

138. Thermisches Verhalten von 1,2-Dipropenylbenzolen

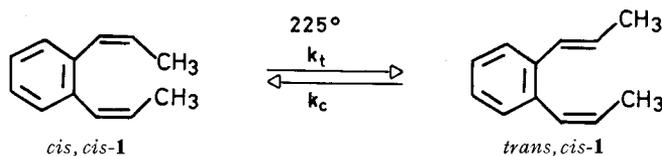
von H. Heimgartner [1], H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

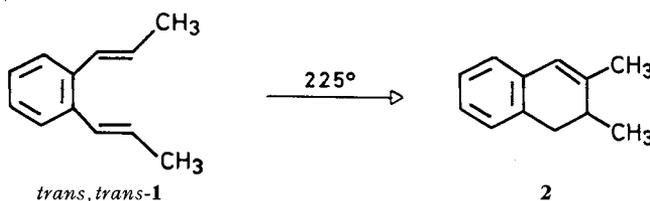
(5. IV. 72)

Summary. 1-*cis*, 2-*cis*-Dipropenylbenzene (*cis,cis*-**1**) isomerises thermally at 215–235° with 1st order kinetics to give *trans,cis*-**1**, and *vice versa*. At equilibrium 89% *trans,cis*- and 11% *cis,cis*-**1** are present. It is shown by thermal rearrangement of *cis,cis*-2',2''-**d₂**-**1** that the isomerisation is attributable to aromatic [1,7*a*]-sigmatropic H-shifts. *trans,trans*-**1** rearranges thermally at 225–245° to yield 2,3-dimethyl-1,2-dihydronaphthalene (**2**). The formation of **2** can be visualized by disrotatory ring closure followed by an aromatic [1,5*s*]-sigmatropic H-shift. **2** is also formed when *cis,cis*- or *trans,cis*-**1** are heated for 153 h at 225°. Besides **2** a small amount (3%) of 1-ethyl-1,2-dihydronaphthalene (**5**) is formed. The rearrangement of *trans,trans*-**1** and *trans,trans*-2',2''-**d₂**-**1** shows a secondary isotope effect $k_H/k_D = 0,90$.

In einer vorläufigen Mitteilung [2] wurde gezeigt, dass 1-*cis*, 2-*cis*-Dipropenylbenzol (*cis,cis*-**1**) beim Erhitzen auf 225° über aromatische [1,7*a*]-sigmatropische H-Verschiebungen mit 1-*trans*, 2-*cis*-Dipropenylbenzol (*trans,cis*-**1**) im Gleichgewicht steht.



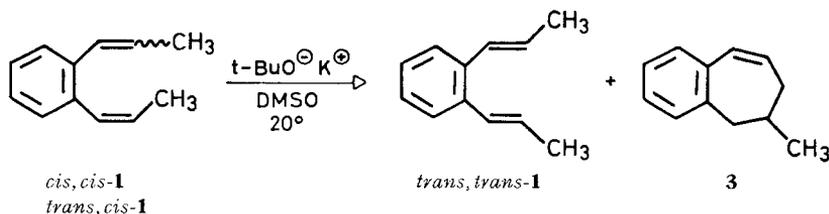
1-*trans*, 2-*trans*-Dipropenylbenzol (*trans,trans*-**1**) geht unter den gleichen Bedingungen einen electrocyclischen Ringschluss ein und gibt 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**2**).



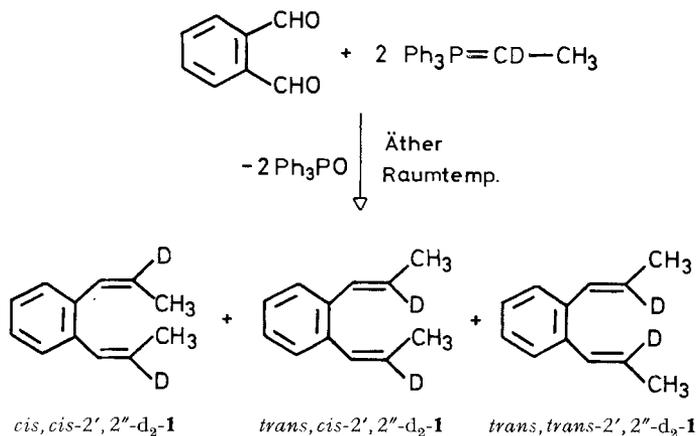
Die vorliegende Arbeit enthält eine Diskussion dieser Ergebnisse, ergänzende Versuche und den exp. Teil.

1. Herstellung der 1,2-Dipropenylbenzole. – Bei der *Wittig*-Reaktion von Phthaldialdehyd mit Äthyliden-triphenylphosphoran in Äther [3] (vgl. auch [4]) erhielt man 1-*cis*, 2-*cis*- (*cis,cis*-**1**), 1-*trans*, 2-*cis*- (*trans,cis*-**1**) und 1-*trans*, 2-*trans*-Dipropenylbenzol (*trans,trans*-**1**). Das Verhältnis der drei Isomeren hängt dabei sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab, insbesondere vom Mengenverhältnis der beiden Reaktionspartner. Während bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von

Phthaldialdehyd und Äthyliden-triphenylphosphoran die drei Isomeren *cis,cis-*, *trans,cis-* und *trans,trans-1* im Verhältnis von 3:5:2 gebildet wurden [5], erhielt man die Isomeren im Verhältnis von 3:3:1, wenn der Phthaldialdehyd in 5% Überschuss zugegeben wurde. Auch die Geschwindigkeit der Aldehydzugabe spielt eine Rolle, da bei langsamem Zutropfen mehr *trans,cis-* und *trans,trans-1* auf Kosten des *cis,cis-* Isomeren entstanden. Dieser Befund lässt sich mit einer basenkatalysierten Isomerisierung der durch eine kinetisch kontrollierte Reaktion gebildeten *cis,cis-* bzw. *trans,cis-* Isomeren erklären, wobei diese in das thermodynamisch stabilere *trans,trans-1* übergehen (vgl. auch [6]). Diese Annahme wird durch die Isomerisierung eines Gemisches aller drei Isomeren (18:12:1) mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid (DMSO) (15 Min. bei 20°), die ein Produktgemisch von 78% *trans,trans-1*, 4% 6-Methyl-1,2-benzo-cyclohepta-1,3-dien (**3**) und 17% *trans,cis-1* ergibt (Gesamtausbeute 76%), bestätigt. Wurde der Isomerisierungsansatz nach 4 Std. aufgearbeitet, konnten nur noch die Produkte *trans,trans-1* und **3** im Verhältnis 1:9 nachgewiesen werden (vgl. auch [3]).



Zur Abklärung des Mechanismus der thermischen *cis,trans*-Isomerisierung von *cis,cis-1* und *trans,cis-1* wurden noch *cis,cis-* und *trans,cis-2'*, 2''-d₂-1 benötigt. Man synthetisierte die deuterierten Verbindungen in Analogie zu den nicht deuterierten



1,2-Dipropenylbenzolen aus 1-Deuterioäthyliden-triphenylphosphoran und Phthaldialdehyd. Das hierfür erforderliche 1,1-Dideuterioäthyl-triphenylphosphoniumbromid wurde in Analogie zu einer Vorschrift von *Pomerantz & Gruber* [7] (vgl. auch [8]) durch Umkristallisation von Äthyl-triphenylphosphoniumbromid aus alkalischem

Deuteriumoxid bei 60° hergestellt. Der basenkatalysierte H/D-Austausch der Wasserstoffatome an C(1) erfolgte in $4,8 \times 10^{-2} N$ Natriumdeuteriooxidlösung sehr leicht. Bei höheren Basekonzentrationen wurden in zunehmendem Masse (vgl. exp. Teil) die Bildung von Benzol und Äthyl-diphenylphosphinoxid (Smp. 124° (Äther) [9]) beobachtet [10].

Die Wittig-Reaktion lieferte in 45% Ausbeute ein ca. 5:4:1-Gemisch von *cis,cis*-, *trans,cis*- und *trans,trans*-2',2''-d₂-1. Die drei Isomeren wurden durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt. Die Strukturzuordnung wurde auf Grund der NMR.-Spektren und des gas-chromatographischen Vergleichs mit den nicht deuterierten Verbindungen an Kapillarkolonnen (vgl. [11]) getroffen. Im NMR.-Spektrum¹⁾ weist *cis,cis*-2',2''-d₂-1 ein Aromatenmultipllett bei 7,13 ppm auf. Die beiden H-Atome an C(1') und C(1''), die in *cis,cis*-1 als Dublett \times Quartett erscheinen, absorbieren als schmales Multipllett bei 6,36 ppm, während die Restprotonen (0,11H) an C(2') und C(2'') als Dublett \times Quartett bei 5,70 ppm erscheinen. Ein breites Singulett bei 1,72 ppm kann den Methylgruppen an C(2') und C(2'') zugeordnet werden (vgl. Fig. 3). Die Multiplizität der Signale von H an C(1') und C(1'') und der Methylgruppen an C(2') und C(2'') zeigt, dass sich das Deuterium an C(2') und C(2'') befindet. Die NMR.-Spektren von *trans,cis*- (vgl. Fig. 3) und *trans,trans*-2',2''-d₂-1 stehen ebenfalls mit einem >92proz. Deuteriumgehalt in 2'- und 2''-Stellung im Einklang (vgl. [5] und exp. Teil). Der massenspektrometrisch und durch Verbrennungsanalyse bestimmte Gesamtdeuteriumgehalt der Isomeren kann der Tab. 3 entnommen werden.

2. Thermische Umlagerungen der 1,2-Dipropenylbenzole. – Wird *cis,cis*-1 oder *trans,cis*-1 in 1proz. Decanlösung auf >215° erhitzt, so werden die beiden Isomeren wechselseitig ineinander umgewandelt. Die Bildung von *trans,trans*-1 oder seiner Folgeprodukte (vgl. weiter unten) wird dabei nicht beobachtet. Unabhängig davon, ob man von *cis,cis*-1 oder *trans,cis*-1 ausgeht, erhält man dasselbe Gleichgewichtsgemisch, das sich im untersuchten Temperaturbereich (215–235°, vgl. Tab. 1) aus etwa 89% *trans,cis*-1 und 11% *cis,cis*-1 zusammensetzt. Die thermische Äquilibrierung der beiden Isomeren erfolgt nach einer Kinetik 1. Ordnung (vgl. Fig. 1). Die aus der zeitlichen Verfolgung der Isomerisierung von *cis,cis*-1 erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_t und k_c sind in Tab. 1 zusammengestellt (vgl. auch exp. Teil). Die Bestimmung von k_t und k_c aus der Isomerisierung von *trans,cis*-1 ergibt vergleichbare Werte, die jedoch mit einem wesentlich grösseren relativen Fehler behaftet sind. Die gas-chromatographische Auswertung weist hier wegen der geringen Zunahme der *cis,cis*-Menge (1,2% \rightarrow 10,6%) grössere Streuungen auf. Aus den k_t -Werten, die aus der *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung erhalten werden, ergibt sich für 225° ein $\Delta H_t^\ddagger = (32 \pm 2)$ kcal/Mol und $\Delta S_t^\ddagger = -18$ e. u. Die stark negative Aktivierungsentropie steht im Einklang mit einer konzertierten [1,7a]-Wasserstoffverschiebung, in deren Folge im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukt **4** gebildet wird, das dann in einer raschen Folgereaktion über eine weitere [1,7a]-Wasserstoffverschiebung *cis,cis*- oder *trans,cis*-1 zurückbilden kann (vgl. Schema 1). Das berechnete ΔH_t^\ddagger stellt demnach die Aktivierungsenthalpie des Desaromatisierungsschrittes dar.

¹⁾ NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 100 MHz; chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der thermischen cis,trans-Isomerisierung von 1-cis,2-cis-Dipropenylbenzol (cis,cis-1) in Decan^{a)}

Temperatur (°C)	Gleichgewichtsgemisch		$(k_t + k_c) \times 10^3$ (Std. ⁻¹)	$k_t \times 10^3$ (Std. ⁻¹)	$k_c \times 10^3$ (Std. ⁻¹)
	cis,cis-1 (%)	trans,cis-1 (%)			
214,8	12,6 ^{b)}	87,4 ^{b)}	2,30	2,12	0,27
225,0	11,0	89,0	4,95	4,42	0,53
235,1	11,3	88,7	9,06	8,08	0,98

a) Die Geschwindigkeitskonstanten k_t und k_c (vgl. Schema 1, S. 1389) wurden aus der Beziehung

$$(k_t + k_c)t = \ln \frac{(Ka - a')}{(Ka - a') - (K + 1)x} \quad [11a] \text{ bestimmt.}$$

$$a = \% \text{ cis,cis-1 z. Z. } t_0$$

$$a' = \% \text{ trans,cis-1 z. Z. } t_0$$

$$x = \text{Zuwachs von trans,cis-1 bis z. Z. } t$$

$$K = \frac{\% \text{ trans,cis-1 im Gleichgewicht}}{\% \text{ cis,cis-1 im Gleichgewicht}}$$

b) In diesem Versuch war das Gleichgewicht bei der letzten Bestimmung noch nicht erreicht. Zur Berechnung von k_t und k_c wurde $K = 8,021$ gesetzt.

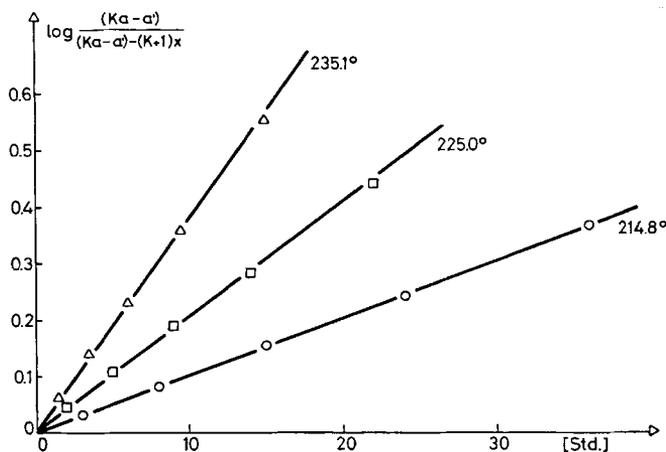
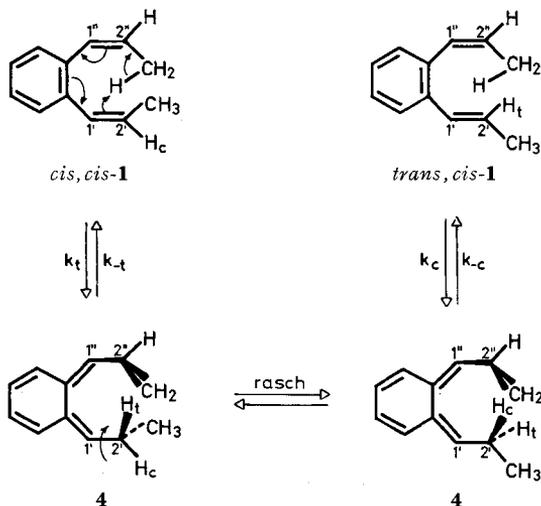


Fig. 1. Graphische Darstellung zur Bestimmung von $(k_t + k_c)$ ^{a)} der cis,trans-Isomerisierung von 1-cis,2-cis-Dipropenylbenzol (cis,cis-1)

a) Siehe Fussnote a) zu Tab. 1.

Wird cis,cis-1 oder trans,cis-1 über 10 Halbwertszeiten (153 Std.) auf 225° erhitzt, so beobachtet man das Auftreten von 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**2**) zu 11% und 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**5**) zu 3%. Die Bildung von **5** kann als ein Beweis für das Auftreten des o-Chinodimethans **4** angesehen werden, denn es folgt direkt aus dem disrotatorischen Ringschluss von **4** (Schema 2). Das Dihydronaphthalin **2** entsteht sicher durch disrotatorischen Ringschluss von trans,cis-1 oder auch cis,cis-1, wobei intermediär die beiden 2,3-Dihydronaphthaline **a** bzw. **b** auftreten sollten, die dann rasch durch eine [1,5]-H-Verschiebung in **2** übergehen. Diese Annahme wird bestätigt durch die thermische Umlagerung von trans,trans-1, das nach

Schema 1



einer Kinetik 1. Ordnung (vgl. Fig. 2) ebenfalls quantitativ in 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**2**) übergeführt wird. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung (vgl. Tab. 2) lässt sich berechnen, dass $\Delta H^\ddagger = (32,3 \pm 3,0)$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -(19 \pm 3)$ e.u. beträgt. Wie man der Tab. 2 entnehmen kann, wurde der sekundäre Isotopieeffekt k_H/k_D für diese Isomerisierung zu 0,90 bestimmt, was in Übereinstimmung mit einem geschwindigkeitsbestimmenden, konzertierten Ringchluss zu **b** steht (Schema 3).

Die Struktur des 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**2**), das aus einem präparativen Ansatz isoliert wurde, steht im Einklang mit den analytischen und spektroskopischen Daten [5]. Es war identisch mit einer authentischen Probe (vgl. [5]) und wurde bei der Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon [12] in

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung von 1-trans, 2-trans- (trans, trans-**1**) und 1-trans, 2-trans-2', 2''-Dideuterio-dipropenylbenzol (trans, trans-2', 2''-d₂-**1**) in Decan

Temperatur (°C)	$k_H \times 10^2$ (Std. ⁻¹)	$k_D \times 10^2$ (Std. ⁻¹)	k_H/k_D
224,8	1,52	1,68	0,904
235,0	3,32		
244,8	5,61		

2,3-Dimethylnaphthalin übergeführt (Smp. 101–102°). Eine präparative Umlagerung von trans, trans-2', 2''-d₂-**1** ergab deuteriertes **2**, das in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Bildungsweg je ein Deuteriumatom an C(2) und an C(1) enthielt. Die massenspektrometrische D-Bestimmung von trans, trans-2', 2''-d₂-**1** (d₂ = 90,8%, d₁ = 8,2%, d₀ = 1,0%) und 1,2-d₂-**2** (d₂ = 88,7%, d₁ = 8,1%, d₀ = 3,2%) zeigt, dass auch die D-Verschiebung intramolekular erfolgt.

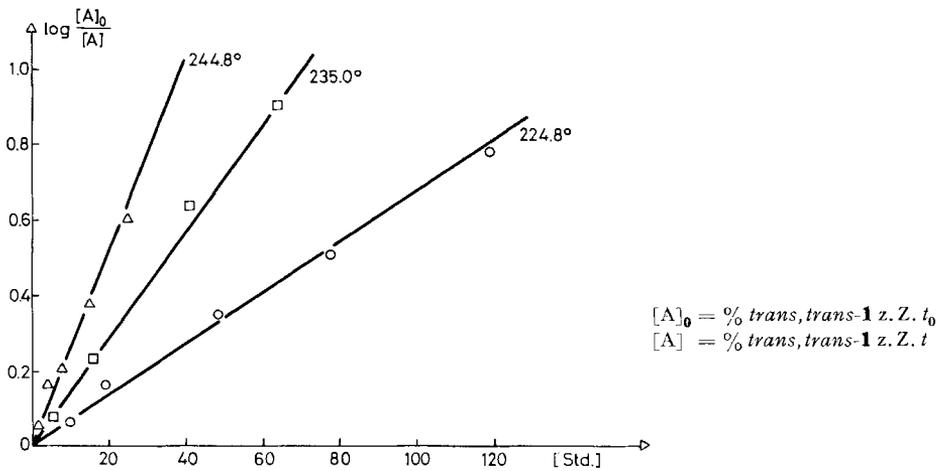
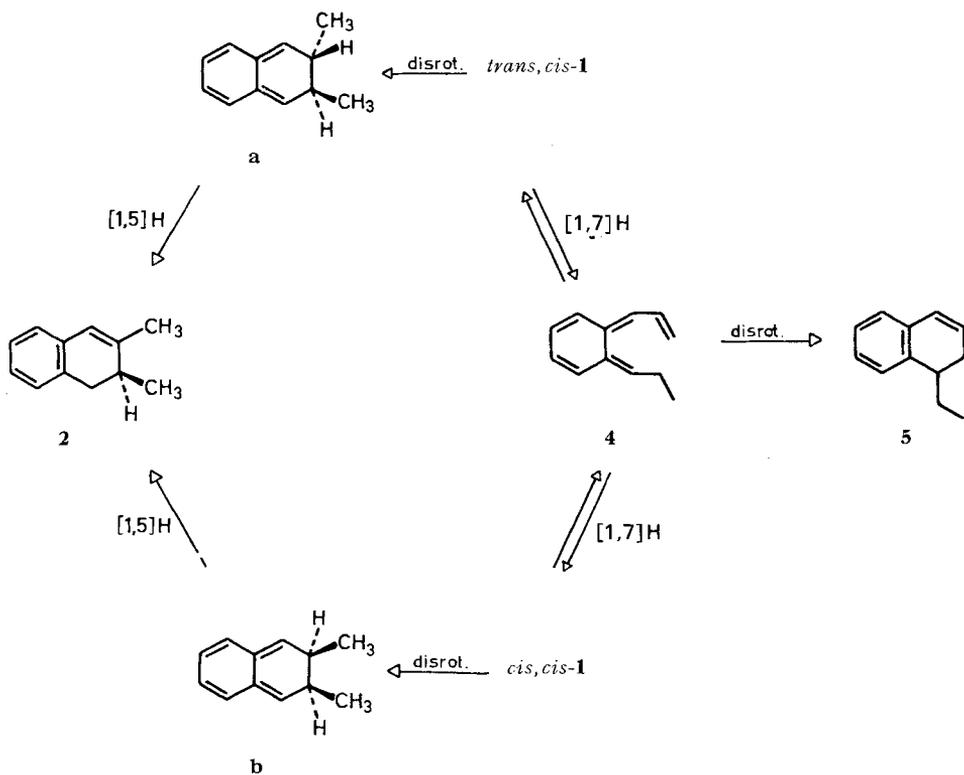
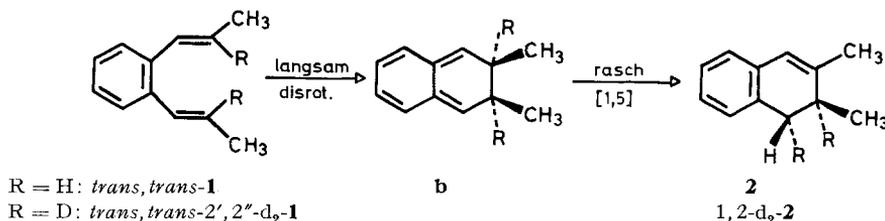


Fig. 2. Graphische Darstellung zur Bestimmung von k der thermischen Umlagerung von 1-trans,2-trans-Dipropenylbenzol (trans,trans-1)

Schema 2



Schema 3



Wenn der im Schema 1 angegebene Mechanismus der thermischen *cis,trans*-Isomerisierung von *cis,cis*- bzw. *trans,cis-1* zutrifft, sollte man erwarten, dass die Isomerisierung von *cis,cis-2',2''-d₂-1* zu einem *trans,cis*-Produkt führt, in welchem sich Deuterium in der *cis*-ständigen Methylgruppe befindet. Zum anderen sollte Deuterium an C(2') der isomerisierten Doppelbindung durch Wasserstoff aus der *cis*-ständigen Methylgruppe an C(2'') ersetzt worden sein. Diese Voraussagen werden durch die Ergebnisse der Erhitzung von *cis,cis-2',2''-d₂-1* in Decan auf 220° bzw. 245° bestätigt. Fig. 3 zeigt den Bereich der Vinylprotonen und den Bereich der Methylgruppen in den 100-MHz-NMR.-Spektren von *cis,cis*- und *trans,cis-2',2''-d₂-1*, die aus der Wittig-Reaktion gewonnen wurden (vgl. exp. Teil), und von *cis,cis*- und *trans,cis-d₂-1*, die aus einer 7stdg. Erhitzung von *cis,cis-2',2''-d₂-1* in Decan auf 220° (ca. 0,2 Halbwertszeiten) gewonnen wurden. Das nach der Erhitzung zurückisolierte *cis,cis-d₂-1* zeigt ein unverändertes Spektrum, das schon in Abschnitt 1 besprochen wurde. Eine deutliche Veränderung gegenüber dem synthetischen Produkt beobachtet man aber im Spektrum des aus der Erhitzung erhaltenen *trans,cis*-Isomeren. Im Bereich von H an C(2') und C(2'') tritt verstärkt ein Dublett \times Quartett-Signal hervor, das auf Grund der beobachteten Kopplungskonstanten von 15,5 Hz dem Proton an C(2') der isomerisierten *trans*-Doppelbindung zugewiesen werden kann. Im Einklang mit dieser Zuordnung steht das Auftreten eines neuen Signals bei 6,55 ppm, das als äussere Linie des Dubletts ($J = 15,5$ Hz) von H an C(1') interpretiert werden kann (vgl. [5]). Ein Vergleich der Signale der *trans*-ständigen Methylgruppen an C(2') der beiden *trans,cis*-Verbindungen zeigt, dass in der aus der thermischen Isomerisierung gewonnenen Probe zwei neue Linien im Abstand von 8,0 Hz auftreten, die als die äusseren Linien des Dublett \times Dublett-Signals ($J_{2',\text{CH}_3} + J_{1',\text{CH}_3} = 8,0$ Hz [5]) der Methylgruppe an C(2') verstanden werden können. Sie können nur auftreten, wenn bei der Isomerisierung an C(2') ein Proton eingebaut wird. Das Signal der *cis*-ständigen Methylgruppe in *trans,cis-d₂-1* hat die Feinaufspaltung von 2,0 Hz weitgehend verloren. Wie man der Tab. 3, die die Integrationswerte der Signalflächen enthält, entnehmen kann, findet man in dieser Methylgruppe etwa 7% Deuterium (0,20D), während die *trans*-ständige Methylgruppe innerhalb der Messgenauigkeit kein Deuterium enthält.

Ähnliche Beobachtungen werden bei einer 7stdg. Erhitzung von *cis,cis-2',2''-d₂-1* in Decan auf 245° (ca. 3,5 Halbwertszeiten) gemacht. Hierbei wird *trans,cis-d₂-1* in 75proz. Ausbeute gebildet. Die in Tab. 3 aufgeführten Integrationswerte zeigen, dass in diesem Falle an C(2') und C(2'') 78% Wasserstoff gefunden wird. Auch hier kann dem NMR.-Spektrum entnommen werden, dass der Einbau des Wasserstoffes vor allem an C(2') der isomerisierten *trans*-Doppelbindung erfolgt. Entsprechend enthält die *cis*-ständige Methylgruppe an C(2'') mehr Deuterium, nämlich 23% (0,68D).

Tabelle 3. Deuteriumbestimmungen in den 2', 2''-Dideuterio-1,2-dipropenylbenzolen

Erhit- zungs- versuch	Verbindung	Isome- risierung (%)	Integrationswerte aus den NMR.-Spektren ^{a)}			MS.- Deuterium- Bestim- mung (%)	Verbren- nungs- analyse D/Molekel
			H an C(1') und C(1'')	H an C(2')	CH ₃ an C(2'')		
220° 7 Std.	<i>cis, cis</i> -2', 2''-d ₂ - 1	0	2,00	0,11	6,15	d ₀ = 2,1 d ₁ = 9,9 d ₂ = 88,0	1,94
	<i>trans, cis</i> -2', 2''-d ₂ - 1	0	2,00	0,16	3,01 an C(2') 3,01 an C(2'')	d ₀ = 1,7 d ₁ = 10,6 d ₂ = 87,7	1,92
	<i>cis, cis</i> -d ₂ - 1 ^{b)}	14,5	2,00	0,14	6,11	d ₀ = 2,7 d ₁ = 10,2 d ₂ = 87,1	2,01
	<i>trans, cis</i> -d ₂ - 1	14,5	2,00	0,44	3,02 an C(2') 2,80 an C(2'')	d ₀ = 1,6 d ₁ = 11,2 d ₂ = 87,2	1,93
245° 7 Std.	<i>cis, cis</i> -2', 2''-d ₂ - 1	0	2,00	0,17	6,04	d ₀ = 2,4 d ₁ = 21,5 d ₂ = 76,1	1,84
	<i>trans, cis</i> -2', 2''-d ₂ - 1	0	2,00	0,18	3,05 an C(2') 3,02 an C(2'')	d ₀ = 2,2 d ₁ = 21,4 d ₂ = 76,4	1,85
	<i>cis, cis</i> -d ₂ - 1 ^{b)}	73,7 ^{c)}	2,00	0,39	5,65	d ₀ = 2,6 d ₁ = 21,5 d ₂ = 75,9	1,90
	<i>trans, cis</i> -d ₂ - 1	73,7 ^{c)}	2,00	0,78	2,90 an C(2') 2,32 an C(2'')	d ₀ = 2,7 d ₁ = 21,5 d ₂ = 75,8	1,95

a) NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 100 MHz; die angegebenen Integrationswerte sind Mittelwerte aus 10 Integralen; H an C(1') und C(1'') wurde als Integrationsstandard = 2,00 gesetzt.

b) Aus dem Isomerisierungsansatz zurückisoliertes Material.

c) Neben den Dipropenylbenzolen lagen 6% der Dihydronaphthaline **2** und **5** vor.

3. Diskussion. – Die thermische Isomerisierung *cis, cis*-**1** \rightleftharpoons *trans, cis*-**1** erfolgt, wie die Versuche zeigen, über aromatische [1,7a]-sigmatropische H-Verschiebungen, wobei als Zwischenprodukt das *o*-Chinodimethan **4** auftritt (vgl. Schema 1, S. 1389). In *trans, cis*-d₂-**1**, das nach 7stdg. Erhitzen von *cis, cis*-2', 2''-d₂-**1** auf 220° (ca. 0,2 Halbwertszeiten) erhalten wird, sind dabei etwa 33% des Deuteriums an C(2') durch Wasserstoff aus der *cis*-ständigen Methylgruppe an C(2'') ausgetauscht. Dieser Befund lässt sich wie folgt erklären. Das aus der [1,7]-Wasserstoff-Übertragung resultierende *o*-Chinodimethan **4** (vgl. Schema 4) liegt in den beiden diastereoisomeren Konforma-

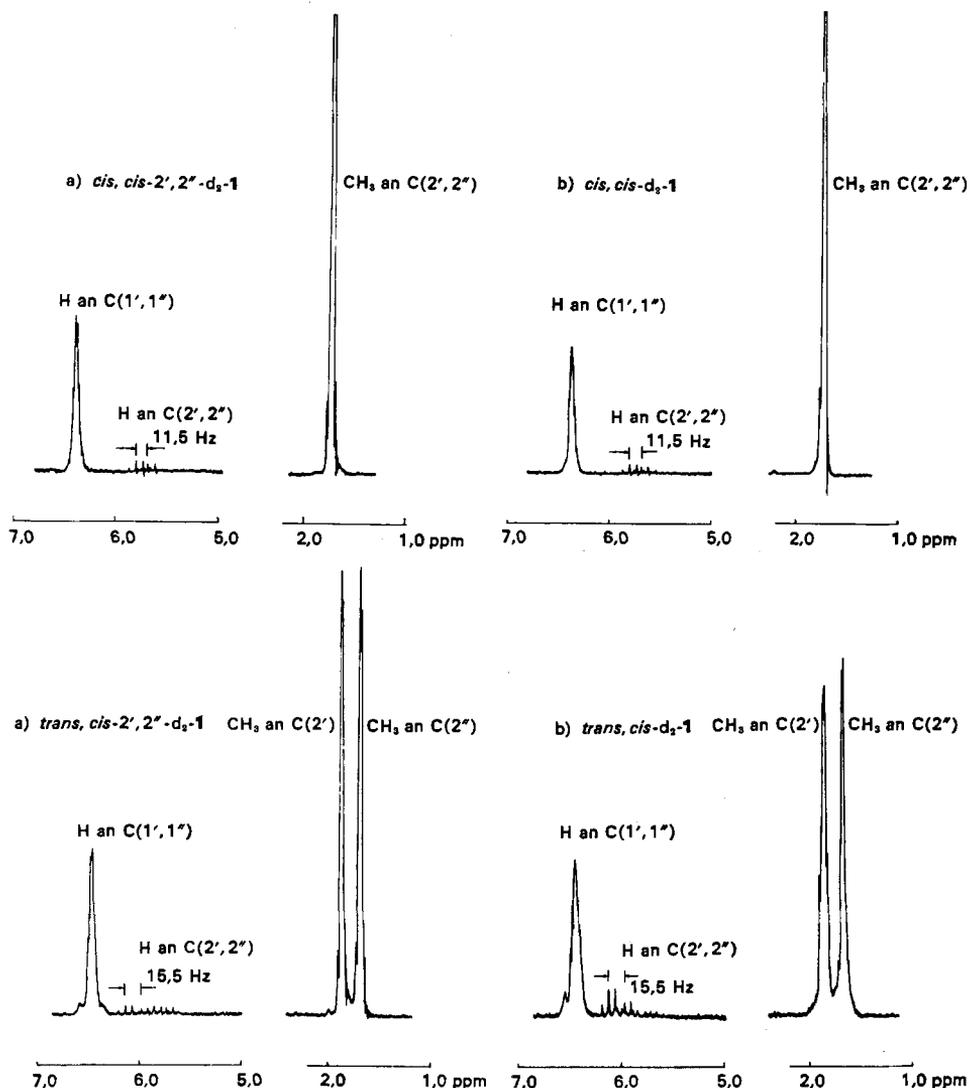


Fig. 3. Ausschnitte der 100-MHz-NMR.-Spektren von 1-*cis*, 2-*cis*- und 1-*trans*, 2-*cis*-2', 2''-*d*₂-Dipropenylbenzol (*cis, cis*- und *trans, cis*-2', 2''-*d*₂-1) in Tetrachlorkohlenstoff

a) *d*₂-Isomere aus der Wittig-Reaktion

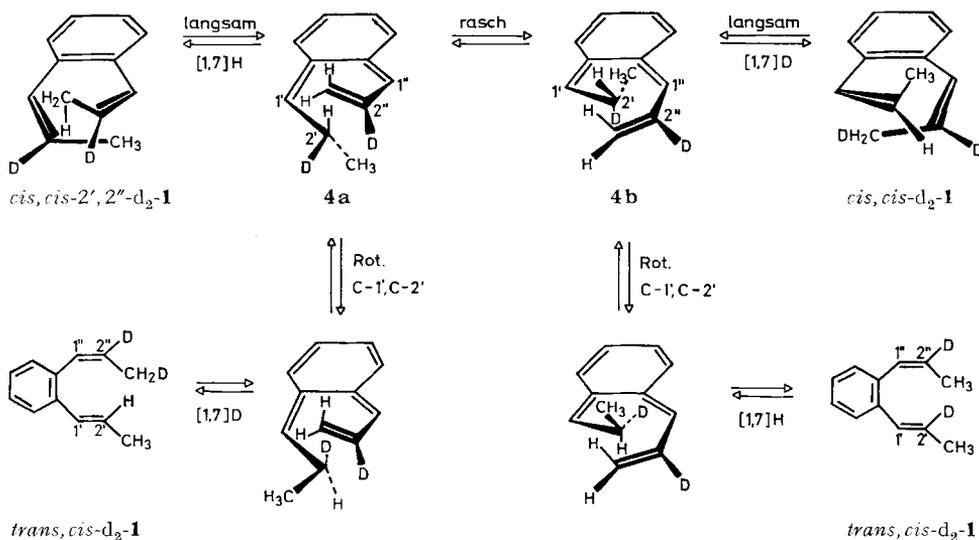
b) *d*₂-Isomere aus 14stdg. Erhitzung von *cis, cis*-2', 2''-*d*₂-1 auf 200°

tionen **4a** und **4b** vor²⁾, woraus *trans, cis-d*₂-1 gebildet werden kann. *trans, cis-d*₂-1, das an C(2') ein Wasserstoffatom trägt, kann dabei nur durch eine [1,7]-sigmatropische D-Verschiebung aus **4a** gebildet werden, während *trans, cis-d*₂-1, das an C(2') ein Deuteriumatom trägt, nur durch eine [1,7]-sigmatropische H-Verschiebung aus **4b**

²⁾ Die diastereoisomeren Formen **4a** und **4b** des *d*₂-*o*-Chinodimethans würden auch durch eine [1,7 *a*]-sigmatropische H-Verschiebung aus *trans, cis*-2', 2''-*d*₂-1 entstehen.

resultieren kann. Unter der Voraussetzung, dass die Umwandlung $4a \rightleftharpoons 4b$ und auch die Rotationen um die C(1'),C(2')-Bindung im Vergleich zu der Wasserstoff- bzw. Deuteriumverschiebung rasch erfolgen, sollte der Anteil von *trans,cis*- d_2 -**1**, der aus **4a** bzw. **4b** entsteht, durch den primären Isotopieeffekt der [1,7]-H-Verschiebung bestimmt werden. Ein solcher Isotopieeffekt ist noch nicht experimentell bestimmt worden³⁾. Bekannt ist hingegen die Temperaturabhängigkeit des primären Isotopieeffektes der [1,5]-sigmatropischen Wasserstoffverschiebung in *cis*-Penta-1,3-dien [13]. Für 220° ergibt sich $k_H/k_D = 4,8$. Unter der Annahme, dass der primäre Isotopieeffekt der [1,7]-H-Verschiebung im *o*-Chinodimethan **4** hiermit vergleichbar ist, lässt

Schema 4



sich abschätzen, dass sich nach 0,2 Halbwertszeiten in *trans,cis*- d_2 -**1** 32% Wasserstoff an C(2') und C(2'') (24% an C(2') und 8% an C(2'')) befinden sollten. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten. Das nach Schema 4 zu erwartende *cis,cis*- d_2 -**1**, das an C(2') ein Wasserstoffatom trägt, kann beim Erhitzen auf 220° (0,2 Halbwertszeiten) bei der NMR.-Integration des zurückisolierten *cis,cis*-Isomeren noch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Bei längerer Erhitzungszeit (ca. 3,5 Halbwertszeiten, vgl. Tab. 3, 245°-Versuch) wird auch im zurückisolierten *cis,cis*-Isomeren ein erhöhter Wasserstoffeinbau an C(2') und C(2'') nachgewiesen, dem ein Deuteriumeinbau in die Methylgruppen an C(2') und C(2'') entspricht. Während bei kurzzeitiger Erhitzung (z.B. 0,2 Halbwertszeiten) vor allem die Isomerisierung von *cis,cis*-2',2''- d_2 -**1** eine Rolle spielt, macht sich nach 3,5 Halbwertszeiten (245°-Versuch) in verstärktem Masse die Isomerisierung des gebildeten *trans,cis*-Isomeren bemerkbar, was durch den vermehrten Wasserstoffeinbau an C(2') zum Ausdruck kommt.

³⁾ Versuche, den primären Isotopieeffekt der [1,7]-sigmatropischen H-Verschiebung in 1-*cis*,2-*cis*-Octadeuterio-dipropenylbenzol zu bestimmen, sind geplant.

Im Gegensatz zu *trans,trans*-**1**, das bei 225° leicht einen electrocyclischen Ringschluss zum 2,3-Dimethyl-2,3-dihydronaphthalin (**b**, vgl. Schema 3, S. 1391) eingeht, so dass nach 120stdg. Erhitzungsdauer 84% des 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**2**) gefunden werden (vgl. Tab. 6, S. 1401), dominiert beim Erhitzen von *cis, cis*- bzw. *trans, cis*-**1** die [1,7*a*]-sigmatropische H-Verschiebung. Nach 153- bzw. 131stdg. Erhitzen auf 225° können nur 11% bzw. 10% **2** und 3% 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**5**) neben *cis, cis*- und *trans, cis*-**1** nachgewiesen werden. Der disrotatorische Ringschluss zu **b** erfolgt somit in *trans,trans*-**1** ca. 10mal rascher als in *cis, cis*-**1** (bzw. der Ringschluss zu **a** in *trans, cis*-**1**; vgl. Schema 2, S. 1899). Da die Aktivierungsenthalpie für die Cyclisierung von *trans,trans*-**1** zu 32 kcal/Mol bestimmt wurde, kann man abschätzen, dass die Aktivierungsenthalpie für die Cyclisierung von *trans, cis*-**1** bzw. *cis, cis*-**1** etwa 34 kcal/Mol betragen sollte. Die Aktivierungsenthalpie ΔH_i^\ddagger für die *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung von *cis, cis*-**1** wurde ebenfalls zu 32 kcal/Mol bestimmt. Damit beträgt die Differenz in den Aktivierungsenthalpien für die [1,7]-Wasserstoffverschiebung und die Cyclisierung in *cis, cis*-**1** etwa 2 kcal/Mol. Diese Differenz kann durch sterische Faktoren erklärt werden. Der Einfachheit halber sei die [1,7]-sigmatropische H-Verschiebung bzw. Cyclisierung im entsprechenden Octa-2-*cis*,4-*cis*,6-*cis*-trien betrachtet [14]. Die Stereochemie der [1,7]-H-Verschiebung wird durch ψ_4 des entsprechenden Heptatrienylradikals und die Stereochemie des Ringschlusses durch ψ_3 des Hexatriensystems bestimmt (vgl. Fig. 4). Für beide Reaktionen ist eine cisoide Anordnung des Octatriensystems erforderlich⁴⁾. Auf Grund der *cis*-stehenden Methylgruppen an C(2) und C(6) wird die cisoide Konformation eine helixartige Geometrie besitzen. Wie man aus Fig. 4 entnehmen kann, ist diese Geometrie sterisch günstig für die [1,7*a*]-sigmatropische H-Verschiebung, aber ungünstig für einen disrotatorischen Ringschluss. Dass [1,7*a*]-Wasserstoffverschiebungen in *cis*-alkylsubstituierten Hexatriensystemen rascher ablaufen als disrotatorische Ringschlüsse, wird allgemein beobachtet [15]. Auch die von Ramage & Sattar [16] als ungewöhnlich bezeichnete Stereochemie des 8,9-Dimethyl-8,9-dihydro-1-tetralons (**7**), das beim Er-

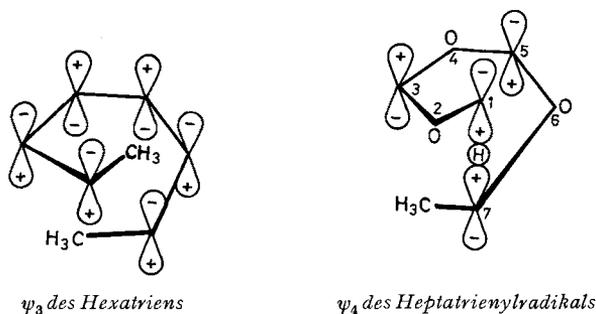
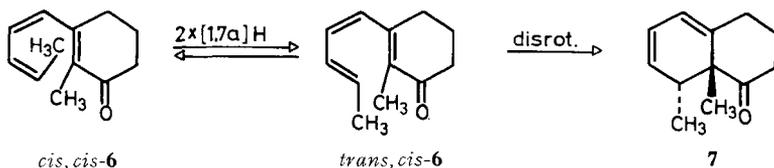


Fig. 4

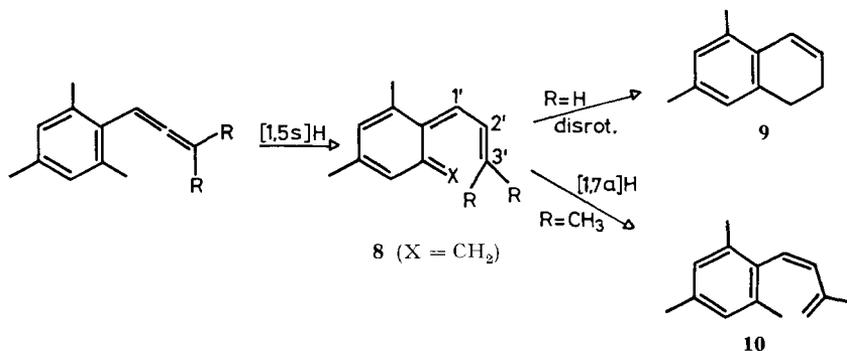
hitzen von 2-Methyl-3-(penta-1-*cis*,3-*cis*-dienyl)-cyclohex-2-en-1-on (*cis, cis*-**6**) entsteht, wird verständlich, wenn man annimmt, dass zuerst durch [1,7]-Wasserstoff-

⁴⁾ Die für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Reaktionen *cis, cis*-**1** \rightarrow **4** (vgl. Schema 1, S. 1389) bzw. *trans,trans*-**1** \rightarrow **b** (vgl. Schema 3, S. 1391) beobachteten ähnlichen Aktivierungsentropien stehen damit im Einklang.

verschiebungen *trans,cis*-6 gebildet wird, welches sich dann disrotatorisch zu 7 cyclisiert^{4a)}.



Auch in ω -Vinyl-*o*-chinodimethanen 8, die beim Erhitzen von Allenylmesitylenen durch [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebung entstehen, tritt bevorzugt die [1,7]-H-Verschiebung zum Buta-1',3'-dienyl-mesitylen 10 ein, wenn sich an C(3') Methylgruppen befinden [17]. Dass [1,7a]-H-Wanderungen rascher bzw. vergleichbar rasch



verlaufen wie Cyclisierungen des Hexatriensystems, beobachtet man auch in ω -Vinyl-*o*-chinomethanen des Typs 8 (X = O) [18].

Wie zu erwarten, beobachtet man bei den zu den Octa-2,4,6-trienen vinylogenen Systemen, den Deca-2,4,6,8-tetraenen, keine [1,9s]-sigmatropische H-Verschiebungen, sondern nur noch Cyclisierung zu 7,8-Dimethyl-cycloocta-1,3,5-trienen [19], da jetzt die helicale Anordnung günstig für den konrotatorischen Ringschluss, aber ungünstig für eine suprafaciale Wasserstoffverschiebung ist⁵⁾. Dass ein thermischer, konrotatorischer Ringschluss in einem verdrillten Octa-1,3,5,7-tetraen sehr leicht erfolgt, zeigten kürzlich auch *Staley & Henry* [20].

Der thermische electrocyclic Ringschluss von *trans,trans*-2',2''-d₂-1 muss zu *cis*-2,3-Dideuterio-*cis*-2,3-dimethyl-2,3-dihydronaphthalin (d₂-b) führen und die

^{4a)} Die kürzlich von *Conia* [16a] vorgeschlagene Deutung kann nicht zutreffen, da die eine En-Reaktion ermöglichende Konformation des Enols von 6 zu einem Produkt 7 mit *cis*-ständigen Methylgruppen führen müsste.

⁵⁾ Ähnliche Überlegungen sollten auch für Diensysteme gelten. In der Regel beobachtet man jedoch, dass hier die [1,5s]H-Verschiebungen rascher erfolgen als die entsprechenden konrotatorischen electrocyclic Ringschlüsse zu Cyclobutenen [13] [21]. Hierfür können sicher die in den Cyclobutensystemen auftretenden Ringspannungen verantwortlich gemacht werden. Bei höheren Temperaturen (> 300°) beobachtet man sowohl H-Verschiebungen als auch Electrocyclisierungen [22]. Es sind jedoch hochsubstituierte Hexa-2,4-diene bekannt, bei denen die konrotatorischen Ringschlüsse rascher verlaufen als [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebungen [23].

nachfolgende rasche [1,5s]-sigmatropische D-Verschiebung damit obligatorisch zu *cis*-1,2-Dideuterio-2,3-dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (1,2-d₂-**2**, vgl. Schema 3, S. 1391). Leider fanden wir keine analytische oder experimentelle Methode [24], um die *cis*-Stellung der Deuteriumatome an C(1) und C(2) zu beweisen.

Der beim elektrocyclischen Ringschluss von *trans,trans*-2',2''-d₂-**1** beobachtete sekundäre kinetische Isotopieeffekt $k_H/k_D = 0,90$ liegt in derselben Grössenordnung wie die Isotopieeffekte anderer konzertierter Reaktionen, bei denen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sp^2C_{-D} -Bindungen in sp^3C_{-D} -Bindungen übergeführt werden [25]. So beträgt z. B. der intramolekulare D-Effekt bei der *Diels-Alder*-Reaktion von Hexachlorcyclopentadien mit 1,1-Dideuterioallen pro D-Atom 0,95 [25a], was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von uns bestimmten Isotopieeffekt von ebenfalls 0,95 pro D-Atom steht. Auch der sekundäre, kinetische Isotopieeffekt der *Cope*-Umlagerung ($k_H/k_D = 0,94$) [25c] stimmt mit diesen Werten recht gut überein. Unseres Wissens ist mit der Cyclisierung von *trans,trans*-2',2''-d₂-**1** zum ersten Mal der Isotopieeffekt für einen elektrocyclischen Ringschluss bestimmt worden.

Wir danken Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und Herrn Dr. *T. Winkler* für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *M. Hesse* für Massenspektren, Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren, Herrn Prof. *K. Grob* für Ratschläge bei der Gas-Chromatographie und Herrn *S. Chaloupka* für präparative gas-chromatographische Trennungen.

Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds* und von der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – *Smp.* mit dem Schmelzpunktapparat *Mettler FP-2*. – *UV.-Spektren* in Hexan (*Uvasol, Merck*); Angaben der Extremwerte in nm (log ϵ). *IR.-Spektren* als Film; Angaben in cm^{-1} . *NMR.-Spektren* in CCl_4 bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett; *qi* = Quintett, *br* = breit und *m* = Multiplett. *Massenspektren (MS.)* an einem *CEC*-Gerät Typ 21-110 B bei 70 eV; Angaben der Pike in m/e (%). – *Deuteriumbestimmungen* nach *Horaček* [26] – *Frohofer* mit infrarotspektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers, massenspektrometrisch bei 12 eV und NMR.-spektroskopisch.

Abdampfoperationen mit Rotationsverdampfer bei 30–40°/12 Torr. Die *Destillation* kleiner Substanzmengen erfolgte im Kugelrohr (Luftbad). – *Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.)* an Kieselgel *Merck HF* ₂₅₄ mit Pentan oder Hexan. Sprühreagenz: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung. – *Präparative Chromatographie* an Kieselgel *Merck* 0,05–0,2 mm mit Pentan oder Hexan als Elutionsmittel.

Analytische Gas-Chromatogramme (KGC.) an den *C. Erba*-Geräten D-AID (FID) mit Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [11], beladen mit F-50 oder XE-60 (26 bzw. 22 m × 0,35 mm); Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertung mit elektronischem Integrator (*Infotronics* CRS-101); die angegebenen Werte stellen die Mittel aus 3 Chromatogrammen dar; besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. – *Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.)* an *F. & M.*- (Modell 770) bzw. *C. Erba*-(GT)-Geräten mit Kolonnen der Dimension 4 m × 19 mm bzw. 2 m × 10 mm (15% XE-60 auf Chromosorb W, 60–80 mesh).

Präparative thermische Umlagerungen wurden im Hochvakuum (10⁻² Torr) in Pyrex-Bombenrohren vorgenommen, die ausgedämpft und mit bidest. Wasser gespült worden waren. Temperaturkonstanz im Bombenofen ± 2°. Die *analytischen thermischen Umlagerungen* erfolgten im Hochvakuum (10⁻² Torr) in Pyrexbombchen (Volumen ca. 1 ml), die wie beschrieben behandelt worden waren. Temperaturkonstanz des Siliconöl-Thermostaten ± 0,1°. Das für die thermischen Umlagerungen verwendete Decan wurde durch *Alox (Woelm, basisch, Aktivitätsstufe 1)* filtriert und über Calciumhydrid unter Argon destilliert.

1. Synthese der 2',2''-Dideuterio-1,2-dipropenylbenzole (2',2''-d₂-1). – 90 g (0,241 Formelgewichte) Äthyl-triphenylphosphoniumbromid [4] wurden in Analogie zu [7] in einer Lösung von 0,1 g Natrium in 90 ml D₂O (*Reaktor AG Würenlingen*, 99,7% Deuterium) ($4,8 \times 10^{-2} N$ NaOD) während 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Salz abgenutscht, die Mutterlauge auf ca. 20 ml eingecngt und auf 5° abgekühlt. Das aus der Mutterlauge gewonnene Salz wurde mit der ersten Portion vereinigt und der Deuteriumaustausch in 90 ml D₂O (99,9% Deuterium) wiederholt. Das Phosphoniumsalz wurde über Phosphorpentoxid im Hochvakuum bei 100° getrocknet bis keine Gewichtsabnahme mehr zu beobachten war. Die Ausbeute an 1,1-Dideuterioäthyl-triphenylphosphoniumbromid betrug 87 g (96,5%); Smp. 206,5–207,0°. Der Deuteriumgehalt wurde NMR-spektroskopisch bestimmt (60 MHz; D₂O): 7,85–7,30 (*m*; 15 arom. H). Während im nicht deuterierten Phosphoniumbromid die Methylenprotonen bei 3,15 ($d \times q$; $J_{P,1} = 13$ Hz, $J_{1,2} = 7$ Hz) und die Methylprotonen bei 1,16 ($d \times t$; $J_{P,2} = 20$ Hz, $J_{1,2} = 7$ Hz) erschienen, konnten im deuterierten Phosphoniumsalz im Bereich von 4,0–2,0 keine Protonen nachgewiesen werden. Die Methylgruppe erscheint bei 1,16 (*d*; $J_{P,2} = 20$ Hz).

Bei einem weiteren D-Austausch wurden 2 g des Phosphoniumbromids aus einer Lösung von 0,1 g Natrium in 10 ml D₂O ($4,3 \times 10^{-1} N$ NaOD) umkristallisiert. Dabei konnte nur noch 1,4 g (70%) des deuterierten Salzes isoliert werden. Als Nebenprodukt wurden 150 mg (ca. 10%) Äthyl-diphenylphosphinoxid (Smp. 124°) und Benzol nachgewiesen (vgl. auch [9]).

Einen dritten D-Austausch führte man mit 2 g des Phosphoniumbromids in ca. 4,5 N NaOD-Lösung (1 g Natrium in 10 ml D₂O) durch. Dabei bildete sich beim Erwärmen auf 60° eine ölige Phase, die abpipettiert wurde und aus der nach einiger Zeit Äthyl-diphenylphosphinoxid kristallisierte. Nach einer Umkristallisation aus Äther betrug der Smp. 123,7–124,0°.



67 g (0,18 Formelgewichte) 1,1-Dideuterioäthyl-triphenylphosphoniumbromid wurden in 300 ml Äther aufgeschlämmt, 100 ml einer ca. 20proz. Lösung von Butyllithium in Hexan (*Fluka*) zuge tropft und zum gebildeten Ylid (tieforange Lösung) 12 g (0,09 Mol) Phthaldialdehyd in 100 ml Äther gegeben [5] (vgl. auch [3] [7]). Die Rohausbeute an 1,2-Dipropenylbenzol betrug 9,8 g (69%). Destillation bei 90–97°/14 Torr lieferte 6,3 g (44,5%) eines Gemisches aus 45,4% *cis,cis*-2',2''-d₂-1, 37,1% *trans,cis*-2',2''-d₂-1, 11,0% *trans,trans*-2',2''-d₂-1 und zwei nicht identifizierten Nebenprodukten. Das Verhältnis der Produkte wurde im KGC. bestimmt. Die drei isomeren Dipropenylbenzole wurden durch präparative Gas-Chromatographie an einer 4 m × 19 mm XE-60-Kolonnen aufgetrennt und bei 80–90°/13 Torr destilliert.

1.1. *1-cis,2-cis*-2',2''-Dideuteriodipropenylbenzol (*cis,cis*-2',2''-d₂-1). Im KGC. bestimmte Isomerenreinheit > 99,5%. IR. (Film): 2230 ($\nu = C-D$), 1632 und 1598 ($C=C$, konj.), 1476 (Aromat), 1378 (δCH_3), 757 (4 benachbarte arom. H), intensive Banden bei 892 und 672. NMR. (100 MHz): 7,13 (*m*; 4 arom. H), 6,36 (*m*; H an C(1') und C(1'')), 5,70 ($d \times q$; $J_{1',2'} = J_{1'',2''} = 11,5$ Hz, $J_2, CH_3 = J_{2'', CH_3} = 7,0$ Hz; Restsignal der Protonen an C(2') und C(2'')); 0,17 H), 1,72 (*br s* mit Feinstruktur; CH₃ an C(2') und C(2'')). MS.: 160 (*M*⁺, 28), 159 (9), 145 (100), 144 (33), 130 (63), 129 (46), 128 (19), 116 (16).

D-Bestimmungen: NMR.: 1,83 D an C(2') und C(2''); MS.: 1,74 D/Molekel ($d_2 = 76,1\%$; $d_1 = 21,5\%$; $d_0 = 2,4\%$); Verbrennungsanalyse: 1,84 D/Molekel (vgl. Tab. 3, S. 1392)⁶⁾.

1.2. *1-trans,2-cis*-2',2''-Dideuteriodipropenylbenzol (*trans,cis*-2',2''-d₂-1). Isomerenreinheit (KGC.) 93%; 7% *cis,cis*-d₂-1. IR. (Film): 2235 ($\nu = C-D$), 1638 und 1590 ($C=C$, konj.), 1473 (Aromat), 1377 (δCH_3), 757 (4 benachbarte arom. H), intensive Banden bei 892 und 680. NMR. (100 MHz): 7,32 (*m*; 1 arom. H), 7,06 (*m*; 3 arom. H), 6,45 (*sehr br s*; H an C(1') und C(1'')), 6,19–5,58 (*m*; Restsignal der Protonen an C(2') und C(2'')); 0,18 H), 1,86 und 1,66 (*br s* mit Feinstruktur; CH₃ an C(2') und C(2'')). MS.: 160 (*M*⁺, 33), 159 (11), 145 (100), 144 (35), 130 (62), 129 (46), 128 (19), 116 (17).

D-Bestimmungen: NMR.: 1,82 D an C(2') und C(2''); MS.: 1,74 D/Molekel ($d_2 = 76,4\%$; $d_1 = 21,4\%$; $d_0 = 2,2\%$); Verbrennungsanalyse: 1,85 D/Molekel⁶⁾.

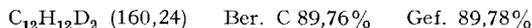
1.3. *1-trans,2-trans*-2',2''-Dideuteriodipropenylbenzol (*trans,trans*-2',2''-d₂-1). Isomerenreinheit ca. 80% (KGC.)⁷⁾. Diese Fraktion wurde durch eine zweite präp. GC.-Trennung nachgereinigt

⁶⁾ Aus einem zweiten Syntheseansatz wurden 2',2''-d₂-1,2-Dipropenylbenzole mit einem etwas höheren Deuteriumgehalt (vgl. Tab. 3, S. 1392) gewonnen.

⁷⁾ Dieses Material wurde aus dem zweiten Synthesansatz (vgl. Fussnote 6) gewonnen.

(98% *trans,trans*-2',2''-d₂-**1**). IR. (Film): 2230 (ν = C–D), 1637 und 1598 (C=C, konj.), 1473 (Aromat), 1375 (δ CH₃), 750 (4 benachbarte arom. H), intensive Banden bei 889 und 688. NMR. (100 MHz): 7,30–6,95 (*m*; 4 arom. H), 6,58 (*m*; H an C(1') und C(1'')), 6,25–5,65 (*m*; Restsignal der Protonen an C(2') und C(2'')); 0,08 H), 1,88 (*br s* mit Feinstruktur; CH₃ an C(2') und C(2'')). MS.: 160 (*M*⁺, 30), 159 (7), 145 (100), 144 (22), 130 (67), 129 (45), 128 (17), 116 (22).

D-Bestimmungen: NMR.: 1,92 D an C(2') und C(2''); MS.: 1,90 D/Molekel (d₂ = 90,8%; d₁ = 8,2%; d₀ = 1,0%); Verbrennungsanalyse: 2,00 D/Molekel.



2. Thermische Isomerisierung der 1,2-Dipropenylbenzole. – 2.1. *Kinetik der cis,trans-Isomerisierung von 1-cis,2-cis-dipropenylbenzol (cis,cis-1)*. Es wurde eine Iproz. Stammlösung von *cis,cis-1* [5] in Decan bereitet (93 mg in 9,3 g Decan), der man als internen Standard 60 mg Durol (Molverhältnis *cis,cis-1*/Durol 1,31) zusetzte. Je 0,12 ml der Stammlösung hat man in sorgfältig gereinigte Pyrexröhrchen unter Hochvakuum eingeschmolzen und im Thermostaten erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde direkt an einer F-50-Kolonnen analysiert und mit einem elektronischen Integrator quantitativ ausgewertet. Man analysierte jeweils zwei Proben, wobei pro Probe fünf Gas-Chromatogramme aufgenommen wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die nach langer Erhitzungszeit auftretenden *2,3-Dimethyl-2* (**2**) und *1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin* (**5**) wurden gas-chromatographisch an drei Glaskapillarkolonnen (F-50, XE-60, Apiezon) durch Zumischen von authentischem Material [5] identifiziert.

2.2. *Kinetik der trans,cis-Isomerisierung von 1-trans,2-cis-Dipropenylbenzol (trans,cis-1)*. Die Stammlösung wurde aus 48 mg *trans,cis-1* [5] in 4,8 g Decan hergestellt. Als Standard gab man

Tabelle 4. *Isomerisierung von 1-cis,2-cis-Dipropenylbenzol (cis,cis-1)* ^{a)}

Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	<i>cis,cis-1</i> (%) ^{b)}	<i>trans,cis-1</i> (%) ^{b)}	2 (%) ^{c)}	5 (%) ^{c)}	Σ Verbindg./Standard
	0	99,1	0,9			1,40
214,8	3	92,7	7,3			1,36
	8	83,7	16,3			1,34
	15	72,4	27,6			1,36
	24	61,1	38,9			1,35
	36	48,8	51,2			1,33
	105,5	18,8	81,2	3,2	0,9	1,29
	174,5	12,7	87,3	5,2	1,4	1,27
225,0	2	89,7	10,3			1,38
	5	79,2	20,8			1,30
	9	67,7	32,3			1,34
	14	56,4	43,6			1,31
	22	42,9	57,1			1,33
	153,5	11,0	89,0	11,2	3,4	1,29
235,1	1,5	87,0	13,0			1,33
	3,5	74,5	25,5			1,34
	6	62,4	37,6			1,31
	9,5	49,4	50,6			1,28
	15	35,3	64,7			1,27
	71,3	11,3	88,7	10,0	3,1	1,34

a) Gas-chromatographische Auswertung, Standard Durol.

b) Σ *cis,cis-1* + *trans,cis-1* = 100%.

c) Die Verbindungen **2** und **5** wurden nur in den letzten Bömbchen quantitativ bestimmt.

29 mg DuroI zu (Molverhältnis *trans, cis*-1/DuroI 1,40). Umlagerung und Auswertung wie unter 2.1. Ergebnisse s. Tab. 5.

2.3. *Präparative Umlagerung von 1-trans, 2-trans-Dipropenylbenzol (trans, trans-1)*. 800 mg *trans, trans*-1 [5] wurden in 8 g Decan gelöst (10proz. Lösung) und im Bombenrohr 149 Std. auf 240° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wies im G.C. ein Hauptprodukt (ca. 95%) auf. *trans, trans*-1 konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Das Produkt wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel gereinigt und erwies sich in allen spektralen Daten und auch gas-chromatographisch als identisch mit *2, 3-Dimethyl-1, 2-dihydronaphthalin (2)* [5].

200 mg des Dihydronaphthalins **2** wurden in 5 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 350 mg 2, 3-Dichlor-5, 6-dicyano-1, 4-benzochinon (DDQ) zum Rückfluss erhitzt [12]. Nach 45 Min. wurden nochmals 350 mg DDQ und 2 ml Benzol zugegeben und weitere 75 Min. erhitzt. Nach Zugabe von Pentan filtrierte man das Reaktionsgemisch, dampfte das Lösungsmittel ab und sublimierte den Rückstand bei 90°/20 Torr. Das Produkt stimmte in allen spektralen Daten mit authentischem *2, 3-Dimethylnaphthalin (Fluka)* überein.

Tabelle 5. *Isomerisierung von 1-trans, 2-cis-Dipropenylbenzol (trans, cis-1)*^{a)}

Tempera- tur (°C)	Zeit (Std.)	<i>cis, cis</i> -1 (%) ^{b)}	<i>trans, cis</i> -1 (%) ^{b)}	2 (%) ^{c)}	5 (%) ^{c)}	Σ Verbindg./ Standard
	0	1,2	98,8			1,58
214,8	3	1,9	98,1			1,63
	8	2,5	97,5			1,63
	15	3,8	96,2			1,65
	24	5,9	94,1			1,66
	37,5	7,1	92,9			1,60
	95	8,4	91,6	4,3	1,2	1,60
	164	10,3	89,7	6,3	2,0	1,53
225,0	2	3,0	97,0			1,63
	5	4,2	95,8			1,63
	9	5,4	94,6			1,62
	14	6,2	93,8			1,61
	22	7,9	92,1			1,57
	131,5	10,6	89,4	10,3	3,0	1,64
235,1	1,5	2,8	97,2			1,60
	3,5	4,0	96,0			1,58
	6	5,0	95,0			1,56
	9,5	6,3	93,7			1,59
	15	7,9	92,1			1,58
	66,5	10,2	89,8	11,0	3,0	1,64

a), b) und c) S. Fussnoten in Tab. 4.

2.4. *Präparative Umlagerung von 1-trans, 2-trans-2', 2''-Dideuteriodipropenylbenzol (trans, trans-2', 2''-d₂-1)*. 100 mg *trans, trans*-2', 2''-d₂-1 wurden in 2 g Decan gelöst (ca. 5proz. Lösung) und im Bombenrohr 193 Std. auf 225,4° erhitzt. Nach Chromatographie mit Pentan und Destillation bei 100–110°/12 Torr erhielt man 80 mg (80%) reines *1, 2-Dideuterio-2, 3-dimethyl-1, 2-dihydronaphthalin (1, 2-d₂-2)*. IR. (Film): 2180–2080 (ν C–D), 1935, 1901 und 1815 (Obertöne des Aromats), 1645 und 1600 (C=C, konj.), 1570 und 1481 (Aromat), 1370 (δ CH₃), 744 (4 benachbarte arom. H). NMR. (100 MHz): 7,05–6,75 (*m*; 4 arom. H), 6,08 (*q*; *J*_{4, CH₃} ≈ 1,4 Hz; H an C(4)), 2,47 (*m*; Gesamtintegral von 3,2–2,0: 1,13 H; H an C(1) und Restprotonen an C(2)), 1,87 (*d*; *J*_{4, CH₃} ≈ 1,4 Hz; CH₃ an C(3)), 0,96 (*br s*; CH₃ an C(2)). MS.: 160 (*M*⁺, 37), 159 (10), 145 (100), 144 (27), 143 (15), 142 (10), 130 (46), 129 (24), 128 (9), 117 (8), 116 (12), 115 (6), 71,5 (7).

D-Bestimmungen: NMR.: 1,87 D an C(1) und C(2); MS.: 1,86 D/Molekel ($d_2 = 88,7\%$; $d_1 = 8,1\%$; $d_0 = 3,2\%$); Verbrennungsanalyse: 1,92 D/Molekel.

$C_{12}H_{12}D_2$ (160,24) Ber. C 89,76% Gef. C 89,86%

2.5. *Kinetik der Umlagerung von 1-trans,2-trans-Dipropenylbenzol (trans,trans-1)*. 30 mg *trans,trans-1* [5] wurden in 3,0 g Decan gelöst und als Standard 30 mg Hexadecan zugegeben (Molverhältnis *trans,trans-1*/Hexadecan 1,45). Umlagerung und Auswertung wie unter 2.1. Ergebnisse s. Tab. 6.

2.6. *Umlagerung von 1-trans,2-trans-2',2''-Dideuteriodipropenylbenzol (trans,trans-2',2''-d₂-1)*. Die Stammlösung wurde aus 10 mg *trans,trans-2',2''-d₂-1* und 10 mg Hexadecan in 1 g Decan bereitet (Molverhältnis *trans,trans-2',2''-d₂-1*/Hexadecan 1,45). Die thermische Umlagerung (vgl. 2.1) erfolgte parallel zu *trans,trans-1* bei 224,8°. Die Resultate sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Tabelle 6. *Umlagerung von 1-trans,2-trans-Dipropenylbenzol (trans,trans-1)* ^{a)}

Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	<i>trans,trans-1</i> (%)	2 (%)	Σ Verbindg./Standard
224,8	10,2	85,8	14,2	1,16
	19	68,6	31,4	1,13
	48	44,8	55,2	1,14
	77,5	30,9	69,1	1,07
	119	16,4	83,6	1,12
235,0	5,8	83,4	16,6	1,16
	16	58,6	41,4	1,26
	21,5	39,1	60,9	1,17
	41	22,9	77,1	1,23
	64	12,5	87,5	1,20
244,8	2	90,3	9,7	1,25
	4	80,6	19,4	1,27
	8	63,4	36,6	1,23
	15	42,5	57,5	1,20
	25	24,9	75,1	1,21

^{a)} Gas-chromatographische Auswertung, Standard Hexadecan.

Tabelle 7. *Umlagerung von 1-trans,2-trans-2',2''-Dideuteriodipropenylbenzol (trans,trans-2',2''-d₂-1)* ^{a)}

Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	<i>trans,trans-2',2''-d₂-1</i> (%)	2 (%)	Σ Verbindg./Standard
224,8	10,2	85,1	14,9	1,32
	19	68,2	31,8	1,30
	48	45,0	55,0	1,25
	77,5	31,4	68,6	1,29
	119	13,6	86,4	1,30

^{a)} S. Fussnote in Tab. 6.

2.7. *Präparative Umlagerungen von 1-cis,2-cis-2',2''-Dideuteriodipropenylbenzol (cis,cis-2',2''-d₂-1)*. 1,20 g (7,50 mMol) *cis,cis-2',2''-d₂-1* wurden in 6 ml Decan im Bombenrohr 7 Std. auf 245° erhitzt. Eine gas-chromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 20,3% *cis,cis-d₂-1*, 73,7% *trans,cis-d₂-1* und 5,7% *d₂-2* und *d₂-5* im Verhältnis 2:1. Das Lösungsmittel Decan wurde durch Chromatographie an 50 g Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel abgetrennt. Die

isomeren Dipropenylbenzole trennte man durch präp. GC. auf und reinigte sie durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Nach Destillation bei 80–90°/14 Torr erhielt man 160 mg (13,3%) *cis, cis*-**d₂**-**1** und 440 mg (36,6%) *trans, cis*-**d₂**-**1**.

Das aus der Umlagerung zurückisolierte *cis, cis*-**d₂**-**1** erwies sich im IR.-Spektrum (Film) als identisch mit *cis, cis*-**2'**, **2''**-**d₂**-**1**. Im NMR.-Spektrum (100 MHz) traten dieselben Signale wie bei *cis, cis*-**2'**, **2''**-**d₂**-**1** auf. Die Integration ergab jedoch an C(2') und C(2'') 0,39 H (bezogen auf H an C(1') und C(1'') = 2,00), während in den Methylgruppen an C(2') und C(2'') noch 5,65 H gefunden wurden. D-Bestimmungen: MS.: 1,73 D/Molekel ($d_2 = 75,9\%$; $d_1 = 21,5\%$; $d_0 = 2,6\%$); Verbrennungsanalyse: 1,90 D/Molekel (vgl. Tab. 3, S. 1392).

Das bei der Umlagerung entstandene *trans, cis*-**d₂**-**1** wies im IR.-Spektrum (Film) gegenüber *trans, cis*-**2'**, **2''**-**d₂**-**1** eine neue intensive Bande bei 962 ($H > C = C < H$) auf. NMR. (100 MHz): 7,32 (*m*; 1 arom. H), 7,05 (*m*; 3 arom. H), 6,48 (*d* × *q*; $J_{1',2'} = 15,5$ Hz, $J_{1',CH_3} \approx 1,5$ Hz; H an C(1')), 6,45 (*br s*; H an C(1'')); Gesamtintegral von 6,6–6,3 ppm: 2,0 H), 6,01 (*d* × *q*; $J_{1',2'} = 15,5$ Hz, $J_{2',CH_3} = 6,5$ Hz; H an C(2') und Restprotonen an C(2'')); Gesamtintegral von 6,3–5,5 ppm: 0,78 H), 1,85 (*d* × *d*, darunter *s* bei 1,84; $J_{2',CH_3} = 6,5$ Hz, $J_{1',CH_3} \approx 1,5$ Hz; CH_3 an C(2'); 2,32 H). D-Bestimmungen: MS.: 1,73 D/Molekel ($d_2 = 75,8\%$; $d_1 = 21,5\%$; $d_0 = 2,7\%$); Verbrennungsanalyse: 1,95 D/Molekel (vgl. Tab. 3, S. 1392).

In einem zweiten Versuch wurde 1,0 g (6,25 mMol) *cis, cis*-**2'**, **2''**-**d₂**-**1** (synthetisiert wie unter 1 beschrieben; D-Gehalt s. Tab. 3, S. 1392, 220°-Versuch) in 10 ml Decan 7 Std. auf 220° erhitzt. Das Umlagerungsgemisch bestand aus 85,5% *cis, cis*-**d₂**-**1** und 14,5% *trans, cis*-**d₂**-**1**. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan wurden *cis, cis*-**d₂**-**1** und *trans, cis*-**d₂**-**1** durch präp. GC. aufgetrennt.

cis, cis-**d₂**-**1** wies im NMR.-Spektrum (100 MHz) an C(2') und C(2'') 0,14 H (bezogen auf H an C(1') und C(1'') = 2,00) und in den Methylgruppen an C(2') und C(2'') 6,11 H auf. D-Bestimmungen: MS.: 1,84 D/Molekel ($d_2 = 87,1\%$; $d_1 = 10,2\%$; $d_0 = 2,7\%$); Verbrennungsanalyse: 2,01 D/Molekel (vgl. Tab. 3, S. 1392).

Das NMR.-Spektrum (100 MHz) des *trans, cis*-Isomeren zeigte die gleichen Signale wie *trans, cis*-**d₂**-**1** aus der ersten Umlagerung. Das Gesamtintegral von 6,3–5,5 ppm (H an C(2') und C(2'')) betrug 0,44 H. In den Methylgruppen an C(2') (1,85 ppm; *trans*) und an C(2'') (1,68 ppm; *cis*) wurden 3,02 bzw. 2,80 H gefunden. D-Bestimmungen: MS.: 1,86 D/Molekel ($d_2 = 87,2\%$; $d_1 = 11,2\%$; $d_0 = 1,6\%$); Verbrennungsanalyse: 1,93 D/Molekel (vgl. Tab. 3, S. 1392).

3. Kontrollversuche. – 3.1. Gleichgewichtsbestimmung von **1-cis, 2-cis-** und **1-trans, 2-cis-Dipropenylbenzol** bei 225°. 2,23 ml einer 1proz. Lösung von *trans, cis*-**1** in Decan und 0,27 ml einer 1proz. Lösung von *cis, cis*-**1** in Decan wurden gemischt. Gas-chromatographisch wurde das Verhältnis von *trans, cis*-**1**/*cis, cis*-**1** zu 89,5/10,5 bestimmt. Von dieser Lösung erhitzte man Aliquote von 0,2 ml in Pyrexbombchen auf 225,0°. Nach 120 Std. bestimmte man gas-chromatographisch *trans, cis*-**1**/*cis, cis*-**1** zu 89,0/11,0 und nach 197 Std. zu 88,9/11,1 (Doppelbestimmung). Die **1, 2-Dihydronaphthalin 2** und **5** lagen in 8% bzw. 13% und 2% bzw. 5% vor.

3.2. Erhitzung von **1-Äthyl-1, 2-dihydronaphthalin (5)**. Eine 2proz. Lösung von **5** in Decan wurde in Pyrexbombchen auf 245° und 280° erhitzt und das Reaktionsgemisch gas-chromatographisch untersucht. In beiden Fällen wandelte sich **5** in mehrere Folgeprodukte um. Im KGC. konnte gezeigt werden, dass die Dipropenylbenzole *cis, cis*- und *trans, cis*-**1** nicht gebildet werden. Nach 90stdg. Erhitzen auf 280° liegt im Reaktionsgemisch neben sechs neuen Piken das Edukt **5** noch zu 43% vor. Durch Zumischen von 4-Äthyl-1, 2-dihydronaphthalin, das durch eine Grignard-Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit 1-Tetralon und nachfolgender säurekatalysierten Dehydratisierung gewonnen wurde [27], konnte eines der Folgeprodukte (3%) identifiziert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, Teil der Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [2] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 53, 173 (1970).
- [3] L. David & A. Kergomard, Tetrahedron 26, 5045 (1970); 27, 653 (1971).
- [4] U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).
- [5] H. Heimgartner, L. Ulvich, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 54, 2313 (1971).
- [6] S. W. Elst & D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 88, 5791 (1966); W. v. E. Doering & R. A. Bragole, Tetrahedron 22, 385 (1966).

- [7] *M. Pomerantz*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 694 (1967); *M. Pomerantz & G. W. Gruber*, *ibid.* **93**, 6615 (1971).
- [8] *H. J. Bestmann, O. Kratzer & H. Simon*, *Chem. Ber.* **95**, 2750 (1962).
- [9] *A. Michaelis & H. v. Soden*, *Liebigs Ann. Chem.* **229**, 295 (1885).
- [10] *J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt & W. Samuel*, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 (1926); *L. Hey & C. K. Ingold*, *J. chem. Soc.* **1933**, 531; *L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel & G. Hassel*, *Chem. Ber.* **91**, 52 (1958); *H. J. Bestmann, H. Häberlein & I. Pils*, *Tetrahedron* **20**, 2079 (1964).
- [11] *K. Grob*, *Helv.* **48**, 1362 (1965); **51**, 718 (1968).
- [11a] *W. Nernst & A. Schoenflies*, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, S. 158, Verlag Oldenbourg, München 1931.
- [12] *E. A. Braude, A. G. Brook & R. P. Linstead*, *J. chem. Soc.* **1954**, 3569; *D. Walker & J. D. Hiebert*, *Chem. Reviews* **67**, 153 (1967).
- [13] *W. R. Roth & J. König*, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 24 (1966).
- [14] *E. N. Marvell, G. Caple & B. Schatz*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 385; vgl. auch *E. Vogel, W. Grimme & E. Dinné*, *ibid.* **1965**, 391.
- [15] *E. Havinga & J. L. M. A. Schlatmann*, *Tetrahedron* **16**, 146 (1961); *J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot & E. Havinga*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **83**, 1173 (1964); *R. L. Autrey, D. H. R. Barton, A. K. Ganguly & W. H. Reusch*, *J. chem. Soc.* **1961**, 3313; *M. Akhtar & C. J. Gibbons*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 509; *P. Cowtot & R. Rumin*, *ibid.* **1970**, 1849.
- [16] *R. Ramage & A. Sattar*, *Chem. Commun.* **1970**, 173.
- [16a] *J. M. Conia*, in "XXIII rd International Congress of Pure and Applied Chemistry", Boston 1971, Vol. 1, S. 228, Butterworth & Co., London.
- [17] *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **53**, 1212 (1970).
- [18] *R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.*, im Druck; vgl. auch *idem*, *Chimia* **23**, 108 (1969); *E. E. Schweizer, D. M. Crouse & D. L. Dabrymple*, *Chem. Commun.* **1969**, 354.
- [19] *R. Huisgen, A. Dahmen & H. Huber*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 7130 (1967); *Tetrahedron Letters* **1969**, 1461; *A. Dahmen & R. Huisgen*, *ibid.* **1969**, 1465; *H. Meister*, *Chem. Ber.* **96**, 1688 (1963).
- [20] *S. W. Staley & T. J. Henry*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 7612 (1970).
- [21] *J. Wolinsky, B. Chollar & M. D. Baird*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2775 (1962); *H. M. Frey & R. J. Ellis*, *J. chem. Soc.* **1965**, 4770; *H. M. Frey & B. M. Pope*, *ibid.* (A) **1966**, 1701; *T. Sasaki, S. Eguchi & H. Yamada*, *Tetrahedron Letters* **1971**, 99; *H. M. Frey & R. Walsh*, *Chem. Reviews* **69**, 103 (1969).
- [22] *H. M. Frey, A. M. Lamont & R. Walsh*, *Chem. Commun.* **1970**, 1583.
- [23] *G. A. Doorakian & H. H. Freedman*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5310 (1968); *H. A. Brune & W. Schwab*, *Tetrahedron* **25**, 4375 (1969).
- [24] *I. Fleming & E. Wildsmith*, *Chem. Commun.* **1970**, 223.
- [25] a) *W. R. Dolbier, Jr., & S.-H. Dai*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5028 (1968); **92**, 1774 (1970); *Tetrahedron Letters* **1970**, 4645. – b) *W. F. Bayne & E. I. Snyder*, *ibid.* **1970**, 2263; *J. E. Baldwin & J. A. Kapecki*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3106 (1969). – c) *K. Humski, T. Strelkov, S. Borčić & D. E. Sunko*, *Chem. Commun.* **1969**, 693. Vgl. auch *W. A. Pryor, R. W. Henderson, R. A. Patsiga & N. Carroll*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1199 (1966); *E. Koerner v. Gustorf, D. V. White, J. Leitich & D. Henneberg*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 3113.
- [26] *J. Horaček*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **26**, 772 (1961).
- [27] *H. Christol, R. Jaquier & M. Mousseron*, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 248.