

142. Thermisches Verhalten von Mesityllallenen; Beispiel einer aromatischen [1,5s]-sigmatropischen H-Verschiebung

Vorläufige Mitteilung¹⁾

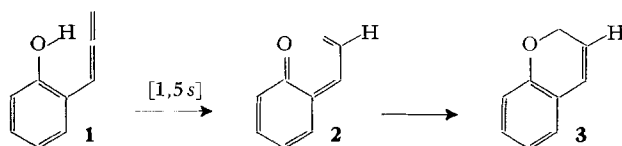
von **H. Heimgartner [1]**, **J. Zsindely**, **H.-J. Hansen** und **H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

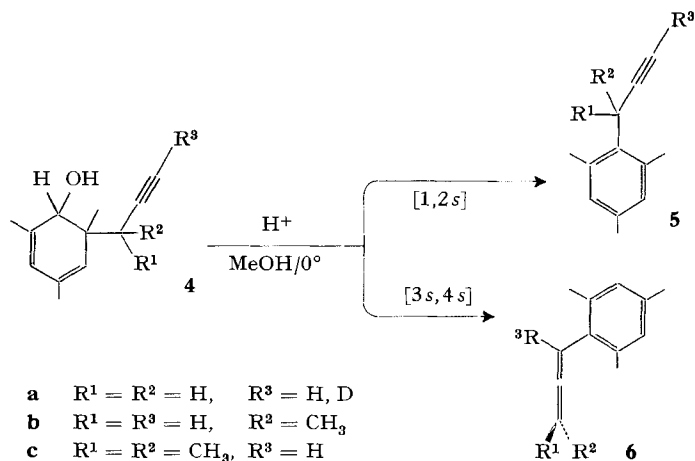
(12. VI. 70)

Summary. Mesityllallene (**6a**), 1-mesityl-3-methyl-allene (**6b**) and 1-mesityl-3,3-dimethylallene (**6c**) were prepared *via* dienol-benzene-rearrangements. At 170° **6a** isomerises to give 5,7-dimethyl-1,2-dihydronaphthalene (**8**). Under the same conditions **6b** rearranges to give 2,5,7-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (**10**; 60%) and *cis*-1-mesitylbuta-1,3-diene (**11**; 40%) while **6c** gives only *cis*-1-mesityl-3-methyl-but-1,3-diene (**13**). The allenes undergo first an aromatic [1,5s]-sigmatropic H-shift to the *o*-xylylene derivatives **7**, **9** and **12**, which then exhibit disrotatory ring closure to the dihydronaphthalenes or aromatic [1,7a]-sigmatropic H-shift to the 1-mesitylbuta-1,3-dienes.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über aromatische [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebungen [2] [3] beobachteten wir die schon bei 60–80° glatt verlaufende Umlagerung von *o*-Allenylphenol (**1**) in Δ^3 -Chromen (**3**) [4].



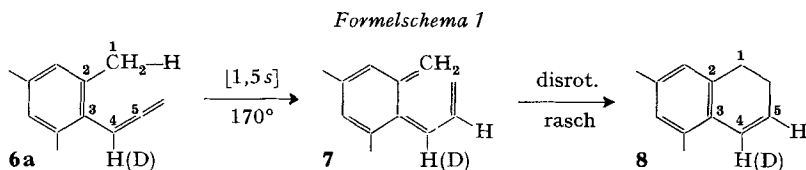
Wir übertrugen nun diese Isomerisierung auf Mesityllallene, bei denen eine aromatische [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebung in einem reinen C-System erwartet werden konnte. Wir erhielten die hierfür benötigten Mesityllallene **6a**, **b** und **c** durch Di-



¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

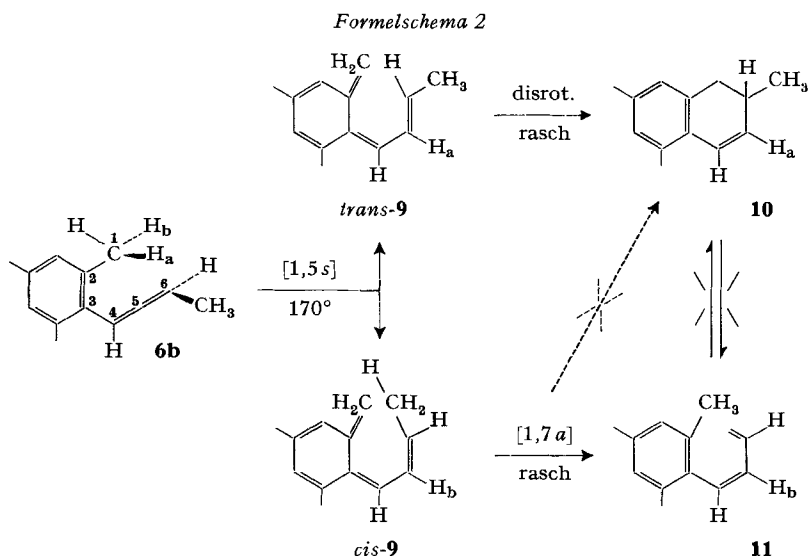
enol-Benzol-Umlagerung [5] der entsprechenden 2-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ole **4**. Über diese neuartige Umlagerung soll später ausführlich berichtet werden [6].

Beim Erhitzen des Mesityllallens **6a** in der 100-fachen Menge Decan auf 170° tritt in einer Reaktion 1. Ordnung²⁾ eine glatte Umlagerung zu 5,7-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**8**) ein ($k^{170^\circ} = 2,10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 28,8 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -14,0 \text{ e. u.}$). Der vorgeschlagene Mechanismus (Formelschema 1) führt in Analogie zur Isomerisierung von *o*-Allenylphenolen [4] über eine aromatische [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebung zum *o*-Xylylen-Zwischenprodukt **7**, das in rascher Folgereaktion einen disrotatorischen Ringschluss zum 5,7-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**8**) eingeht. Die Struktur von **8** liess sich durch seine Spektren³⁾ und Dehydrierung zu 1,3-



Dimethylnaphthalin festlegen. Wird in **6a** das mit 4 bezeichnete C-Atom mit Deuterium markiert, ist letzteres in **8** quantitativ an C-4 wiederzufinden.

6b ergibt beim Erhitzen unter gleichen Bedingungen nach einer Kinetik 1. Ordnung ($k^{170^\circ} = 4,77 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 28,7 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -12,8 \text{ e. u.}$) 2,5,7-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**10**) und *cis*-1-Mesitylbuta-1,3-dien (**11**) im Verhältnis 3:2 (Formelschema 2). **10** wurde u. a. durch seine Spektren und nach Dehydrierung durch direkten Vergleich mit unabhängig synthetisiertem 1,3,6-Trimethylnaphthalin



²⁾ Kinetiken wurden gas-chromatographisch an Glaskapillarkolonen nach *Grob* [7] verfolgt.

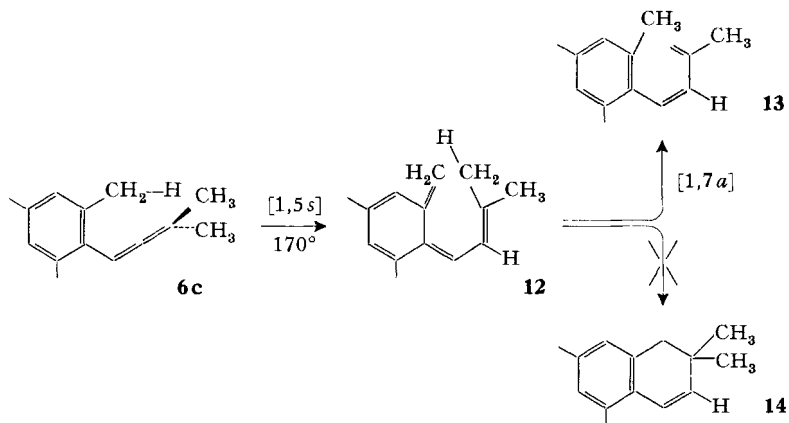
³⁾ Alle Substanzen zeigen korrekte Analysen, NMR-, IR- und Massenspektren.

identifiziert. Die Struktur von **11** wurde durch seine Spektren und unabhängige Synthese aus Mesitylaldehyd und Allyltriphenylphosphoniumbromid (*Wittig*-Reaktion, vgl. [8]) bestimmt. Beim Erhitzen von 1-Mesityl-3,3-dimethyl-allylen (**6c**) auf 170° wird nur noch das Auftreten von *cis*-1-Mesityl-3-methyl-buta-1,3-dien (**13**) beobachtet (Formelschema 3). **13** wurde durch Vergleich mit synthetischem Material (*Wittig*-Reaktion von Mesitylaldehyd und β -Methallyltriphenylphosphoniumchlorid, vgl. [8]) identifiziert.

Diese Befunde stehen mit folgendem Mechanismus im Einklang (Formelschema 2).

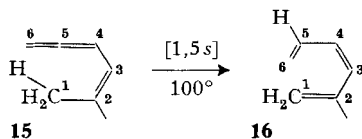
[1,5s]-H-Verschiebung in **6b** führt zu den *o*-Xylylen-Zwischenprodukten *trans*-**9** und *cis*-**9**. Für *trans*-**9** bietet sich als einzige Folgereaktion der disrotatorische Ringschluss zum Dihydronaphtalin **10** an. *cis*-**9** könnte ebenfalls durch disrotatorischen Ringschluss in **10** übergehen oder durch aromatische [1,7a]-H-Verschiebung **11** bilden⁴⁾. Es scheint, dass aus sterischen und elektronischen Gründen ausschliesslich der zweite Weg beschritten wird (vgl. auch [9]), da bei der Thermolyse von **6c** nur das Auftreten von **13** beobachtet wird. Die Präferenz von aromatischen [1,7a]-H-Ver-

Formelschema 3



schiebungen bei Zwischenprodukten vom Typ *cis*-**9** und **12** gegenüber Elektrocyclisierung zu Dihydronaphtalinen wurde auch bei der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung von *cis,cis*-*o*-Dipropenylbenzol beobachtet [9] (vgl. auch [10]).

Eine leicht verlaufende [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebung an ein *sp*-hybridisiertes C-Atom beobachtete kürzlich auch Skattebol in der aliphatischen Reihe [11]. Die Isomerisierung des Vinylallens **15** zum Hexatrien **16** tritt schon bei 100° ein ($E_a = 24,6$ kcal/Mol).

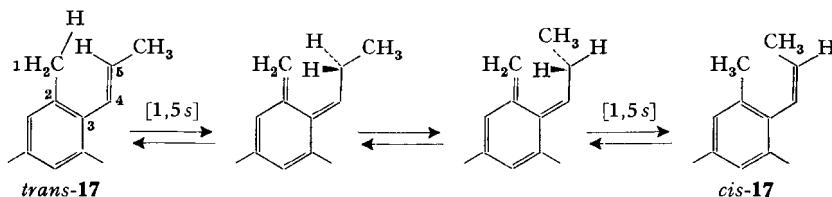


Wird im Falle der Umlagerung von **6b** (vgl. Formelschema 2) H_a auf den zur Methylgruppe an C-6 *cis*-ständigen Orbitallappen an C-5 übertragen, so resultiert *trans*-

⁴⁾ Das Verhältnis von **10** zu **11** ist während der Umlagerung im Bereich von 160–190° konstant.

9. Bei der Übertragung von H₅ auf den zur Methylgruppe *trans*-ständigen Orbitallappen an C-5 wird *cis*-9 gebildet. *A priori* sind beide Übertragungswege einander äquivalent. Das sich im Produktverhältnis **10/11** widerspiegelnde *trans*-9/*cis*-9-Verhältnis von 1,5⁵⁾ entspricht einem $\Delta\Delta G^\ddagger = -0,4$ kcal/Mol. Diese Differenz wird zum Teil durch den verschiedenen Energieinhalt von *trans*-9 und *cis*-9 mitbestimmt (vgl. hierzu auch [11]).

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der aromatische [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebungen an ein *sp*-Zentrum ablaufen (vgl. auch [11]). Die aromatische [1,5s]-H-Verschiebung an ein *sp*²-C-Atom, die anhand der *cis-trans*-Isomerisierung von Propenylmesitylen (**17**)⁶⁾ verfolgt wurde, läuft erst oberhalb 300° ab. Den gleichen Effekt beobachtet man auch beim Vergleich der H-Übertragungen in *o*-Allenyl- [4] und *o*-Propenylphenolen [2].



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 wieder in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Heimgartner*, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.
- [2] *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chemistry in Britain* 5, 111 (1969); *Chimia* 23, 191 (1969); 24, 89 (1970); *Helv.*, in Vorbereitung; *R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chimia* 23, 108 (1969).
- [3] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- [4] *J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv.* 51, 1510 (1968).
- [5] *H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid*, *Helv.* 51, 828 (1968).
- [6] *J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv.*, in Vorbereitung; *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [7] *K. Grob*, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [8] *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* 71, 264 (1959); *G. Wittig & U. Schöllkopf*, *Chem. Ber.* 87, 1318 (1954).
- [9] *H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 53, 173 (1970).
- [10] *E. N. Marvell, G. Caple & B. Schatz*, *Tetrahedron Letters* 1965, 385; *P. Courtot & R. Rumin*, *ibid.* 1970, 1849.
- [11] *L. Skattebol*, *Tetrahedron* 25, 4933 (1969).

⁵⁾ Zweifellos sind die Reaktionen *trans*-9 → **10** und *cis*-9 → **11** wesentlich rascher als eine allfällige Rückreaktion zu **6b**.

⁶⁾ Über diese Versuche soll später berichtet werden.