

on chromatographie sur une courte colonne de gel de silice la solution obtenue. L'éluion par mélange benzène/acétate d'éthyle 9:1 fournit une première fraction de dimédone pure puis 58 mg d'un mélange des produits de condensation de la dimédone avec l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde formique, renfermant 52 mg du premier et 5,8 mg du second (dosage spectrométrique à l'aide de RMN.).

Les eaux résiduelles de l'extraction étherée sont évaporées sous vide, le résidu, dissous dans le minimum de HCl 0,1N, est chromatographié sur une colonne de Dowex 50 W x 8 200–400. Solvant d'éluion: NH<sub>4</sub>OH à 4%. La fraction fluorescente évaporée sous vide donne 80 mg d'un mélange de méthyl-6-ptérine et de diméthyl-6,7-ptérine renfermant 30 mg de la première et 50 mg de la deuxième (dosage spectrométrique à l'aide de RMN.).

En continuant l'éluion avec NH<sub>4</sub>OH à 30%, on obtient 67 mg d'amino-2-alloxane (VII) pur (50%), identique dans toutes ses propriétés au produit authentique synthétisé d'après [6].

Oxydation de la tétrahydroptérine III en absence de dimédone (Expérience N° 6). L'oxydation est effectuée comme précédemment sur 285 mg (0,85 mmol) de trichlorhydrate de tétrahydroptérine III mais sans adjonction de dimédone. La dimédone est ajoutée en fin d'oxydation et avant distillation alcaline des amines volatiles. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau I.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] 46. Commun.: R. Weber, W. Frick & M. Viscontini, *Helv.* 56, 2919 (1973).  
 [2] M. Viscontini, M. Frater-Schroeder, M. Cogoli-Greuter & M. Argenti, *Helv.* 53, 1434 (1970); M. Viscontini & M. Argenti, *Liebigs Ann. Chem.* 745, 109 (1971); M. Viscontini, M. Frater-Schroeder & M. Argenti, *Helv.* 54, 811 (1971); M. Viscontini & M. Argenti, *ibid.* 54, 2287 (1971).  
 [3] M. Viscontini & M. Cogoli-Greuter, *Helv.* 54, 1125 (1971).  
 [4] S. Kwee & H. Lund, *Biochim. biophys. Acta*, 297, 285 (1973).  
 [5] A. Diefenbacher & W. von Philipsborn, *Helv.* 52, 743 (1969).  
 [6] L. Kaess & J. Gruszkiewicz, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 3600 (1902).

### 306. Aromatische [1, 5s]-sigmatropische H-Verschiebungen in Aryllallen

von Heinz Heimgartner<sup>1)</sup>, Janos Zsindely, Hans-Jürgen Hansen<sup>2)</sup> und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,  
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(9. X. 73)

*Summary.* – 1-Mesityl allene (**1**), 1-mesityl-3-methyl allene (**2**) and 1-mesityl-3,3-dimethyl allene (**3**) rearrange thermally at 150–190° in decane *via* [1,5s]sigmatropic H-shifts to yield the *o*-quinodimethanes **4**, which cyclise to give the 1,2-dihydronaphthalenes **5** and **6** and/or undergo [1,7a]sigmatropic H-shifts to give 1-mesityl-(*Z*)-buta-1,3-dienes (*Z*-**7** and (*Z*-**8**, respectively (*Schemes 1, 3, 4* and *5*) in almost quantitative yields. The activation parameters of these isomerisations are given in Table 1. 1-Mesityl-1-methyl allene (**9**) isomerises at 190° to give 4,5,7-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (**17**) in 50% yield (*Scheme 6*).

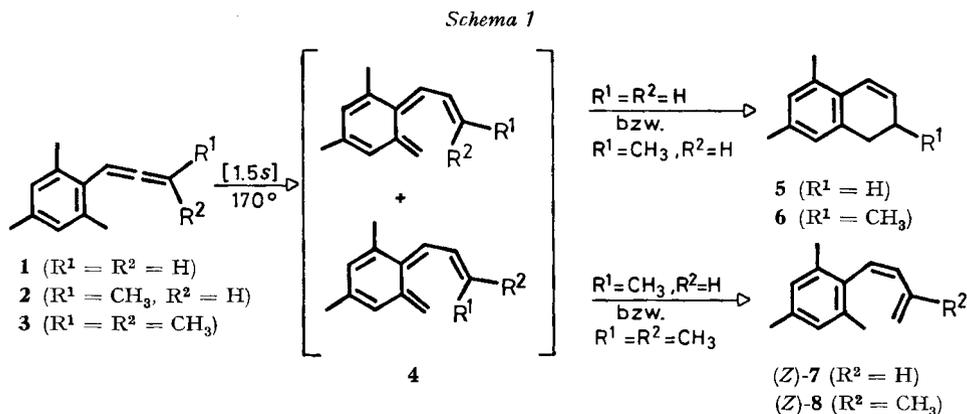
2'-Isopropylphenyl allene (**10**) in decane rearranges at 170° to 1-(*Z*)-propenyl-2-isopropenylbenzene ((*Z*-**19**, *Scheme 7*). Deuterium labelling experiments show that the rate determining step

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation, Universität Zürich, 1972.

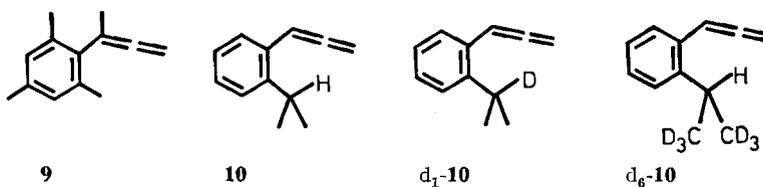
<sup>2)</sup> Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.

is an aromatic  $[1,5s]$ sigmatropic hydrogen shift from an  $sp^3$ - to an  $sp$ -hybridised carbon atom. The primary kinetic isotopic effect ( $k_H/k_D$ ) is 3.45, while the secondary  $\beta$ -isotopic effect is 1.20 (Scheme 7 and Table 2).

Vor kurzem berichteten wir [1], dass sich die Mesityllallene **1–3** schon bei  $170^\circ$  im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt über aromatische  $[1,5s]$ -sigmatropische H-Verschiebungen in  $\omega$ -Vinyl-(*E*)-chinodimethane des Typs **4** umwandeln, die dann



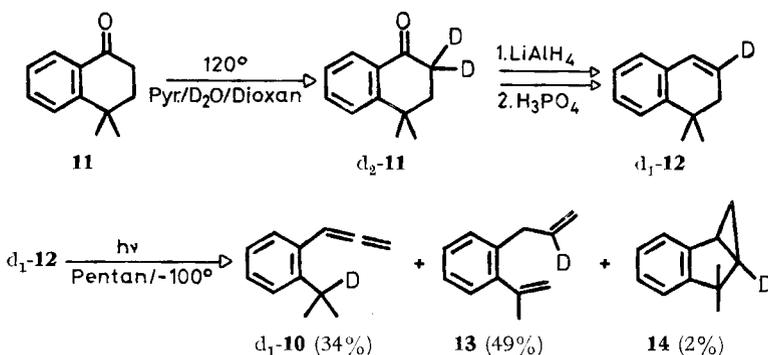
in rascher Folgereaktion einen electrocyclischen Ringschluss zu den 1,2-Dihydronaphthalinen **5, 6** bzw. eine  $[1,7a]$ -sigmatropische H-Verschiebung zu den Mesityl-(*Z*)-buta-1,3-dienen (*Z*)-**7** und (*Z*)-**8** eingehen. In diesem Zusammenhang untersuchten wir inzwischen auch das thermische Verhalten von 1-Mesityl-1-methyl-allen (**9**), 2'-Isopropylphenyl-allen (**10**) [2], sowie seiner spezifisch deuterierten Isotopisomeren  $d_1$ -**10** und  $d_6$ -**10**.



Die vorliegende Arbeit enthält eine eingehendere Diskussion dieser Umlagerungen, zusätzliche kinetische Messungen und den experimentellen Teil.

**1. Herstellung der Aryllallene.** – Die Synthese der Mesityl-allene **1–3** sowie **9** erfolgte durch Dienol-Benzol-Umlagerung der entsprechenden 2,4,6-Trimethyl-6-propargylcyclohexa-2,4-dien-1-ole und ist schon früher beschrieben worden [3]. Die Verbindungen **10** und  $d_6$ -**10** sind von uns durch Photolyse von 1,1-Dimethyl- bzw. 1,1-Di-(trideuteriomethyl)-1,2-dihydronaphthalin [4] in Pentan bei  $-100^\circ$  mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hergestellt worden [2]. Die monodeuterierte Verbindung  $d_1$ -**10** wurde auf dem in Schema 2 angegebenen Weg synthetisiert: Im Tetralon **11** [5] wurden die  $\alpha$ -Wasserstoffatome basenkatalysiert gegen Deuterium ausgetauscht. Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und anschließende Wasserabspaltung mit 85proz.

Schema 2

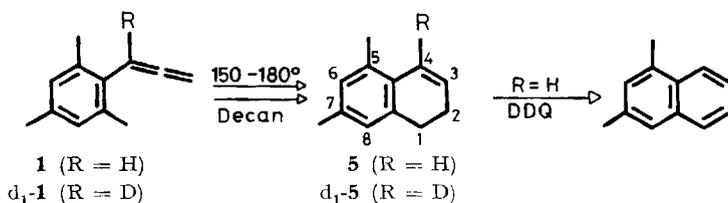


Phosphorsäure ergab das spezifisch deuterierte 1,2-Dihydronaphthalin  $d_1$ -12. Die Photolyse dieser Verbindung in Pentan bei  $-100^\circ$  (vgl. [2]) lieferte ein Produktgemisch, das aus 34,0%  $d_1$ -10, 48,6% 1-( $\beta$ -Deuterio-allyl)-2-isopropenylbenzol (**13**) und 2,4%  $d_1$ -4,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**14**) bestand. Präparative Gas-Chromatographie dieses Gemisches lieferte reines  $d_1$ -10 (Analysen und spektrale Daten vgl. exp. Teil).

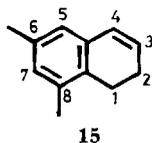
Alle erwähnten Allene waren in reiner Form unter Sauerstoffausschluss bei  $4^\circ$  über längere Zeit haltbar.

**2. Thermische Umlagerungen der Aryllallene.** – Beim Erhitzen von Mesityllallen (**1**) in der 100fachen Menge Decan auf  $150$ – $180^\circ$  lagerte es sich in einer Reaktion 1. Ordnung (Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter s. Tab. 1-quantitativ in 5,7-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**5**) um (Schema 3). Die Dehy)

Schema 3



drierung dieses Produktes mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) in Benzol bei  $80^\circ$  [6] lieferte in 50% Ausbeute 1,3-Dimethylnaphthalin. Da 1,3-Dimethylnaphthalin auch aus der Dehydrierung von 6,8-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**15**) resultieren würde und die spektralen Daten von **5** keine eindeutige Aussage über die Stellung der Methylgruppen im Benzolring des 1,2-Dihydronaphthalins zuließen, wurde **15** zu Vergleichszwecken synthetisiert. Die IR.-Spektren von **15** und des aus

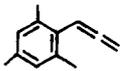
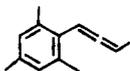
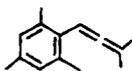
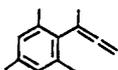


der Thermolyse von **1** erhaltenen 1,2-Dihydronaphthalins **5** unterscheiden sich im Fingerprintgebiet (1350 bis 700  $\text{cm}^{-1}$ ) deutlich.

Zudem erscheinen im 60 MHz-NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ )<sup>3)</sup> des Umlagerungsproduktes **5** die beiden aromatischen Protonen an C(6) und C(8) als breites s bei etwa 6,6 ppm und die Methylgruppen an C(5) und C(7) als s bei 2,24 ppm, während im Spektrum von **15** sowohl die aromatischen Protonen an C(5) und C(7) als auch die Methylgruppen an C(6) und C(8) getrennt sind und bei 6,66 und 6,55 bzw. 2,20 und 2,15 ppm als s absorbieren.

Im Einklang mit der Struktur des Umlagerungsproduktes **5** steht die Beobachtung, wonach die Umlagerung von 1-Deuterio-1-mesityl-allylen ( $d_1$ -**1**) bei 185° in Decan zu 4-Deuterio-5,7-dimethyl-1,2-dihydronaphthalin ( $d_1$ -**5**) führt. Die Stellung des D-Atoms in  $d_1$ -**5** ergibt sich aus dem Vergleich der 100 MHz-NMR.-Spektren ( $d_6$ -Aceton)

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der thermischen Umlagerung von Mesityl-allylenen (**1**, **2**, **3** und **9**) in Decan<sup>a)</sup>

Verbindung	Temperatur (°C)	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{rel.}}$	$\Delta H^\ddagger$ 170° (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ 170° (e.u.)
 <b>1</b>	150,3	$0,104 \pm 0,002$		$28,8 \pm 2,0$	-14,0
	160,2	$0,238 \pm 0,005$			
	169,7	$0,465 \pm 0,007^b)$			
	179,8	$1,06 \pm 0,01$			
	190,5	$2,26^c)$	188		
 <b>2</b>	160,0	$0,502 \pm 0,003$		$28,7 \pm 0,4$	-12,8
	170,0	$1,108 \pm 0,007^b)$			
	179,5	$2,23 \pm 0,01$			
	188,0	$4,27 \pm 0,02$			
	190,5	$5,02^c)$	418		
 <b>3</b>	160,0	$1,15 \pm 0,01$		$27,7 \pm 0,9$	-12,2
	170,0	$2,47 \pm 0,02$			
	180,0	$5,01 \pm 0,09$			
	190,5	$10,13^c)$	845		
 <b>9</b>	190,5	$0,012^d)$	1		

a) Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Beziehung für eine Kinetik 1. Ordnung berechnet:  $kt = \ln [A_0]/[A]$ , wobei  $[A_0] = \% \text{ Edukt z. Z. } t_0$  und  $[A] = \% \text{ Edukt z. Z. } t$ .  $[A_0]$  und  $[A]$  wurden gas-chromatographisch bestimmt (vgl. exp. Teil).

b) In der vorläufigen Mitteilung [1] wurden für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{170^\circ}$  irrtümlicherweise falsche Werte angegeben.

c)  $k_{190,5^\circ}$  wurde durch graphische Extrapolation ermittelt.

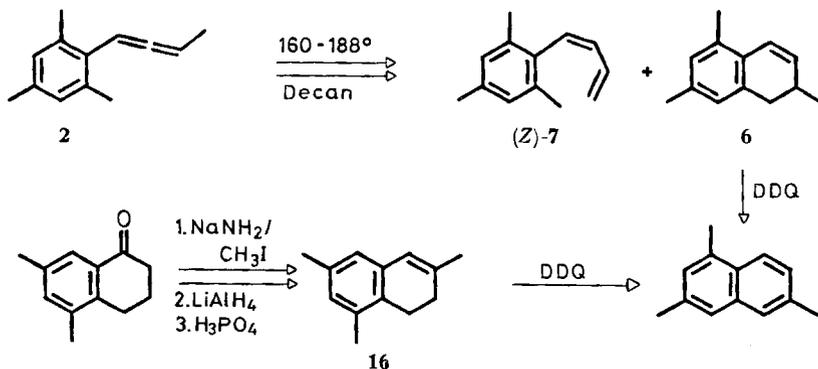
d) Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von 4,5,7-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**17**). Für die Abnahme des Eduktes **9** wurde  $k = 0,043 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

3) NMR.-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sp = Septett und m = Multipllett.

von **5** und  $d_1$ -**5**. In **5** erscheint H an C(4) als *d* mit *t*-Feinstruktur ( $J_{4,3} = 10,0$  Hz,  $J_{4,2} = 2,0$  Hz) bei 6,64 ppm und H an C(3) als teilweise überlagertes *d* × *t*-Signal ( $J_{3,2} = 4,5$  Hz) bei 6,00 ppm. Im Spektrum der deuterierten Verbindung  $d_1$ -**5** fehlt das Signal bei 6,64 ppm nahezu vollständig (NMR.-spektroskopisch bestimmter D-Gehalt 0,88 D/Molekel) und H an C(3) erscheint als *t*-artiges Signal wiederum bei 6,00 ppm.

Das 1-Mesityl-3-methyl-allen (**2**) ergab beim Erhitzen auf 160–188° (Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter s. Tab. 1) unabhängig von der Erhitzungsdauer und den angewendeten Temperaturen (vgl. Tab. 4, exp. Teil) ein 2:3-Ge-

Schema 4



misch von 1-Mesityl-(*Z*)-buta-1,3-dien ((*Z*)-**7**) und 2,5,7-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**6**) (Schema 4). Zur Strukturfestlegung von (*Z*)-**7** wurde die Verbindung auf unabhängigem Wege durch Wittig-Reaktion von Mesitylaldehyd und Allyl-triphenylphosphoniumbromid (vgl. [7]) hergestellt. Man erhielt dabei in 40proz. Ausbeute ein 1:1-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**7**, die sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel trennen liessen. Während das NMR.- und IR.-Spektrum von (*E*)- und (*Z*)-**7** keine eindeutige Bestimmung der (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration der Butadienylseitenkette zuliesse, zeigte sich ein deutlicher Unterschied in den UV.-Spektren (Alkohol) der beiden Isomeren. Bei (*Z*)-**7** lag das langwelligste Maximum bei 250 nm ( $\epsilon = 9200$ ), bei (*E*)-**7** hingegen um 21 nm nach längeren Wellen verschoben bei 271 nm ( $\epsilon = 17200$ ), was typisch für (*Z*)- bzw. (*E*)-1-Aryl-but-1,3-diene ist [4] [8]<sup>4</sup>).

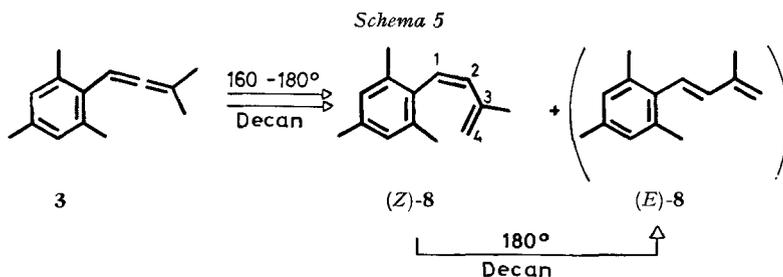
Die Struktur des 1,2-Dihydronaphthalins **6** ergibt sich aus seinen spektralen Daten (vgl. exp. Teil) und seiner Dehydrierung mit DDQ in Benzol zu 1,3,6-Trimethylnaphthalin, das unabhängig auf dem in Schema 4 angegebenen Wege synthetisiert wurde.

1-Mesityl-(*Z*)-buta-1,3-dien ((*Z*)-**7**) war im Temperaturbereich von 160–190° thermisch stabil. Es wurde nicht in 2,5,7-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**6**) umgewandelt.

Bei der thermischen Umlagerung von 1-Mesityl-3,3-dimethyl-allen (**3**) im Temperaturbereich von 160–180° (Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungspara-

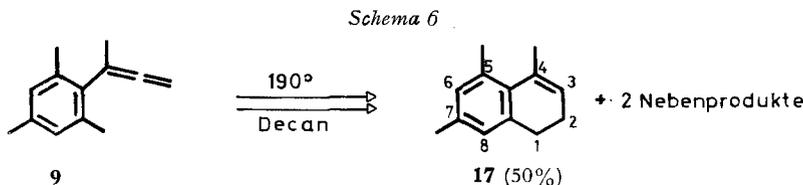
<sup>4</sup>) (*Z*)-**7** zeigte an XE-60-beladenen Glaskapillarkolonnen nach Grob [9] im Vergleich zu (*E*)-**7** die kleinere gas-chromatographische Retentionszeit, was ebenfalls typisch für (*Z*)- und (*E*)-isomere Aryl-but-1,3-diene ist (vgl. [2] [4] [10]).

meter s. Tab. 1) wurde bei kurzen Reaktionszeiten (bis *ca.* 10proz. Umsetzung von **3**) als einziges Produkt 1-Mesityl-3-methyl-(*Z*)-buta-1,3-dien ((*Z*)-**8**) in quantitativer Ausbeute gebildet (Schema 5, vgl. Tab. 5, exp. Teil). Bei Umsetzungen von **3** > 10% konnte in steigendem Masse auch das Auftreten von (*E*)-**8** beobachtet werden. Unter den selben Reaktionsbedingungen wurde reines (*Z*)-**8** ebenfalls in (*E*)-**8** überführt<sup>5)</sup>, d. h. (*E*)-**8** ist kein genuines Produkt der thermischen Umlagerung von **3**. Die Strukturzuordnung von (*E*)- und (*Z*)-**8** erfolgte wieder durch unabhängige Synthese aus Mesitylaldehyd und  $\beta$ -Methallyl-triphenylphosphoniumchlorid, wobei in 50proz. Ausbeute ein 2:1-Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-**8** erhalten wurde. Durch fraktionierte Destillation und Chromatographie an Kieselgel (Pentan) konnten die beiden Isomeren getrennt werden.



Sie liessen sich sowohl durch ihr IR.-(Film) als auch NMR.-Spektrum eindeutig zuordnen. Bei (*E*)-**8** findet man eine starke Bande bei  $974\text{ cm}^{-1}$  für die «out-of-plane»-Schwingung der *trans*-ständigen Wasserstoffatome an C(1) und C(2). Diese Bande fehlt im Spektrum von (*Z*)-**8**. Im NMR.-Spektrum von (*E*)-**8** erscheinen die Protonen an C(1) und C(2) als *AB*-System (6,42 und 6,24 ppm) mit einer *AB*-Kopplung von 16,5 Hz. Im Spektrum von (*Z*)-**8** findet man für die Protonen an C(1) und C(2) ein *s* bei 6,21 ppm.

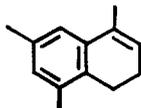
Im Vergleich zu den bisher erwähnten Mesityl-allenen **1-3** verhielt sich das 1-Mesityl-1-methyl-allen (**9**) beim Erhitzen wesentlich reaktionsträger (vgl. Tab. 1). Erst durch 91stdg. Erhitzen auf  $190^\circ$  wurde es in *ca.* 50% Ausbeute in 4,5,7-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**17**, Schema 6) überführt. Daneben entstanden in jeweils



*ca.* 4% Ausbeute zwei nicht identifizierte Nebenprodukte. Im NMR.-Spektrum von **17** erscheinen die beiden aromatischen Protonen an C(6) und C(8) als *s* bei 6,68 ppm. Das Vinylproton an C(3) absorbiert als *t*-artiges *m* bei 5,81 ppm. Die aromatischen

<sup>5)</sup> Alle Erhitzungen wurden in Pyrexbömbchen ausgeführt. Wie kürzlich von *Doering & Beasley* gezeigt wurde [11], unterliegt die thermische Isomerisierung von (*E*- und (*Z*)-Hexatrienen in Pyrex-Gefässen in der Gasphase bei *ca.*  $250^\circ$  einer deutlichen Oberflächenkatalyse.

Methylgruppen liegen als *s* bei 2,38 und 2,21 ppm vor, während die Methylgruppe an C(4) als schmales *m* bei 2,14 ppm erscheint. Die vier Protonen an C(1) und C(2) findet man als *m* im Bereich von 2,65–1,9 ppm. Da das NMR.-Spektrum keine eindeutige Festlegung der Stellungen der aromatischen Methylgruppen zulässt, wurde das andere mögliche Isomere, nämlich 4,6,8-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**18**), durch Um-

**18**

setzung von 5,7-Dimethyl-1-tetralon mit Methyl-magnesiumjodid in Äther und anschließende Wasserabspaltung mit 85proz. Phosphorsäure synthetisiert. Dieses zeigte im NMR.-Spektrum für die aromatischen Protonen an C(5) und C(7) zwei *s* bei 6,5<sup>f</sup> und 6,78 ppm. Das Vinylproton an C(3) erscheint ebenfalls als *t*-artiges *m* bei 5 ppm. Die drei Methylgruppen an C(8), C(6) und C(4) absorbieren bei 2,32, 2,26 u 2,06 ppm, wobei die beiden ersteren als *s* und letztere als schmales *m* vorliegen. Die übrigen Protonen an C(1) und C(2) treten als *m* im Bereich von 2,8–2,1 ppm auf. An die IR.-Spektren der beiden Verbindungen **17** und **18** sind deutlich verschiedene voneinander; ebenso weisen beide verschiedene gas-chromatographische Retentionszeit auf.

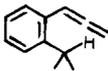
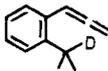
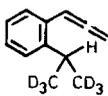
Bei den bisher beschriebenen Erhitzungsexperimenten mit den Mesityl-allenen **2** und **3** werden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion durch [1,5<sub>s</sub>]-Wasserstoffverschiebung  $\omega$ -Vinyl-(*E*)-chinodimethane **4** erzeugt (vgl. Schema 7), die (*Z*)-ständige Methylgruppen im Vinylteil des Chinodimethansystems tragen<sup>6)</sup>. Aus diesen Methylgruppen kann dann in einer raschen Reaktion eine [1,7<sub>a</sub>]-Wasserstoffübertragung unter Ausbildung der Mesityl-buta-1,3-diene (*Z*)-**7** bzw. (*Z*)-**8** eintreten (vgl. hierzu auch [2] [4]). Um zu zeigen, dass im Temperaturbereich von 170° solche [1,7<sub>a</sub>]H-Verschiebungen auch aus Methylgruppen erfolgen können, die sich im Chinodimethanteil befinden, wurde noch die Thermolyse von 2'-Isopropylphenyl-allen (**10**) bei 170° untersucht (vgl. [2]). Zudem erlaubte die leichte Zugänglichkeit der spezifisch deuterierten Verbindungen **d**<sub>1</sub>-**10** und **d**<sub>6</sub>-**10** (vgl. Abschnitt 1 und [2]) auch noch den primären Isotopieeffekt der geschwindigkeitsbestimmenden [1,5<sub>s</sub>]H-Übertragung an das Allensystem zu bestimmen bzw. bei der Umlagerung von **d**<sub>6</sub>-**10** einen allfälligen  $\beta$ -sekundären Isotopieeffekt für eine konzertierte Reaktion festzustellen. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, beträgt der kinetische primäre Isotopieeffekt ( $k_H/k_D$ ) bei **d**<sub>1</sub>-**10** bei 170,4° 3,45, während der  $\beta$ -sekundäre Isotopieeffekt ( $k_H/k_D$ ) bei **d**<sub>6</sub>-**10** bezogen auf alle sechs D-Atome zu 1,20 bestimmt wurde (vgl. Abschnitt 3).

Bei der präparativen Erhitzung von **10** auf 170° resultierte, wie schon früher berichtet [2] (vgl. auch [4]), als einziges Produkt 1-(*Z*)-Propenyl-2-isopropenylbenzol ((*Z*)-**19**, Schema 7). (*E*)-**19** trat dabei nicht auf.

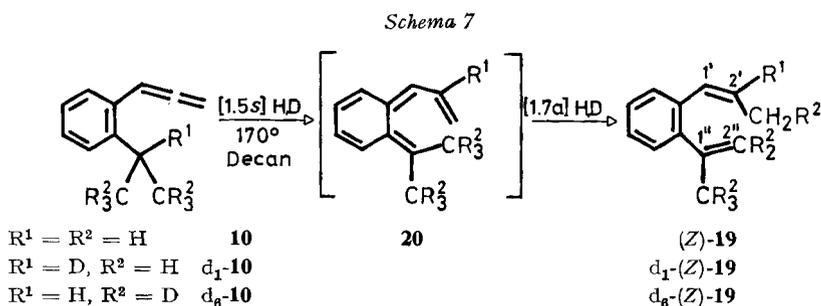
Die präparative Umlagerung von **d**<sub>1</sub>-**10** ergab als einziges Produkt das ausschliesslich an C(2') deuterierte **d**<sub>1</sub>-(*Z*)-**19** (Schema 7). Die Deuterierungsstelle in **d**<sub>1</sub>-(*Z*)-**19** liess sich NMR.-spektroskopisch eindeutig lokalisieren: Während bei (*Z*)-**19** H an C(1') als

<sup>6)</sup> Bei der Umlagerung der erstgenannten Verbindung entsteht, wie schon erwähnt, auch ein Chinodimethan **4** mit (*E*)-ständiger Methylgruppe.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung der isotopisomeren 2'-Isopropylphenyl-allene (**10**, **d<sub>1</sub>-10** und **d<sub>6</sub>-10**) in Decan bei 170,4°<sup>a)</sup>

Verbindung			
	<b>10</b>	<b>d<sub>1</sub>-10</b>	<b>d<sub>6</sub>-10</b>
$k \times 10^4$ $s^{-1}$	5,58 ± 0,12	1,62 ± 0,08	4,66 ± 0,19
Isotopieeffekt $k_H/k_D$	–	3,45	1,20

a) S. Fussnote <sup>a)</sup> in Tab. 1.



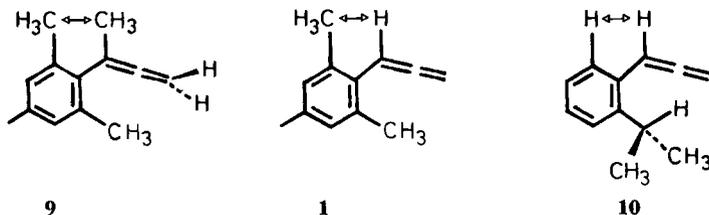
$d \times q$  ( $J_{1,2'} = 11$  Hz,  $J_{1,CH_3} = 2$  Hz) bei 6,41 ppm und H an C(2') bei 5,67 ppm ebenfalls als  $d \times q$  ( $J_{2',CH_3} = 7$  Hz) erscheinen [4], fehlt die letztgenannte Signalgruppe bei  $d_1$ -(Z)-**19** und H an C(1') erscheint als schmales  $m$  ( $J_{1,2'}(H,D) \approx J_{1,CH_3}$ ) bei 6,42 ppm.

Aus **d<sub>6</sub>-10** wurde im präparativen Versuch bei 170°  $d_6$ -(Z)-**19** gebildet, das in allen spektralen Daten mit dem schon früher aus der Photolyse von 1,1-Di-(trideuteriomethyl)-1,2-dihydronaphthalin erhaltenen Produkt [4] identisch war.

**3. Diskussion.** – Wie die vorliegenden Versuche zeigen, wird die thermische Isomerisierung der 1-Aryl-allene **1–3**, **9**, **10** in 1,2-Dihydronaphthaline und/oder 1-Arylbuta-1,3-diene durch eine geschwindigkeitsbestimmende [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebung eingeleitet, wobei  $\omega$ -Vinyl-(*E*)-chinodimethane des Typs **4** bzw. **20** (vgl. Schemata 1 und 7) entstehen. Diese können dann, sofern sich keine Methylgruppen in *cis*-Lage zum relevanten Trienylsystem befinden, einen disrotatorischen Ringschluss zu den 1,2-Dihydronaphthalinen **5**, **6** bzw. **17** eingehen. Bei *cis*-ständigen Methylgruppen erfolgt eine [1,7a]H-Verschiebung zu den (Z)-konfigurierten 1-Arylbuta-1,3-dienen **7** bzw. **8** oder zu 1-(Z)-Propenyl-2-isopropenylbenzol ((Z)-**19**). Wie wir schon früher bei Tieftemperaturbestrahlungen von 1- und 2-substituierten 1,2-Dihydronaphthalinen gezeigt haben, erfolgen die beiden letztgenannten Reaktionen schon bei Temperaturen von –70° [2] (vgl. auch [12]).

Beachtlich ist die Leichtigkeit, mit der diese zu einer Desaromatisierung des Benzolringes führenden, aromatischen, sigmatropischen [1,5s]H-Verschiebungen erfolgen (vgl. Aktivierungsparameter in Tab. 1). Bei der Thermolyse von **1–3** steigt die Ge-

schwindigkeit der [1,5s]-Wasserstoffübertragung mit zunehmender Methylsubstitution an C(3) der Allenylgruppe jeweils etwa um den Faktor 2 an, was sicher auf die wachsende Stabilität der sich ausbildenden Chinodimethane **4** zurückzuführen ist. Erstaunlich ist der starke Abfall in der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Methylsubstitution an C(1). Hierfür können sterische Faktoren verantwortlich gemacht werden. Die für die konzertierte Wasserstoffübertragung erforderliche koplanare Einstellung der C(1), C(2)-Doppelbindung der Allenylgruppe mit dem Benzolkern wird durch die «*peri*-Wechselwirkung» der 1-Methylgruppe mit den 2'- und 6'-ständigen Methylgruppen des Mesitylrestes stark beeinträchtigt.



Solche sterischen Faktoren können auch, zum Teil jedenfalls, den Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten von **1**, **2** bzw. **3** und **10** erklären. Das Allen **10** lagert sich nämlich bei 170° unter Berücksichtigung der statistischen Korrektur etwa 13 bzw. 35 bzw. 70mal rascher um als **3**, **2** und **1**. Die Einstellung des Übergangszustandes für die Umlagerung von **1**, **2** und **3** wird offensichtlich durch die «*peri*-CH<sub>3</sub>, H-Wechselwirkung» stärker beeinflusst als die Einstellung des Übergangszustandes für die Umlagerung von **10**, bei welchem nur eine «*peri*-H, H-Wechselwirkung» auftritt. Diese diskutierten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten beruhen darauf, dass der Übergangszustand dieser Umlagerungen, wie man es nach dem *Hammond*-Prinzip [13] auch erwartet, ähnlich dem Chinodimethan **4** ist. Damit steht auch der beobachtete primäre kinetische Isotopieeffekt für die Umlagerung von **10** und d<sub>1</sub>-**10** bei 170° von k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> = 3,45 in Einklang. Für die einen vollkommen «symmetrischen» Übergangszustand aufweisende [1,5s]H-Verschiebung im (*Z*)-Penta-1,3-dien wurde von *Roth & König* bei 195° ein k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> von 5,1 gefunden [14] (vgl. auch [15]), was bei 170° einem k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> von 5,6 entspricht<sup>7)</sup>. Dieser Wert liegt deutlich über dem von uns beobachteten von 3,45<sup>8)</sup>. Bei den Versuchen von *Roth & König* handelt es sich um eine Wasserstoffübertragung von einem sp<sup>3</sup>- auf ein sp<sup>2</sup>-Zentrum, während es sich im vorliegenden Fall um die Übertragung eines H- bzw. D-Atoms von einem sp<sup>3</sup>- auf ein sp-Zentrum handelt.

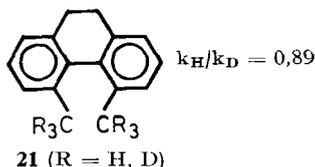
Eines Kommentars bedarf noch der unseres Wissens erstmals bestimmte  $\beta$ -sekundäre Isotopieeffekt einer sigmatropischen Reaktion<sup>9)</sup>, nämlich der Umlagerung von d<sub>6</sub>-**10**. k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> beträgt, wie schon erwähnt, 1,20 bzw. pro D-Atom 1,03. Dieser  $\beta$ -sekundäre Isotopieeffekt kann nicht auf sterischen Faktoren beruhen, denn auf sterische

<sup>7)</sup> Der Isotopieeffekt für 170° wurde aus der Formel für die Temperaturabhängigkeit k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> = 1,15 exp (1400/RT) [14] berechnet.

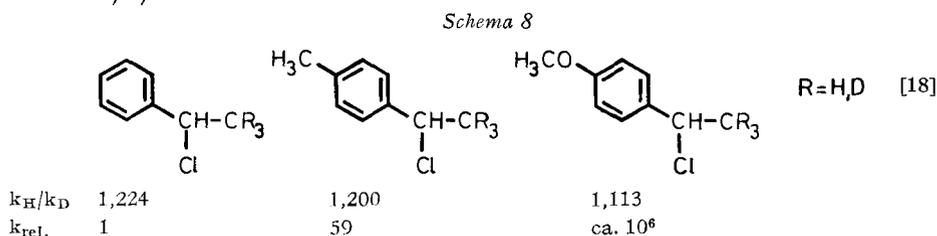
<sup>8)</sup> In den Versuchen von *Roth & König* wurden sekundäre Isotopieeffekte allerdings vernachlässigt. Bei der Umlagerung von d<sub>1</sub>-**10** treten hingegen keine sekundären Isotopieeffekte auf.

<sup>9)</sup> Für die *Retro-Diels-Alder* Reaktion des Adduktes aus 2-Methylfuran und Maleinsäureanhydrid wurde ein  $\beta$ -sekundärer Isotopieeffekt (k<sub>CH<sub>3</sub></sub>/k<sub>CD<sub>3</sub></sub>) von 1,03 bestimmt [15a].

Faktoren zurückzuführende  $k_H/k_D$ -Werte sind bekanntlich  $< 1$  [16]. So beträgt z.B. der kinetische Isotopieeffekt  $k_H/k_D$  der Racemisierungsgeschwindigkeit des Dihydrophenanthrens **21** ( $R = H$  bzw.  $D$ ) bei  $42^\circ$  0,89 [17] (für weitere sterische Isotopieeffekte vgl. die in [16] zitierte Literatur). Für den von uns beobachteten Wert von 1,20 sind eher elektronische Faktoren verantwortlich zu machen. Wie schon erwähnt, ist der Übergangszustand dieser Umlagerungen ähnlich dem Chinodimethan d.h. im Übergangszustand sollten sich die Hyperkonjugationseffekte der beiden  $CH_3$ - bzw.  $CD_3$ -



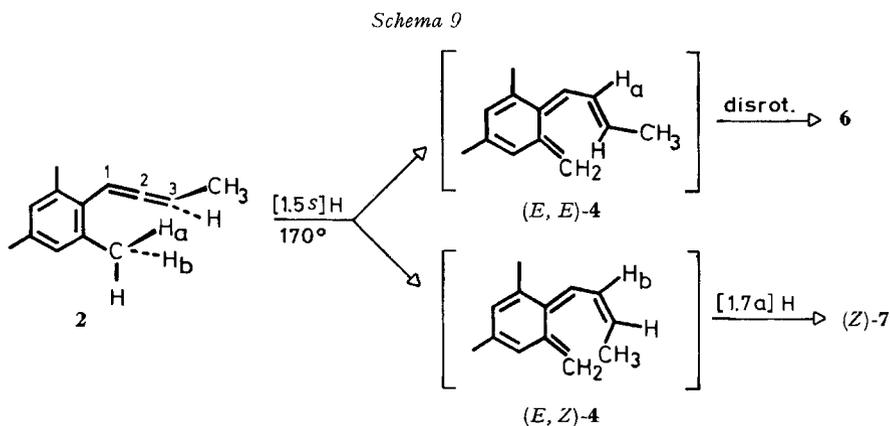
Gruppen der Isopropyl- bzw. Hexadeuterioisopropyl-seitenkette bereits bemerkbar machen. Von Carbeniumionen-Reaktionen ist bekannt, dass kinetische,  $\beta$ -sekundäre Deuteriumisotopieeffekte  $k_H/k_D > 1$  sind. So betragen z.B. die  $k_H/k_D$ -Werte der Solvolyse von 1-Phenyläthylchloriden in 50proz. Alkohol bei  $25^\circ$  1,22–1,11 [18] (vgl. *Schema 8*)<sup>10</sup>.



Einen interessanten Fall stellt die Thermolyse von **2** dar, da hierbei in der Vinylgruppe (*E*)- und (*Z*)-konfigurierte (*E*)-*o*-Chinodimethane auftreten. Wir nehmen an, dass das aufgefundene Verhältnis 3:2 der Bildung des 1,2-Dihydronaphthalins **6** und des 1-Mesityl-(*Z*)-buta-1,3-diens ((*Z*)-**7**) die Anteile an (*E,E*)- und (*E,Z*)-**4** (*Schema 1*,  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H$  bzw. *Schema 9*) direkt widerspiegeln, d.h. das (*E,Z*)-isomere Chinodimethan **4** geht ausschliesslich die [1,7*a*]H-Verschiebung zu (*Z*)-**7** ein, aber keine Elektrocyclisierung zu **6** (vgl. hierzu die Diskussionen und Literaturangaben in [2] [4] [10] [19]; siehe auch [20]). Für diese Annahme spricht auch der Befund, dass bei der Thermolyse von **3** kein 2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalinderivat, sondern ausschliesslich das [1,7*a*]H-Verschiebungsprodukt (*Z*)-**8** gefunden wird.

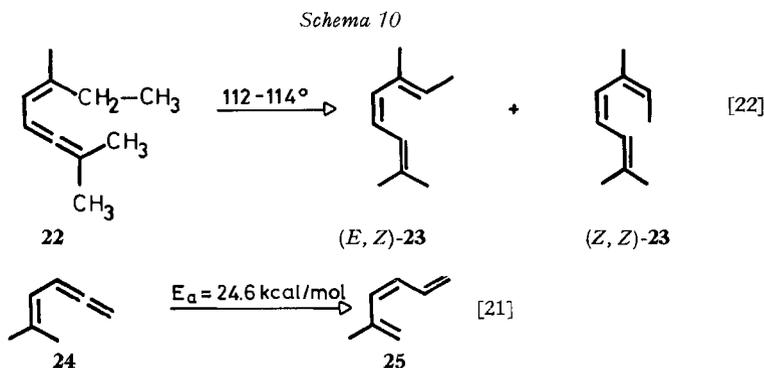
Wird im Falle der Umlagerung von 1-Mesityl-3-methyl-Allen (**2**)  $H_b$  auf den zur Methylgruppe an C(3) *cis*-ständigen Orbitalappen an C(2) übertragen, so resultiert (*E,E*)-**4** (*Schema 9*). Bei der Übertragung von  $H_b$  auf den zur Methylgruppe *trans*-ständigen Orbitalappen an C(2) wird (*E,Z*)-**4** gebildet. A priori sind beide Übertra-

<sup>10</sup>) Diese Werte spiegeln die Grössenordnung von  $\beta$ -sekundären Isotopieeffekten wieder, die auf der geringeren hyperkonjugativen Stabilisierung durch eine  $CD_3$ - als durch eine  $CH_3$ -Gruppe beruhen. Der grösste Wert wird im Falle der im Aromatenteil unsubstituierten Verbindung beobachtet; bei den 4-substituierten Verbindungen wird  $k_H/k_D$  durch den nivellierenden Effekt der Donor-Substituenten etwas erniedrigt.



gungswege einander äquivalent. Das sich im Produktverhältnis **6**/**(Z)-7** widerspiegelnde *(E, E)*-**4**/*(E, Z)*-**4** Verhältnis von 1,5<sup>11)</sup> entspricht einem  $\Delta\Delta G^\ddagger = -0,4$  kcal/mol. Diese Differenz wird z. T. durch den verschiedenen Energieinhalt von *(E, E)*- und *(E, Z)*-**4** mitbestimmt (vgl. hierzu auch [21]).

[1,5s]-sigmatropische Wasserstoffverschiebungen in *(Z)*-Vinyl-allenen wurden schon vereinzelt beobachtet. Nach Crowley wandelt sich das Allen **22** in ein etwa 4:1-Gemisch der *(E, Z)*- und *(Z, Z)*-isomeren Hexatriene **23** um [22] (Schema 10). Skattebøl bestimmte die Kinetik der Isomerisierung von 5-Methyl-1,2,4-hexatrien (**24**) in 2-Methyl-*(Z)*-1,3,5-hexatrien (**25**) und fand einen  $E_a$ -Wert von 24,6 kcal/mol [21]

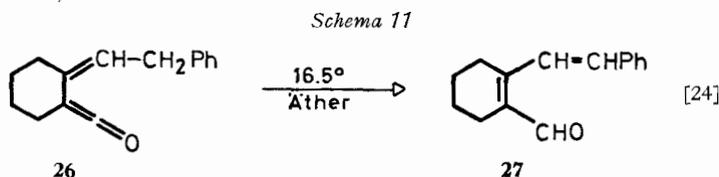


(Schema 10). Wie man aus diesen beiden Umlagerungen entnehmen kann, verlaufen also [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebungen in 1,2,4-Alkatrienen mit grosser Leichtigkeit.

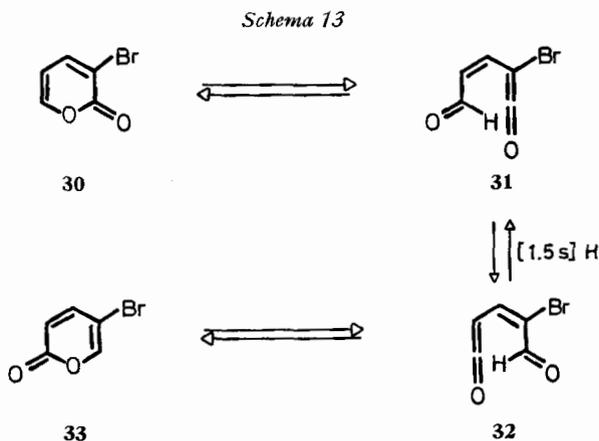
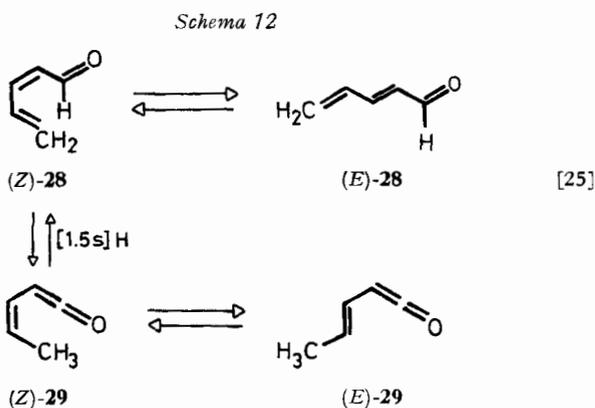
Nahe verwandt mit den [1,5s]-sigmatropischen H-Verschiebungen in den Arylallenen ist auch die thermische Umlagerung von 2-Allenylphenol in 2*H*-Chromen, wobei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt  $\omega$ -Vinyl-*o*-chinomethan gebildet wird. Diese Umlagerung erfolgt schon bei Temperaturen  $< 60^\circ$  [23].

<sup>11)</sup> Zweifellos sind die Reaktionen *(E, E)*-**4**  $\rightarrow$  **6** und *(E, Z)*-**4**  $\rightarrow$  *(Z)*-**7** wesentlich rascher als eine allfällige Rückreaktion zu **2** (vgl. auch später).

Es sei erwähnt, dass neuerdings von *Schiess & Suter* schon bei Raumtemperatur verlaufende  $[1,5s]H$ -Verschiebungen in Vinylketenen beobachtet wurden [24]. Die Aktivierungsparameter für die thermische Isomerisierung des cyclischen Vinylketens **26** in den Penta-2,4-dienaldehyd **27** betragen:  $\Delta H^\ddagger = 17,2$  kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger = -15,2$  e.u. (Schema 11).



Ebenso rasch verläuft die  $[1,5]H$ -Verschiebung in dem **26** entsprechenden Cyclopentanderivat. Wie von *Schiess & Radimerski* gefunden wurde [25], werden  $[1,5s]H$ -Verschiebungen des letztgenannten Typs bei  $600^\circ$  reversibel. So liefert z.B. die Pyrolyse von (*E*)-2,4-Pentadienal ((*E*)-**28**) bei  $600^\circ$  über sein (*Z*)-Isomeres ein 1:1-Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-1-Propenylketen (**29**) [25] (Schema 12, vgl. auch [26]).



Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die reversible Strukturisomerisierung von 3-Brom- (30) in 5-Brom-2-pyron (33) bei 530° auf [1,5s]H-Verschiebungen zurückgeführt wurde [27] (vgl. *Schema* 13).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass [1,5s]-sigmatropische Wasserstoffverschiebungen von sp<sup>3</sup>-hybridisierten an sp-hybridisierte Kohlenstoffatome, unter Ausbildung zweier sp<sup>2</sup>-hybridisierter C-Atome, thermisch viel leichter verlaufen als an sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome, wofür in allererster Linie die Differenzen in den C,H-Bindungsenergien verantwortlich gemacht werden können (vgl. auch [21]). Auch die Ausbildung eines konjugierten Trien- bzw. Dienonsystems begünstigt die Reaktion. Die reversen Reaktionen erfolgen dem entsprechend erst bei Temperaturen oberhalb 500°. Sie können jedoch mit Leichtigkeit photochemisch, selbst bei –100°, induziert werden [2] (vgl. [4] [24] [28] und dort zitierte Literatur).

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* für seine Hilfe bei der Aufnahme der NMR.-Spektren, Herrn Prof. *K. Grob* für seine Unterstützung bei gas-chromatographischen Problemen, Herrn *H. Frohofer* und seiner analytischen Abteilung für D-Bestimmungen, Analysen und IR.-Spektren sowie Herrn Dipl.-Chem. *W. Sieber* für experimentelle Mitarbeit bei der Synthese der 2'-Isopropylphenyl-allene.

Die vorliegende Arbeit wurde wieder in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Die Smp. wurden auf dem Smp.-Apparat «*Mettler FP-2*» bestimmt. UV.-Spektren in 95proz. Äthanol; Angaben der Extremwerte in nm (log  $\epsilon$ ). IR.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, als Film; Angaben in cm<sup>-1</sup>. NMR.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CCl<sub>4</sub> bei 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sp = Septett und m = Multipllett. Massenspektren (MS.) an einem *CEC*-Gerät des Typs 21-110 B bei 70 eV; Angabe der Pike in *m/e* (rel. %). Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an einem *C. Erba*-Gerät vom Typ GI (FID) an Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [9] (22 m × 0,35 mm) beladen mit XE-60 oder F-50; Trägergas Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der Gas-Chromatogramme erfolgte mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101); die angegebenen Werte stellen die Mittel aus mindestens drei Chromatogrammen dar. Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.) an einem *C. Erba*-Gerät an einer mit 15% XE-60 auf Chromosorb W (60–80 mesh) gefüllten Glassäule (2 m × 1 cm). – Dünnschichtchromatogramme (DC.) auf Kieselgel-Platten (HF<sub>254</sub>+366, *Merck*); Sprühreagenz: 1proz. carbonatalkalische Kaliumpermanganatlösung. Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an Kieselgel *Merck* PF<sub>254</sub> auf Platten der Dimension 20 × 20 cm, beschichtet mit 30 g Adsorptionsmittel. Säulenchromatographie an Kieselgel *Merck* (0,05–0,2 mm). Destillationen kleiner Mengen im Kugelrohr (Temperatur des Luftbades). Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei ca. 30°/12 Torr.

Präparative thermische Umlagerungen wurden in Pyrex-Bombenrohren (10<sup>-2</sup> Torr), die ausgedämpft und mit bidest. Wasser gespült worden waren, ausgeführt. Temperaturkonstanz des Bombenofens ± 2°. Die analytischen thermischen Umlagerungen erfolgten bei 10<sup>-2</sup> Torr in Pyrexbömbchen (Volumen ca. 1 ml), die wie beschrieben behandelt und 3mal entgast wurden. Temperaturkonstanz des Siliconölmthermostaten ± 0,1°. Das für die thermischen Umlagerungen verwendete Decan wurde durch Alox (*Woelm*, basisch, Aktivitätsstufe 1) filtriert und über Calciumhydrid unter Argon destilliert.

Die quantitativen D-Bestimmungen erfolgten nach *Horaček* [29]-*Frohofer* mit infrarotspektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers, massenspektrometrisch bei 12 eV und NMR.-spektroskopisch.

**1. Synthese der Aryllallene.** – Die Herstellung von Mesityl-allen (1), 1-Deuterio-1-mesityl-allen (d<sub>1</sub>-1), 1-Mesityl-3-methyl-allen (2), 1-Mesityl-3,3-dimethyl-allen (3) und 1-Mesityl-1-methyl-allen (9) durch säurekatalysierte Dienol-Benzol-Umlagerung der entsprechenden 2,4,6-

Trimethyl-6-propargyl-cyclohexa-2,4-dien-1-ole wurde von uns schon früher beschrieben [3]. Über die Synthese der isotopisomeren 2'-Isopropylphenyl-allene **10** und **d<sub>6</sub>-10** durch Tieftemperaturphotolyse der entsprechenden 1,2-Dihydronaphthaline wurde ebenfalls schon berichtet [2].

**1''-Deuterio-2'-isopropylphenyl-allen (d<sub>1</sub>-10).** 1.1. **3-Deuterio-1,1-dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (d<sub>1</sub>-12).** 4,4-Dimethyl-1-tetralon (**11**) wurde nach *Arnold et al.* durch *Friedel-Crafts*-Acylierung von Benzol mit  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton synthetisiert [5]. 2,9 g (16,6 mmol) dieses Tetralons erhitzte man mit 20 ml D<sub>2</sub>O, 20 ml Dioxan und 1 ml Pyridin während 3 Tagen zum Rückfluss. Zum Reaktionsgemisch gab man nach dem Erkalten 200 ml Pentan, schüttelte mehrmals mit Wasser aus und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im RV. wurde der Rückstand mit 24 ml D<sub>2</sub>O, 20 ml Dioxan und 1 ml Pyridin bei 10<sup>-2</sup> Torr in ein mit D<sub>2</sub>O ausgespültes Bombenrohr eingeschmolzen und während 4 Tagen auf 120° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben beschrieben und Destillation bei 80–90°/0,01 Torr erhielt man 2,58 g (82%) 2,2-Dideuterio-4,4-dimethyl-1-tetralon (d<sub>2</sub>-11). – IR.: 1690 (C=O), 1608 und 1486 (Aromat), 1392 und 1370 (>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – NMR.: 7,89 (*d* mit Feinstruktur, *J* ≈ 8 Hz; H an C(8)); 7,6–7,0 (*m*; 3 arom. H); 1,96 (*s*; 2H an C(3)); 1,37 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)). Im Bereiche von 3,0–2,1 ppm (2H an C(2) in der undeuterierten Verbindung) wurde < 0,1H gefunden. Massenspektrometrische D-Bestimmung: 1,95 D/Molekel.

2,58 g (15,2 mmol) des d<sub>2</sub>-Tetralons wurden mit Lithiumaluminiumhydrid (10proz. Überschuss) in Äther bei Raumtemp. reduziert, indem das Tetralon zur Lösung des Hydrids getropft wurde. Nach üblicher Aufarbeitung lieferte die Destillation bei 100–115°/0,01 Torr 2,5 g (96%) 2,2-Dideuterio-4,4-dimethyl-1-tetralol. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3610 (freie OH), 3370 (geb. OH), 2217–2120 ( $\nu_{C,D}$ ), 1609 und 1491 (Aromat), 1391 und 1370 (>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – NMR.: 7,4–6,8 (*m*; 4 arom. H); 4,38 (*s*; H an C(1)); 4,12 (OH), 1,78 und 1,42 (*AB*-System, *J<sub>AB</sub>* ≈ 13 Hz; 2H an C(3)); 1,23 und 1,19 (2  $\times$  *s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(4)). Massenspektrometrische D-Bestimmung: 1,96 D/Molekel.

2,3 g (13,0 mmol) d<sub>2</sub>-Tetralol versetzte man mit 1 ml 85proz. Phosphorsäure und erhitzte 10 Min. auf 90°. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde mit Pentan ausgeschüttelt, die Pentanphasen mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen und über Natriumcarbonat getrocknet. Nach Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Pentan und Destillation bei 90–95°/15 Torr erhielt man 1,40 g (68%) 3-Deuterio-1,1-dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (d<sub>1</sub>-12). – IR.: 2270 ( $\nu_{C,D}$ ), 1610 und 1493 (Aromat), 1391 und 1369 (>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – NMR.: 7,3–6,8 (*m*; 4 arom. H), 6,37 (breites *s*; H an C(4)); 2,20 (*d*, *J* ≈ 2 Hz; 2H an C(2)); 1,25 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(1)). Im Bereich von 6,1–5,5 wurde < 0,05 H gefunden. – Massenspektrometrische D-Bestimmung: 0,98 D/Molekel; Verbrennungsanalyse: 0,98 D/Molekel.

1.2. **Photolyse von 3-Deuterio-1,1-dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (d<sub>1</sub>-12).** 1,00 g (6,3 mmol) d<sub>1</sub>-12 wurden in 2 l Pentan (*c* = 6,3  $\times$  10<sup>-3</sup> M) bei –100° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Quarz bestrahlt [2] [30]. Nach 40 Min. setzte sich die Lösung wie folgt zusammen (GC.): 34,0% 1''-Deuterio-2'-isopropylphenyl-allen (d<sub>1</sub>-10), 48,6% 1-( $\beta$ -Deuterioallyl)-2-isopropenylbenzol (**13**), 2,4% d<sub>1</sub>-4,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**14**) und 8,1% d<sub>1</sub>-12. d<sub>1</sub>-10 und **13** konnten durch präp. GC. in Ausbeuten von 10,3 bzw. 16,5% in reiner Form isoliert werden. 1''-Deuterio-2'-isopropylphenyl-allen (d<sub>1</sub>-10): IR.: 2165 ( $\nu_{C,D}$ ), 1950 (Allen), 1610, 1580 und 1496 (Aromat), 1391 und 1371 (>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – NMR.: 7,4–6,9 (*m*; 4 arom. H); 6,38 (*t*, *J<sub>1,3</sub>* = 7,0 Hz; H an C(1)); 5,04 (*d*, *J<sub>3,1</sub>* = 7,0 Hz; 2H an C(3)); 1,24 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(1'')). – Massenspektrometrische D-Bestimmung: 0,99 D/Molekel; Verbrennungsanalyse: 1,12 D/Molekel.

1-( $\beta$ -Deuterioallyl)-2-isopropenylbenzol (**13**): IR.: 2245 ( $\nu_{C,D}$ ), 1649, 1630 (C=C), 1609 und 1495 (Aromat). – NMR.: 7,2–6,9 (*m*; 4 arom. H); 5,12 (*m*; H<sub>trans</sub> an C(2'')); 4,96 (*m*; 2H an C(3'')); 4,81 (*m*; H<sub>cis</sub> an C(2'')); 3,36 (*s*; 2H an C(1'')); 2,01 (*d*  $\times$  *d*, *J* ≈ 1,5 bzw. 1,2 Hz; CH<sub>3</sub> an C(1'')). – Massenspektrometrische D-Bestimmung: 0,98 D/Molekel; Verbrennungsanalyse: 0,96 D/Molekel.

**2. Thermische Umlagerungen.** – 2.1. **Umlagerung von Mesityl-allen (1).** 2.1.1. **Präparative Umlagerung.** 300 mg (1,9 mmol) Mesityl-allen (**1**) wurden in 3 g Decan gelöst, nach 3maligem Entgasen bei 10<sup>-2</sup> Torr in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24 Std. auf 185° erhitzt. Im GC. trat nur ein Pik auf. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan wurde das Decan abgetrennt. Das Umlagerungsprodukt, dem aufgrund der spektralen Daten die Struktur des 5,7-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**5**) zugeordnet wurde, destillierte man bei 110–115°/14 Torr. Ausbeute 250 mg (83%). – IR.: 1633 und 1614 (C=C, konj.), 1569 und 1482 (Aromat), 855 (isoliertes arom.

H). – NMR. ( $d_6$ -Aceton): 6,78 und 6,75 (je ein s; 2 arom. H); 6,64 ( $d \times t$ ,  $J_{4,3} = 10,0$  Hz,  $J_{4,2} = 2,0$  Hz; H an C(4)); 6,00 ( $d \times t$ ,  $J_{3,4} = 10,0$  Hz,  $J_{3,2} = 4,5$  Hz; H an C(3)); 2,68 ( $t$ -ähnliches  $m$ ; 2H an C(1)); 2,23 ( $m$  mit breitem  $s$ ; 2H an C(2),  $\text{CH}_3$  an C(5) und C(7)). – 60-MHz-NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 6,63 (breites  $s$ ; 2 arom. H); 6,54 ( $d$  mit Feinstruktur,  $J_{4,3} = 10$  Hz; H an C(4)); 5,88 ( $d \times t$ ,  $J_{3,4} = 10$  Hz,  $J_{3,2} = 4$  Hz; H an C(3)); 2,66 ( $t$ -ähnliches  $m$ ; 2 H an C(1)); 2,4–1,9 ( $m$  mit  $s$  bei 2,24; 2H an C(2) und 2 $\text{CH}_3$  an C(5) und C(7)). – MS.: 158 ( $M^+$ , 68), 157 (13), 156 (5), 143 (100), 142 (20), 141 (24), 128 (41), 115 (26), 102 (6), 91 (7), 77 (12).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 91,36 H 9,05%

2.1.2. *Dehydrierung von 5,7-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (5)*. 100 mg **5** wurden in 3 ml Benzol mit 150 mg 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) dehydriert [6]. Aufarbeitung nach [6] und Destillation bei 105–115°/14 Torr ergab 50 mg (50%) 1,3-Dimethylnaphthalin, das sowohl spektroskopisch (IR., NMR.) als auch im GC. (XE-60 –, F-50 – und Apiezonkolonnen) mit authentischem Material (*Fluka*) identisch war.

2.1.3. *Synthese von 6,8-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (15)*. Zu Vergleichszwecken wurde 6,8-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**15**) synthetisiert. 3,5 g (20,0 mmol) 5,7-Dimethyl-1-tetralon (*Schuchardt*) wurden in Äther mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und 3,0 g des gebildeten 5,7-Dimethyl-1-tetralols mit 85proz. Phosphorsäure dehydratisiert (vgl. [4]). Nach Destillation bei 100–110°/12 Torr isolierte man 1,5 g (47,5%) des Dihydronaphthalins **15**. – IR.: 1639 und 1609 (C=C, konj.), 1575 und 1480 (Aromat), 853 (isoliertes arom. H). Das Spektrum unterscheidet sich im Fingerprintgebiet (1350–700  $\text{cm}^{-1}$ ) deutlich vom Spektrum des 5,7-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**5**). – NMR. (60 MHz): 6,67 und 6,54 (je breites  $s$ ; 2 arom. H), 6,27 ( $d \times t$ ,  $J_{4,3} = 9,5$  Hz,  $J_{4,2} = 2,0$  Hz; H an C(4)); 5,84 ( $d \times t$ ,  $J_{3,4} = 9,5$  Hz,  $J_{3,2} = 4,0$  Hz; H an C(3)); 2,62 ( $m$ ; 2H an C(1)); 2,29 ( $m$ ; 2H an C(2)); 2,20 und 2,16 (je ein  $s$ ;  $\text{CH}_3$  an C(6) und C(8)). – MS.: 158 ( $M^+$ , 80), 157 (19), 156 (6), 143 (100), 142 (22), 141 (24), 128 (31), 115 (18), 102 (3), 91 (4), 77 (8).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,80 H 9,01%

2.1.4. *Präparative Umlagerung von 1-Deuterio-1-mesityl-allyl ( $d_1$ -1)*. 440 mg (2,9 mmol)  $d_1$ -1 wurden in 4,4 g Decan gelöst und im Bombenrohr während 24 Std. auf 185° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter 2.1.1 erhielt man 375 mg (85%)  $d_1$ -5. – IR.: 2263 ( $\nu_{\text{C,D}}$ ), 1613 (C=C, konj.), 1569 und 1480 (Aromat), 852 (isoliertes arom. H). – NMR. ( $d_6$ -Aceton): 6,77 und 6,74 (je ein  $s$ ; 2 arom. H); 6,62 ( $d \times t$ ;  $J_{4,3} = 10,0$  Hz,  $J_{4,2} = 2,0$  Hz; Restprotonen an C(4); Gesamtintegral von 7,0–6,3: 2,12 H); 5,99 (breites  $t$ ;  $J_{3,2} = 4,5$  Hz; H an C(3)); 2,67 ( $t$ -ähnliches  $m$ ; 2H an C(1)); 2,4–1,9 ( $m$  mit breitem  $s$  bei 2,22; 2H an C(2),  $\text{CH}_3$  an C(5) und C(7)). – MS.: 159 ( $M^+$ - $d_1$ , 90), 158 ( $M^+$ - $d_0$ , 28), 157 (7), 144 (100), 143 (36), 142 (24), 129 (29), 128 (15), 116 (14), 115 (9).

D-Bestimmungen: NMR.: 0,88 D an C(4); MS.: 0,86 D/Molekel; Verbrennungsanalyse 0,85 D/Molekel.

2.1.5. *Kinetik der thermischen Umlagerung von Mesityl-allyl (1)*. Es wurde eine 1proz. Stammlösung von **1** in Decan hergestellt (60 mg **1** in 6 g Decan), der man als internen Standard *ca.* 15 mg Naphthalin zusetzte. Je 0,05 ml dieser Lösung wurden bei  $10^{-2}$  Torr in Pyrexbömbchen eingeschmolzen und im Siliconöl-Thermostat erhitzt. Die thermische Reaktion wurde gas-chromatographisch an einer XE-60-Glaskapillarkolonne [9] verfolgt, indem man das Reaktionsgemisch direkt einspritzte und die GC. mit einem elektronischen Integrator quantitativ auswertete. Es wurden jeweils zwei parallel erhitzte Proben analysiert, wobei pro Probe fünf GC. aufgenommen wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden aus der Beziehung für eine Reaktion 1. Ordnung  $kt = \ln [A_0]/[A]$  berechnet (vgl. Tab. 1).

2.2. *Umlagerung von 1-Mesityl-3-methyl-allyl (2)*. – 2.2.1. *Präparative Umlagerung*. 400 mg (2,32 mmol) **2** löste man in 4 g Decan und erhitzte im Bombenrohr während 5,5 Std. auf 185°. Im GC. konnte danach kein Edukt mehr nachgewiesen werden; zwei Produkte lagen im Verhältnis 2:3 vor. Durch Chromatographie und präp. DC. an Kieselgel mit Pentan erhielt man 1-Mesityl-(Z)-buta-1,3-dien-((Z)-7) in reiner Form. Destillation bei 100–110°/12 Torr; Ausbeute 105 mg (26%). IR., NMR.- und Massenspektren waren identisch mit den Spektren von synthetischem Material (vgl. 2.2.2). Die Identität wurde auch durch GC.-Vergleich bewiesen.

Wiederholte Chromatographie an Kieselgel, das mit 10% Pikrinsäure imprägniert war, mit Pentan als Elutionsmittel ergab nach Destillation bei 100–105°/12 Torr 80 mg (20%) 2,5,7-Tri-methyl-1,2-dihydronaphthalin (**6**): IR.: 1654 und 1610 (C=C, konj.), 1578 und 1486 (Aromat),

Tabelle 3. Umlagerung von Mesityl-allen (**1**) in Decan<sup>a)</sup>

Temperatur (°C)	Dauer (Min.)	<b>1</b> (%)	<b>5</b> (%)	Σ Verbindungen/ Standard
150,3	0	100	0	5,17
	60	95,3	4,7	5,15
	180	90,1	9,9	5,08
	360	80,1	19,9	5,00
	750	63,9	36,1	4,80
	1470	40,7	59,3	4,85
	2160	26,7	73,3	4,91
	3300	12,6	87,4	4,65
160,2	0	99,1	0,9	5,15
	50	92,7	7,3	5,02
	110	86,0	14,0	5,00
	230	72,9	27,1	5,04
	410	56,6	43,4	5,00
	590	44,0	56,0	4,96
	950	26,3	73,7	4,85
	1430	12,8	87,2	4,85
169,7	0	96,3	3,7	5,30
	20	90,7	9,3	5,10
	50	83,3	16,7	5,12
	95	73,3	26,7	5,12
	170	58,5	41,5	5,02
	290	41,5	58,5	4,99
	410	20,6	79,4	5,00
	890	8,0	92,0	4,99
179,8	0	95,5	4,5	5,10
	10	90,3	9,7	5,18
	25	83,3	16,7	5,18
	50	71,3	28,7	5,04
	80	58,5	41,2	4,99
	140	40,0	60,0	5,15
	230	22,4	77,6	5,12
	470	4,9	95,1	5,10

<sup>a)</sup> Gas-chromatographische Bestimmung an Glaskapillarkolonnen [9], Standard Naphthalin.

858 (isoliertes arom. H), 670 (–CH=CH–, (Z)). – NMR.: 6,66 und 6,62 (je ein s; 2 arom. H); 6,49 ( $d \times d$ ,  $J_{4,3} = 9,5$  Hz,  $J_{4,2} = 1,5$  Hz; H an C(4)); 5,74 ( $d \times d$ ,  $J_{3,4} = 9,5$  Hz,  $J_{3,2} = 3,0$  Hz; H an C(3)); 2,75–2,30 ( $m$ ; 2 H an C(1) und H an C(2)); 2,22 (s; CH<sub>3</sub> an C(5) und C(7)); 1,07 ( $d$ ,  $J_{CH_3,2} = 6,0$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(2)). – MS.: 172 ( $M^+$ , 44), 171 (15), 170 (12), 157 (100), 143 (9), 142 (38), 141 (26), 128 (18), 115 (17), 91 (5), 77 (10).

Bei der Dehydrierung von 50 mg **6** mit DDQ (vgl. 2.1.2) erhielt man nach Destillation bei 95–110°/12 Torr in 55% Ausbeute 1,3,6-Trimethylnaphthalin, das im GC. (XE-60, Apiezon) und spektroskopisch (IR., NMR.) identisch mit synthetischem Material (vgl. 2.2.4) war.

2.2.2. Synthese von 1-Mesityl-buta-1,3-dien (**7**). In Analogie zu [4] (vgl. auch [7]) wurden (Z)- und (E)-**7** durch eine Wittig-Reaktion von Mesitylaldehyd [31] und Triphenylphosphin-vinylmethylen in 40proz. Ausbeute hergestellt. Die beiden Isomeren, die im Verhältnis von etwa 1:1 gebildet wurden, trennte man durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel.

1-Mesityl-(Z)-buta-1,3-dien ((Z)-**7**): Destillation bei 95–105°/12 Torr. UV.:  $\lambda_{max}$  250 (3,97). – IR.: 1639 und 1617 (C=C, konj.), 1482 (Aromat), 1007 und 908 (–CH=CH<sub>2</sub>), 852 (isoliertes

aromat. H), 676 (—CH=CH—, (*Z*)). – NMR.: 6,72 (*s*; 2 aromat. H); 6,35–5,85 (*m*; H an C(1), C(2) und C(3)); 5,30–4,90 (*m*; 2 H an C(4)); 2,21 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(4')); 2,09 (*s*; 2 aromat. CH<sub>3</sub> an C(2') und C(6')). – MS.: 172 (*M*<sup>+</sup>, 36), 157 (100), 143 (14), 142 (55), 141 (27), 129 (16), 128 (22), 115 (22), 91 (11), 77 (14).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,72 H 9,57%

1-Mesityl-(*E*)-buta-1,3-dien ((*E*)-7): Destillation bei 95–105°/12 Torr. UV.: λ<sub>max</sub> 271 (4,24). – IR.: 1640 und 1616 (C=C, konj.), 1603 und 1480 (Aromat), 1008 und 900 (—CH=CH<sub>2</sub>), 956 (—CH=CH—, (*E*)), 861, 850 (isoliertes aromat. H). – NMR.: 6,71 (*s*; 2 aromat. H); 6,62–6,01 (*m*; H an C(1), C(2) und C(3)); 5,25–4,95 (*m*; 2 H an C(4)); 2,21 (*s*; 2 aromat. CH<sub>3</sub> an C(2') und C(6')); 2,19 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(4')). – MS.: 172 (*M*<sup>+</sup>, 39), 157 (100), 143 (13), 142 (54), 141 (27), 129 (14), 128 (20), 115 (20), 91 (11), 77 (13).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,86 H 9,29%

2.2.3. *Synthese von 3,6,8-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (16)* (zu Vergleichszwecken). In Analogie zu [32] wurden 6 g (34,5 mmol) 5,7-Dimethyltetralon (*Schuchardt*) methyliert. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 14/1 erhielt man 1,0 g (14,3%) 2,2,5,7-Tetramethyl-1-tetralon und 1,0 g (15,4%) 2,5,7-Trimethyl-1-tetralon neben 2,2 g Edukt.

2,2,5,7-Tetramethyl-1-tetralon: Destillation bei 70–80°/0,02 Torr. – IR.: 1680 (C=O, konj.), 1610, 1579 und 1477 (Aromat), 870, 864 (isoliertes aromat. H). – NMR. (60 MHz): 7,59 (breites *s*; aromat. H an C(8)); 7,03 (breites *s*; aromat. H an C(6)); 2,75 (breites *t*, *J*<sub>4,3</sub> ≈ 6 Hz; 2 H an C(4)); 2,28 und 2,23 (je ein *s*; CH<sub>3</sub> an C(5) und C(7)); 1,91 (*t*; *J*<sub>3,4</sub> ≈ 6 Hz; 2 H an C(3)); 1,13 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2)). C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,94 H 8,75%

2,5,7-Trimethyl-1-tetralon [33]: Smp. 44,5–46,0°. – IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 1689 (C=O, konj.), 1614, 1580 und 1480 (Aromat), 884 (isoliertes aromat. H). – NMR. (60 MHz): 7,62 (breites *s*; aromat. H an C(8)); 7,07 (breites *s*; aromat. H an C(6)); 2,79 (*t*-ähnliches *m*; 2 H an C(4)); 2,55–1,55 (*m*; 2 H an C(3) und H an C(2)); 2,29 und 2,22 (je ein *s*; CH<sub>3</sub> an C(5) und C(7)), 1,17 (*d*, *J*<sub>CH<sub>3</sub>,2</sub> = 6,5 Hz; CH<sub>3</sub> an C(2)).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,75 H 8,43%

0,9 g (4,8 mmol) 2,5,7-Trimethyl-1-tetralon wurden mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und anschließend mit 85proz. Phosphorsäure dehydratisiert (vgl. [4]). Destillation bei 150–155°/18 Torr ergab 0,7 g (85%) des 1,2-Dihydronaphthalins **16**. – IR.: 1660 und 1612 (C=C, konj.) 1583 und 1485 (Aromat), 860 (isoliertes aromat. H). – NMR.: 6,62 und 6,47 (je ein breites *s*; 2 aromat. H); 6,01 (*m*; H an C(4)); 2,64 (*t*-ähnliches *m*; 2 H an C(1)); 2,45–2,05 (*m*; 2 H an C(2)), 2,18 und 2,15 (je ein *s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(6) und C(8)); 1,85 (breites *s*; CH<sub>3</sub> an C(3)). – MS.: 172 (*M*<sup>+</sup>, 76), 171 (14), 170 (10), 157 (100), 143 (13), 142 (32), 141 (28), 128 (18), 115 (17), 91 (5), 77 (10).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,74 H 9,30%

2.2.4. *Dehydrierung von 3,6,8-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (16)*. Dehydrierung von 100 mg **16** mit DDQ (vgl. 2.1.2) ergab nach Destillation bei 100–115°/12 Torr 60 mg (60%) 1,3,6-Trimethylnaphthalin [34]. – NMR.: 7,72 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> = 8,5 Hz; H an C(8)); 7,15 (*d* × *d*, *J*<sub>ortho</sub> = 8,5 Hz, *J*<sub>meta</sub> = 2,0 Hz; H an C(7)); 7,40, 7,25 und 6,98 (je ein breites *s*; H an C(2), C(4) und C(5)); 2,60, 2,47 und 2,42 (je ein *s*; CH<sub>3</sub> an C(1), C(3) und C(6)). – MS.: 170 (*M*<sup>+</sup>, 100), 169 (19), 155 (61), 153 (16), 152 (17), 141 (15), 128 (24), 115 (18).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> (170,25) Ber. C 91,71 H 8,29% Gef. C 91,57 H 8,58%

2.2.5. *Kinetik der thermischen Umlagerung von 1-Mesityl-3-methyl-allyl (2)*. 50 mg **2** wurden in 5,0 g Decan gelöst und als interner Standard 10 mg Naphthalin zugegeben (1proz. Stammlösung). Umlagerung und Auswertung wie unter 2.1.5. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt.

2.3. *Umlagerung von 1-Mesityl-3,3-dimethyl-allyl (3)*. 2.3.1. *Präparative Umlagerung*. 250 mg (1,35 mmol) **3** wurden in 2,5 ml Decan gelöst (10proz. Lösung) und im Bombenrohr 2 Std. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wies im GC. drei Pike auf, die durch Vergleich mit authentischen Materialien (vgl. 2.3.2) als (*Z*)- (78,2%) und (*E*)-1-Mesityl-3-methyl-buta-1,3-dien (18,7%) ((*Z*)- bzw. (*E*)-**8**) und Edukt **3** (3,1%) identifiziert werden konnten. Gas-chromatographisch konnte kein weiteres Produkt (> 0,5%) nachgewiesen werden. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel gewann man 65 mg (26%) (*Z*)-**8**, das spektroskopisch mit synthetisiertem Material (vgl. 2.3.2) identisch war.

Tabelle 4. Umlagerung von 1-Mesityl-3-methyl-allen (**2**) in Decan<sup>a</sup>)

Temperatur (°C)	Dauer (Min.)	<b>2</b> (%)	<b>6</b> (%)	(Z)- <b>7</b> (%)	Σ Verbindungen/ Standard
160,0	0	98,5	0,9	0,6	4,02
	41	87,2	7,8	5,0	3,97
	115	70,0	18,3	11,7	3,90
	205	53,3	28,6	18,1	3,91
	335	36,3	39,1	24,6	3,88
	535	19,9	49,0	31,1	3,78
	895	6,6	57,3	36,1	3,74
170,1	0	97,3	1,6	1,1	3,98
	20	85,4	8,9	5,7	4,02
	66	62,9	22,6	14,5	4,02
	123	43,5	34,6	21,9	4,14
	175	30,8	42,4	26,8	3,97
	267	16,6	51,2	32,2	3,88
	417	6,1	57,7	36,1	3,88
179,5	0	94,7	3,2	2,1	3,98
	10	82,8	10,3	6,9	3,98
	32	61,5	23,5	15,0	3,94
	65	39,9	36,5	23,6	3,90
	105	23,5	46,4	30,1	3,87
	166	10,3	54,5	35,2	3,86
	280	2,2	59,7	38,1	3,87
188,8	0	90,2	5,9	3,9	3,82
	5	79,3	12,1	8,6	3,88
	15	60,7	23,6	15,7	3,85
	30	41,6	35,2	23,2	3,92
	50	25,2	45,2	29,6	3,88
	75	13,1	52,5	34,4	3,82
	115	4,7	57,7	37,6	3,80

<sup>a</sup>) Siehe Fussnote <sup>a</sup>) in Tab. 3.

2.3.2. Synthese von 1-Mesityl-3-methyl-buta-1,3-dien (**8**). In Analogie zu [4] wurden durch eine Wittig-Reaktion (Z)- und (E)-**8** im Verhältnis von etwa 1:2 (Ausbeute 50%) synthetisiert. Bei der Destillation (0,15 Torr) über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) konnte das Produktgemisch in drei Fraktionen aufgetrennt werden, welche (Z)-**8** und (E)-**8** in den Verhältnissen 2:1 (49–55°), 1:2 (55–67°) und 1:19 (67–70°) aufwiesen. Aus der ersten Fraktion erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan 1-Mesityl-3-methyl-(Z)-bula-1,3-dien (Z)-**8**. Isomerenreinheit 97% (GC.). – IR.: 1637 und 1616 (C=C, konj.), 1598 und 1480 (Aromat), 890 (>C=CH<sub>2</sub>), 860 isoliertes arom. H). – NMR.: 6,70 (s; 2 arom. H); 6,21 (s; H an C(1) und C(2)); 4,82 (breites s mit Feinstruktur; 2 H an C(4)); 2,22 (s; CH<sub>3</sub> an C(4')); 2,13 (s; 2 arom. CH<sub>3</sub> an C(2') und C(6')); 1,36 (t, J<sub>CH<sub>3</sub>,4</sub> = 1 Hz; CH<sub>3</sub> an C(3)). – MS.: 186 (M<sup>+</sup>, 22), 171 (100), 157 (10), 156 (51), 155 (15), 143 (7), 142 (7), 141 (19), 129 (11), 128 (16), 115 (14), 91 (7), 77 (10).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub> (186,28) Ber. C 90,27 H 9,73% Gef. C 90,06 H 9,73%

Chromatographie der dritten Fraktion an Kieselgel mit Pentan ergab reines 1-Mesityl-3-methyl-(Z)-bula-1,3-dien ((E)-**8**). Isomerenreinheit 99% (GC.). – IR.: 1638 und 1610 (C=C, konj.), 1570 und 1483 (Aromat), 974 (–CH=CH–, (E)), 887 (>C=CH<sub>2</sub>), 866, 850 (isoliertes arom. H). – NMR.: 6,72 (s; 2 arom. H); 6,42 (A-Teil eines AB-Systems, J<sub>1,2</sub> = 16,5 Hz; H an C(1)); 6,24 (B-Teil des AB-Systems, J<sub>2,1</sub> = 16,5 Hz; H an C(2)); 5,94 (breites s mit Feinstruktur; 2 H an

C(4)); 2,22 (s; 2 arom. CH<sub>3</sub> an C(2') und C(6')); 2,21 (s; CH<sub>3</sub> an C(4')); 1,96 (t, J<sub>CH<sub>3</sub>,4</sub> = 1 Hz; CH<sub>3</sub> an C(3)). – MS.: 186 (M<sup>+</sup>, 21), 171 (100), 157 (18), 156 (42), 155 (22), 143 (8), 142 (12), 141 (30), 129 (18), 128 (27), 115 (30), 91 (16), 77 (23).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub> (186,28) Ber. C 90,27 H 9,73% Gef. C 90,07 H 9,68%

Tabelle 5. Umlagerung von 1-Mesityl-3,3-dimethyl-allylen (3) in Decan<sup>a)</sup>

Temperatur (°C)	Dauer (Min.)	3 (%)	(Z)-8 (%)	(E)-8 (%)	Σ Verbindungen/ Standard
160,0	0	97,3	2,7	–	1,64
	10	91,1	8,9	< 0,5	1,63
	35	77,1	21,8	1,1	1,62
	75	57,7	38,5	3,7	1,62
	155	34,4	61,4	4,2	1,63
	295	12,7	78,3	9,0	1,61
170,0	0	93,3	6,3	0,4	1,62
	5	86,5	12,4	1,1	1,63
	15	73,9	22,6	3,5	1,61
	35	54,0	39,5	6,5	1,60
	75	30,4	61,8	7,8	1,61
	155	9,4	80,2	10,4	1,59
180,0	0	87,7	11,4	0,9	1,68
	5	73,8	24,3	1,9	1,63
	10	64,3	33,4	2,3	1,63
	20	48,4	48,5	3,1	1,62
	40	26,6	69,6	3,4	1,66
	70	10,5	83,7	5,8	1,64

a) Siehe Fussnote a) in Tab. 3.

2.3.3. *Kinetik der thermischen Umlagerung von 1-Mesityl-3,3-dimethyl-allylen (3)*. Es wurde eine 1proz. Stammlösung aus 40 mg 3 in 4 g Decan bereitet. Als interner Standard wurden 19 mg 2,3-Dimethylnaphthalin (*Fluka*) zugegeben. Umlagerung und Auswertung wie unter 2.1.5. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

2.3.4. *Erhitzung von 1-Mesityl-3-methyl-(Z)-buta-1,3-dien ((Z)-8)*. Eine 1proz. Lösung von (Z)-8 (Isomerenreinheit 91%) in Decan wurde im Pyrexbüchchen auf 180° erhitzt. Nach 2 stdg. Erhitzen wurde das Verhältnis von (Z)-8/(E)-8 zu 78:22 bestimmt.

2.4. *Umlagerung von 1-Mesityl-1-methyl-allylen (9)*. 2.4.1. *Präparative Umlagerung*. 90 mg (0,52 mmol) 1-Mesityl-1-methyl-allylen (9) wurden in 4,5 g Decan gelöst, im Bombenrohr bei 10<sup>-2</sup> Torr abgeschmolzen und 91 Std. auf 190° erhitzt. Das Reaktionsgemisch setzte sich laut GC. aus 13,3% 9, 76,1% 4,5,7-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (17) und 4 bzw. 5% zweier Nebenprodukte zusammen. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan und Destillation bei 100–110°/15 Torr erhielt man 23 mg (25%) reines 17. – IR.: 1640 (C=C, conj.) 1619 und 1483 (Aromat), 858 (isoliertes arom. H). – NMR.: 6,68 (s; 2 arom. H); 5,81 (t × q, J<sub>3,2</sub> ≈ 4 Hz, J<sub>3,CH<sub>3</sub></sub> ≈ 1,5 Hz; H an C(3)); 2,52 (t-ähnliches m, J<sub>1,2</sub> ≈ 6 Hz; 2 H an C(1)); 2,38 und 2,21 (je ein s; 2 CH<sub>3</sub> an C(5) und C(7)); 2,14 (schmales m; CH<sub>3</sub> an C(4)); 2,3–1,9 (m; 2 H an C(2)). – MS.: 172 (M<sup>+</sup>, 75), 171 (7), 170 (5), 157 (100), 142 (33), 141 (21), 128 (10), 115 (10), 91 (5), 77 (6).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,41 H 9,61%

2.4.2. *Synthese von 4,6,8-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (18)*. 2,0 g (11,5 mmol) 5,7-Dimethyl-1-tetralon (*Schuchardt*) wurden mit Methylmagnesiumjodid in Äther umgesetzt und das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt mit 2,0 g 85proz. Phosphorsäure 3 Std. auf 70° erhitzt (vgl. [4]). Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt, mit Pentan ausgeschüttelt und

über  $K_2CO_3$  getrocknet. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan und Destillation bei 50–70°/0,01 Torr erhielt man 1,4 g (71%) des 4,6,8-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**18**). – IR.: 1610, 1577 und 1479 (Aromat), 853 (isoliertes arom. H). – NMR.: 6,84 und 6,78 (je ein s; 2 arom. H); 5,78 ( $t \times q$ ,  $J_{3,2} \approx 4,5$  Hz,  $J_{3,CH_3} \approx 1,5$  Hz; H an C(3)); 2,67 ( $t$ -ähnliches  $m$ ,  $J_{1,2} \approx 8$  Hz; 2 H an C(1)); 2,32 und 2,26 (je ein s; 2  $CH_3$  an C(6) und C(8)); 2,35–2,1 ( $m$ ; 2 H an C(2)), 2,06 (schmales  $m$ ;  $CH_3$  an C(4)). – MS.: 172 ( $M^+$ , 59), 171 (9), 170 (4), 157 (100), 143 (11), 142 (36), 141 (26), 128 (14), 115 (15), 91 (7), 77 (12).

$C_{13}H_{18}$  (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36 Gef. C 90,79 H 9,62%

2.4.3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung von **9**. 5,4 mg **9** wurden in 540 mg Decan gelöst und ca. 2 mg Octadecan als Standard zugegeben. Von dieser Stammlösung wurden je 0,03 ml bei  $10^{-2}$  Torr in Pyrexbömbchen eingeschmolzen und auf  $190,5 \pm 0,3^\circ$  erhitzt. Die Werte der GC.-Analysen (vgl. 2.1.5) sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tabelle 6. Umlagerung von 1-Mesityl-1-methyl-allen (**9**) in Decan bei  $190,5^\circ$  a)

Dauer (Min.)	<b>9</b> (%) <sup>b)</sup>	<b>17</b> (%) <sup>b)</sup>	$\Sigma$ Verbindungen/ Standard <sup>c)</sup>
0	100	–	1,45
510	94,5	3,4	1,39
1410	68,7	8,9	1,12
2160	53,5	13,9	0,98
3585	38,8	21,6	0,91
6270	20,4	36,4	0,87

a) Gas-chromatographische Bestimmung an Glaskapillarkolonen nach Grob [9].

b) Bezogen auf Octadecan als Standard.

c) Summe der GC. analysierbaren Produkte (**9** + **17** + 2 Nebenprodukte).

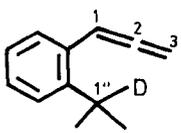
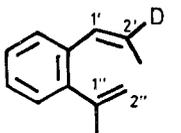
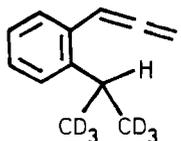
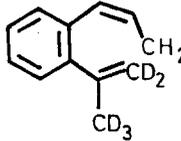
2.5. Umlagerungen von 2'-Isopropylphenyl-allen (**10**). 2.5.1. Präparative Umlagerung von **10**. 60 mg (0,38 mmol) 2'-Isopropylphenyl-allen (**10**) wurden in 0,6 ml Decan gelöst, bei  $10^{-2}$  Torr 3mal entgast und in ein Pyrexbömbchen eingeschmolzen. Nach 3 stdg. Erhitzen auf  $170^\circ (\pm 2^\circ)$  im Bombenofen konnte gas-chromatographisch kein **10** mehr nachgewiesen werden. Mittels Chromatographie an Kieselgel mit Pentan wurde das Decan abgetrennt. Nach Destillation bei 80–90°/15 Torr erhielt man 43 mg (72%) 1-(Z)-Propenyl-2-isopropenyl-benzol ((Z)-**19**), das gas-chromatographisch, IR.- und NMR.-spektroskopisch mit authentischem Material [4] identisch war.

2.5.2. Präparative Umlagerung von  $d_1$ -**10**. 50 mg (0,31 mmol) 1'-Deuterio-2'-isopropylphenyl-allen ( $d_1$ -**10**) wurden in 2,5 ml Decan gelöst und wie unter 2.5.1 beschrieben erhitzt (5 Std.). Gas-chromatographisch wurden neben 90%  $d_1$ -(Z)-**19** 8% eines nicht identifizierten Nebenproduktes und 1%  $d_1$ -**10** nachgewiesen. Nach analoger Aufarbeitung wie unter 2.5.1 erhielt man nach Destillation bei 75°/15 Torr 22 mg (44%) 1-(2'-Deuterio-(Z)-propenyl)-2-isopropenyl-benzol ( $d_1$ -(Z)-**19**). – IR.: 2250 ( $\nu_{C,D}$ ), 1645 (C=C, konj.), 1606 und 1487 (Aromat), 904 ( $\nu_{C=CH_2}$ ). – NMR.: 7,2–7,0 ( $m$ ; 4 arom. H); 6,42 (schmales  $m$ ; H an C(1')); 5,10 ( $m$ ;  $H_{trans}$  an C(2'')); 4,84 ( $m$ ;  $H_{cis}$  an C(2'')); 2,00 ( $d \times d$ ,  $J_{CH_3,2''} \approx 1,5$  bzw. 1,2 Hz;  $CH_3$  an C(1'')); 1,78 (schlecht aufgelöstes  $d$ ,  $J_{CH_3,1''} \approx 1,5$  Hz;  $CH_3$  an C(2'')). – MS.: 159 ( $M^+$  - $d_1$ , 36), 158 (3), 145 (14), 144 (100), 143 (17), 142 (17), 130 (18), 129 (74), 128 (36), 127 (10), 116 (17), 115 (15).

D-Bestimmungen: MS.: 0,99 D/Molekel; Verbrennungsanalyse: 1,12 D/Molekel; NMR.:  $> 0,95$  D an C(2') (vgl. Tab. 7).

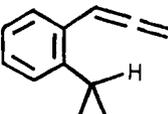
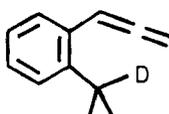
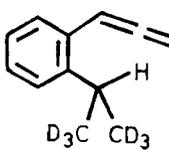
2.5.3. Präparative Umlagerung von  $d_6$ -**10**. 80 mg (0,49 mmol) 2'-Hexadeuterioisopropylphenyl-allen ( $d_6$ -**10**) wurden in 8 ml Decan während 3 Std. auf  $170^\circ$  erhitzt und wie unter 2.5.1 beschrieben aufgearbeitet. Destillation bei 80–90°/15 Torr ergab 55 mg (69%) Hexadeuterio-1-(Z)-propenyl-2-isopropenyl-benzol ( $d_6$ -(Z)-**19**), das IR.- und NMR.-spektroskopisch völlig identisch mit dem aus der Bestrahlung von 1,1-Di-(trideuteriomethyl)-1,2-dihydronaphthalin bei Raumtemp. erhaltenen Produkt war [4]. D-Bestimmungen: MS.: 5,96 D/Molekel; Verbrennungsanalyse: 6,09 D/Molekel; NMR.: 1,0 D in der Methylgruppe an C(2'),  $> 1,95$  D an C(2'') und  $> 2,90$  D in der Methylgruppe an C(1'') (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7. Deuteriumbestimmungen in  $d_1$ - und  $d_6$ -**10** bzw.  $d_1$ - und  $d_6$ -**19**

		
	$d_1$ - <b>10</b>	$d_1$ - <b>19</b>
NMR. <sup>a)</sup>	< 0,05 H an C(1'')	< 0,05 H an C(2')
MS.	0,99 D/Molekel	0,99 D/Molekel
Verbrennungsanalyse	1,12 D/Molckel	1,12 D/Molekel
		
	$D_6$ - <b>10</b>	$d_6$ - <b>19</b>
NMR. <sup>a)</sup>	0,15 H in Methylgr. an C(1'')	< 0,05 H an C(2''), < 0,1 H in Methylgr. an C(1''), 2,0 H in Methylgr. an C(2')
MS.	5,99 D/Molekel	5,96 D/Molekel
Verbrennungsanalyse	5,94 D/Molckel	6,04 D/Molekel

<sup>a)</sup> NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 100 MHz; die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 10 Integrationen. Als Standard dienten die arom. Protonen.

Tabelle 8. Umlagerungen der isotopisomeren 2'-Isopropylphenyl-allene **10**,  $d_1$ -**10** und  $d_6$ -**10** in Decan bei  $170,4 \pm 0,2^\circ$  <sup>a)</sup>

			
Dauer (Min.)	<b>10</b> (%)	$d_1$ - <b>10</b> (%)	$d_6$ - <b>10</b> <sup>b)</sup> (%)
0	91,8	96,9	92,3
5	82,8	95,0	78,5
10	69,1	91,7	65,9
15	62,0	88,7	57,6
25	42,5	79,2	46,1
35	30,9	71,7	35,4
45	22,4	65,2	26,7
55	15,5	60,4	19,6
70	9,3	50,5	12,3

<sup>a)</sup> Siehe Fussnote <sup>a)</sup> in Tab. 6.

<sup>b)</sup> Die Abnahme des Eduktes entspricht der Zunahme des Produktes ( $\Sigma$  **10** + **19** > 95%).

2.5.4. *Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerungen von isotopisomeren 2'-Isopropylphenyl-allenen*. Für die kinetischen Versuche wurden 1proz. Stammlösungen von **10** (12,4 mg in 1,3 g Decan),  $d_1$ -**10** (6,2 mg in 0,65 g Decan) und  $d_6$ -**10** (9,7 mg in 1 g Decan) hergestellt und jeweils 0,03 ml bei  $10^{-2}$  Torr in Pyrexbombchen abgeschmolzen. Die Erhitzungen der isotopisomeren Allene erfolgten parallel im Siliconölthermostaten bei  $170,4 \pm 0,2^\circ$ . In einem Kontrollversuch mit Pentadecan als Standard wurde gezeigt, dass nach vollständiger Umsetzung die Materialbilanz  $>95\%$  beträgt. Die GC.-Werte sind in Tab. 8 zusammengestellt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **53**, 1212 (1970).
- [2] W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 3005 (1972).
- [3] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 1113 (1972).
- [4] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen, & H. Schmid, *Helv.* **54**, 2313 (1971).
- [5] R. T. Arnold, J. S. Buckley, Jr. & J. Richter, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2322 (1947).
- [6] E. A. Braude, A. G. Brook & R. P. Linstead, *J. chem. Soc.* **1951**, 3569; D. Walker & J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **67**, 153 (1967).
- [7] S. Cabiddu, A. Maccioni & M. Secci, *Ann. Chim. (Rom.)* **54**, 1153 (1954); *Chem. Abstr.* **63**, 4190 (1955); vgl. auch U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959); G. Wittig & U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954).
- [8] Y. Pocker & M. J. Jill, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 691 (1971).
- [9] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); **51**, 718 (1968).
- [10] R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 1828 (1972).
- [11] W. von E. Doering & G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29**, 2231 (1973).
- [12] D. A. Seeley, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 4378 (1972).
- [13] G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- [14] W. R. Roth & J. König, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 24 (1955); *W. R. Roth, Chimia* **20**, 229 (1956).
- [15] H. Kloosterziel & A. P. ter Borg, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 1305 (1965).
- [15a] S. Seltzer, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1534 (1965).
- [16] C. J. Collins & N. S. Bowman, *Isotope Effects in Chemical Reactions*, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1970; S. E. Scheppela, *Chem. Rev.* **72**, 511 (1972); R. E. Carter & L. Melander in V. Gold's 'Advances in Physical Organic Chemistry', Academic Press, London 1973, Vol. 10, p. 1.
- [17] K. Mislow, R. Graeve, A. J. Gordon & G. H. Wahl, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1733 (1964).
- [18] V. J. Shiner, Jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr & G. Lamaty, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 418 (1968).
- [19] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 1385 (1972).
- [20] C. J. Gaasbeek, H. Hogeveen & H. C. Volger, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **91**, 821 (1972).
- [21] L. Skattebøl, *Tetrahedron* **25**, 4933 (1969).
- [22] K. J. Crowley, *J. org. Chemistry* **33**, 3679 (1968).
- [23] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* **51**, 1510 (1968); H.-J. Hansen in B. S. Thyagarajans «Mechanisms of Molecular Migrations», Interscience, New York 1970, Vol. 3, p. 177; H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chemistry in Britain* **5**, 111 (1969); *Chimia* **24**, 89 (1970); H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston USA 1971, Butterworths, London 1971, Vol. 1, p. 251.
- [24] P. Schiess & Chr. Suter, *Helv.* **54**, 2636 (1971).
- [25] P. Schiess & P. Radimerski, *Angew. Chem.* **84**, 345 (1972); *Chimia* **26**, 652 (1972).
- [26] P. Schiess & P. Fünfschilling, *Tetrahedron Letters* **1972**, 5191.
- [27] W. H. Pirkle, H. Seto & W. V. Turner, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6984 (1970).
- [28] P. J. Vroegop, J. Lugtenburg & E. Havinga, *Tetrahedron* **29**, 1393 (1973).
- [29] J. Horaček, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **26**, 772 (1961).
- [30] W. Sieber, Dissertation, Universität Zürich, 1973.
- [31] A. Rieche, H. Gross & E. Höft, *Organic Synthesis* **47**, 1 (1967).
- [32] J. English, Jr. & G. Cavaglieri, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1085 (1943).
- [33] L. Ruzicka, L. Ehmann & E. Mörgeli, *Helv.* **16**, 314 (1933).
- [34] L. Ruzicka & L. Ehmann, *Helv.* **15**, 140 (1932).