

Wie weitere Versuche zeigten, stellt die oben beschriebene Umsetzung von  $\alpha$ -Halogen- bzw.  $\alpha$ -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 Mitteilung<sup>1)</sup>

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

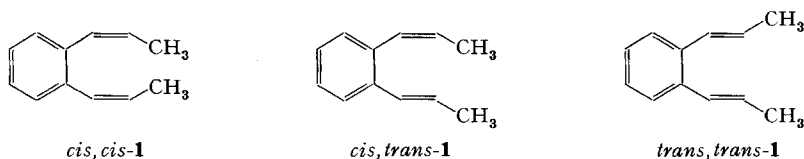
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(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.

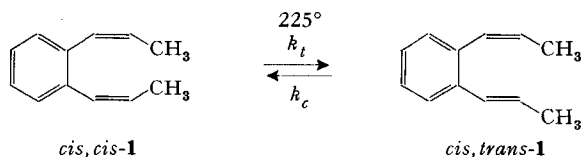
<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

Thermische  $[1,7a]$ -sigmatropische H-Verschiebungen, deren bekanntestes und am besten untersuchtes Beispiel wohl die thermische Äquilibrierung von Präcaliferol und Vitamin D<sub>2</sub> 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])<sup>2)</sup>.

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

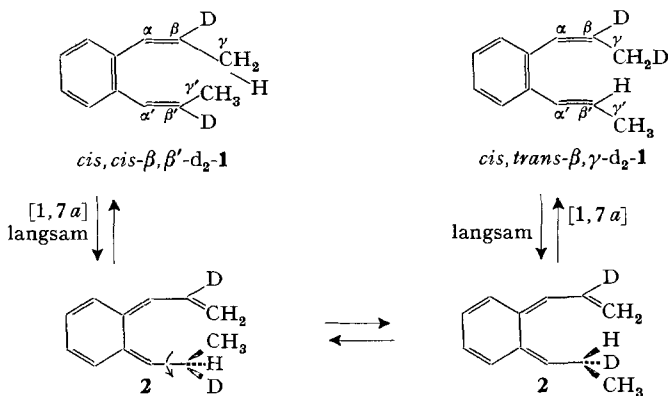


erfolgt nach einer Kinetik 1. Ordnung mit  $k_t = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $k_c = 1,47 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ( $K = 8,3$ ;  $\Delta G = 2,1 \text{ kcal/Mol}$ ). Die Reaktionsparameter der *cis*-  $\rightarrow$  *trans*-Isomerisierung betragen  $\Delta H^* = 32 \text{ kcal/Mol}$  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*- $\beta,\beta'$ -d<sub>2</sub>-*o*-Dipropenylbenzol (*cis,cis*- $\beta,\beta'$ -d<sub>2</sub>-1) durch *Wittig*-Reaktion von Phtaldialdehyd mit Triphenyl-1,1-d<sub>2</sub>-äthylphosphoniumbromid (vgl. [7]) hergestellt. Das NMR.-Spektrum von *cis,cis*- $\beta,\beta'$ -d<sub>2</sub>-1 (MS.: d<sub>2</sub> = 76,1%, d<sub>1</sub> = 21,5%, d<sub>0</sub> = 2,4%) zeigt noch 0,18 H an C- $\beta$  und C- $\beta'$  an, die Methylgruppen an C- $\beta$  und C- $\beta'$  erscheinen bei 1,73 ppm als breites Dublett. *cis,cis*- $\beta,\beta'$ -d<sub>2</sub>-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.: d<sub>2</sub> = 75,9%, d<sub>1</sub> = 21,5%, d<sub>0</sub> = 2,6%), ist die NMR.-spektroskopisch bestimmte D-Verteilung im Isomeren *cis,trans*-1 wie folgt: 1,2 D an C- $\beta$  und C- $\beta'$  und mindestens 0,5–0,6 D in der *cis*-ständigen Methyl-

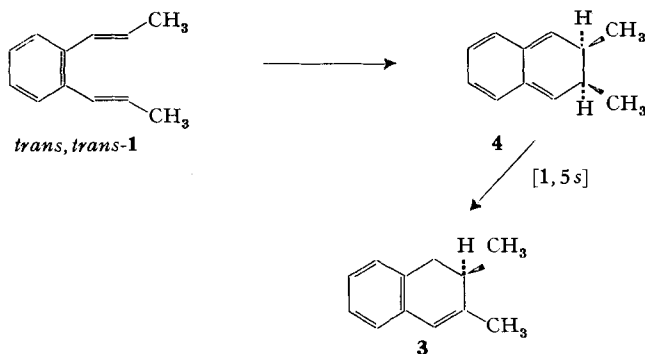
<sup>2)</sup> Alle Substanzen zeigen korrekte Analysen und Massen-Spektren.

gruppe an C- $\beta$  (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- $\beta'$  mit Dublett  $\times$  Dublett-Aufspaltung lassen erkennen, dass an C- $\beta'$  der *trans*-Doppelbindung von *cis,trans*-1 nur H eingebaut wurde. Das D von C- $\beta'$  wurde auf die *cis*-ständige Methylgruppe in *cis,trans*-1 übertragen.



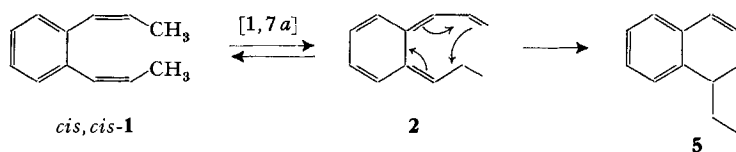
Diese Befunde stehen mit folgendem, detailliertem Mechanismus in Einklang: [1,7a]-H-Verschiebung in *cis,cis*- $d_2$ -1 führt zum *o*-Xylylen-Zwischenprodukt **2**, das bei Rückübertragung des H-Atoms an C- $\beta'$  wieder das Edukt bildet. Die Übertragung des D-Atoms von C- $\beta'$  erfordert eine Drehung der Äthylgruppe in **2** und ergibt *cis,trans*- $d_2$ -1 mit einem H-Atom in  $\beta'$ -Stellung der *trans*-Propenylgruppe. Die thermische Isomerisierung von *cis,cis*- $d_2$ -1 in *cis,trans*- $d_2$ -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*- $d_2$ -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



thermisch erlaubten disrotatorischen Ringschluss [8] von *trans,trans*-**1** zu *cis*-2,3-Dimethyl-2,3-dihydronaphthalin (**4**), das eine [1,5s]-H-Verschiebung, die zu **3** führt, eingeht (vgl. [3]).

Wird *cis,cis*-**1** oder *cis,trans*-**1** über 10 Halbwertszeiten (153 Std.) auf 225° erhitzt, so beobachtet man auch hier die Bildung von **3** zu ca. 11%. Das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von **3** (bzw. **4**) aus *trans,trans*-**1** und *cis,trans*-**1** oder *cis,cis*-**1** beträgt bei 225° ca. 10:1. Dieser Effekt ist sicher auf die für einen disrotatorischen Ringschluss sterisch ungünstige Anordnung einer *cis*-ständigen Methylgruppe zurückzuführen (vgl. [9]). Neben 11% **3** entsteht in ca. 3% Ausbeute 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**5**), das durch gas-chromatographischen Vergleich mit authentischem Material (hergestellt nach [10]) identifiziert wurde. Die Entstehung von **5** kann durch Cyclisierung des Zwischenproduktes **2** der [1,7a]-H-Verschiebung von *cis,cis*-**1** oder *cis,trans*-**1** erklärt werden.



Zu danken haben wir Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und Herrn Dipl.-Chem. *T. Winkler* für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *M. Hesse* für Massenspektren, der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Frohofer*) für Analysen und IR.-Spektren und Herrn Prof. *K. Grob* für die Hilfe bei der Gas-Chromatographie.

Die Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt, dem wir herzlich dafür danken.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Heimgartner*, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.
- [2] *E. Havinga & J. L. M. A. Schlatmann*, *Tetrahedron* **16**, 146 (1961); *M. Akhtar & C. J. Gibbons*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 509.
- [3] *E. N. Marvell, G. Caple & B. Schatz*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 385.
- [4] *J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot & E. Havinga*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **83**, 1173 (1964); *R. L. Autry, D. H. R. Barton, A. K. Ganguly & W. H. Reusch*, *J. chem. Soc.* **1961**, 3313.
- [5] *R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chimia* **23**, 108 (1969); *E. E. Schweizer, D. M. Crouse & D. L. Dalrymple*, *Chem. Comm.* **1969**, 354.
- [6] *L. David & A. Kergomard*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **268**, 986 (1969); *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **71**, 264 (1959).
- [7] *M. Pomerantz*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 694 (1967).
- [8] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969).
- [9] *R. Huisgen, A. Dahmen & H. Huber*, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 1461.
- [10] *G. Schroeter, L. Lichtenstadt & D. Irineu*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **51**, 1587 (1918).