

Wie weitere Versuche zeigten, stellt die oben beschriebene Umsetzung von α -Halogen- bzw. α -Sulfonyloxyketonen mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin eine allgemein anwendbare und unter milden Bedingungen verlaufende Reaktion zur Herstellung von Acetylenverbindungen dar.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Wieland & G. Anner, *Helv.* 53, 116 (1970).
- [2] A. Eschenmoser, Dorothee Felix & G. Ohloff, *Helv.* 50, 708 (1967); J. Schreiber, Dorothee Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland & G. Anner, *Helv.* 50, 2101 (1967).
- [3] Vortrag von H. Kaufmann, J. Kalvoda & G. Anner am 4. Oktober 1969 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St.Gallen, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 1969, im Druck.
- [4] L. Caglioti, P. Grasselli, F. Morlacchi & G. Rosini, *Chemistry & Ind.* 1968, 25; L. Caglioti & G. Rosini, *ibid.* 1969, 1093.
- [5] M. Steiger & T. Reichstein, *Helv.* 20, 1164 (1937).
- [6] P. Tannhauser, R. J. Pratt & E. V. Jensen, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2658 (1956).
- [7] A. M. Krubiner, N. Gottfried & E. P. Oliveto, *J. org. Chemistry* 34, 3502 (1969).
- [8] T. Iwadare, I. Adachi, M. Hayashi, A. Matsunaga & T. Kitai, *Tetrahedron Letters* 1969, 4447.
- [9] W. R. Bamford & T. S. Stevens, *J. chem. Soc.* 1952, 4735.

23. Thermisches Verhalten von *o*-Dipropenylbenzol, Beispiel einer aromatischen [1,7]-sigmatropischen H-Verschiebung

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von H. Heimgartner [1], H.-J. Hansen und H. Schmid

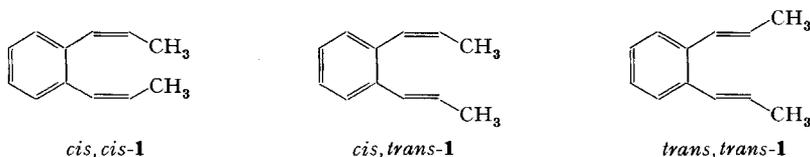
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(26. XII. 69)

Summary. *cis,cis*-, *cis,trans*- and *trans,trans*-*o*-Dipropenylbenzene (*cis,cis*-, *cis,trans*- and *trans,trans*-**1**) were prepared. At 225° *cis,cis*-**1** isomerises to give *cis,trans*-**1** and vice versa. The isomerisation follows 1. order kinetics. At equilibrium 89% *cis,trans*- and 11% *cis,cis*-**1** are present. It is shown by deuterium labelling that the isomerisation is due to aromatic [1,7 *a*] sigmatropic H-shifts. *trans,trans*-**1** rearranges at 225° to yield 2,3-dimethyl-1,2-dihydronaphthalene (**3**). This can be visualized by disrotatory ring closure of *trans,trans*-**1** followed by an aromatic [1,5 *s*] H-shift. When *cis,cis*- or *cis,trans*-**1** are heated for 153 hrs at 225° a small amount (3%) of 1-ethyl-1,2-dihydronaphthalene (**5**) is formed.

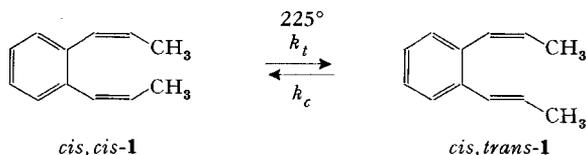
¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

Thermische $[1,7a]$ -sigmatropische H-Verschiebungen, deren bekanntestes und am besten untersuchtes Beispiel wohl die thermische Äquilibrierung von Präcaliferol und Vitamin D₂ ist [2], sind in den letzten Jahren bei einigen offenkettigen [3] und alicyclischen Trienen [4] beobachtet worden. Sie verlaufen schon bei 100° mit grosser Leichtigkeit. Über aromatische $[1,7a]$ -sigmatropische H-Verschiebungen ist noch wenig bekannt (vgl. [5]). Wir untersuchten deshalb das thermische Verhalten von *cis,cis*-, *cis,trans*- und *trans,trans*-*o*-Dipropenylbenzol (*cis,cis*-, *cis,trans*- und *trans,trans*-1).



Die *Wittig*-Reaktion von Phtaldialdehyd mit Triphenyläthylphosphoniumbromid [6] liefert in ca. 70% Ausbeute ein Gemisch bestehend aus *cis,cis*-, *cis,trans*- und *trans,trans*-1 im Verhältnis von ca. 1:1:0,3. Die drei Isomeren lassen sich durch präparative Gas-Chromatographie in reiner Form gewinnen. Auf Grund der NMR.- und IR.-Spektren lassen sich ihre Strukturen eindeutig bestimmen (vgl. [6])²⁾.

Beim Erhitzen auf 225° in 1-proz. Decanlösung lagert sich *cis,cis*-1 in das Isomere *cis,trans*-1 um; ebenso ergibt *cis,trans*-1, auf 225° erhitzt, *cis,cis*-1. Im Gleichgewicht liegen 89% *cis,trans*-1 und 11% *cis,cis*-1 vor. Die Äquilibrierung der beiden Isomeren

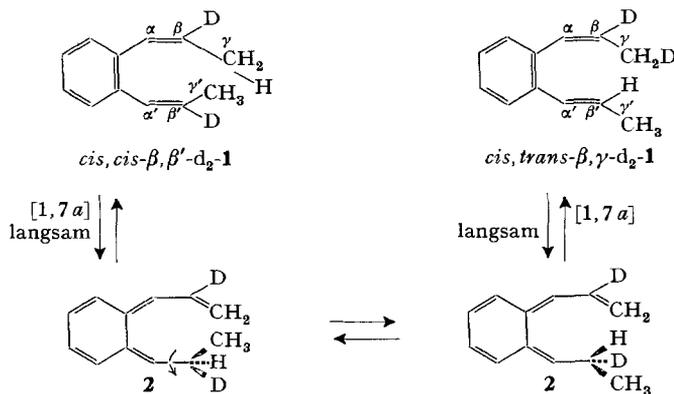


erfolgt nach einer Kinetik 1. Ordnung mit $k_t = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_c = 1,47 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($K = 8,3$; $\Delta G = 2,1 \text{ kcal/Mol}$). Die Reaktionsparameter der *cis*- \rightarrow *trans*-Isomerisierung betragen $\Delta H^* = 32 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^* = -18 \text{ e.u.}$ Das Auftreten des Isomeren *trans,trans*-1 oder seiner Folgeprodukte (vgl. weiter unten) wird bei der Äquilibrierung während 2–3 Halbwertszeiten nicht beobachtet.

Um zu prüfen, ob die Isomerisierung von *cis,cis*- und *cis,trans*-1 auf aromatische $[1,7a]$ -sigmatropische H-Verschiebungen zurückzuführen ist, wurde *cis,cis*- β,β' -d₂-*o*-Dipropenylbenzol (*cis,cis*- β,β' -d₂-1) durch *Wittig*-Reaktion von Phtaldialdehyd mit Triphenyl-1,1-d₂-äthylphosphoniumbromid (vgl. [7]) hergestellt. Das NMR.-Spektrum von *cis,cis*- β,β' -d₂-1 (MS.: d₂ = 76,1%, d₁ = 21,5%, d₀ = 2,4%) zeigt noch 0,18 H an C- β und C- β' an, die Methylgruppen an C- β und C- β' erscheinen bei 1,73 ppm als breites Dublett. *cis,cis*- β,β' -d₂-1 ergibt nach 7-stdg. Erhitzen auf ca. 240° 70% *cis,trans*-1. Während das NMR.-Spektrum von zurückgewonnenem *cis,cis*-Isomeren die ursprüngliche D-Verteilung zeigt (MS.: d₂ = 75,9%, d₁ = 21,5%, d₀ = 2,6%), ist die NMR.-spektroskopisch bestimmte D-Verteilung im Isomeren *cis,trans*-1 wie folgt: 1,2 D an C- β und C- β' und mindestens 0,5–0,6 D in der *cis*-ständigen Methyl-

²⁾ Alle Substanzen zeigen korrekte Analysen und Massen-Spektren.

gruppe an C- β (MS.: $d_2 = 75,8\%$, $d_1 = 21,5\%$, $d_0 = 2,7\%$). Die in *cis,trans*- d_2 -1 neu auftretende Kopplung $J_{\alpha',\beta'} = 15,5$ Hz und die *trans*-ständige Methylgruppe an C- β' mit Dublett \times Dublett-Aufspaltung lassen erkennen, dass an C- β' der *trans*-Doppelbindung von *cis,trans*-1 nur H eingebaut wurde. Das D von C- β' wurde auf die *cis*-ständige Methylgruppe in *cis,trans*-1 übertragen.



Diese Befunde stehen mit folgendem, detailliertem Mechanismus in Einklang: [1,7a]-H-Verschiebung in *cis,cis*- β,β' - d_2 -1 führt zum *o*-Xylylen-Zwischenprodukt **2**, das bei Rückübertragung des H-Atoms an C- β' wieder das Edukt bildet. Die Übertragung des D-Atoms von C- β' erfordert eine Drehung der Äthylgruppe in **2** und ergibt *cis,trans*- β,γ - d_2 -1 mit einem H-Atom in β' -Stellung der *trans*-Propenylgruppe. Die thermische Isomerisierung von *cis,cis*- β,β' - d_2 -1 in *cis,trans*- β,γ - d_2 -1 erfordert somit obligatorisch einen Austausch von D gegen H an der gebildeten *trans*-Doppelbindung und den Einbau des Deuteriums in die *cis*-ständige Methylgruppe von *cis,trans*- β,γ - d_2 -1. Der einzig wichtige Mechanismus dieser *cis-trans*-Isomerisierung muss somit die [1,7a]-H-Verschiebung sein.

trans,trans-*o*-Dipropenylbenzol (*trans,trans*-1), das aus sterischen Gründen keine [1,7a]-Umlagerungen eingehen kann, ergibt beim Erhitzen auf 225° in 1-proz. Decanlösung in glatter Reaktion 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (**3**). Die Struktur von **3** lässt sich durch das NMR.-Spektrum und durch seine Dehydrierung zu 2,3-Dimethylnaphtalin festlegen. Die Bildung von **3** erfolgt höchstwahrscheinlich durch

