

- [18] J. Diekman, J. B. Thomson & C. Djerassi, *J. org. Chemistry* **32**, 3905 (1967); N. M. M. Nibbering & T. J. de Boer, *Organic Mass Spectrometry* **2**, 157 (1969).
 [19] R. H. Shapiro & T. F. Jenkins, *Organic Mass Spectrometry* **2**, 771 (1969).
 [20] F. W. McLafferty, *Chem. Commun.* 1968, 956.
 [21] F. W. McLafferty, T. Wachs, Ch. Lifshitz, G. Innorta & P. Irving, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6867 (1970); R. G. Cooks, I. Howe & D. H. Williams, *Organic Mass Spectrometry* **2**, 137 (1969); H. E. Audier, G. Bouchoux & M. Fetizon, *Bull. Soc. chim. France* 1971, 858.
 [22] E. Schlittler & J. Hohl, *Helv.* **35**, 29 (1952).
 [23] G. C. Levy & G. L. Nelson «Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists», Wiley-Interscience, New York 1972.

253. Dienol-Benzol-Umlagerung von Penta-2,4-dienyl-benzocyclohexadienolen

von Hans Greuter¹⁾, Hans-Jürgen Hansen²⁾ und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistr. 76, CH-8001 Zürich

(20. VIII. 1973)

Summary. 1-Hydroxy-2-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalene (**2**), on treatment with 0,75N H₂SO₄ in ether at 0°, underwent a [1s, 2s]-sigmatropic rearrangement to give 2-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**5**), cf. scheme 2. 2-Hydroxy-1-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalene (**4**) under the same conditions gave 38% of the [1s, 2s]-product 1-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**6**), together with 26% 1-methylnaphthalene, 21% 1-methyl-4-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**7**) and 1% 1-methyl-5-(penta-2,4-dienyl)-naphthalene (**8**), cf. scheme 2. Most likely the latter two naphthalene derivatives at least are products of an intermolecular process.

Allyl-cyclohexadienole gehen bei der Behandlung mit Säure eine Dienol-Benzol-Umlagerung ein, in deren Verlauf durch [1s, 2s]-, [3s, 3s]- und [3s, 4s]-sigmatropische Umlagerung Allylbenzol-Derivate entstehen [1]. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Propargyl-cyclohexadienole; diese ergeben durch [1s, 2s]-Umlagerung Propargylbenzol-Derivate, während durch [3s, 3s]- und [3s, 4s]-Prozesse Allenylbenzol-Derivate entstehen [2]. Es war anzunehmen, dass auch Penta-2,4-dienyl-cyclohexadienole eine Dienol-Benzol-Umlagerung eingehen würden, wobei in geeigneten Systemen neben den oben angeführten Umlagerungen eventuell auch Umlagerungen höherer Ordnung ([5s, 5s], [5s, 6s]) beobachtet werden könnten (vgl. Schemata 4 und 5).

Die für die Untersuchung hergestellten Pentadienyl-benzocyclohexadienole **2** (1-Hydroxy-2-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin) und **4** (2-Hydroxy-1-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin) wurden durch Umsetzung der Natriumsalze von 2-Methyl-1-naphthol³⁾ bzw. 1-Methyl-2-naphthol³⁾ mit Penta-2,4-dienylbromid [5] in Benzol und anschliessender Reduktion der dabei gewonnenen Dienone **1** und **3** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther erhalten.

Die Struktur der Dienone **1** und **3** folgt aus ihren 100-MHz-NMR.-Spektren (vgl. exper. Teil) sowie ihren IR.- und UV.-Spektren. So zeigen **1** und **3** im IR.-Spektrum

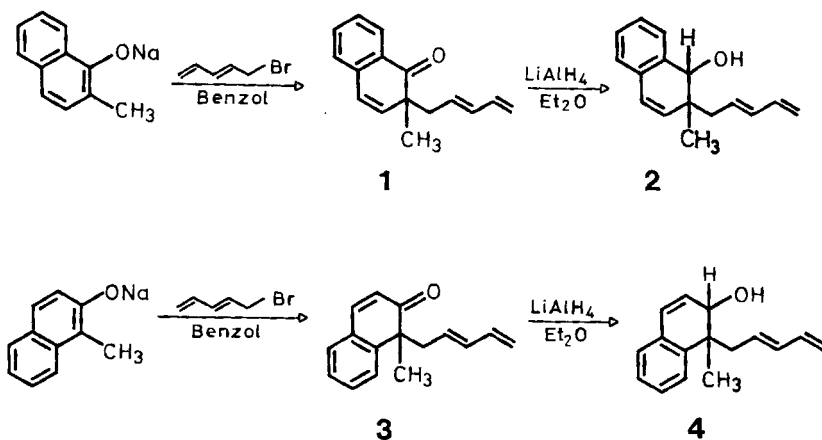
¹⁾ Teil der geplanten Dissertation H. Greuter, Universität Zürich.

²⁾ Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.

³⁾ Diese Phenole standen aus andern Arbeiten [3–4] zur Verfügung.

eine Bande bei 1675 bzw. 1660 cm^{-1} . Im UV.-Spektrum (Äthanol) von **1** tritt neben kurzwelligen Absorptionen auch eine Bande bei 334 nm ($\epsilon = 2160$) auf⁴); die ent-

Schema 1



sprechende Absorption von **3** liegt bei 308 nm ($\epsilon = 9230$)⁵). Inwieweit es sich bei **1** und **3** um die reinen *trans*-Formen handelte, konnte aus den spektralen Daten nicht entnommen werden (vgl. hierzu [8]). Die Struktur der Dienole **2** und **4** folgt gleichfalls aus deren spektroskopischen Daten (vgl. exper. Teil). Im Falle des Dienols **2** zeigte das NMR.-Spektrum das Vorhandensein eines Diastereomerenmisches im Verhältnis von ca. 2:1 an; das Dienol **4** war laut NMR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm einheitlich.

Die Dienole **2** und **4** wurden als 1proz. Lösungen bei -15° bis $+25^\circ$ mit etwa 0,75N ätherischer Schwefelsäure umgelagert. Beim Dienol **2** konnte man danach gaschromatographisch (GC.) die Bildung von 85% eines Gemisches von *cis*- und *trans*-2-Methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-naphthalin (**5**) im Verhältnis von ca. 1:20 neben 5% 2-Methylnaphthalin beobachten (Schema 2). In einer präparativen Umlagerung erhielt man **5** in 53% Ausbeute. Bei der präparativen Umlagerung von **4** resultierten 26% 1-Methylnaphthalin sowie 60% eines Gemisches der Pentadienylnaphthaline **6–8** (Schema 2). Dieses Gemisch, das durch Chromatographie an mit Silbernitrat beladenem Kieselgel vom 1-Methylnaphthalin befreit werden konnte, gab bei der Hydrierung die Pentylnaphthaline **9–11**. Durch GC.-Vergleich mit unabhängig synthetisierten Verbindungen (vgl. später) wurden die Hydrierprodukte als 1-Methyl-2-pentyl-naphthalin (**9**, 63%), 1-Methyl-4-pentyl-naphthalin (**10**, 35%) und 1-Methyl-5-pentyl-naphthalin (**11**, 1,5%) charakterisiert (vgl. Schema 2).

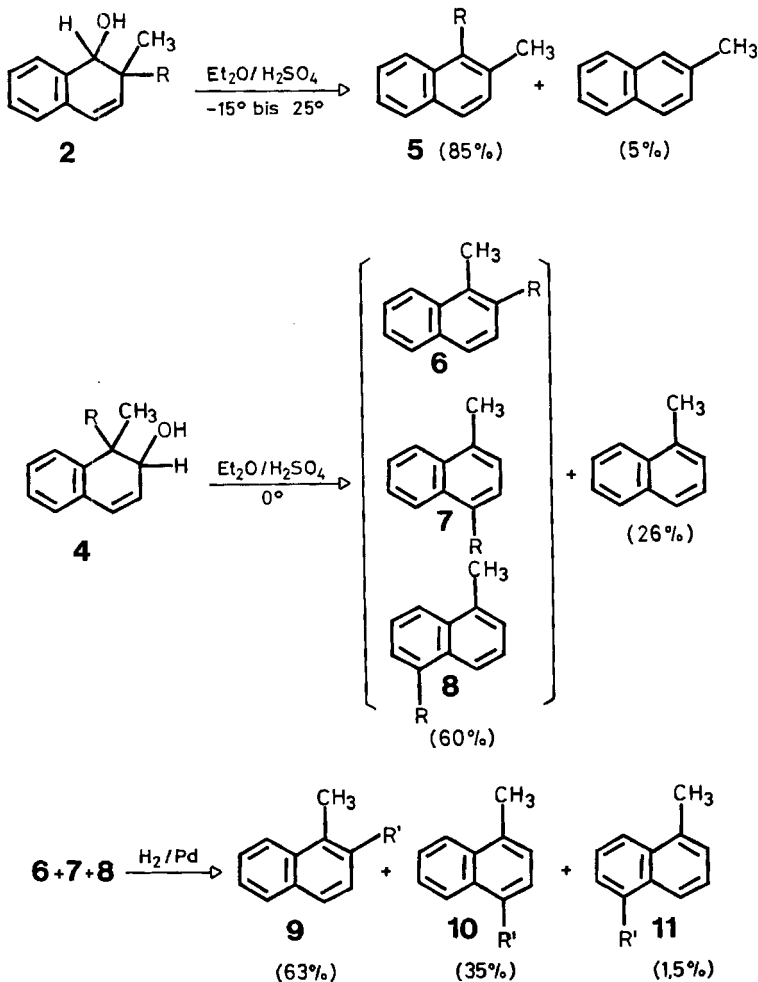
Der Strukturbeweis für die Umlagerungsprodukte **5** und **7** sowie für die Hydrierprodukte **9–11** erfolgte durch unabhängige Synthese derselben. Dabei liess sich ein ca. 1:20-Gemisch von *cis*-/*trans*-**5** in schlechter Ausbeute durch Kupplung des Grignard-Reagenzes von 1-Brom-2-methyl-naphthalin mit Pentadienylbromid er-

⁴) 2-Allenyl-2-methyl-1-oxo-1,2-dihydronaphthalin absorbiert bei 325 nm ($\epsilon = 2540$, Cyclohexan) [6].

⁵) 1,1-Dimethyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin absorbiert bei 310 nm ($\epsilon = 5640$, Äthanol) [7].

halten. In analoger Weise gab die Kupplung des *Grignard*-Reagenzes von 1-Brom-4-methyl-naphthalin mit Pentadienylbromid das Produkt **7**; Hydrierung von **7** in Gegenwart von Pd/C in Hexan lieferte das Pentylderivat **10**. 1-Brommethyl-5-methyl-naphthalin, das man durch N-Bromsuccinimid-Bromierung von 1,5-Dimethylnaphthalin erhalten hatte [9], gab durch Kupplung mit Butylmagnesium-

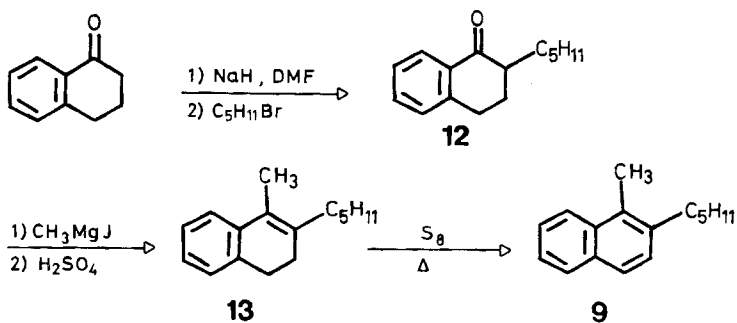
Schema 2. Säurekatalysierte Umlagerungen der Dienole **2** und **4** ($R = \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; $R' = n\text{-C}_6\text{H}_{11}$)



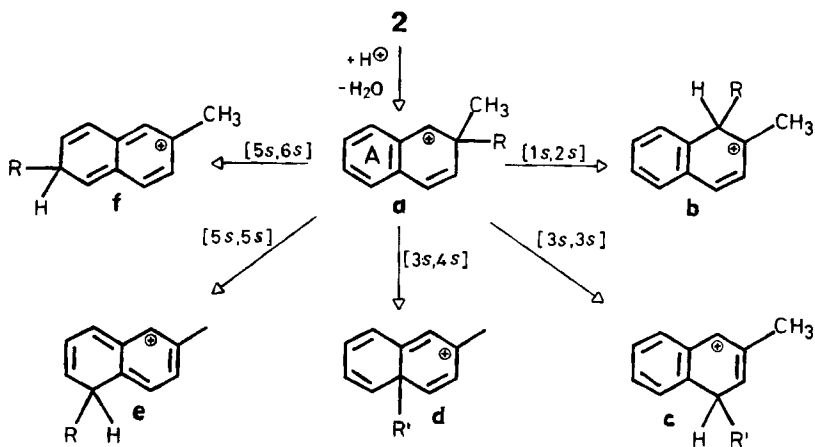
bromid in Gegenwart von 7 mol-% Kupfer(I)-chlorid⁶⁾ 1-Methyl-5-pentyl-naphthalin (**11**). 1-Methyl-2-pentyl-naphthalin (**9**) wurde ausgehend von 1-Tetralon synthetisiert. Alkylierung des Natriumenolats von 1-Tetralon mit *n*-Pentylbromid in Dimethylformamid (DMF) gab 2-Pentyl-1-tetralon (**12**). Durch Umsetzung von **12** mit Methyl-

⁶⁾ In Abwesenheit von Kupfer(I)-chlorid erhielt man nur geringe Mengen **11**.

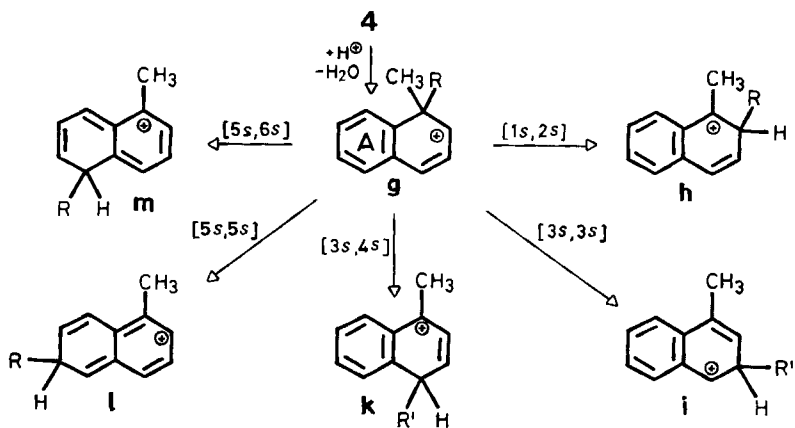
Schema 3



Schema 4. *Sigmatropische Umlagerungsmöglichkeiten des Dienols 2* (R = CH₂-CH=CH-CH=CH₂;
R' = CH(CH=CH₂)₂)



Schema 5. *Sigmatropische Umlagerungsmöglichkeiten des Dienols 4* (R = CH₂-CH=CH-CH=CH₂;
R' = CH(CH=CH₂)₂)



magnesiumjodid und anschliessende Dehydratisierung erhielt man das Dihydronaphthalin **13**, das durch Dehydrierung mit Schwefel in **9** übergeführt wurde (vgl. Schema 3).

In Analogie zur Umlagerung von Allyl- und Propargyl-dienolen [1–2] darf angenommen werden, dass die Dienole **2** und **4** nach einer raschen, reversiblen Protonierung der Hydroxylgruppe durch Wasserabspaltung in die Ionen **a** bzw. **g** übergeführt werden. Die Ionen **a** und **g** könnten im Prinzip die in den Schemata 4 und 5 dargestellten sigmatropischen Umlagerungen eingehen. Dabei führt die Bildung der Ionen **d–f** aus **a** bzw. der Ionen **l** und **m** aus **g** zur Desaromatisierung des Ringes A. Aus energetischen Gründen sollten demnach die **d–f** bzw. die **l** und **m** ergebenden Umlagerungen im Vergleich zu den anderen aufgezeigten Reaktionen zu **b** und **c** bzw. zu **h–k** nur untergeordnete Bedeutung besitzen. Dieser Effekt könnte jedoch bei den [5s,5s]- bzw. [5s,6s]-Umlagerungen aufgrund ihrer höheren Ordnung zum Teil kompensiert werden [10] (vgl. auch [8]). Besondere Stabilität besitzen dagegen die aus **a** gebildeten Ionen **b** und **c**, bzw. die aus **g** gebildeten Ionen **h** und **k**. Die bei der [3s,3s]- bzw. [3s,4s]-Umlagerung in die Ionen **c** und **k** auftretende α -Vinylallyl-Gruppe bringt aber, im Gegensatz zu den [1s,2s]-Umlagerungen in die Ionen **b** und **h**, den Verlust der Konjugation im Pentadienylrest mit sich. Eine Begünstigung der [1s,2s]-Prozesse ist zudem auch aus Entropiegründen zu erwarten. Die Dienole **2** und **4** sollten deshalb hauptsächlich die Reaktionsfolge **2** \rightarrow **a** \rightarrow **b** \rightarrow **5** bzw. **4** \rightarrow **g** \rightarrow **h** \rightarrow **6** eingehen.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Ionen **a** bzw. **g** besteht darin, heterolytisch in Pentadienyl-Kation und 2-Methyl- bzw. 1-Methyl-naphthalin zu zerfallen. In einer elektrophilen aromatischen Substitution könnte sich das intermediäre Pentadienyl-Kation mit den Methyl-naphthalinen rekombinieren. Dabei sollten diejenigen Stellungen in den Naphthalinen substituiert werden, die auch bei andern elektrophilen Substitutionen bevorzugt reagieren. So wird z.B. 2-Methylnaphthalin vorwiegend in Stellung 1 nitriert; daneben entstehen aber auch die 4-, 6- und 8-Nitroderivate [11]. 1-Methylnaphthalin ergibt unter vergleichbaren Bedingungen hauptsächlich das 4-Nitroderivat neben etwas 5- und wenig 2-Nitroprodukt [12].

Da bei der säurekatalysierten Umlagerung von **2** ausschliesslich das Pentadienyl-naphthalin **5** neben wenig 2-Methylnaphthalin gebildet wird, kann angenommen werden, dass **2** hauptsächlich die im Schema 4 dargestellte [1s,2s]-Umlagerung **a** \rightarrow **b**⁷⁾ eingeht. Zu welchem Anteil **5** auch durch den erwähnten Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus gebildet wird, lässt sich schwer abschätzen; die relativ geringe Menge von entstandenem 2-Methylnaphthalin lässt diesen Mechanismus jedoch wenig bedeutungsvoll erscheinen.

Das Hauptprodukt bei der säurekatalysierten Umlagerung des Dienols **4** gebildete Pentadienyl-naphthalin **6** zeigt, dass **4** zur Hauptsache die im Schema 5 dargestellte [1s,2s]-Umlagerung **g** \rightarrow **h** eingeht. Andererseits lässt der hohe Anteil von 1-Methylnaphthalin jedoch erkennen, dass das Ion **g** zu einem beträchtlichen Teil heterolytisch zerfällt. Diese Annahme wird durch ein Kreuzexperiment gestützt: Bei der Umlagerung von **4** in Gegenwart von 19 Äquivalenten 2-Methylnaphthalin

⁷⁾ Aus **2** mit *cis*-konfiguriertem Pentadienylrest könnte dabei auch durch eine [2s,5s]-Umlagerung **a** \rightarrow **b** unter Inversion des Pentadienylrestes *cis*-**5** entstehen.

erhielt man nämlich in bezug auf die Menge der entstandenen Pentadienyl-naphthaline **6–8** auch 9% des Kreuzproduktes 2-Methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-naphthalin (**5**). Es ist somit anzunehmen, dass das Umlagerungsprodukt **7** auf intermolekularem Wege durch Rekombination eines Pentadienyl-Kations mit 1-Methylnaphthalin entstanden ist; ein [1*a*,4*s*]-Prozess, der ebenfalls **7** ergeben hätte, dürfte höchstens eine untergeordnete Rolle spielen⁸⁾. Eine Stütze des Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus für die Bildung von **7** ergibt sich auch aus der Beobachtung, dass bei der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin mit Pentadienylbromid in Gegenwart von Silbertrifluoracetat in 40% Ausbeute ein 10:1-Gemisch von **7** und **6** erhalten wurde. Über die Bildungsweise des bei der Umlagerung von **4** in geringer Menge (1,5%) entstandenen **8** gestatten die durchgeführten Versuche keine Aussage. Obwohl sich eine Bildung *via* eine [5*s*,6*s*]-Umlagerung nicht ausschliessen lässt, erscheint auch hier eine intermolekulare Bildungsweise wahrscheinlicher. Die säurekatalysierte Umlagerung des Dienols **4** lässt somit erkennen, dass bei diesem sowohl intramolekulare (sigmatropische) wie auch intermolekulare Reaktionen gleichzeitig ablaufen und sich konkurrenzieren.

Es ist auffällig, dass bei der Umlagerung von **4** im Vergleich zu der von **2** eine wesentlich grössere Menge Spaltungsprodukt (26% 1-Methylnaphthalin) beobachtet wird. Dies kann auf die energetischen Unterschiede der Ionen **g** und **h** bzw. **a** und **b** (Schema 5 bzw. 4) zurückgeführt werden. Die Umlagerung **a** → **b** wird begünstigt durch den Übergang eines Benzyl-Kations (**a**) in ein energieärmeres γ -Phenylallyl-Kation (**b**). Beim Dienol **4** tritt gerade die umgekehrte Reaktionsfolge auf, d. h. das vergleichsweise energiearme γ -Phenylallyl-Kation **g** lagert sich in das Benzyl-Kation **h** um. Als Ausweichsreaktion bietet sich hier deshalb die Heterolyse in 1-Methylnaphthalin und Pentadienyl-Kation an, was auch beobachtet wird. Diese heterolytische Reaktionsweise erlangt immer dann Bedeutung, wenn die positive Ladung in einem relativ stabilen Kation lokalisiert werden kann, so z. B. auch bei der Dienol-Benzol-Umlagerung von 4-Crotyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol, das bei der Reaktion in Äther/*p*-Toluolsulfonsäure bei –68° bis +25° bis zu 30% Toluol liefert [2].

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. W. von Philipsborn für Hilfe und Ratschläge bei NMR.-spektroskopischen Problemen, Herrn Prof. K. Grob für die Beratung bei der Gas-Chromatographie und der mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn H. Frohofer für Analysen und IR.-Spektren. – Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [2]; die Werte für die UV.-Spektren sind jedoch in nm (ϵ) [statt (log ϵ)] angegeben.

1. Herstellung der Dienole

1.1. **1-Hydroxy-2-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin (2).** – 1.1.1. **2-Methyl-1-oxo-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin (1).** Zur Suspension des Natriumsalzes von 2-Methyl-1-naphthol, bereitet aus 2,61 g 2-Methyl-1-naphthol (16,5 mmol) sowie

⁸⁾ Sigmatropische [1*a*,4*s*]-Umlagerungen wurden bisher nur in gespannten Bicyclo[3.1.0]hex-2-enyl-Kationen beobachtet [13].

790 mg einer 50proz. Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 16,5 mmol Hydrid) in 20 ml trockenem Benzol, tropfte man bei 0° eine Lösung von 1,96 g Penta-2,4-dienylbromid (13,3 mmol) in 5 ml Benzol. Nachdem man 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt hatte, versetzte man mit Eis und extrahierte mit Pentan. Die Extrakte wurden mit 10proz. Natronlauge und Claisen-Lauge gewaschen, mit Wasser neutralgewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Rohprodukt, das im DC. (Laufmittel: Pentan/20% Äther) neben dem Hauptprodukt (Rf 0,60) zwei Nebenprodukte (Rf 0,69 und 0,55) erkennen liess, wurde an 45 g Kieselgel mit Pentan/3% Äther chromatographiert. Man erhielt 1,55 g (52%) des reinen Produktes, das sich bei 90–100°/0,02 Torr unzersetzt im Kugelrohr destillieren liess. - UV. (95proz. Feinsprit), λ_{\max} : 225 (43500), 237 (48500), 264 (5220), 271 (4670, Sch.), 282 (2860, Sch.), 334 (2160); λ_{\min} : 227 (43400), 260 (5060), 298 (740). - IR. (Film): 1675 (C=O, konj.), 1650 (C=C), 1600 (Aromat), 1004, 985, 955, 905 (-CH=CH-CH=CH₂). - NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,97 (*d* mit Feinstruktur, $J_{8,7} = 8$ Hz; H-8); 7,58–7,05 (*m*; 3 arom. H); 6,49 (*d*, $J_{3,4} = 10$ Hz; H-3 oder H-4); 6,00 (*d*, $J_{4,3} = 10$ Hz; H-4 oder H-3); 6,30–4,78 (*m*; 5 Vinyl-H); 2,77–2,11 (*m*; $J_{1',1'} = 13$ Hz, $J_{1',2'} = 7$ Hz; H₂-1'); 1,20 (*s*; CH₃-2). - MS. (*m/e*): 224 (*M*⁺, 21%), 158 (*M* - 66, 39%), 157 (*M* - 67, 44%), 128 (*M* - 96, 55%), 67 (*M* - 157, 100%).

C₁₆H₁₆O (224,30) Ber. C 85,68 H 7,19% Gef. C 85,55 H 7,14%

1.1.2. 1-Hydroxy-2-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin (2). Zur Aufschlammung von 25 mg Lithiumaluminiumhydrid (0,65 mmol) in 15 ml abs. Äther tropfte man bei 0° eine Lösung von 515 mg (2,3 mmol) des Dienons 1 in 10 ml Äther. Man rührte 1 Std. bei Raumtemperatur und zersetzte anschliessend mit 50 ml ges. Seignette-Salz-Lösung. Man extrahierte mit Pentan, wusch die Extrakte mit Kochsalzlösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man im Kugelrohr bei 90–100°/0,02 Torr und erhielt 510 mg (98%) eines zähen, farblosen Öls. Das entstandene Diastereomerenmischung gab im DC. (Laufmittel: Methylchlorid) zwei Flecke mit Rf 0,46 und 0,38. - UV. (95proz. Feinsprit), λ_{\max} : 223 (38400), 263 (9070); λ_{\min} : 251 (7340). - IR. (CCl₄): 3630, 3600 (O-H), 1650 (C=C), 1600 (Aromat), 1039 (C-O), 1002, 950, 900 (-CH=CH-CH=CH₂). - NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,40–6,85 (*m*; 4 arom. H); 6,44–5,40 (*m*; H-3, H-4, H-2', H-3', H-4'); 5,24–4,82 (*m*; H₂-5'); 4,42 und 4,30 (je ein *d*, $J = 7$ Hz, Intensitätsverhältnis ca. 1:2, Gesamtintegral 1H; H-1 beider Diastereomeren); 2,46–1,90 (*m*; H₂-1' und O-H); 0,97 (*s*; CH₃-2).

C₁₆H₁₈O (226,32) Ber. C 84,91 H 8,02% Gef. C 85,51 H 8,15%

1.2. 2-Hydroxy-1-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin (4). -

1.2.1. 1-Methyl-2-oxo-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin (3). Das Natriumsalz von 1-Methyl-2-naphthol, bereitet aus 2,80 g des Naphthols (17,7 mmol) und 1,0 g einer 50proz. Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 20,8 mmol Hydrid), wurde in 30 ml trockenem Benzol mit 2,2 g Penta-2,4-dienylbromid (15,0 mmol) analog 1.1.1 umgesetzt. Das Rohprodukt, das im DC. (Laufmittel: Pentan/Äther 5:1) neben dem Hauptprodukt (Rf 0,35) Nebenprodukte mit Rf-Werten von 0,61, 0,54 und 0,43 erkennen liess, wurde an 45 g Kieselgel mit Pentan/3% Äther chromatographiert. Man erhielt 1,29 g (38%) des reinen Produktes, das bei 90–100°/0,02 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. - UV. (95proz. Feinsprit), λ_{\max} : 226 (29800), 237 (23700, Sch.), 308 (9230); λ_{\min} : 254 (1410). - IR. (Film): 1660 (C=O), 1005, 950, 902 (-CH=CH-CH=CH₂). NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,60–7,15 (4 arom. H und H-4); 6,40–4,70 (*m*; 6 Vinyl-H); 3,05–2,28 (*m*; $J_{1',1'} = 13$ Hz, $J_{1',2'} = 7$ Hz; H₂-1'); 1,42 (*s*; CH₃-1). - MS. (*m/e*): 224 (*M*⁺, 33%), 158 (*M* - 66, 43%), 157 (*M* - 67, 26%), 129 (*M* - 95, 27%), 128 (*M* - 96, 31%), 67 (*M* - 157, 100%).

C₁₆H₁₆O (224,30) Ber. C 85,68 H 7,19% Gef. C 85,36 H 7,02%

1.2.2. 2-Hydroxy-1-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydronaphthalin (4). 750 mg 3 (3,34 mmol) wurden in 50 ml trockenem Äther mit 50 mg Lithiumaluminiumhydrid (1,32 mmol) analog 1.1.2 umgesetzt. Nach der Destillation im Kugelrohr bei 90–100°/0,02 Torr erhielt man 690 mg (91%) eines zähen, farblosen Öls. - UV. (95proz. Feinsprit), λ_{\max} : 218 (35900), 225 (33000, Sch.), 266 (7380); λ_{\min} : 253 (6260). - IR. (CCl₄): 3625, 3590 (O-H). - NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,30–6,80 (*m*; 4 arom. H); 6,45–5,30 (*m*; H-3, H-4, H-2', H-3', H-4'); 5,20–4,75 (*m*; H₂-5'); 4,08 (breites *s*; H-1); 2,70–2,15 (*m*; H₂-1' und O-H); 1,16 (*s*; CH₃-1). - MS. (*m/e*): 226 (*M*⁺, 10%), 159 (*M* - 67, 100%).

C₁₆H₁₈O (226,32) Ber. C 84,91 H 8,02% Gef. C 85,06 H 8,20%

2. Säurekatalysierte Umlagerungen der Dienole 2 und 4

2.1. Umlagerung von 1-Hydroxy-2-methyl-2-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydro-naphthalin (2). – 2.1.1. *Präparative Umlagerung.* Zur Lösung von 188 mg **2** in 19 ml trockenem Äther tropfte man bei -15° unter starkem Rühren 750 mg konz. Schwefelsäure. Man rührte 1,5 Std. bei Raumtemperatur und gab das Reaktionsgut danach auf eiskalte gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man extrahierte mit Pentan, trocknete über Natriumsulfat und dampfte ein. Das Rohprodukt wurde in wenig Pentan aufgenommen und an 3,5 g Kieselgel mit Pentan filtriert. Bei der Destillation des eingedampften Filtrates im Kugelrohr erhielt man zwei Fraktionen: 105 mg eines farblosen Öls bei $90-100^\circ/0,02$ Torr, das laut GC. zu 95,3% rein war (Verunreinigung: 4,7% 2-Methylnaphthalin) sowie 15 mg eines bei $110-130^\circ/0,02$ Torr destillierenden gelblichen Öls.

2-Methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-naphthalin (5): Die tiefsiedende Fraktion wurde nochmals im Kugelrohr bei $90-100^\circ/0,02$ Torr destilliert, wobei das bei ca. $50^\circ/0,02$ Torr sublimierende 2-Methylnaphthalin weitgehend abgetrennt wurde. Man erhielt 92 mg (53%) eines Gemisches von *cis/trans*-**5** (Verhältnis ca. 1:20, rel. Retentionszeit im GC. 1:0,92), Reinheit $\geq 99,8\%$. – UV. (95proz. Feinsprit), λ_{\max} : 227 (89000), 276 (6410), 284 (6940), 290 (5650, Sch.), 307 (1180), 314 (705, Sch.), 322 (865); λ_{\min} : 257 (3060), 278 (6340), 305 (1130), 318 (490). – IR. (Film): 1650 (C=C), 1600 (Aromat), 1006 952, 902 (–CH=CH–CH=CH₂). – NMR. (220 MHz, CCl₄): 7,84 (*d*, *J* = 8 Hz; 1 arom. H); 7,66 (*d*, *J* = 8 Hz; 1 arom. H); 7,52 (*d*, *J* = 6 Hz; 1 arom. H); 7,30 (quintettartiges *m*; H-6 und H-7); 7,16 (*d*, *J* = 8 Hz; 1 arom. H); 6,32–5,64 (*m*; 3 Vinyl-H); 5,04–4,81 (*m*; 2 Vinyl-H); 3,91 und 3,80 (je ein *d*, *J* = 5 Hz, Intensitätsverhältnis ca. 1:20; H₂-1' von *cis*- und *trans*-**5**); 2,48 (*s*; CH₃-2). – MS. (*m/e*): 208 (*M*⁺, 100%), 193 (*M* – 15, 84%), 179 (*M* – 29, 55%), 167 (*M* – 41, 74%), 141 (*M* – 67, 16%).

C₁₆H₁₈ (208,31) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,09 H 7,75%

2.1.2. *Analytische Umlagerung.* 23,28 mg **2** und 5,96 mg *n*-Pentadecan (als interner GC.-Standard) wurden in 2 ml trockenem Äther gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 147 mg konz. Schwefelsäure in 1 ml Äther versetzt. Nach 1,5 Std. wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, die Ätherphase abgetrennt und die wässrige Phase mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Reaktionsgemisch gas-chromatographisch untersucht. Unter Berücksichtigung eines Eichgemisches ergab sich die folgende Zusammensetzung: 0,714 mg 2-Methylnaphthalin (4,9%) sowie 18,38 mg **5** (85,4%).

2.2. Umlagerung von 2-Hydroxy-1-methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-1,2-dihydro-naphthalin (4). – 2.2.1. *Präparative Umlagerung.* Zur Lösung von 359 mg **4** in 35 ml trockenem Äther tropfte man bei 0° eine Lösung von 1,40 g konz. Schwefelsäure in 17,5 ml Äther. Man rührte 1 Std. bei 0° und neutralisierte danach mit eiskalter ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die Ätherphase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Pentan extrahiert und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen wurde das Rohprodukt an 9 g Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Die im UV. absorbierenden Fraktionen wurden vereinigt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei $50-100^\circ/0,02$ Torr destilliert; Ausbeute 259 mg. Das Gemisch wurde anschliessend an 6,0 g mit 20% Silbernitrat beladenem Kieselgel mit Pentan chromatographiert, bis alles 1-Methylnaphthalin vollständig eluiert war (Ausbeute nach Destillation im Kugelrohr bei $50^\circ/0,02$ Torr; 58,5 mg (26%)); Elution mit 10% Äther/Pentan gab das Gemisch der Pentadienylnaphthaline **6-8** (Ausbeute nach Destillation im Kugelrohr bei $90-100^\circ/0,02$ Torr: 198,2 mg (60%)). – In einem analogen Ansatz erhielt man aus 1,46 g **4** 850 mg (63%) des Gemisches von **6-8**. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 8,00–7,10 (*m*; 6 arom. H); 6,45–5,60 (*m*; 3 Vinyl-H); 5,25–4,82 (*m*; 2 Vinyl-H); 3,78 und 3,57 (je ein *d*, *J* = 5 Hz, Intensitätsverhältnis ca. 2:3, Gesamtintegral 2 H; H₂-1' von **7** bzw. **6**); 2,62 und 2,56 (je ein *s*, Gesamtintegral 3H; CH₃-1 von **7** bzw. **6**).

Hydrierung des Produktgemisches: 206 mg des unter 2.2.1 erhaltenen Gemisches wurden in 50 ml Hexan unter Aufnahme von 57,4 ml Wasserstoff in Gegenwart von 150 mg 10proz. Pd/C hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei ca. $90^\circ/0,02$ Torr gingen 202 mg (96%) farbloses Öl über. In der gas-chromatographischen Analyse liessen sich durch Zumischen die folgenden Produkte nachweisen: 34,6% 1-Methyl-4-pentyl-naphthalin (**10**, vgl. 3.3.2) 1,5% 1-Methyl-5-pentyl-naphthalin (**11**,

vgl. 3.4.2), 62,6% 1-Methyl-2-pentyl-naphthalin (**9**, vgl. 3.2.3), sowie zwei weitere Produkte (0,4% bzw. 0,8%) mit ähnlicher Retentionszeit.

2.2.2. *Umlagerung in Gegenwart von 2-Methylnaphthalin*. 20,1 mg **4** und 236,5 mg 2-Methylnaphthalin wurden in 2 ml trockenem Äther gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 80 mg konz. Schwefelsäure in 1 ml Äther versetzt. Nach 1 Std. wurde wie unter 2.1.2 aufgearbeitet. Bei der gas-chromatographischen Untersuchung konnte ein neues, bei 2.2.1 nicht auftretendes Produkt erkannt werden, das durch Zumischen als 2-Methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-naphthalin (**5**) identifiziert wurde. Der Anteil von **5** am Gemisch der gebildeten Pentadienylnaphthaline betrug $(9,2 \pm 0,6)\%$.

2.2.3. *Kontrollversuch*. Zur Lösung von 1,46 g 1-Methylnaphthalin (10,3 mmol) in 15 ml trockenem Äther gab man portionenweise insgesamt 2,26 g (10,2 mmol) feingepulvertes Silbertrifluoracetat. Die entstandene trübe gelbliche Lösung wurde auf 0° gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 1,5 g Penta-2,4-dienylbromid (10,2 mmol) in 5 ml Äther versetzt. Man rührte noch 15 Min. bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss, filtrierte, wusch das entstandene Silberbromid mit Äther und schüttelte anschliessend die Ätherlösung mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat dampfte man ein. Das NMR.-Spektrum (60 MHz, CCl_4) des rohen Gemisches liess erkennen, dass neben ca. 60% 1-Methylnaphthalin u.a. ca. 40% Pentadienylnaphthaline vorhanden waren (je ein *d*, *J* = 5 Hz bei 3,75 und 3,50, Intensitätsverhältnis ca. 1:10, entsprechend 90% **7** und 10% **6**). Die Identität des Hauptproduktes mit **7** wurde im GC. durch Zumischen der unter 3.3.1 erhaltenen Verbindung bestätigt; das zweite Produkt war mit dem Hauptprodukt (**6**) von 2.2.1 identisch (Beimischversuch).

3. Unabhängige Synthesen der Umlagerungsprodukte **5** und **7** und der Hydrierprodukte **9–11**

3.1. *2-Methyl-1-(penta-2,4-dienyl)-naphthalin* (**5**). Das Grignard-Reagens, bereitet aus 3,41 g 1-Brom-2-methyl-naphthalin (15,4 mmol) und 371 mg Magnesiumspänen (15,4 mmol) in 10 ml Äther, wurde bei 0° mit 2,50 g Penta-2,4-dienylbromid (17,0 mmol) versetzt. Nachdem man über Nacht unter Rückfluss gekocht hatte, fügte man zur Zerstörung überschüssiger Bromverbindungen 200 mg Magnesiumspäne bei und kochte weitere 1,5 Std. unter Rückfluss. Man zersetzte in der Kälte mit 50 ml ges. *Seignette*-Salz-Lösung, nahm in Äther auf, wusch die Ätherextrakte mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Eindampfen wurde das Rohprodukt über 20 g Kieselgel mit Pentan filtriert, bis das Filtrat keine Kaliumpermanganat-Reaktion mehr zeigte. Nach dem Eindampfen des Filtrates wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhielt zwei Fraktionen, nämlich 940 mg eines bei 50–100°/0,02 Torr sowie 930 mg eines zweiten bei 100–130°/0,02 Torr überdestillierenden Gemisches; letzteres bestand zu 88% aus **5** und war von 4% 2-Methylnaphthalin sowie 8% einer unbekanntenen Verbindung mit kurzer Retentionszeit begleitet. 805 mg der höher siedenden Fraktion wurden an 25 g mit 10% Pikrinsäure imprägniertem Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Die einheitlichen Fraktionen des zuletzt erscheinenden **5** wurden eingedampft. Nach Destillation im Kugelrohr bei 100°/0,02 Torr erhielt man 336 mg (11%) reines *cis/trans*-**5** (Verhältnis ca. 1:20), das im GC. sowie in den UV.-, IR.-, NMR.- und Massen-Spektren mit der unter 2.1.1 erhaltenen Verbindung identisch war.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (208,31) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,28 H 7,90%

3.2. *1-Methyl-2-pentyl-naphthalin* (**9**). – 3.2.1. *2-Pentyl-1-tetralon* (**12**). Zur Suspension von 2,50 g einer 50proz. Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 52,1 mmol Hydrid) in 50 ml trockenem Dimethylformamid liess man eine Lösung von 7,30 g (50 mmol) 1-Tetralon in 10 ml Dimethylformamid eintropfen. Nachdem man 1 Std. unter Argon auf 50° erhitzt hatte, versetzte man bei 0° mit einer Lösung von 7,55 g (50 mmol) 1-Brompentan in 20 ml trockenem Benzol. Man liess über Nacht bei Raumtemperatur reagieren, erhitze darauf 1 Std. auf 60°, gab 25 ml 2*N* Schwefelsäure zu und kochte 15 Min. unter Rückfluss. Das erkaltete Reaktionsgut wurde mit 150 ml Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen des Extraktes über Natriumsulfat wurde eingedampft und der Rückstand über eine 10 cm lange *Vigreux*-Kolonnen bei 0,04 Torr destilliert. Man erhielt 3,59 g einer Fraktion mit Sdp. 50–60°, die zur Hauptsache aus 1-Tetralon bestand, sowie 3,59 g einer Fraktion mit Sdp. 60–107°. Diese wurde nochmals im Kugelrohr destilliert, wobei weitere 0,21 g 1-Tetralon bei ca. 43°/0,02 Torr

hinübergangen und abgetrennt werden konnten. Der Rückstand, der laut GC. aus 15% 1-Tetralon und 75% **12** bestand und von zwei Verbindungen mit längerer Retentionszeit (8%, 2%) begleitet war, wurde an 60 g Kieselgel mit Pentan/Benzol 2:1 chromatographiert. Die einheitlichen Fraktionen des zuletzt erscheinenden **12** wurden eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 1,26 g (12%) eines bei 90°/0,01 Torr destillierenden farblosen Öles. – IR. (Film): 1693 (C=O). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,92 (*d x d*, J_{8,7} = 7 Hz, J_{8,6} = 2 Hz; H-8); 7,50–6,90 (*m*; 3 arom. H); 3,04–2,80 (*m*; H₂-4); 2,50–0,80 (*m*; 14 H). – MS. (*m/e*): 216 (M⁺, 1%), 159 (M – 57, 8%), 146 (M – 70, 100%), 131 (M – 85, 9%), 118 (M – 98, 10%), 90 (M – 126, 16%).

C₁₅H₂₀O (216,31) Ber. C 83,28 H 9,32% Gef. C 83,86 H 9,24%

3.2.2. *4-Methyl-3-pentyl-1,2-dihydronaphthalin* (**13**). Zum Grignard-Reagens, bereitet aus 900 mg Methyljodid (6,35 mmol) und 146 mg Magnesiumspänen (6 mmol) in 6 ml Äther gab man bei –5° eine Lösung von 512 mg **12** (2,36 mmol) in 4 ml Äther. Man rührte 30 Min. bei Raumtemperatur und kochte anschliessend 1 Std. unter Rückfluss. Hierauf zersetzte man mit 2 g Eis, gab 5 ml 2N Schwefelsäure zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Die Ätherphase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit 10 ml Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 1 Std. wurde mit Wasser und mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und durch Filtration an 10 g Kieselgel von einer stark polaren Verunreinigung befreit. Man dampfte ein und erhielt nach Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 90°/0,02 Torr 465 mg (88%) eines farblosen Öles. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,20–6,85 (*m*; 4 arom. H); 2,80–1,80 (*m*; 6H); 1,98 (*s*; CH₃-4); 1,80–0,80 (*m*; 9H). – MS. (*m/e*): 214 (M⁺, 60%), 157 (M – 57, 100%), 141 (M – 73, 36%), 128 (M – 86, 26%), 115 (M – 99, 19%).

C₁₆H₂₂ (214,34) Ber. C 89,65 H 10,35% Gef. C 89,62 H 10,27%

3.2.3. *1-Methyl-2-pentyl-naphthalin* (**9**). 97 mg **13** (0,45 mmol) und 25 mg Schwefel (0,78 mmol) wurden im Glühröhrchen zuerst 10 Min. auf 160° und anschliessend 20 Min. auf 250° erhitzt. Man nahm in Pentan auf und filtrierte die Lösung über 1 g Aluminiumoxid (basisch, Aktivität 1). Das Rohprodukt, das im DC. (Laufmittel: Pentan) zwei Nebenprodukte mit grösseren Rf-Werten (0,55 bzw. 0,53) neben dem Hauptprodukt (Rf 0,46) erkennen liess, wurde durch präp. DC. (Laufmittel: Pentan) gereinigt. Nach Destillation im Kugelrohr bei 90°/0,02 Torr erhielt man 53 mg (55%) eines farblosen Öles. – UV. (95proz. Feinsprit), λ_{max}: 223 (63000, Sch.), 228 (89700), 274 (51000), 284 (5360), 291 (4120, Sch.), 307 (820), 313 (450), 322 (590); λ_{min}: 243 (1380), 277 (5000), 304 (720), 310 (440), 318 (220). – IR. (Film): 1605 (Aromat). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,95–7,05 (*m*; 6 arom. H); 2,73 (*t*, J = 7 Hz; H₂-1'); 2,54 (*s*; CH₃-1); 1,80–1,20 (*m*; 6H); 0,91 (*t*-artiges *m*; CH₃-4). – MS. (*m/e*): 212 (M⁺, 70%), 155 (M – 57, 100%), 141 (M – 71, 12%), 128 (M – 84, 9%), 115 (M – 97, 10%).

C₁₆H₂₀ (212,32) Ber. C 90,50 H 9,50% Gef. C 90,44 H 9,73%

3.3. *1-Methyl-4-pentyl-naphthalin* (**10**). – 3.3.1. *1-Methyl-4-(penta-2,4-dienyl)-naphthalin* (**7**). 3,50 g 1-Brom-4-methyl-naphthalin (15,8 mmol) und 385 mg Magnesiumspäne (15,8 mmol) wurden in 10 ml Äther unter Rückfluss gekocht. Nach 30 Min. gab man 5 ml Benzol zu, um den entstandenen Niederschlag zu lösen, und kochte weitere 3 Std. unter Rückfluss. Bei 0° wurde hierauf mit einer Lösung von 2,50 g Penta-2,4-dienylbromid (17,0 mmol) in 6 ml Benzol versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man zersetzte mit 50 ml gesättigter Seignette-Salzlösung und extrahierte mit Pentan. Nach dem Waschen mit Wasser trocknete man über Natriumsulfat und filtrierte die Lösung über 15 g Kieselgel mit Pentan. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand an 34 g mit 15% Pikrinsäure imprägniertem Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Nachdem ein nicht identifiziertes Nebenprodukt zuerst eluiert wurde, enthielten die späteren Fraktionen ein Gemisch von **7** und 1-Methylnaphthalin. Die **7** enthaltenden Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand an 15,5 g mit 20% Silbernitrat beladenem Kieselgel mit Pentan/3–10% Äther chromatographiert. Die zuletzt erscheinenden einheitlichen Fraktionen von *cis/trans*-**7** (Verhältnis ca. 1:20, rel. Retentionszeit im GC. 1:0,92) wurden eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 90°/0,01 Torr destilliert; Ausbeute 320 mg (10%) farbloses Öl. – UV. (95proz. Feinsprit), λ_{max}: 226 (68400), 279 (6960, Sch.), 288 (8330), 298 (5920, Sch.), 316 (790, Sch.), 320 (460, Sch.); λ_{min}: 257 (2640). – IR. (Film): 1650 (C=C), 1600 (Aromat), 1005, 950, 900 (–CH=CH–CH=CH₂). – NMR. (220 MHz, CCl₄): 7,95–7,85 (schmales *m*; H-5 und H-8);

7,50–7,30 (*m*; H-6 und H-7); 7,10 (*s*; H-2 und H-3); 6,35–5,75 (*m*; 3 Vinyl-H); 5,15–4,85 (*m*; 2 Vinyl-H); 3,83 und 3,71 (je ein *d*, $J = 5$ Hz, Intensitätsverhältnis *ca.* 1:20; H₂-1' von *cis*- und *trans*-7); 2,59 (*s*; CH₃-1). – MS. (*m/e*): 208 (*M*⁺, 91%), 193 (*M* – 15, 100%), 178 (*M* – 30, 60%), 165 (*M* – 43, 55%).

C₁₆H₁₆ (208,31) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,06 H 7,59%

3.3.2. *1-Methyl-4-pentyl-naphthalin* (10). 160 mg **7** in 40 ml Hexan wurden in Gegenwart von 120 mg 10proz. Pd/C hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 100°/0,02 Torr destilliert; Ausbeute 153 mg (95%) farbloses Öl. – UV. (95proz. Feinsprit), λ_{max}: 211 (29200, Sch.), 228 (56000), 279 (5820, Sch.), 289 (6930), 298 (4860, Sch.), 316 (670, Sch.), 320 (390, Sch.); λ_{min}: 244 (690). IR. (Film): 1600 (Aromat). – NMR. (220 MHz, CCl₄): 8,00–7,80 (*m*; H-5 und H-8); 7,45–7,30 (*m*; H-6 und H-7); 7,07 (*s*; H-2 und H-3); 2,73 (*t*, $J = 7$ Hz; H₂-1'); 2,59 (*s*; CH₃-1); 1,90–1,55 (*m*; H₂-2'); 1,50–1,20 (*m*; H₂-3', H₂-4'); 0,91 (*t*-artiges *m*; CH₃-4'). – MS. (*m/e*): 212 (*M*⁺, 43%), 155 (*M* – 57, 100%).

C₁₆H₂₀ (212,32) Ber. C 90,50 H 9,50% Gef. C 90,53 H 9,71%

3.4. *1-Methyl-5-pentyl-naphthalin* (11). – 3.4.1. *1-Brommethyl-5-methyl-naphthalin*. 900 mg 1,5-Dimethyl-naphthalin (5,75 mmol), 1,14 g N-Bromsuccinimid (6,37 mmol) und 10 mg Dibenzoylperoxid wurden in 3,6 ml Tetrachlorkohlenstoff 1 Std. unter Rückfluss gekocht (vgl. [9]). Durch präp. DC. (Laufmittel: Pentan) konnte das Hauptprodukt (Rf 0,26) von Ausgangsmaterial (Rf 0,44) und polaren Nebenprodukten befreit werden. Nach Destillation im Kugelrohr bei 80–90°/0,01 Torr erhielt man 490 mg eines Produktes mit Smp. 56–59°. Einmaliges Umkristallisieren aus 95proz. Äthanol gab 415 mg (31%) Kristalle vom Smp. 60–61° (Lit.: 61,5°).

3.4.2. *1-Methyl-5-pentyl-naphthalin* (11). 560 mg Butylbromid (4,1 mmol) wurden in 4 ml Tetrahydrofuran mit 95 mg Magnesiumspänen (3,9 mmol) umgesetzt und die Lösung anschließend filtriert. 112 mg 1-Brommethyl-5-methyl-naphthalin (0,5 mmol) wurden in 1,5 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Argon bei 0° mit 3,5 mg Kupfer(I)-chlorid und der Grignard-Lösung versetzt. Man rührte 1 Std. bei 0° und 1 Std. bei Raumtemperatur, versetzte mit Wasser, nahm in Pentan auf und wusch die organische Phase mit ges. Kochsalzlösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde eingedampft und der Rückstand durch präp. DC. gereinigt, wobei das Hauptprodukt (Rf 0,52; Laufmittel: Pentan/3% Äther) nach Destillation im Kugelrohr bei 90°/0,02 Torr in 33% Ausbeute (33 mg) erhalten wurde. – UV. (95proz. Feinsprit), λ_{max}: 210 (22800, Sch.), 223 (59700, Sch.), 228 (89600), 268 (4220, Sch.), 277 (6880), 287 (8610), 298 (5910), 310 (750, Sch.), 316 (540), 320 (410); λ_{min}: 242 (860), 280 (6350), 296 (5660), 314 (480), 318 (340). – IR. (Film): 1600 (Aromat). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,90–7,66 (*m*; H-4 und H-8); 7,43–7,08 (*m*; 4 arom. H); 3,00 (*t*, $J = 7$ Hz; H₂-1'); 2,64 (*s*; CH₃-1); 1,95–1,18 (*m*; 6H); 0,90 (*t*-artiges *m*; CH₃-4'). – MS. (*m/e*): 212 (*M*⁺, 70%), 155 (*M* – 57, 100%).

C₁₆H₂₀ (212,32) Ber. C 90,50 H 9,50% Gef. C 90,44 H 9,66%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv.* 51, 828 (1968).
- [2] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1113 (1972).
- [3] H.-J. Hansen, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [4] F. Wunderli, T. Winkler & H.-J. Hansen, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [5] C. Prévost, P. Miginiac & L. Miginiac-Groizeleau, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 2485.
- [6] U. Koch, Diplomarbeit, Universität Zürich 1971; U. Koch, J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [7] E. Wenkert, F. D. Youssefyeh & R. G. Lewis, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4675 (1960).
- [8] Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 53, 269 (1970).
- [9] A. Fischer, W. J. Mitchell, J. Packer, R. D. Topsom & J. Vaughan, *J. chem. Soc.* 1963, 2892.
- [10] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2511, 4389 (1965).
- [11] V. Veselý & J. Kapp, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 44, 360 (1925).
- [12] H. W. Thompson, *J. chem. Soc.* 1932, 2310.
- [13] H. E. Zimmermann & D. S. Crumrine, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5612 (1968); H. E. Zimmermann, D. S. Crumrine, D. Döpp & P. S. Huyffner, *ibid.* 91, 434 (1969); T. M. Brennan & R. K. Hill, *ibid.* 90, 5614 (1968); H. Hart, T. R. Rodgers & J. Griffiths, *ibid.* 91, 754 (1969).