterisierung des Amids IV erfolgte an einer Probe, die aus Ansatz Nr. 3 (vgl. Tabelle) in Xylol erhalten worden war und nach IR.-Spektrum, Smp. und Misch-Smp. mit dem Amid IV aus dem oben beschriebenen Ansatz identisch war. Smp. 54–55°. IR. (CHCl₃/CS₂): Banden u. a. bei 3000 s, 2940 m, 1640 vs, 1607 w(S), 1499 m, 1402 s, 1270 m (CS₂), 1140 s, 740s(CS₂) cm⁻¹. NMR. (CCl₄): δ = 2,23 (s/⟨C₆H₄-CH₃⟩), 2,88 (s/N⟨CH₃⟩), 3,51 (s/CH₂), 7,03 (s/4 arom. H) ppm. Die Substanz war nach IR.- und NMR.-Spektrum sowie nach Smp. und Misch-Smp. identisch mit *o*-Tolylessigsäure-N,N-dimethylamid, das aus authentischer *o*-Tolylessigsäure [9] durch Umsetzung mit Thionylchlorid und Behandlung des Säurechlorids mit Dimethylamin erhalten worden war.

C₁₁H₁₅NO Ber. C 74,54 H 8,53 N 7,90% Gef. C 74,46 H 8,61 N 7,94%

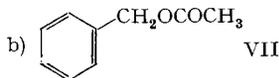
Nebenprodukte:



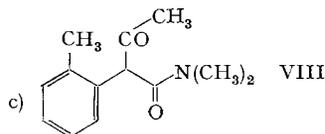
Aus den Spitzenfraktionen der Chromatogramme aus diversen Ansätzen konnten durch wiederholte Chromatographie an der hundertfachen bzw. 80fachen Menge Kieselgel geringe Mengen *Dibenzyl* (V) mit Petroläther isoliert werden. Die Probe war nach der Destillation im Kugelrohr bei

145°/11 Torr nach DC. (Petroläther), Analyse und IR.-Spektrum mit authentischem Dibenzyl (FLUKA) identisch.

Aus den gleichen Spitzenfraktionen eluierte Petroläther-Benzol 4:1 geringe Mengen *Dibenzyläther* (VI), der bei 160°/11 Torr im Kugelrohr destilliert wurde und nach IR.-Spektrum und DC. (Petroläther-Benzol 4:1) mit authentischem Dibenzyläther (FLUKA) identisch war (geschätzte Ausbeuten vgl. Tabelle).



Aus Ansatz Nr. 4 in tert. Amylalkohol wurde aus dem Chromatogramm mit Benzol das *Benzylacetat* (VII) isoliert. Ausbeute: anal. 19,2%, isol. nach Destillation im Kugelrohr bei 125°/11 Torr 17,7%. $n_D^{21} = 1,501$. Die Probe war nach Analyse, IR.- und NMR.-Spektrum [10] identisch mit authentischem Benzylacetat.



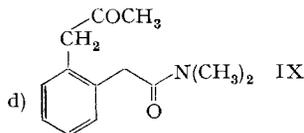
α -(*o*-Tolyl)- β -keto-buttersäure-dimethylamid (VIII). Charakterisierung einer zweimal aus Hexan umkristallisierten Probe vom Smp. 114°; UV. (Äthanol): 284 (S, 2,28); 271 (2,58); 265 (2,62); 220_{End} (3,88); UV. (Äthanol/11,2 · 10⁻³M NaOC₂H₅): 292 (3,33); 220_{End} (3,84). IR. (CHCl₃/CS₂): Banden u. a. bei 3010 *m*, 2940 *m*, 1710 *s*, 1640 *vs*, 1610 *w*(S), 1582 *w*, 1498 *s*, 1465 *s*, 1405 *s*, 1358 *s*, 1161 *m*, 1141 *m*, 750 *m*, 720 *m* (CS₂) cm⁻¹. NMR. (CCl₄): $\delta = 2,03$ (*s*/CO-CH₃), 2,23 (*s*/ Φ -CH₃), 2,70; 2,93 (2 *s*/N<CH₃), 4,67 (*s*/1H), 7,13 (*s*/4 arom. H) ppm. MS.: *M*⁺/*e* 219.

C₁₃H₁₇NO₂ Ber. C 71,19 H 7,81 N 6,38% Gef. C 71,19 H 7,87 N 6,43%

Reaktionen des Keto-amids VIII. – a) Die alkalische Behandlung des Amids VIII (~ 8% in 20-proz. methanolisch-wässriger KOH (1:1), 22 Std., Raumtemperatur) lieferte 96% Tolylessigsäure-N,N-dimethylamid (IV) vom Smp. 53,5–54°, identisch nach DC. (Benzol-Essigester 1:1), Smp. und Misch-Smp. sowie IR.-Spektrum mit authentischem Amid IV.

b) Durch Reduktion des Amids VIII mit NaBH₄ in abs. Methanol (10 Moläquiv. NaBH₄, 3 Std., Raumtemperatur) erhielt man in 96-proz. Ausbeute ein Gemisch der entsprechenden diastereomeren Hydroxy-amide (Verhältnis 1:4). Sdp. 100°/0,01 Torr (Kugelrohr). IR. (CHCl₃): Banden u. a. bei 3450 *m*, 2990 *s*, 1620 *vs* cm⁻¹. NMR. (CCl₄): $\delta = 0,96, 1,00$ (je *d* (*J* = 6 cps)/CH^{CH₃} Verhältnis 1:4); 2,38 (*s*/ Φ -CH₃); 2,70, 2,87 (2 *s*/N<CH₃); 3,45–3,7 (*m*/OH), (mit TFE verschoben); 3,75 (*d* (*J* = 6 cps)/CHCO); 3,95–4,35 (*m*/CHOH); 7,0–7,25 (*m*/4 arom. H) ppm.

C₁₃H₁₉NO₂ Ber. C 70,55 H 8,65 N 6,33% Gef. C 70,58 H 8,85 N 6,22%



Aus dem Ansatz Nr. 3 (vgl. Tabelle 1) in Xylol isolierte man bei der Chromatographie des Reaktionsproduktes (Benzol-Äther 1:1 und 1:3) das *Keto-amid* IX, das bei 130–140°/0,001 Torr im Kugelrohr destilliert wurde (Ausbeute 27,6%). UV. (Äthanol): 282 (2,14); 266 (2,37); 260 (2,45); 253 (2,45); 220_{End} (3,90); UV. (Äthanol/11,2 · 10⁻³M NaOC₂H₅): 284 (2,18); 271 (2,90); 264 (2,90); 258 (2,82); 250 (2,78); 220_{End} (3,74). IR. (CHCl₃/CS₂): Banden u. a. bei 3000 *s*, 2940 *m*, 1710 *s*, 1640 *vs*, 1610 *m*(S), 1500 *m*, 1455 *m*, 1403 *s*, 1362 *m*, 1160 *s*, 1140 *s*, 740 (CS₂) cm⁻¹. NMR. (CDCl₃):

$\delta = 2,12$ ($s/\text{CO}-\text{CH}_3$); 2,88, 2,93 ($2s/\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 3,57 (s/CH_2); 3,68 (s/CH_2); 7,04 ($s/4$ arom. H) ppm.
MS.: $M^+|e$ 219.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ Ber. C 71,19 H 7,81 N 6,38% Gef. C 71,27 H 7,73 N 6,21%

Reaktionen des Keto-amids IX. - a) Die Oxydation des Amids IX mit «JONES»-Reagens (266,7 g CrO_3 + 230 ml konz. H_2SO_4 + Wasser zu 1l) in Aceton (72 Std., Raumtemperatur) führte in 80,3% Ausbeute zu Phtalsäure vom Smp. 204–206°, identifiziert nach IR.-Spektrum, Smp. und Misch-Smp.

b) Die Reduktion des Keto-amids IX mit NaBH_4 (10 Moläquiv. NaBH_4 , 3 Std. Raumtemperatur) in Methanol führte in 90,5 proz. Ausbeute zu einem Hydroxyamid $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, Smp. 71°. IR. (CHCl_3): Banden u. a. bei 3570 w , 3480 m , 2980 s , 1633 vs cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): $\delta = 1,23$ (d ($J = 6$ cps) $\begin{smallmatrix} | \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$); 2,73 (d ($J = 6$ cps) $\begin{smallmatrix} | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$); 2,97, 3,05 ($2s/\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) darunter das

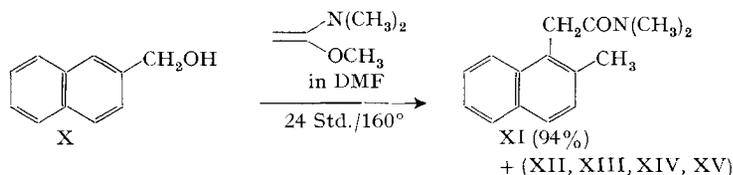
Hydroxylproton; 3,75 ($s/\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}$); 3,7–4,2 ($m/\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}$); 7,05–7,30 ($m/4$ arom. H) ppm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ Ber. C 70,55 H 8,65 N 6,33% Gef. C 70,51 H 8,58 N 6,36%

Das NMR.-Spektrum dieses Reduktionsprodukts schliesst für das Keto-amid IX die Alternativstruktur eines γ -(*o*-Tolyl)- β -keto-buttersäure-N,N-dimethylamids aus.

3. *Orientierende Umlagerungsversuche mit p-Methoxybenzylalkohol* (vgl. [1]) unter den gleichen Bedingungen führten nebst starker Verharzung zu Gemischen, die das erwartete 2-Methyl-5-methoxyphenylessigsäure-N,N-dimethylamid in nur 10–30-proz. Ausbeute enthielten. Die isolierten Nebenprodukte (*p,p'*-Dimethoxy-dibenzyl, *p,p'*-Dimethoxy-dibenzyläther, β -Anisylpropionsäure-N,N-dimethylamid, 4-Methoxybenzyl-(2-methyl-5-methoxy-phenyl)-essigsäure-N,N-dimethylamid und 2-(2'-Oxopropyl)-5-methoxy-phenylessigsäure-N,N-dimethylamid) weisen auf ein komplexes, dissoziatives Reaktionsgeschehen hin.

4.



1 g (6,33 mMol) β -Naphtylcarbinol (X)⁵⁾ (Smp. 80–81,5°) wurde in 10 ml abs. Dimethylformamid mit 1,278 g (12,66 mMol) 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen versetzt und während 24 Std. in einem Ölbad von 160° gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther-Methylenchlorid aufgenommen, zweimal mit je 10 ml Phosphatpuffer (pH 5) und zweimal mit ges. NaCl-Lösung extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt 1,613 g wurde an der 60fachen Menge Kieselgel chromatographiert; Benzol-Äther 9:1 eluierte 1,36 g im Dünnschichtchromatogramm (Benzol-Essigester 1:1) praktisch einheitliches *Amid XI* (94%); Umkristallisation aus Methylacetat-Petroläther ergab 1,27 g (89,6%) vom Smp. 114–115°. Zur Analyse wurde eine Probe noch einmal aus Methylacetat-Petroläther umkristallisiert: Smp. 114–115°. UV. (Äthanol): 321 (2,82); 313 (2,68) (S); 307 (2,90); 292 (3,63); 284 (3,76); 275 (3,73); 228 (4,92). IR. (CHCl_3): Banden u. a. bei 3040 w , 2990 s , 2920 m , 1657 (S), 1644 s , 1396 s , 1138 s cm^{-1} ; (CS_2): u. a. 1662 s , 1390 s , 822 m , 807 s , 768 m , 736 s cm^{-1} . NMR. (CDCl_3)⁶⁾: 2,39 ($s/1$ CH_3); 2,92, 3,06, ($2s/\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 3,96 (s/CH_2-); 7,17–7,86 ($m/6$ arom. H) ppm. Das Amid ist nach Smp. und Misch-Smp., Analyse, IR.- und UV.-Spektrum identisch mit einer Probe, die aus authentischer

⁵⁾ In Anlehnung an eine Vorschrift von PHILLIPS *et al.* [11] hergestellt.

⁶⁾ Die δ -Werte für die beiden N-Methylgruppen bei 2,9 und 3,0 ppm sowie für die Methylengruppe bei 3,91 ppm schwanken je nach Temperatur und Gerät von 2,90–2,98, 3,00–3,13 und 3,90–4,05 ppm.

Tabelle 1. Versuche mit Benzylalkohol (die anal. Ausbeuten sind chromatographisch ermittelt)

An- satz Nr.	Bedingungen	Amid IV		Dibenzyl V		Dibenzyl- äther VI		Benzyl- acetat VII		Benzyl- alkohol III		Keto-amid VIII		Keto-amid IX	
		Ausbeute % anal. isol.	78 ^{b)} 76 ^{b)}	Ausbeute %	anal. Aus- beute %	anal. Aus- beute %	anal. isol.	anal. isol.	anal. isol.	anal. isol.	anal. isol.	anal. isol.	anal. isol.	anal. isol.	anal. isol.
1	~6% in DMF 20 Std./Bad 160° 2 Moläquiv. Reagens ^{a)}	27	23	3	4	<1	<1	<1	-	-	-	-	5 ^{b)}	2	-
2	~8% in Xylol 18 Std./Bad 160° 1,5 Moläquiv. Reagens	47	40	5	6	<1	<1	12	10	19	14	-	-	22	20
3	~8% in Xylol 92 Std./Bad 160° 1,5 Moläquiv. Reagens	9	8	2	3	19	18	53	50	-	-	-	-	<1	-
4	~8% in <i>t</i> -Amylalkohol 92 Std./Bad 120° 1,5 Moläquiv. Reagens	51	41	7	5	-	-	-	-	-	-	-	-	19	-

a) Reagens = 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen.

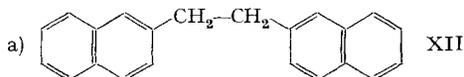
b) Nach alkalischer Behandlung der IV/VIII-Mischfraktionen.

2-Methyl-1-naphtalin-essigsäure⁷⁾ [12] durch Umsetzung mit Thionylchlorid und Dimethylamin gewonnen worden war.

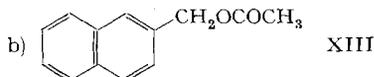
$C_{15}H_{17}NO$ Ber. C 79,26 H 7,54 N 6,16% Gef. C 79,00 H 7,52 N 6,22%

Hydrolyse des Amids XI zur 2-Methyl-1-naphtalin-essigsäure. Ein Versuch der direkten alkalischen Verseifung (200 mg XI, 1,12 g KOH in ca. 10 ml Methanol-Wasser (3:1), 22 Std., Rückfluss) lieferte die 2-Methyl-1-naphtalin-essigsäure in nur 15-proz. Ausbeute nebst 80% Ausgangsmaterial. Hingegen gelang die Hydrolyse präparativ befriedigend auf folgendem Wege: Alkylierung des Amids XI mit Triäthylxonium-tetrafluorborat (10 mMol Amid in 11 ml 1,5M Lösung in Methylchlorid, 5 Std., Raumtemperatur), Aufarbeitung mit wässriger Natriumcarbonatlösung zum 2-Methyl-1-naphtalin-essigsäure-äthylester (71%) nebst 20,5% unumgesetzten Amids, alkalische Verseifung (ca. 4% in 7,5-proz. KOH in Methanol-Wasser 5:1, 15 Std., Raumtemperatur) zur Säure (79%). Diese Probe erwies sich nach Smp., Misch-Smp., IR-, UV-, Spektrum, Analyse und pK als identisch mit authentischer 2-Methyl-1-naphtalin-essigsäure⁷⁾.

Nebenprodukte bei der Darstellung von Amid XI (aus Ansatz Nr. 1 (vgl. Tabelle 2) isoliert): Nach Entfernung der Hauptmenge Amid XI aus dem Rohprodukt (3,18 g) durch Kristallisation wurde der Mutterlaugenrückstand (1,506 g) an der 60fachen Menge Kieselgel chromatographiert und dabei die Produkte XII–XV wie folgt isoliert.

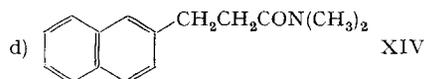


Benzol eluierte 76 mg (4,8%) im DC. (Benzol/Essigester 1:1) einheitliches Material, das zum Teil aus Petroläther kristallisierte: 26 mg (1,5%) vom Smp. 172–176°. Die Probe war nach IR-, UV- und Massenspektrum identisch mit auf anderem Wege hergestelltem 1,2-Di-(β -naphthyl)-äthan XII⁸⁾.



Benzol-Äther 9:1 eluierte als erste Fraktion 49 mg (1,8%), die im Kugelrohr bei 70–80°/0,01 Torr destilliert wurden und beim Abkühlen erstarrten: 32 mg (1,2%) vom Smp. 51–53°, nach IR-, UV-, NMR.-Spektrum lag das Acetat XIII des Ausgangsproduktes vor⁹⁾.

c) β -Naphthylcarbinol (X). Benzol-Äther 9:1 eluierte als zweite Fraktion 258 mg (11,8%), die aus Äther-Petroläther kristallisiert wurden: 194 mg (8,9%) vom Smp. 79,5–81°, die sich nach Smp. und Mischprobe, DC. (Benzol-Essigester 1:1) und IR.-Spektrum als β -Naphthylcarbinol erwiesen.



Benzol-Äther 1:1 eluierte 835 mg Amidgemisch, das nach DC. zur Hauptsache aus dem Amid XI bestand nebst 12 mg (0,4%) des flüssigen β -(2-Naphthyl)-propionsäure-N,N-dimethylamids (XIV), destilliert bei 170°/0,05 Torr. Die Charakterisierung erfolgte mit einer Probe aus Ansatz Nr. 3. UV. (Äthanol): 318 (2,52); 304 (2,64); 285 (3,53); 276 (3,70); 267 (3,67); 226 (5,05). IR. (ohne Lösungsmittel): Banden u. a. bei 3040 m, 2920 m, 1650 s(S), 1642 s, 1601 m, 1268 m, 1138 m, 858 m,

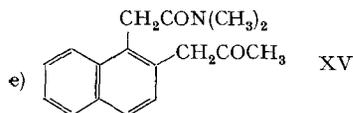
⁷⁾ Die authentische 2-Methyl-1-naphtalin-essigsäure wurde uns freundlicherweise von der Firma BENDER & HOBEIN, Zürich, zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.

⁸⁾ Aus β -Naphthylcarbinylbromid [13] durch Umsetzung mit Magnesium hergestellt [12b]: Smp. 180–181° (Lit. 182° [14], 185° [15]); UV. (Äthanol): 319 (2,91); 305 (2,99); 286 (3,87); 276 (4,05); 268 (4,04); 229 (5,22) (Lit. [15]: 3,19 (2,88); 311 (2,75); 305 (2,98); 2,76 (4,01); 230 (5,11) in Dioxan. IR. (Nujol): 1600 w, 895 m, 862 m, 828 s, 744 s cm⁻¹. MS.: M⁺/e 282; 141 (M⁺/2).

⁹⁾ Das β -Naphthylcarbinylacetat (XIII) wurde aus β -Naphthylcarbinol (X) mit Acetanhydrid synthetisiert [16] und war nach Smp., IR-, UV- und NMR.-Spektrum identisch mit demjenigen, das aus den Umlagerungen erhalten worden war.

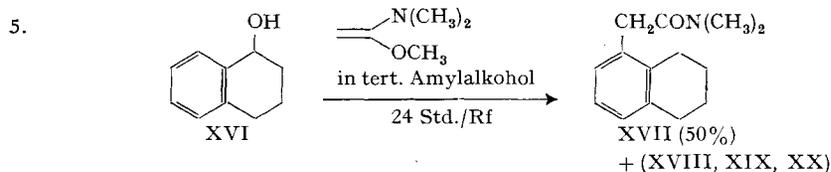
816 *m*, 748 *m* cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): 2,3–3,3 (*m*/2 CH_2), überlagert von 2,85 und 2,91 ($2\text{ s}/\text{N}\langle\text{CH}_3\rangle$); 7,25–7,95 (*m*/7 arom. H) ppm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ Ber. C 79,26 H 7,54 N 6,16% Gef. C 79,27 H 7,53 N 6,23%



Essigester eluierte 63 mg (1,7%), die aus Methylacetat-Petroläther in langen Nadeln vom Smp. 116–118° kristallisierten. Umkristallisation aus Methylacetat-Petroläther lieferte 44 mg *Ketoamid XV* vom Smp. 118–118,5°. UV. (Äthanol): 295 (3,69); 285 (3,85); 275 (3,80); 229 (4,86); IR. ($\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$): Banden u. a. bei 3040 *w*, 2980 *m*, 2920 *m*, 1706 *s*, 1644 *s*, 1600 *w*, 1398 *s*, 1359 *m*, 1138 *m*, 827 *w*, 809 *w*, 750 *m*, 733 *m* cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): 2,13 (*s*/CO CH_3); 2,95 und 3,17 ($2\text{ s}/\text{N}\langle\text{CH}_3\rangle$); 3,86 (*s*/ CH_2); 4,07 (*s*/ CH_2); 7,2–7,9 (*m*/6 arom. H) ppm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ Ber. C 75,81 H 7,11 N 5,20% Gef. C 75,61 H 7,34 N 5,13%



800 mg (5,4 mMol) α -Tetralol (XVI)¹⁰ wurden in 8 ml abs. *t*-Amylalkohol gelöst, unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Stickstoff mit 800 mg (7,9 mMol) 1-Dimethylamino-1-methoxyäthen (50-proz. Überschuss) versetzt und 24 Std. in einem Ölbad von 120° unter Rückfluss erhitzt. Die jetzt braune Lösung goss man auf 10 ml Pufferlösung von pH 4–5, nahm in Äther auf, schüttelte zweimal mit je ca. 5 ml Pufferlösung und zweimal mit ges. NaCl-Lösung aus. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und der Entfernung des Äthers erhielt man 1,058 g Rohprodukt, das an der 60fachen Menge Kieselgel chromatographiert wurde.

Benzol-Äther 4:1 eluierte 579 mg (50%) im DC. (Benzol-Essigester 9:1) einheitliches *Amid XVII*, das aus Äther-Petroläther umkristallisiert wurde. 502 mg (43%) vom Smp. 79,5–80°. IR ($\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$): Banden u. a. bei 3050 *w*, 2995 *s*, 2925 *s*, 1641 *vs*, 1587 *w*, 1400 *s*, 1139 *s* (CHCl_3)/1131 *s* (CS_2), 761 (CS_2) cm^{-1} . NMR. (CDCl_3)¹¹: $\delta = 1,6\text{--}2,1$ (*m*/2 CH_2); 2,4–2,95 (*m*/2 CH_2); 2,98 ($2\text{ s}/\text{N}\langle\text{CH}_3\rangle$); 3,61 (*s*/ $\text{CH}_2\text{--CO}$); 6,86–7,13 (*m* (singlettoid)/3 arom. H) ppm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ Ber. C 77,38 H 8,81 N 6,45% Gef. C 77,14 H 8,78 N 6,36%

Die Dehydrierung des Umlagerungsprodukts XVII mit der 6fachen Menge 10-proz. Palladiumkohle (170°/10 Min.) führte in 71-proz. Ausbeute zum α -Naphthylelessigsäure-N,N-dimethylamid vom Smp. 61,5–62° (Lit. 62–63° [17]), das nach IR.- und NMR.-Spektrum, Smp. und Misch-Smp. mit α -Naphthylelessigsäure-N,N-dimethylamid aus authentischer α -Naphthylelessigsäure¹²) identisch war¹³). Die Alkylierung des Dehydrierungsproduktes mit Triäthyloxonium-tetrafluorborat (1,3 Moläquivalent in Methylchlorid/4 Std., Raumtemperatur) lieferte nach Aufarbeitung mit NaHCO_3 -Lösung den α -Naphthylelessigsäure-äthylester in ca. 90-proz. Ausbeute, der direkt zur α -Naphthylelessigsäure verseift wurde (ca. 2% in 10-proz. KOH/Methanol-Wasser 5:1); Ausbeute

¹⁰) Durch Reduktion von α -Tetralon (FLUKA) mit LiAlH_4 hergestellt. Sdp. 70–80°/0,07 Torr, $n_D^{20} = 1,5637$.

¹¹) Das NMR.-Spektrum stammt von einer Probe aus einem andern Ansatz, die nach Analyse, Smp. und Mischprobe, IR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit der vorliegenden identisch ist.

¹²) Dargestellt durch Verseifung von α -Naphthylelessigsäuremethyl ester (FLUKA).

¹³) Hergestellt durch Umsetzung von α -Naphthylelessigsäure mit Thionylchlorid und Dimethylamin. Smp. 63–65° [17].

Tabelle 2. Versuche mit β -Naphthylcarbinol (die anal. Ausbeuten sind chromatographisch ermittelt)

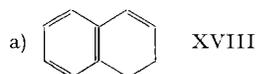
An- satz Nr.	Bedingungen	Amid XI		1,2-Di- β -naphthyl- äthan XII		β -Naphthylcarbinyl- acetat XIII		β -Naphthyl- carbinol X		Amid XIV		Keto-amid XV	
		anal.	isol.	anal.	isol.	anal.	isol.	anal.	isol.	anal.	isol.	anal.	isol.
1	\sim 10% in <i>t</i> -Amylalkohol 24 Std./Bad 123-125° 1,5 Moläquiv. Reagens ^{a)}	69	56	4	1	2	1	12	9	<1		2	1
2	\sim 10% in <i>t</i> -Amylalkohol 24 Std./Bad 120° 1,8 Moläquiv. Reagens	83	79	4	-	1	<1	1	<1	1	<1	2	1
3	\sim 6% in Xylol 24 Std./Bad 160° 1,5 Moläquiv. Reagens	70	4	10	2	-	-	-	-	52	8 ^{b)}	4	3
4	\sim 10% in DMF 24 Std./Bad 100° 2 Moläquiv. Reagens	36	-	2	-	2-3	-	60-62	-	-	-	-	-
5	\sim 10% in DMF 24 Std./Bad 120° 1,8 Moläquiv. Reagens	60	51	-	-	-	-	34	-	-	-	-	-
6	\sim 10% in DMF 24 Std./Bad 160° 2 Moläquiv. Reagens	94	90	-	-	-	-	-	-	1		-	-
7	\sim 10% in DMF 24 Std./Bad 160° 2 Moläquiv. N,N-Dimethyl- acetamid-dimethylacetal	60	60	11	4	-	-	-	-	12		2	<1

a) Reagens = 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen.

b) Die Mischfraktionen XI/XIV wurden nicht weiter aufgetrennt.

72%. Die Säure war nach IR.-Spektrum, Analyse, Smp. und Mischprobe identisch mit authentischer α -Naphthylessigsäure¹²⁾.

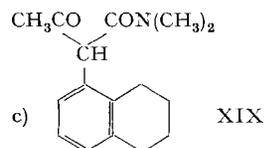
Nebenprodukte. Nebst dem Amid XVII wurden aus dem oben beschriebenen Ansatz noch die beiden folgenden Produkte isoliert:



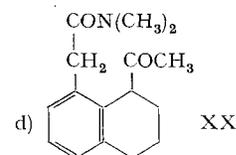
Benzol eluierte 158 mg (22%), welche im Kugelrohr bei 70°/11 Torr destilliert wurden \rightarrow 90 mg (13%) Destillat, $n_D^{20} = 1,5799$; $I_A^{170} = 1257$, $I_P^{170} = 1495$ [8]. Diese Probe war nach IR.- und UV.-Spektrum sowie nach den Retentionsindices mit einer in einem analogen Ansatz erhaltenen Probe identisch, die nach Analyse, IR.-, UV.- und NMR.-Spektrum mit 1,2-Dihydronaphthalin (XVIII) [18] identifiziert worden war.

b) α -Tetralol (XVI). Benzol-Äther 9:1 eluierte 76 mg (9,5%), die im Kugelrohr bei 70–80°/0,07 Torr destilliert wurden \rightarrow 58 mg (7,2%), nach dem Dünnschichtchromatogramm (Benzol-Essigester 1:1), IR.- und UV.-Spektrum α -Tetralol XVI.

Aus den Umlagerungsansätzen in Xylol (Nr. 2) und in Dimethylformamid (Nr. 5) isolierte man zusätzlich die Nebenprodukte XIX und XX.



Zweimal chromatographiert an der 60- bzw. 100fachen Menge Kieselgel, eluiert mit Benzol-Äther 4:1, im Kugelrohr bei 130–140°/0,005 Torr destilliert (Ausb. ca. 1,5%). UV. (Äthanol): 294 (2,60), 276 (2,89), 266 (3,93), 215 (4,08) Endabs., (11,2 · 10⁻³M NaOC₂H₅/Äthanol): 287 (3,20), 275 (3,20), 217 (3,85, Endabs.). IR. (ohne Lösungsmittel); Banden u. a. 3000 *w*(S), 2925 *s*, 2870 *m*, 1720–1710 *s*, 1640 *vs*, 1585 *w*, 1398 *s*, 1354 *m*, 1140 *m*, 773 *m*, 715 *w* cm⁻¹. NMR. (CDCl₃): $\delta = 1,6-2,0$ (*m*/2CH₂); 2,15 (*s*/COCH₃); 2,72, 3,00 (2 *s*/N<CH₃) überlagert von 2,2–3,2 (*m*/4H); 4,82 (*s*/CH<CO-); 6,8–7,2 (*m*/3 arom. H). MS: M^+ / e 259.



Eluiert mit Äther-Essigester 1:1, destilliert im Kugelrohr bei 160°/0,01 Torr (Ausb. 2,2%). UV. (Äthanol): 265 (3,00), 220 (4,05) Endabs. IR. (liqu.): 2920 *m*, 2860 *w*(S), 1704 *s*, 1643 *s*, 1587 *w*, 1396 *s*, 1356 *m*, 1145 *s*, 765 cm⁻¹. NMR. (CCl₄): $\delta = 1,58-2,25$ (*m*/2CH₂); 2,05 (*s*/CO-CH₃); 2,85 (*s*/N<CH₃) überlagert von 2,32–3,06 (*m*, 2H), 3,33 (*s*, 2H), 3,92 (*m*/1H), 6,7–7,1 (*m*/3 arom. H) ppm. MS: M^+ / e 259.

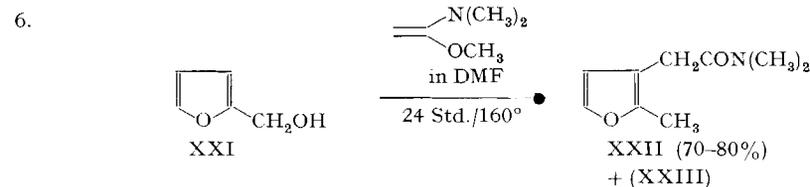


Tabelle 3. Versuche mit α -Tetralol (die anal. Ausbeuten sind chromatographisch ermittelt)

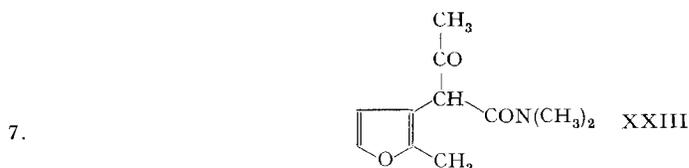
Ansatz Nr.	Bedingungen	Amid XVII		1,2-Dihydro- naphthalin XVIII		α -Tetralol XVI		Keto-amid XIX		Keto-amid XX	
		Ausbeute % anal.	% isol.	Ausbeute % anal.	% isol.	Ausbeute % anal.	% isol.	Ausbeute % anal.	% isol.	Ausbeute % anal.	% isol.
1	\sim 10% in <i>t</i> -Amylalkohol 24 Std./Bad 120° 1,5 Moläquiv. Reagens ^{a)}	50	43	22	13	10	7	-	-	-	-
2	\sim 5% in Xylol 7 Std./Bad 150° 1,5 Moläquiv. Reagens	15	13	-	29	-	2	-	-	4	2
3	\sim 4% in Xylol 48 Std./Bad 125° 1,5 Moläquiv. Reagens	28	-	15	-	6	-	-	-	-	-
4	\sim 10% in DMF 24 Std./Bad 120-130° 2 Moläquiv. Reagens	42	-	35	-	10	-	-	-	-	-
5	\sim 10% in DMF 24 Std./Bad 160° 2 Moläquiv. Reagens	47	37	35	19	-	-	4	2	2	-

a) Reagens = 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen.

4,12 g (42 mMol) Furfurylalkohol (XXI) (FLUKA) wurden in 80 ml abs. Dimethylformamid gelöst, mit 8,46 g (84 mMol) 1-Dimethylamino-1-methoxy-äthen versetzt und 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde in Äther-Methylenchlorid aufgenommen, zweimal mit Phosphatpuffer (pH 5) und zweimal mit NaCl-Lösung extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. 7,89 g Rohprodukt, das an der 60fachen Menge Kieselgel chromatographiert wurde.

Benzol-Äther 1:1 eluierte nacheinander 149 mg im DC. (Benzol-Essigester 1:1) einheitliches Nebenprodukt XXIII (vgl. unten), 2,73 g Gemisch der Amide XXII und XXIII im Verhältnis 4:1¹⁴) und 3,4 g einheitliches Amid XXII. Die Destillation des letzteren im Kugelrohr bei 83°/0,02 Torr lieferte 2,88 g *Amid XXI*. $n_D^{20} = 1,5008$; $d_4^{20} = 1,0867$ (korr. Mittelwert aus 2 Bestimmungen). UV. (Äthanol): Endabsorption bei 220 nm (3,86). IR. (CHCl_3 /liqu.): Banden u. a. bei 3020 *m*, 2950 *m*, 1645 *vs*, 1406 *s*, 1138 *s*, 894 *m*, 735 *m* (liqu.) cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): $\delta = 2,26$ (s/CH_3); 2,97, 3,02 ($2s/\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 3,37 (s/CH_2); 6,3 ($d, J = 1,9$ cps $\left/ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right|^{15}$); 7,27 ($d, J = 1,9$ cps $\left/ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right|$) ppm.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ Ber. C 64,65 H 7,84 N 8,38% Gef. C 64,36 H 8,02 N 8,22%



Die 149 mg Nebenprodukt wurden im Kugelrohr bei 90°/0,003 Torr destilliert: 93 mg *Ketoamid XXI*. UV. (Äthanol): 275 (2,4) (S); 220_{End} (3,89). IR. (CHCl_3 /liqu.): Banden u. a. bei 3000 *m*, 2940 *m*, 1712 *s*, 1645 *vs*, 1403 *s*, 1359 *m*, 1140 *s*, 900 *m*, 736 *m* (liqu.) cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): $\delta = 2,23$, 2,25 ($2s/\text{COCH}_3$ und CH_3); 2,97, 2,99 ($2s/\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 4,10 ($s/\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$); 6,40 ($d, J = 2$ $\left/ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right|$); 7,29 ($d, J = 2$ $\left/ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right|$) ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ Ber. C 63,14 H 7,23 N 6,69% Gef. C 62,84 H 7,19 N 6,52%

103 mg Keto-amid XXIII wurden mit methanolisch-wässriger KOH (4 ml 20% KOH in Methanol-Wasser 1:1, 15 Std., Raumtemperatur) behandelt: 56 mg (70%) *Amid XXI*, identifiziert nach DC. (Benzol-Essigester 1:1) und IR.-Spektrum mit dem analysierten Präparat.

Wir danken den Firmen FIRMENICH & Co., Genf, und CIBA AG., Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. Frl. M. KOHLER danken wir für ihre experimentelle Mithilfe.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. GSCHWEND-STEEN, Diss. ETH, Zürich 1965.
- [2] A. E. WICK, Diss. ETH, Zürich 1964.
- [3] A. E. WICK, DOROTHEE FELIX, KATHARINA GSCHWEND-STEEN & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **47**, 2425 (1964).
- [4] a) H. MUXFELDT, R. S. SCHNEIDER & J. B. MOOBERRY, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3670 (1966); b) D. F. MORROW, T. P. CULBERTSON & R. M. HOFER, *J. org. Chemistry* **32**, 361 (1967); c) W. SUCROW, *Angew. Chem.* **80**, 626 (1968); d) D. J. DAWSON & R. E. IRELAND, *Tetrahedron Letters* **1968**, 1899.
- [5] J. FICINI & C. BARBARA, *Tetrahedron Letters* **1966**, 6425.

¹⁴) In den Mischfraktionen wurde der Gehalt an Amid XXIII durch Verdünnungsreihen im DC. (Benzol-Essigester 1:1) bestimmt.

¹⁵) Kopplungskonstanten von Furanen vgl. [19] $J = 1,3-2$ cps für Protonen in Stellung 2,3; 3,1-3,8 cps für Protonen in Stellung 3,4; 0-1 cps für Protonen in Stellung 2,4.

- [6] H. BREDERECK, F. EFFENBERGER & H. P. BEYERLIN, *Chem. Ber.* **97**, 3076, 3081 (1964); H. BREDERECK, F. EFFENBERGER & G. SIMCHEN, *Chem. Ber.* **96**, 1350 (1963); H. BREDERECK, F. EFFENBERGER & G. SIMCHEN, *Angew. Chem.* **73**, 493 (1961).
- [7] H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN & G. STOPP, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1961).
- [8] E. KOVÁTS, *Helv.* **41**, 1915 (1958); *Z. analyt. Chem.* **181**, 351 (1961).
- [9] B. RADZISZEWSKI & P. WISPEK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1279 (1885).
- [10] «High-resolution NMR Spectra Catalog», VARIAN, Associates, Palo Alto, Calif., Vol. 2, Nr. 530 (1963).
- [11] R. V. PHILLIPS, L. W. TREVVOY, L. B. JAQUES & J. W. T. SPINKS, *Canad. J. Chemistry* **30**, 844 (1952).
- [12] a) BUU-HOÏ & P. CAGNIANT, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **214**, 315 (1942); b) S. V. LAWESON, *Acta chem. scand.* **12**, 1 (1958).
- [13] N. B. CHAPMAN & J. F. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1952**, 5044.
- [14] W. FRIEDMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **49**, 1352 (1916).
- [15] K. F. LANG & H. BUFFLEB, *Chem. Ber.* **91**, 2866 (1958).
- [16] M. S. NEWMAN & J. R. MANGHAM, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3342 (1949).
- [17] G. PALA, T. BRUZZESE & A. MANTEGNANI, *Farmaco (Pavia)*, *Ed. sci.* **19**, 235 (1964).
- [18] a) K. V. AUWERS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 2988 (1913); b) R. A. MORTON & A. J. A. DE GUOVEIA, *J. chem. Soc.* **1934**, 916; c) Z. J. VEJDELEK & B. KÁKAČ, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **20**, 571 (1955).
- [19] ROBERT M. SILVERSTEIN & G. CLAYTON BASSLER, «Spectrometric Identification of Organic Compounds», Second Ed., J. Wiley Sons, Inc., New York, London, Sydney 1967.

115. Spectres de masse des composés organiques

4^e communication¹⁾

Fragmentation de l'hexane

par Rémy Liardon et Tino Gäumann

Institut de chimie-physique de l'EPF-Lausanne

(3 IV 69)

Summary. With the help of metastable peaks and high resolution, and by making extensive use of deuterated species we determined the main paths of fragmentation of hexane. Beside the simple splitting of a C–C-bond there are a series of internal rearrangement reactions. The loss of neutral fragments from alkyl ions is often, but not always, statistical. A small primary (0.96) and an even smaller (0.99) secondary isotope effect for a hydrogen transfer can be observed.

Longtemps les spectres de masse des *n*-alcane ont été considérés comme très simples [2], mais il a fallu peu à peu réviser cette opinion [3]. En effet, plusieurs tentatives de calcul a priori des spectres de masse de ces composés par la méthode des orbitales moléculaires équivalentes ou par l'intermédiaire des forces de liaisons [4] se sont heurtées à l'impossibilité d'expliquer les spectres de molécules marquées [5]. D'autres travaux [6] [7], basés sur l'étude d'hydrocarbures marqués au deutérium ou au ¹³C, ont établi que si d'une part les fragments lourds (dont la masse est supérieure ou égale à la moitié de celle de l'ion moléculaire) présentent un contenu en isotope lourd correspondant à une décomposition de l'ion moléculaire sans modification

¹⁾ 3^e communication voir [1].