

- [3] D. Horton, J. B. Hughes & J. M. J. Tronchet, Chem. Commun. 1965, 481.
 [4] C. D. Hurd & H. Jenkins, Carbohydrate Res., 2, 240 (1966).
 [5] J. M. J. Tronchet, C. Cottet, B. Gentile, E. Mihaly & J.-B. Zumwald, Helv. 56, 1802 (1973).
 [6] E. J. Corey & P. L. Fuchs, Tetrahedron Letters, 1972, 3769.
 [7] M. L. Wolfrom & S. Hanessian, J. org. Chemistry, 27, 1800 (1962).
 [8] J. Defaye & R. Reyners, Bull. Soc. Chim. Biol., 50, 1625 (1965).
 [9] E. W. Colwin & B. J. Hamill, Chem. Commun., 1973, 151.
 [10] D. Seyferth, R. S. Marmor & P. Hilbert, J. org. Chemistry 36, 1379 (1971).

167. Der massenspektrometrische Zerfall von Tetralin-Derivaten Beitrag zur massenspektrometrischen Retro-Diels-Alder Reaktion

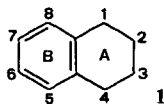
von Heinz Heimgärtner, Peter A. Weibel¹⁾ und Manfred Hesse

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

(20. V. 74)

Summary. The mass spectral decomposition of the 1-tetralol derivatives **2**, **3** and **4** in view of the retro *Diels-Alder* reaction is investigated, for which deuterated derivatives, high resolution data and metastable peaks were used. By these studies it follows that the decyclisation reaction on ring A possesses the character of a retro *Diels-Alder* reaction only in some part. The main mass spectral degradation is forced by the substituents placed thereon.

Das massenspektrometrische Verhalten von Tetralin (**1**) wurde lange als ein Musterbeispiel für eine Retro-*Diels-Alder*-Reaktion (im folgenden als RDA.-Reaktion bezeichnet) angesehen, vgl. z.B. [1]. Der Basispek bei m/e 104 im Spektrum



von **1** ($M = 132$) entspricht dem Verlust von C_2H_4 aus dem Molekel-Ion, was sich mit der Abspaltung der C-Atome 2 und 3 erklären liesse. Durch neuere Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden [2], dass dies in nur sehr beschränktem Masse zutrifft; vor der Abspaltung von Äthylen findet vielmehr eine tiefgreifende Umlagerung des Kohlenstoffskelettes statt [2].

Auf der anderen Seite sind beim massenspektrometrischen Abbau von 1- und 2-Tetralon keine Hinweise dafür gefunden worden, dass eine RDA.-Reaktion nicht eintreten würde: Im Spektrum von 1-Tetralon ($M = 146$) und 2,2-Dideuterio-1-tetralon ist m/e 118 Basispek, d. h. es wird $C_2H_4^{2)}$ bzw. $C_2H_2D_2$ aus dem Molekel-Ion eliminiert (vgl. exper. Teil). Da keine D-Verschmierung festgestellt werden konnte [3], drängt sich der Schluss auf, dass die C-Atome 2 und 3 abgespalten wurden, was entweder durch eine konzertierte (RDA.-Reaktion) oder durch eine stufenweise Entcyclisierung (beginnend mit einer Spaltung der Bindung zwischen Carbonylgruppe

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Varian AG, CH-4011 Basel, Viaduktstr. 65.

²⁾ Die angegebenen Summenformeln wurden durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt.

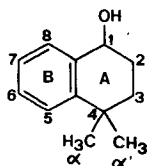
und α -C-Atom) zu erklären ist³⁾. Ein ganz entsprechendes Verhalten konnte beim 2-Tetralon und dem deuterierten Derivat 1,1,3,3-Tetradeuterio-2-tetralon beobachtet werden. Aus den Spektren dieser Verbindungen geht hervor, dass die C-Atome 2 und 3 aus den Molekel-Ionen als Keten abgespalten werden (vgl. [3]).

Aufgrund des Verhaltens von Tetralin und der beiden Tetralone interessierten die Tetralole bezüglich der Möglichkeit, eine RDA-Reaktion einzugehen. Auch 1-Tetralol spaltet C_2H_4 ²⁾ ab; das entsprechende Signal (m/e 120) ist ein Hauptpik des Spektrums⁴⁾. Bei dieser Eliminierung wird C(2) nur in kleinem Masse abgespalten, wie aus dem massenspektrometrischen Verhalten von 2,2-Dideuterio-1-tetralol hervorgeht. Vermutlich findet, als Hauptreaktion, die Abspaltung von $H_2C(3)=C(4)H_2$ statt. Anschliessend an den C_2H_4 -Verlust wird 1H entfernt (m/e 119, m^*). Dieses Wasserstoffatom stammt vornehmlich aus der 1-Stellung. (Im Spektrum von 1-Deuterio-1-tetralol finden sich die beiden relevanten Signale bei m/e 121 und 119. Neben einem m^* für m/e 121 $\rightarrow$ 119 tritt auch ein solcher für 120 $\rightarrow$ 119 auf.)

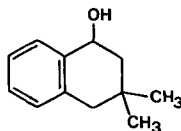
2-Tetralol gibt als Hauptpik im Massenspektrometer m/e 130 ($M - 18$). Das Signal bei m/e 104 (65%) entspricht dem Verlust von $C(HOH)=CH_2$ aus dem Molekel-Ion, wobei bisher nicht geklärt wurde, welche C-Atome bei diesem Prozess eliminiert werden.

Infolge der Komplexheit des Verhaltens der unsubstituierten Tetralole – thermische neben massenspektrometrischen Abbaureaktionen, Eintreten verschiedener Fragmentierungen, die zu Ionen gleicher Masse führen – haben wir thermisch stabilere, substituierte 1-Tetralole untersucht.

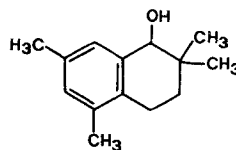
Synthetisiert (vgl. exper. Teil) und in ihrem Verhalten untersucht wurden die drei stellungsisomeren Tetralol-Derivate **2**, **3** und **4**.



2
2a 1-d-**2**
2b 2,2-d₂-**2**
2c 3,3-d₂-**2**
2d $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha'-d_6$ -**2**



3
3a 2,2-d₂-**3**



4

Im Hinblick auf die oben erwähnte Entcyclisierungsreaktion stand die Frage nach dem Ablauf dieser Reaktion im Ring A bei allen drei Verbindungen im Vorder-

⁴⁾ Das in [4] angegebene Spektrum für 1-Tetralol scheint hauptsächlich dasjenige von 1,2-Dihydronaphthalin [6] zu sein. Wird 1-Tetralol im Gaseinlaßsystem (*MAT* 711) gemessen, so resultiert ein mit demjenigen von 1,2-Dihydronaphthalin identisches Spektrum, das folgende Hauptsignale zeigt (Aufnahme: *Varian MAT* 711, 70 eV, 8 KV, Ionenquellentemp. 100°, Direkteinlass mit Heizwendel): m/e (rel. %): 130 (100), 129 (69), 128 (46), 127 (19), 115 (48), 102 (13), 77 (13), 63 (18), 51 (26).

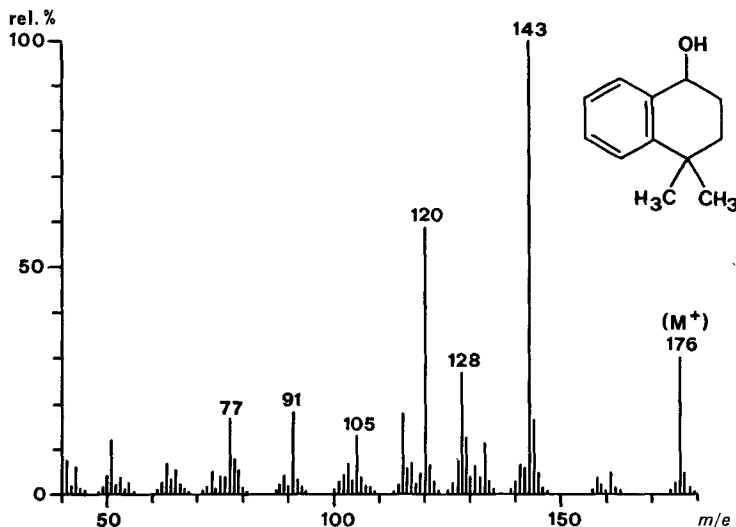
Die Aufnahme von 1-Tetralol im Direkteinlaßsystem ergibt in Abhängigkeit von der Ionenquellentemperatur und der Dauer der Messung erwartungsgemäss verschiedene Spektren, die sich bezüglich der Intensität der Hauptsignale deutlich unterscheiden.

³⁾ In 2-, 3- oder 4-Stellung monomethylierte 1-Tetralone verhalten sich analog wie 1-Tetralon selbst (vgl. [4] [5] und exper. Teil).

grund. Erst in zweiter Linie interessierten uns die anderen Zerfallsreaktionen dieser Substanzen.

1. *Retro-Diels-Alder-Reaktion von 2, 3 und 4.* Würde die Verbindung **2** ($M = 176$) einen RDA.-Zerfall eingehen, so müssten 28 amu, im Falle von **3** ($M = 176$) und bei **4** ($M = 204$) jeweils 56 amu aus dem Molekel-Ion abgespalten werden.

Wie aus dem Spektrum von **2** (Figur) hervorgeht, wird ein dieser Abbaureaktion entsprechendes Signal nicht registriert, was eine RDA.-Reaktion im Ring A ausschliesst. Bei den beiden anderen Beispielen jedoch wird der Verlust von 56 amu



Figur. Massenspektrum von 4,4-Dimethyl-1-tetralol (**2**)

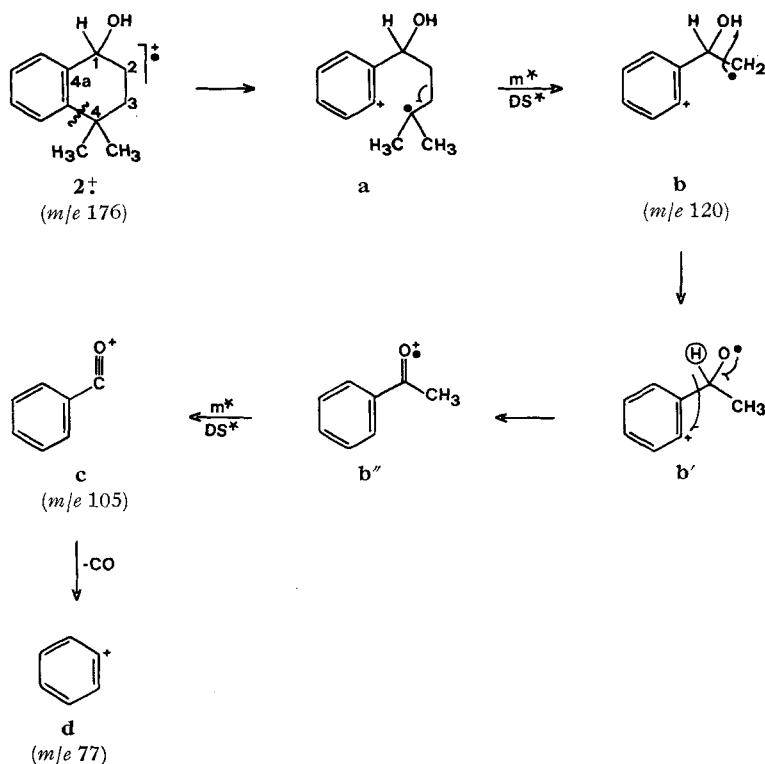
registriert (bei **3**: m/e 120 (rel. % 100), bei **4**: m/e 148 (100%)), woraus hervorgeht, dass rein formal gesehen das Eintreten einer RDA.-Reaktion angenommen werden kann.

2. *Zerfall von 4,4-Dimethyl-1-tetralol (2).* Ausgehend vom Molekel-Ion lassen sich zwei Hauptzerfallswege nachweisen: a) $M^+ \rightarrow m/e$ 120 $\rightarrow m/e$ 105 $\rightarrow m/e$ 77, (Schema 1) und b) $M^+ \rightarrow m/e$ 158 und 161 $\rightarrow m/e$ 143 $\rightarrow m/e$ 128 (Schema 2). Zur Aufklärung der Fragmentierungsmechanismen wurden die deuterierten Derivate **2a** bis **2d** synthetisiert und die Massenspektren untersucht. Die Resultate sind im exper. Teil angegeben.

Abbaupfad a) (Schema 1): Das Ion der Masse 120 entsteht direkt aus dem Molekel-Ion, wobei die C-Atome 3 und 4 zusammen mit ihren Substituenten ($C(3)H_2$ und $C(4)(CH_3)_2$) eliminiert werden. (Nur zu einem kleinen Anteil (ca. 9%) verbleibt eines der Wasserstoffatome an C(3) im Fragment-Ion.) Ein plausibler Mechanismus besteht in der Öffnung der C(4a)–C(4)-Bindung mit Ladung an C(4a), ($\rightarrow$ isomeres Molekel-Ion **a**). Dieses Ion stabilisiert sich unter Ausstossung von Isobuten als Neutralmolekel und Bildung von **b** (m/e 120), das sich zum Ion **b''** umlagert. Letzteres verhält sich ähnlich wie Acetophenon und geht so unter Abspaltung von CH_3 in **c** (m/e 105) über. Aus dem Spektrum der deuterierten Verbindung **2a** (1-Deuterio-**2**) geht, wie im

Schema 1 dargestellt wurde, hervor, dass das C(1)H noch im Ion **c** enthalten ist. Die beiden in der Ausgangsmolekel an C(2) haftenden Wasserstoffatome sind nicht mehr vorhanden (Beweis: Spektrum von **2b** = 2,2-Dideuterio-**2**). Auch die Spektren der beiden anderen D-Verbindungen (**2c** und **2d**) stimmen mit dem angegebenen Abbauweg überein. Die beim Übergang von **b** nach **c** eliminierte Methylgruppe setzt sich demzufolge zusammen aus C(2), den beiden Wasserstoffatomen von C(2) und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe. (Ein direkter Beweis für die Eliminierung von (–O–)H liegt nicht vor.)

Wie aus den Spektren der deuterierten Derivate hervorgeht, wird *m/e* 77 (**d**) nur teilweise unter CO-Verlust aus **c** gebildet. (Im Spektrum von **2a** z.B. sind *m/e* 77 und 78 etwa gleich intensiv. Würde **d** nur aus **c** bzw. aus **b'** gebildet, so dürfte nur *m/e* 78 in Erscheinung treten.)

Schema 1^{b)}

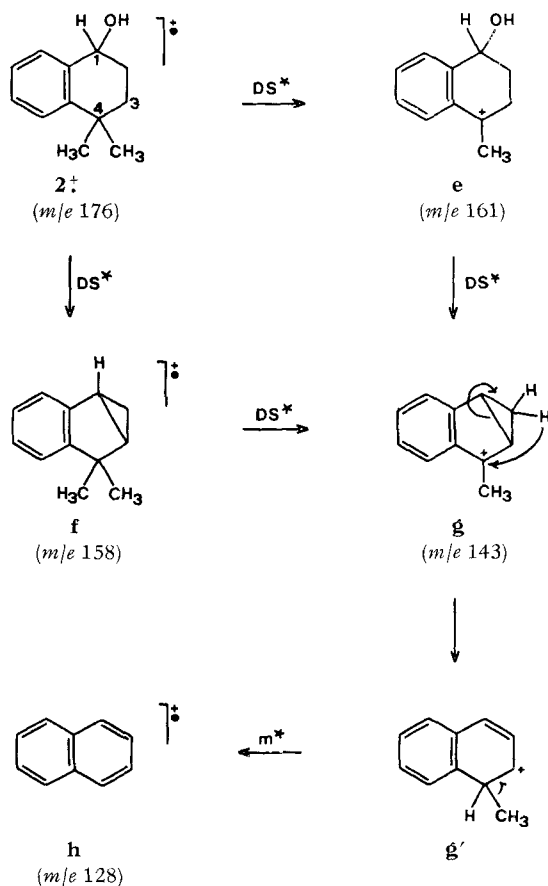
Abbauweg b) (Schema 2): Dieser Weg wird durch die Abspaltung zunächst von CH_3 (**e**, *m/e* 161) und dann von H_2O unter Bildung von **g** (*m/e* 143) charakterisiert. Wie aus der Bestimmung der DADI-Signale hervorgeht, existiert ein alternativer Weg, bei dem zunächst unter Wasserverlust **f** (*m/e* 158) entsteht und aus diesem dann die Methylabspaltung zu **g** erfolgt. Eine semiquantitative Abschätzung der DADI-Signale ergibt die Bevorzugung des Verlustes von H_2O gegenüber demjenigen

^{b)} $\text{DS}^* = \text{DADI-Signal}$ (Auf Varian MAT 311 gemessen).

von CH_3 um den Faktor 3. (Ein metastabiler Pik für den direkten Übergang $M^+ \rightarrow \mathbf{g}$ wurde nicht gefunden.) Aus dem Spektrum der deuterierten Verbindung **2d** kann entnommen werden, dass es sich bei der abgespaltenen Methylgruppe um eine der beiden an C(4) handelt. Zum überwiegenden Teil erfolgt die Wasserabspaltung in 1,3-Stellung (ca. 82%), wie im *Schema 2* dargestellt wurde. (Eine «1,1»-Eliminierung erfolgt nicht; 1,2-Eliminierung zu ca. 12% und Abspaltung eines H aus den $\text{C}(4)(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen zusammen mit OH wurden zu ca. 6% registriert⁶⁾.)

3. 3,3-Dimethyl-1-tetralol (**3**). Ebenso wie bei **2** zeigt das Isomere **3** eine Zerfallsreaktion, die derjenigen im *Schema 2* sehr ähnlich ist, d. h. es wurde die Sequenz M^+

Schema 2⁵⁾



$(m/e \ 176) \xrightarrow{m^*} 158 \xrightarrow{m^*} 143 \xrightarrow{m^*} 128$ gefunden; eine Abspaltung von Methyl aus dem Molekel-Ion zu $m/e \ 161$ wird hingegen nicht beobachtet. Aus dem Massenspektrum von 2,2-Dideuterio-3,3-dimethyl-1-tetralol (**3a**) lässt sich folgern, dass die Wasser-

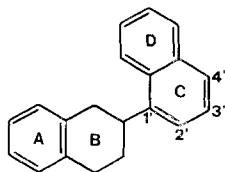
⁶⁾ Die Berechnung des D-Gehaltes erfolgte aus Intensitätsgründen an den **g** entsprechenden Signalen und nicht beim Ion **f**.

zu m/e 105) von unbedeutender Intensität ist und zudem kein m^* auf dessen Bildung aus m/e 148 hinweist.

Aus dieser Analyse der Massenspektren der drei Tetralol-Derivate geht hervor, dass 1-Tetralole im Ring A eine Entcyclisierungsreaktion eingehen können, die in ihrem Charakter einer RDA.-Reaktion entspricht. Durch Substituenten an diesem Ring, die eine andere als die RDA.-Spaltung des Ringes bewirken können (z.B. geminale Methylgruppen), kann die RDA.-artige Reaktion gestört (z.B. bei **3**) oder gar verhindert werden (z.B. bei **2**).

Ausser den hier angeführten Fällen ist der Einfluss anderer Faktoren auf den Ablauf von RDA.-Reaktionen bemerkenswert: Doppelbindungen, die in Konjugation zum entstehenden Äthen zu liegen kommen, scheinen bei der RDA.-Fragmentierung der Tetralin-Derivate **5**, **6** und **7** eine entscheidende Rolle zu spielen [7]. Während im Spektrum von **5** ($M = 258$) das Signal für die RDA.-Reaktion im Ring B m/e 104 der Basispik ist, wird es bei **6** ($M = 260$) nur zu 69% beobachtet und im Spektrum von **7** ($M = 262$) fehlt es⁹⁾.

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens dieser drei Verbindungen ist vermutlich auf die Energieunterschiede der Zerfallsprodukte zurückzuführen: In allen drei Fällen entsteht das Fragmentation m/e 104 (mit Ring A) und ein substituiertes unge-



5

6, 3',4'-Dihydro-

7, 1',2',3',4'-Tetrahydro-

ladenes Äthen-Bruchstück, deren Doppelbindung bei **5** mit dem Naphthalinkern konjugiert ist, bei **6** mit Dihydronaphthalin kreuzkonjugiert und bei **7** isoliert (als Vinyltetralin) vorliegt. Offenkundig können in diesen Systemen mit zunehmender Anzahl von Wasserstoffatomen Reaktionen bevorzugt werden (bei **6** z.B. Naphthalin-Bildung ($\rightarrow m/e$ 128 (74%)), bei **7** α -Spaltung), die energetisch günstiger verlaufen als die RDA.-Reaktion¹⁰⁾.

Zusätzlich zu den hier angeführten Faktoren scheinen stereochemische Unterschiede ebenfalls das Ausmass einer RDA.-Reaktion beeinflussen zu können¹¹⁾.

Wie aus den hier angeführten Beispielen hervorgeht, scheinen ausser den bisher allgemein angenommenen Voraussetzungen für das Eintreten einer massenspektrometrischen Retro-Diels-Alder-Reaktion, nämlich dem Vorliegen eines Cyclohexen- oder Heterocyclohexen-Ringes, noch weitere strukturelle Details, u. a. Art und Anzahl

⁹⁾ Die Intensitäten der relevanten Signale in den Spektren werden wie folgt angegeben [7]: m/e (rel. %): **5**:258 (M^+ , 73), 154 (31), 104 (100); **6**:260 (M^+ , 51), 156 (nicht angegeben), 129 (100), 104 (69); **7**:262 (M^+ , 8), 131 (100); 158 und 104 nicht vermerkt.

¹⁰⁾ Ähnliche Überlegungen können auch als Erklärung für den unterschiedlichen Zerfall der Alkaloide Eburnamin und Vincamin geltend gemacht werden (vgl. [8]).

¹¹⁾ Vgl. die Diskussion über die Massenspektren von Vincamin und 14-*epi*-Vincamin [8], sowie ungesättigter cyclischer Diketone [9] und Δ^7 -Steroid-Olefine [10].

von Substituenten am Cyclohexenring eine grosse Bedeutung zu besitzen. Inwieweit bei den angeführten Beispielen der stufenweisen Entcyclisierung (die Homolyse oder Heterolyse der betreffenden Bindungen wird ja u.a. durch zusätzliche allyl- oder benzylständige Doppelbindungen ebenfalls gefördert) oder der konzertierten Entcyclisierung der Vorzug zu geben ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Zu danken haben wir Herrn K. H. Maurer (Varian MAT, Bremen), Herrn N. Bild und Frau A. Lorenzi (Universität Zürich) für Massenspektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Schmid danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkung. IR.-Spektren in CCl_4 ; Angaben in cm^{-1} . NMR.-Spektren in CCl_4 ; chemische Verschiebungen relativ zu internem Tetramethylsilan ($\delta = 0$) in ppm; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett. Massenspektren (Angaben in m/e (> 5 rel. %) mit CEC-21 110 B (70 eV, Direkteinlass, Ionenquellentemperatur 150°): Hochauflösungen (HR.) auf MAT 311/SS 100 und MAT 711 (*peak-matching*-Methode).

Abkürzungen: RV. = Rotationsverdampfer.

1. 2,2-Dideuterio-1-tetralon. 1-Tetralon wurde wie unter 4.2. beschrieben deuteriert. – MS.: 148 (M^+ , 44), 131 (11), 120 (11), 119 (17), 118 (100), 117 (9), 116 (6), 104 (5), 92 (7), 91 (9), 90 (67), 89 (24), 77 (7), 75 (5), 74 (6), 64 (9), 63 (18), 62 (8), 51 (14), 50 (11).

2.1. 1-Tetralol. Fluka-Präparat. – MS.:⁴⁾ 148 (M^+ , 70), 147 (51), 131 (18), 130 (82), 129 (34), 128 (18), 127 (9), 120 (100), 119 (57), 115 (22), 105 (29), 104 (13), 92 (14), 91 (54), 78 (11), 77 (16).

2.2. 1-Deuterio-1-tetralol. Diese Substanz wurde durch Reduktion von 1-Tetralon mit LiAlD_4 erhalten. – MS.:⁴⁾ 149 (M^+ , 54), 148 (24), 147 (11), 132 (18), 131 (100), 130 (29), 129 (20), 128 (10), 122 (9), 121 (91), 120 (13), 119 (46), 106 (24), 105 (11), 104 (12), 93 (13), 92 (34), 91 (34), 90 (7), 89 (6), 79 (10), 78 (13), 77 (13), 66 (8), 65 (14), 64 (10), 63 (13), 51 (18).

2.3. 2,2-Dideuterio-1-tetralol. Erhalten durch LiAlH_4 -Reduktion von 2,2-Dideuterio-1-tetralon (vgl. Versuch 1). – MS.:⁴⁾ 150 (M^+ , 75), 149 (50), 133 (20), 132 (100), 131 (33), 130 (18), 129 (15), 128 (8), 122 (90), 121 (9), 120 (33), 119 (64), 118 (8), 117 (16), 116 (15), 105 (38), 104 (19), 93 (12), 92 (34), 91 (55), 78 (17), 77 (16), 65 (17), 51 (16).

3.1. 4,4-Dimethyl-1-tetralol (**2**). Durch Reduktion mit LiAlH_4 in Äther bei 20° und Aufarbeitung mit Seignettesalz-Lösung erhielt man aus 4,4-Dimethyl-1-tetralon [11] **2** als hellgelbliches Öl. – IR.: 3620, 3610 (freie OH), ca. 3400 (sehr breit, geb. OH), 1490 (Aromat), 1390 und 1367 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – NMR. (60 MHz): 7,3–6,65 (m , 4 arom. H); 4,34 (t , $J = 4,5$ Hz; $\text{C}(1)\text{H}$); 3,53 (breites s ; OH); 2,3–0,9 (m ; $\text{C}(2)\text{H}_2 + \text{C}(3)\text{H}_2$); 1,19 und 1,13 (2 s , $\text{C}(4)(\text{CH}_3)_2$). – MS.: s. Figur. HR.: 176 (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$), 161 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}$), 158 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}$), 143 ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}$), 133 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$), 128 (C_{10}H_8), 120 ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$), 115 (C_9H_7), 105 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$), 91 (C_7H_7), 77 (C_6H_5).

3.2. 1-Deuterio-4,4-dimethyl-1-tetralol (**2a**). 45 mg 4,4-Dimethyl-1-tetralon [11] wurden in 5 ml Äther gelöst und bei 20° zu 3 Mol-Äquiv. LiAlD_4 in 10 ml Äther getropft. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Seignettesalz-Lösung und Extraktion mit Äther. Destillation bei 70–80°/0,005 Torr lieferte 40,5 mg (90%) **2a** als hellgelbliches Öl. – IR.: 3260, 3608 (freie OH), ca. 3400 (sehr breit, geb. OH), 2142, 2120 (ν CD), 1490 (Aromat), 1390 und 1368 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – NMR. (100 MHz): 7,35–6,9 (m ; 4 arom. H), 2,27 (breites s , OH), 2,1–1,0 (m ; $\text{C}(2)\text{H}_2 + \text{C}(3)\text{H}_2$), 1,23 und 1,21 (2 s ; $\text{C}(4)(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 177 (M^+ , 28), 145 (18), 144 (100), 134 (10), 131 (5), 130 (9), 129 (32), 128 (8), 122 (5), 121 (45), 117 (5), 116 (10), 115 (8), 106 (7), 92 (8), 91 (8), 79 (5), 78 (7), 77 (8), 63 (5), 51 (7). D-Gehalt: m/e 177, 162, 144, 121 je 100% d_1 , m/e 92 45% d_1 , m/e 91 55% d_0 .

3.3. 2,2-Dideuterio-4,4-dimethyl-1-tetralol (**2b**). Vgl. [12]. – MS.: 178 (M^+ , 29), 146 (16), 145 (100), 144 (20), 143 (7), 135 (9), 133 (8), 132 (6), 131 (12), 130 (24), 129 (16), 128 (8), 123 (5), 122 (62), 119 (7), 118 (7), 117 (13), 116 (12), 115 (10), 105 (15), 104 (5), 103 (7), 93 (6), 92 (8), 91 (16), 79 (8), 78 (14), 77 (18), 65 (7), 63 (7), 52 (6), 51 (13). D-Gehalt: m/e 178, 163, 122 je 100% d_2 , m/e 145 88% d_2 , m/e 144 12% d_1 , m/e 93 17% d_2 , m/e 92 25% d_1 , m/e 91 58% d_0 .

3.4. *3,3-Dideuterio-4,4-dimethyl-1-tetralol (2c)*. 4,0 g 4-Phenylbuttersäure-äthylester, 8 ml CH_3OD und 0,5 ml Pyridin wurden bei 0,01 Torr in eine Bombe eingeschmolzen und 48 Std. auf 120° erhitzt. Im RV. wurde das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde 2mal nachdeutert. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde dann mit Äther extrahiert, die Ätherphasen mit 2N Salzsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde ein viertes Mal unter den oben erwähnten Bedingungen deutert und aufgearbeitet. Ausbeute an 2,2-Dideuterio-4-phenylbuttersäure-methylester: 2,8 g (70%); NMR.-spektroskopisch ermittelter D-Gehalt an C(2): $> 1,95$ D.

2,7 g des 2,2-Dideuterio-4-phenylbuttersäure-methylesters löste man in 30 ml abs. Äther und tropfte ihn bei 20° in einen Überschuss (3 Mol.-Äquiv.) Methymagnesiumjodid in Äther. Nach üblicher Aufarbeitung lieferte die Destillation bei $100\text{--}110^\circ/0,01$ Torr 2,2 g (81%) 3,3-Dideuterio-2-methyl-5-phenyl-pentan-2-ol, wovon 1,5 g mit 95proz. Schwefelsäure bei 0° in einer Ausbeute von 95% zu 2,2-Dideuterio-1,1-dimethyltetralin cyclisiert wurde (vgl. [13]). Oxydation wie unter 3.5. beschrieben gab 3,3-Dideuterio-4,4-dimethyl-1-tetralon. – NMR. (100 MHz): 7,90 (*d* mit Feinstruktur, $J \approx 8$ Hz; C(8)H); 7,55–7,0 (*m*; 3 arom. H); 2,61 (breites *s*; C(2) H_2); 2,0 (Restsignal der Methylengruppe C(3), *ca.* 0,1 H); 1,38 (*s*; C(4) (CH_3) $_2$).

0,3 g des dideutertierten Tetralons wurden unter den üblichen Bedingungen mit LiAlH_4 reduziert. Ausbeute an **2c** 0,25 g (83%). – IR.: 3615, 3600 (freie OH), *ca.* 3400 (sehr breit, geb. OH), 2195–2100 (ν CD), 1487 (Aromat), 1385 und 1364 (C(CH_3) $_2$). – NMR. (100 MHz): 7,35–6,8 (*m*, 4 arom. H); 4,47 (*t*-ähnliches *m*, $J \approx 6$ Hz; C(1)H); 2,60 (breites *s*, OH); 2,0–1,55 (*m*; C(2) H_2); 1,26 und 1,20 (2*s*; C(4) (CH_3) $_2$). – MS.: 179 (14), 178 (M^+ , 47), 177 (12), 163 (10), 147 (6), 146 (15), 145 (57), 144 (100), 143 (14), 142 (5), 132 (5), 131 (7), 130 (14), 129 (22), 128 (8), 121 (15), 120 (77), 119 (6), 117 (7), 116 (8), 115 (6), 105 (9), 92 (6), 91 (8), 78 (5), 77 (5).

3.5. *4,4-Di-(trideuteriomethyl)-1-tetralol (2d)*. 2,5 g 1,1-Di-(trideuteriomethyl)-tetralin [13] wurden nach [14] in Aceton mit H_2O_2 in Gegenwart von Vanadiumkatalysator oxydiert. Nach beendeter Zugabe von H_2O_2 wurde 72 Std. unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert, 100 ml Wasser zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 wurden 1,0 g Tetralin zurückisoliert; Ausbeute an Tetralon: 0,9 g (61,5% bezogen auf umgesetztes Tetralin). – NMR. (100 MHz): 7,90 (*d* mit Feinstruktur, $J \approx 8$ Hz; C(8)H); 7,6–7,0 (*m*; 3 arom. H); 2,61 (*t*, $J = 7$ Hz; C(2) H_2); 1,96 (*t*, $J = 7$ Hz; C(3) H_2); 1,35 (Restsignal der Trideuteriomethylgruppen, $< 0,1$ H).

0,6 g des hexadeutertierten Tetralons wurden mit LiAlH_4 nach Standardvorschrift reduziert. Ausbeute an **2d**: 85%. – IR.: 3620, 3602 (freie OH), *ca.* 3400 (sehr breit, geb. OH), 2220, 2140 und 2070 (ν CD), 1488 (Aromat). – NMR. (100 MHz): 7,35–6,85 (*m*; 4 arom. H); 4,38 (*t*-ähnliches *m*; $J \approx 4$ Hz; C(1)H); 4,10 (*s*; OH); 2,0–1,0 (*m*; C(2) H_2 + C(3) H_2). – MS.: 182 (M^+ , 30), 181 (5), 164 (6), 147 (14), 146 (100), 145 (10), 131 (5), 130 (6), 129 (14), 121 (7), 120 (54), 117 (6), 105 (8), 78 (5). – D-Gehalt: *m/e* 182 94% d_6 , *m/e* 181 6% d_5 , *m/e* 146 94% d_3 , *m/e* 145 6% d_2 , *m/e* 120 100% d_0 , *m/e* 96 2% d_5 , *m/e* 95 5% d_4 , *m/e* 94 15% d_3 , *m/e* 93 21% d_2 , *m/e* 92 23% d_1 , *m/e* 91 34% d_0 .

4.1. *3,3-Dimethyl-1-tetralol (3)*. Durch Reduktion des entsprechenden Tetralons [13] mit LiAlH_4 unter Standardbedingungen wurde **3** erhalten. Hellgelbliches Öl. – IR.: 3630, 3608 (freie OH), *ca.* 3400 (sehr breit, geb. OH), 1496 (Aromat), 1391 und 1372 (C(CH_3) $_2$). – NMR. (60 MHz): 7,5–7,15 (*m*; 1 arom. H); 7,1–6,6 (*m*; 3 arom. H); 4,49 (*d* $\times$ *d*, $J = 10$ bzw. 7 Hz; C(1)H); 4,08 (breites *s*; OH); 2,35 (*s* mit Feinstruktur; C(4) H_2); 1,9–1,0 (*m*; C(2) H_2); 0,95 und 0,82 (2*s*; C(3) (CH_3) $_2$). – MS.: 176 (M^+ , 37), 175 (18), 159 (5), 158 (30), 144 (5), 143 (36), 142 (6), 141 (5), 129 (8), 128 (14), 121 (10), 120 (100), 119 (47), 118 (5), 117 (5), 116 (5), 115 (14), 105 (7), 92 (8), 91 (32), 77 (9), 65 (9), 63 (6), 51 (6).

4.2. *2,2-Dideuterio-3,3-dimethyl-1-tetralol (3a)*. – 30 mg 3,3-Dimethyl-1-tetralon [13] wurden mit 10 ml D_2O , 10 ml Dioxan und 0,5 ml Pyridin in einer abgeschmolzenen Bombe 5 Tage auf 120° erhitzt. Zur Aufarbeitung goss man in Pentan, schüttelte mit Wasser, 2N H_2SO_4 und wiederum mit Wasser aus und trocknete über Na_2SO_4 . Das isolierte Material wurde unter denselben Bedingungen einmal nachdeutert. Destillation bei $140\text{--}150^\circ/14$ Torr lieferte 24 mg 2,2-Dideuterio-dimethyl-1-tetralon. – NMR. (100 MHz): 7,93 (*d* mit Feinstruktur, $J \approx 8$ Hz; C(8)H); 7,5–7,0 (*m*; 3 arom. H); 2,81 (*s*; C(4) H_2); 2,4 (Restsignal der Methylengruppe C(2), *ca.* 0,1 H); 1,08 (*s*; C(3) (CH_3) $_2$).

Reduktion des dideuterierten Tetralons mit LiAlH_4 unter üblichen Bedingungen ergab in ca. 90% Ausbeute **3a**. - IR.: 3630, 3610 (freie OH), ca. 3400 (sehr breit, geb. OH), 2250-2100 (ν CD), 1495 (Aromat), 1391 und 1371 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). - MS.: 178 (M^+ , 58), 177 (33), 176 (5), 161 (9), 160 (46), 159 (12), 146 (8), 145 (54), 144 (19), 143 (12), 142 (7), 131 (8), 130 (17), 129 (15), 128 (8), 123 (8), 122 (63), 121 (18), 120 (100), 119 (81), 118 (15), 117 (14), 116 (13), 115 (9), 105 (15), 104 (6), 93 (8), 92 (20), 91 (48), 90 (10), 89 (8), 79 (6), 78 (11), 77 (13), 65 (15).

5, 2, 2, 5, 7-Tetramethyl-1-tetralol (**4**). **4** wurde wie üblich aus dem entsprechenden Keton [12] bereitet. Smp. (Pentan/Äther): 93-94°. - MS.: 204 (M^+ , 32), 189 (5), 186 (21), 171 (14), 149 (12), 148 (100), 147 (30), 119 (16), 115 (6), 105 (8), 91 (9), 77 (5).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Spiteller, «Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1966, S. 149; H. C. Hill, «Introduction to Mass Spectrometry», Heyden & Son, London 1966; H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, «Mass Spectrometry of Organic Compounds», Holden-Day, Inc., San Francisco 1967, S. 68.
- [2] H.-F. Grützmacher & M. Puschmann, Chem. Ber. 104, 2079 (1971).
- [3] J. H. Bowie, Austral. J. Chemistry 19, 1619 (1966).
- [4] E. Stenhagen, S. Abrahamsson & F. W. McLafferty, «Atlas of Mass Spectral Data», Interscience Publishers, New York Vol. I bis III, 1969.
- [5] D. G. B. Boocock & E. S. Waight, J. chem. Soc. B1968, 258.
- [6] H. Hock & S. Lang, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 313 (1942); W. Hüchel, C.-M. Jennewein, M. Wartini & J. Wolfering, Liebigs Ann. Chem. 686, 51 (1965).
- [7] L. E. Harris, E. J. Eisenbraun, P. W. Flanagan, M. C. Hamming & G. W. Keen, J. org. Chemistry 37, 336 (1972).
- [8] M. Hesse, «Fortschritte der Massenspektrometrie», Vol. 1: «Indolalkaloide», Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [9] A. Karpati, A. Rave, J. Deutsch & A. Mandelbaum, J. Amer. chem. Soc. 95, 4244 (1973).
- [10] S. Hammerum & C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 95, 5806 (1973).
- [11] R. T. Arnold, J. S. Buckley & J. Richter, J. Amer. chem. Soc. 69, 2322 (1947).
- [12] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 2924 (1973).
- [13] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 54, 2313 (1971).
- [14] W. Treibs, G. Franke, G. Leichsenring & H. Röder, Chem. Ber. 86, 616 (1953).

168. The Conjugative Interaction between π -Orbitals and Cyclobutane-Orbitals in Spiro[3.4]octa-5,7-diene and Spiro[3.4]octene-5

by Peter Bischof^{a)}, Rolf Gleiter^{a)}, Armin de Meijere^{b)} and Lüder-Ulrich Meyer^{b)}

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt and
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(25. II. 74)

Summary. The photoelectron spectra of spiro[3.4]octane (**1**), spiro[3.4]octene-5 (**2**), spiro[3.4]octa-5,7-diene (**3**), spiro[4.4]nonene-2 (**4**) and spiro[4.4]nona-2,4-diene (**5**) have been recorded. The first bands of these spectra are correlated with orbitals which are π -orbitals, Walsh orbitals resp. linear combinations of both. Our assignment is based on a qualitative ZDO-model, it is in

^{a)} Darmstadt.

^{b)} Göttingen.