

- [58] E. N. Marvell, J. L. Stephenson & J. Ong, J. Amer. chem. Soc. 87, 1267 (1965).
 [59] R. Barner & H. Schmid, Helv. 43, 1393 (1960).
 [60] H. Schmid & K. Schmid, Helv. 36, 489 (1953).
 [61] K. Auwers & Th. Markovits, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2336 (1908).
 [62] W. v. E. Doering & H. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 72, 147 (1950).
 [63] D. Y. Curtin & R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 79, 1356 (1957).
 [64] a) F. Kalberer & H. Schmid, Helv. 40, 779 (1957); b) D. Y. Curtin, R. J. Crawford & M. Wilhelm, J. Amer. chem. Soc. 80, 1391 (1958).
 [65] B. Miller, J. Amer. chem. Soc. 87, 5515 (1965).
 [66] B. Miller, J. Amer. chem. Soc. 87, 5115 (1965).
 [67] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth & R. Robinson, J. chem. Soc. 1942, 682.
 [68] R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. v. Philipsborn, C. von Planta, A. Fürst & H. Schmid, Helv. 48, 94 (1965).
 [69] M. Dvolaitzky & A. S. Dreiding, Helv. 48, 1988 (1965).
 [70] Gy. Fráter & H. Schmid, Helv. 49, 1957 (1966).
 [71] P. I. Paetzold & H.-J. Hansen, Z. anorg. allg. Chem. 345, 79 (1966).
 [72] B. Miller, Chem. Commun. 1968, 1435.

3. Säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerungen von Allylcyclohexadienen; ladungsinduzierte und ladungskontrollierte sigmatropische Reaktionen¹⁾

von U. Widmer²⁾, J. Zsindely, Hans-Jürgen Hansen und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(6. X. 72)

Summary. The rearrangement of 10-allyl-2-oxo- $\Delta^{1(9),3}$ -hexahydronaphthalene (**12**) catalysed by trifluoroacetic acid and other *Bronsted* acids yielded almost exclusively the [3s, 3s]-products, 1- and 3-allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**16** and **15**, respectively). The rearrangement of **12** with trifluoroacetic anhydride or acetic anhydride/sulfuric acid, yields, besides **15** and **16**, appreciable amounts of the [1s, 2s]-rearrangement product, 4-allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**14**) (table 1).

The CF₃COOH catalysed dienone-phenol-rearrangement of 6-allyl-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one (**11**) in hexane at 0° yields 4-allyl-2,3-dimethyl-phenol (**19**). Rearrangement of d₃-**11** containing a specifically deuteriated allyl group proves that the formation of d₃-**19** occurs *via* a [3s, 3s]-sigmatropic reaction. On the other hand, treatment of **11** with (CF₃CO)₂O at 0° in hexane gives (after saponification) 4-allyl-, 5-allyl- and 6-allyl-2,3-dimethyl-phenol (**19**, **20** and **21**, respectively). This reaction occurs *via* an acyloxybenzenium-ion intermediate. The reactions performed with d₃-**11** demonstrate that the formation of d₃-**19** occurs both by a direct [3s, 3s]-shift and by a twofold [1s, 2s]-shift, respectively. d₃-**20** is formed by a [3s, 4s]-sigmatropic reaction. d₃-**21** is obtained with about 95% inversion of the carbon skeleton of the allyl group. Thus d₃-**21** is mainly formed by a [1s, 2s]- followed by a [3s, 4s]-sigmatropic rearrangement.

6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one (**4**) yields with CF₃COOH in hexane 4-allyl-2-methyl-phenol (**5**), whereas with (CF₃CO)₂O in hexane 5, 3-allyl- and 5-allyl-2-methyl-phenol (**24** and **25**, respectively) are formed in comparable amounts. As a minor product 6-allyl-2-methyl-phenol (**26**) was observed.

Based on these observations, the concept of charge-induced, *e.g.* schemes 2 and 3, and charge-controlled, *e.g.* scheme 7, sigmatropic reactions, has been elaborated. In the former, the charge

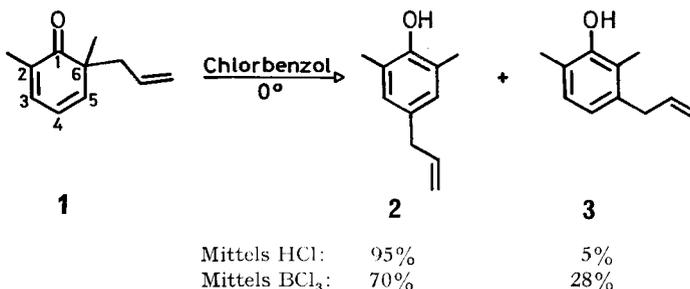
¹⁾ Zum Teil aus der geplanten Dissertation von U. Widmer, Universität Zürich.

²⁾ Stipendiat des *Fonds für Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie*.

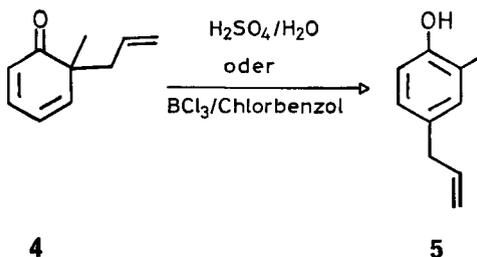
serves only to accelerate appreciably thermal orbital-symmetry allowed reactions, whereas in the latter, the charge determines the course of the transformations according to the *Woodward-Hoffmann* rules.

Especially in acetylating systems, allylcyclohexadienones undergo charge-induced and charge-controlled reactions simultaneously.

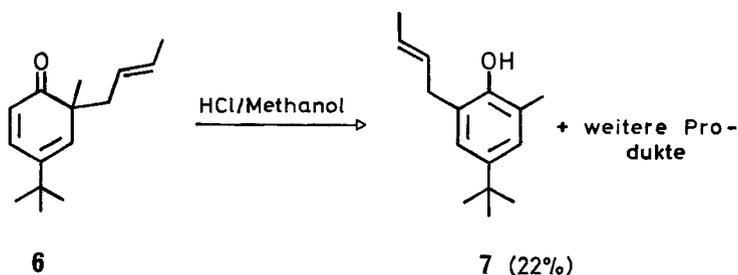
1. Einleitung. – Die säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung von Allylcyclohexadienonen wurde bisher vor allem mit Protonensäuren (H_2SO_4 , HCl) in Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Essigsäure, Dioxan (vgl. [1]) oder Chlorbenzol [2] untersucht. Eine Reihe von Allylcyclohexadienonen wurde auch mit Bortrichlorid in Chlorbenzol umgelagert [2]. Alle diese Umlagerungen sind in überwiegender Masse $[3s,3s]$ -Reaktionen; in einigen Fällen treten daneben auch $[1s,2s]$ -Verschiebungen des Allylrestes auf. So liefert die Umlagerung von 6-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**1**) in Chlorbenzol mit Chlorwasserstoff zur Hauptsache das *para*- $[3s,3s]$ -Umlagerungsprodukt **2** und in geringer Menge das *meta*-Produkt **3** ([2] (vgl. auch [3]). Bei der Umlagerung mit Bortrichlorid in Chlorbenzol steigt die Menge von **3** an. **3** wird durch $[1s,2s]$ - und $[3s,4s]$ -Umlagerungen gebildet [2].



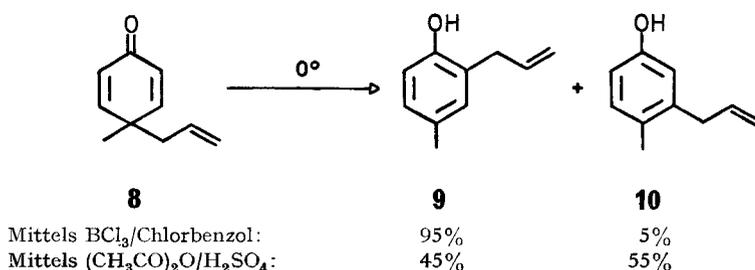
Andererseits entsteht aus 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**4**) mit 5proz. wässriger Schwefelsäure [4] oder Bortrichlorid in Chlorbenzol [2] nur 4-Allyl-2-methyl-phenol (**5**), das $[3s,3s]$ -Umlagerungsprodukt.



Eine weitere Umlagerung wurde von *Miller* [5a, b] beim Behandeln von 4-*t*-Butyl-6-crotyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**6**) mit methanolischem Chlorwasserstoff beobachtet, wobei u. a. 2-Crotyl-4-*t*-butyl-6-methyl-phenol (**7**) auftritt. Dessen Bildung wurde auf eine $[1s,5s]$ -Umlagerung des Crotylrestes zurückgeführt. $[1s,5s]$ -Umlagerungen treten nach *Miller* auch bei der säurekatalysierten Umlagerung von 6-Benzyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on auf [5c, d] (vgl. auch Schema 5).

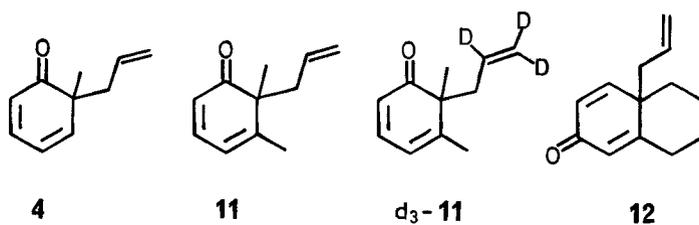


Ähnlich wie die *o*-Dienone verhalten sich auch allylsubstituierte *p*-Dienone³⁾. So gibt **8** mit Bortrichlorid in Chlorbenzol bevorzugt das [3*s*,3*s*]-Umlagerungsprodukt **9**, während das [1*s*,2*s*]-Produkt **10** nur in geringer Menge entsteht [2] (vgl. [5e]).



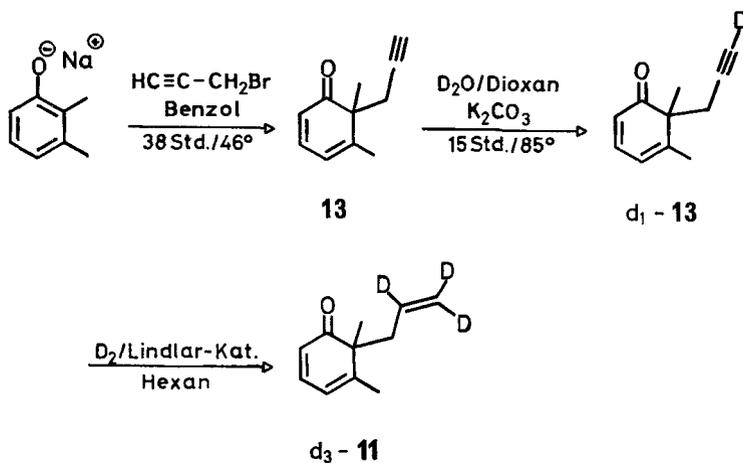
Lagert man **8** hingegen in Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure um, so überwiegt das [1*s*,2*s*]-Produkt **10** [2].

Es erhebt sich somit die Frage, inwieweit der Verlauf der Dienon-Phenol-Umlagerung von Allyldienonen durch Änderung der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden kann. Als Modellsubstanzen wählten wir die *o*-Dienone **4**, 6-Allyl-5,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**11**), das in der Allylkette deuterierte d_3 -**11** sowie das *p*-Dienon **12**.



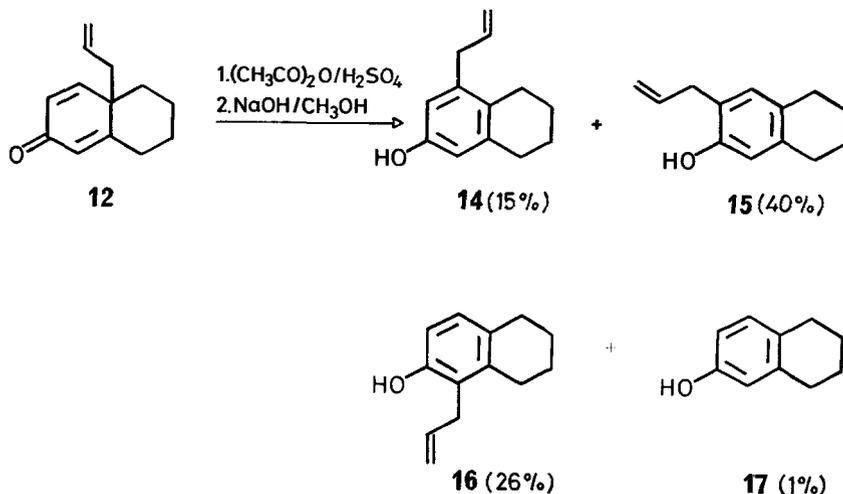
2. Herstellung der Dienone. – Die *o*-Dienone **4** (vgl. [6]) und **11** wurden nach *Curtin & Crawford* [7] durch Allylierung der Natriumsalze von *o*-Kresol bzw. 2,3-Dimethylphenol in Benzol bei 15° in 9,9 bzw. 6,7% präparativer Ausbeute gewonnen. Ihre Struktur ergibt sich aus den NMR.-Spektren, die schon früher eingehend diskutiert wurden [8]. d_3 -**11** erhielt man auf dem nachstehend skizzierten Weg:

³⁾ 6,6-Disubstituierte Cyclohexa-2,4-dien-1-one werden im folgenden *o*-Dienone und 4,4-disubstituierte Cyclohexa-2,5-dien-1-one *p*-Dienone genannt.



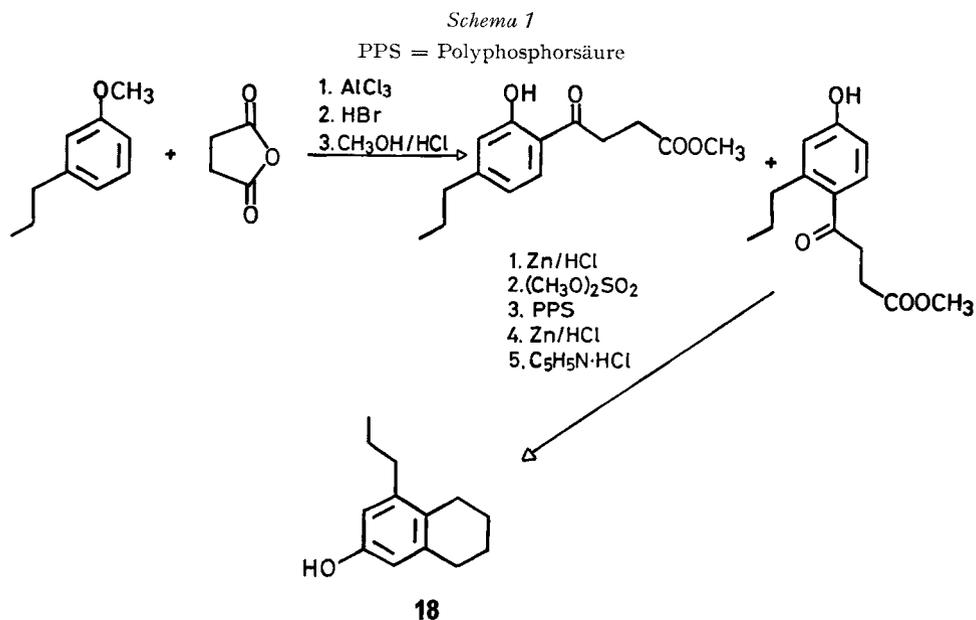
Für das schon beschriebene *p*-Dienon **12** [9] hat man durch Allylierung von 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthol in wässriger Base bei Gegenwart von Sorbit eine verbesserte Herstellungsweise gefunden.

3. Umlagerungen der Dienone. – 3.1. *Umlagerung von 10-Allyl-2-oxo-Δ¹⁽⁹⁾,8-hexahydronaphthalin (12)*. Mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure (Gewichtsverhältnis 100:1) erhielt man aus **12** (nach Verseifung der O-Acetate) die nachstehend aufgeführten Phenole **14**, **15**, **16** und **17**:



Die Strukturzuordnung von **15** und **16** ist an anderer Stelle beschrieben [2]. **14** wurde zur Propylverbindung **18** (Smp. 74–75° (Pentan)) hydriert, die man auf unabhängigem Weg (Schema 1) synthetisiert hat.

In Tab. 1 sind die Resultate von analytischen, in verschiedenen Säuresystemen ausgeführten Umlagerungen des Dienons **12** zusammengestellt. Man erkennt, dass mit



Protonensäuren praktisch nur diejenigen Phenole, nämlich **15** und **16**, resultieren, die auch durch thermische [3s, 3s]-Umlagerung des Dienons **12** entstehen [2] (vgl. auch [10]). Im Hinblick auf die durch Säuren bewirkten Umwandlungen **8** → **9**, von 4-Cro-

Tabelle 1. Säurekatalysierte Umlagerungen von 10-Allyl-2-oxo- $\Delta^{1(9)}$,3-hexahydronaphthalin (**12**)

Säuresystem	Reaktionsbedingungen				
		14 (%)	15 (%)	16 (%)	17 (%)
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$	20°/5 Std.	20	47	32	1
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	20°/0,5 Std.	37	35,5	22,5	5
	4°/1 Std.	37		58	5
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{AlCl}_3$	20°/2–10 Std.	18		79	3
CH_2COCl	20°/2–10 Std.	15,5		80	4,5
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$	20°/2–10 Std.	18		78	4
	3/1				
CF_3COOH	20°/2–10 Std.	<1		90	8 ^{a)}
HCl in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	20°/2–10 Std.	<1		100	<1
HCl in CH_3OH	20°/2–10 Std.	2,5 ^{b)}		95,5 ^{b)}	2 ^{b)}
TsOH in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	20°/2–10 Std.	<1		100	<1

a) 2% nicht identifizierte Nebenprodukte.

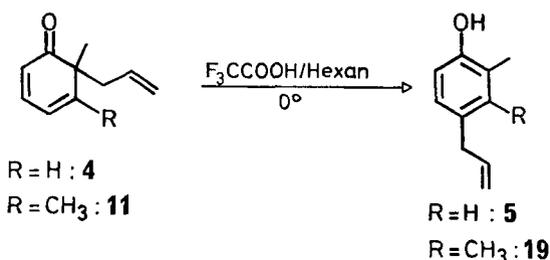
b) Es entstanden in überwiegender Masse die Methyläther, vgl. [5d].

tyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on in 2-(α -Methylallyl)-4-methyl-phenol [2] und von 4-Crotyl-2,4-dimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on in 6-(α -Methylallyl)-2,4-dimethyl-phenol (Formeln: Beispiel 5 in Tab. 3) [5e] (vgl. auch [11]), alles [3s,3s]-Prozesse, ist es wahrscheinlich, dass auch für **15** und **16** die gleiche Genese zutrifft.

Mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure oder + Aluminiumchlorid⁴⁾, mit Acetylchlorid oder mit Trifluoressigsäureanhydrid – also unter energischen Acetylierungsbedingungen – entstehen hingegen neben **15** und **16** 16–37% an dem [1,2]-Umlagerungsprodukt **14**. Demgemäss könnten **15** und **16** nicht nur durch [3s,3s]-Umlagerungen, sondern auch durch eine Kombination von [1s,2s]- + [3s,4s]- (für **15**) bzw. zweimalige [1s,2s]-Umlagerung (für **16**) entstehen.

Zur genauen Abklärung dieser Dienon-Phenol-Umlagerungen hat man das Verhalten der Dienone **4**, **11** und d_3 -**11** in Mischungen von Trifluoressigsäure und Hexan bzw. Trifluoressigsäureanhydrid⁵⁾ und Hexan untersucht.

3.2. Umlagerung der *o*-Dienone **4**, **11** und d_3 -**11** mit Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid. Die Umlagerungen hat man mit 0,05–0,1M Lösungen der *o*-Dienone in Hexan bei 0° mit 30–50 Mol-% CF_3COOH ausgeführt. Die gelbgefärbten Lösungen der *o*-Dienone wurden bei der Zugabe der Säure praktisch sofort entfärbt, was auf die sehr rasche Dienon-Phenol-Umlagerung zurückzuführen ist⁶⁾. Nach 5 Min. wurde aufgearbeitet, wobei fast quantitativ die *p*-allylierten Phenole **5** bzw. **19**



erhalten wurden. Dabei wird **19** ausschliesslich durch eine [3s,3s]-Umlagerung von **11** gebildet: d_3 -**11** gab nämlich nur d_3 -**19** mit Deuterium in 1'- und 2'-Stellung. NMR.-spektroskopisch liess sich kein Deuterium (< 0,1 D) in 3'-Stellung (Bereich 5,1–4,75 ppm⁷⁾) nachweisen.

Die Umlagerung von **11** mit 0,1N methanolischem Chlorwasserstoff unter den Bedingungen von Miller [5b] gab ebenfalls ausschliesslich [3s,3s]-Umlagerungsprodukte, nämlich **19** (64,5%) und dessen Methyläther (34%) (vgl. ⁸⁾).

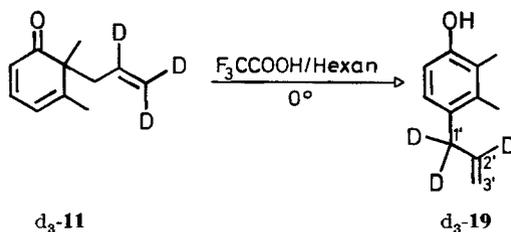
4) Mit Essigsäureanhydrid allein wird **12** innerhalb von 3 Monaten bei 20° nicht verändert.

5) Dieses Anhydrid wurde schon von Hecker & Meyer [12a,b] zur Dienon-Phenol-Umlagerung von *p*-Chinolen und ihren Derivaten sowie von *p*-Cyclohexadienonen mit Erfolg verwendet. Auch für Dienimin-Anilin-Umlagerungen ist es kürzlich benützt worden [12c].

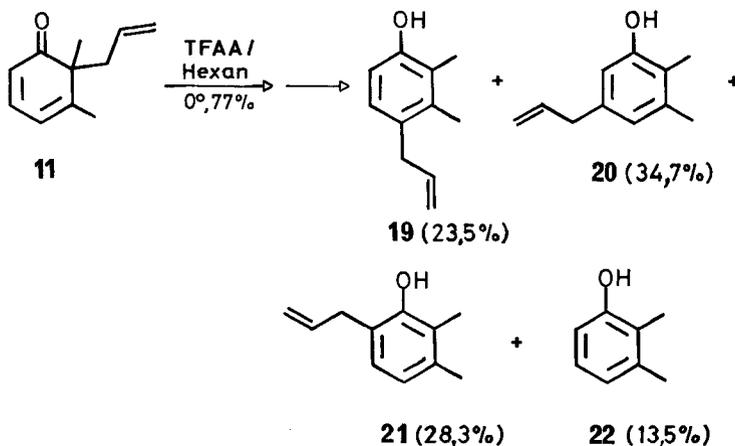
6) 6-Dichlormethyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on zeigt in Äthanol $\lambda_{\max} = 301$ nm ($\epsilon = 4750$), in konz. Schwefelsäure nach O-Protonierung $\lambda_{\max} = 251$ (2680) und 370 (5880) [13].

7) Chemische Verschiebungen relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard.

8) Für die Bildung der Methyläther (vgl. Tab. 1; [5d]) sind O-methylierte Dienone (aus den protonierten Dienonen durch CH_3OH -Anlagerung und Wasserabspaltung entstanden) verantwortlich; elektronisch sollten sie den protonierten Dienonen äquivalent sein.



Die Umlagerung des *o*-Dienons **11** in Hexan mit überschüssigem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ bei 0° während 30 Min. – gefolgt von Verseifung der entstandenen Trifluoressigsäure – gab neben dem Spaltungsphenol **22** und 4-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (**19**) als Hauptprodukte 5-Allyl- (**20**) sowie 6-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (**21**). Die im folgenden Formelbild angegebenen Prozentzahlen stellen Mittelwerte (Reproduzierbarkeit $\pm 2\%$)



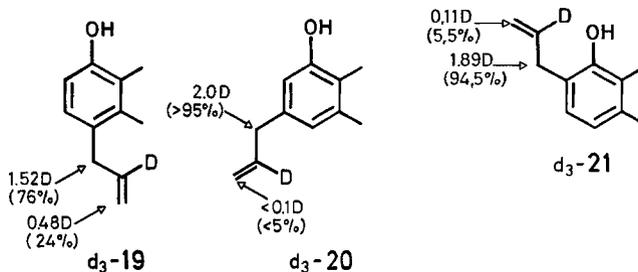
TFAA = Trifluoressigsäureanhydrid

aus vier unabhängigen Umlagerungen von **11** dar (vgl. Tab. 4; exp. Teil⁹⁾). Die Phenole **19–21** werden unter den Reaktionsbedingungen nicht isomerisiert; auch nicht mit $\text{CF}_3\text{COOH/Hexan}$.

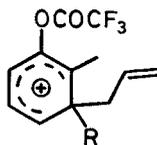
Nach Auftrennung des Reaktionsgemisches durch präparative Gas-Chromatographie erfolgte die Strukturzuordnung der Phenole **19** und **21** durch spektralen Vergleich mit authentischem Material, gewonnen durch thermische Umlagerung von Allyl-2,3-dimethylphenyl-äther (**23**) (vgl. auch [2] [14]). Die Struktur des Phenols **20** geht eindeutig aus seinen spektralen Daten hervor: Im NMR-Spektrum (Tetrachlorkohlenstoff) beobachtet man im Bereich der aromatischen Protonen zwei breite Singulette bei 6,46 und 6,27 ppm, die H an C(4) und H an C(6) zugeschrieben werden können. Eine *meta*-Kopplung ist nicht erkennbar. Die beiden Methylgruppen an C(2) und C(3) erscheinen als Singulette bei 2,18 und 2,05 ppm. Die Resonanzpositionen der Allylgruppe liegen bei 6,1–5,65 (Multipllett; H an C(2')), 5,1–4,8 ppm (Multipllett; 2 H an C(3')) sowie 3,18 ppm (Dublett mit Feinaufspaltung; 2 H an C(1')).

⁹⁾ Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist sehr reines Anhydrid und Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss erforderlich (Gehalt an freier Trifluoressigsäure $< 0,4\%$, vgl. auch exp. Teil).

Aufschluss über die Bildungswege von **19**, **20** und **21** lieferte die Umlagerung von d_3 -**11**. Neben 15,1% Spaltungsphenol **22** erhielt man 20,8% d_3 -**19**, 37,2% d_3 -**20** und 26,9% d_3 -**21**. Die NMR.-spektroskopisch durch Integration der Protonensignale (15 Messungen) bestimmte D-Verteilung (vgl. [15]) in der Allylseitenkette der Phenole ist nachstehend angegeben:



Unter der Voraussetzung, dass intermolekulare Reaktionen zu vernachlässigen sind¹⁰⁾, wird das Isotopisomeren-Gemisch d_3 -**19** zu 76% durch eine [3s,3s]-Umlagerung und zu 24% durch zwei aufeinanderfolgende [1s,2s]-Umlagerungen gebildet. Die Deuteriumverteilung in d_3 -**20** steht mit dem Postulat, dass das Phenol durch eine [3s,4s]-Umlagerung gebildet worden ist, im Einklang (siehe später). Offen bleibt der Bildungsweg des Isotopisomeren-Gemisches d_3 -**21**. Das 1',1',2'- d_3 -Isomere **21** (25,4%) muss durch Wanderung des Allylrestes unter Inversion entstanden sein. Dies ist möglich entweder durch eine einstufige [3s,3s]-Umlagerung oder durch eine [1s,2s]-Wanderung des Allylrestes von C(6) nach C(5) im Dienon d_3 -**11** unter Bildung des Zwischenproduktes **A**, gefolgt von einer [3s,4s]-Reaktion.



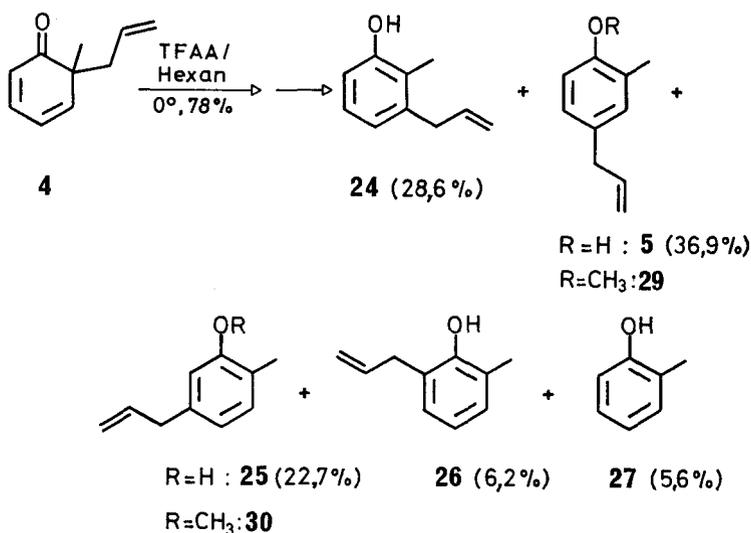
2',3',3'- d_3 -**21**, das zweite Isotopisomere, ist in bezug auf die Gesamtphenolmenge zu 1,5% (26,9% × 5,5%) entstanden. Als Bildungsweg für diesen Stoff kommt eine

¹⁰⁾ Die Isotopenzusammensetzung von d_3 -**20** kann zur Abschätzung des Ausmasses einer allfälligen intermolekularen Bildung der Phenole **19**, **20** und **21** in trifluoracetylierter Form dienen. Würde die intermolekulare Reaktion im Angriff des Allylkations auf das Trifluoracetat des 2,3-Dimethylphenols bestehen, so könnte d_3 -5-Allyl-2,3-dimethyl-phenyl(d_3 -**20**)-trifluoracetat ohne weiteres Hauptprodukt sein, da die Methylgruppe einen σ^+ -Wert von -0,26, und die Trifluoracetoxygruppe einen sicher +0,18 (Wert für die Acetoxygruppe) übersteigenden σ^+ -Wert besitzt. Im intermolekular gebildeten d_3 -**20** müssten also die Positionen 1' und 3' gleichviel Deuterium enthalten. Da C(3') innerhalb der Fehlergrenze 2,0 Protonen trägt, kann d_3 -**20** höchstens zu ca. 2% (5% × 37,2%) auf intermolekularem Weg gebildet worden sein. Ähnliches würde auch für eine über Radikale verlaufende intermolekulare Reaktion gelten.

[1s, 5s]- (vgl. [5a, b]) oder eine zweimalige, das C(1) involvierende [1s, 2s]-Umlagerung in Frage.

Für den möglichen Bildungsweg von 1', 1', 2'-d₃-**21** ist die Umlagerung von 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**4**) in (CF₃CO)₂O/Hexan (0°, 6 Std.) bedeutungsvoll. 3-Allyl- (**24**), 4-Allyl- (**5**) und 5-Allyl-2-methyl-phenol (**25**) sind dabei Hauptprodukte und werden in vergleichbaren Mengen gebildet (vgl. Tab. 5, exp. Teil).

Von der 6-Allylverbindung **26** sind nur 6% entstanden. **24** muss aus dem Zwischenprodukt **B** folgen, da in solchen Verbindungen die aromatisierende Deprotonierung rascher erfolgt als weitere sigmatropische Umlagerungen (vgl. [6]). Damit kann **B** nicht Vorläufer von **26** sein. Von den 6% **26** kann nur ein Teil auf die gleiche Weise gebildet worden sein wie 2', 3', 3'-d₃-**21**. Der Rest geht vermutlich auf eine direkte [3s, 3s]-Umlagerung zurück. Allyl-2-methylphenyl-äther (**28**) kann kein Zwischenprodukt der Umlagerung von **4** sein, denn dieser Äther – wie auch Allyl-2,3-dimethylphenyl-äther (**23**) – wird unter den Umlagerungsbedingungen in (CF₃CO)₂O/Hexan nicht verändert.



Präparative Gas-Chromatographie des nach der Umlagerung von **4** erhaltenen Phenolgemisches ergab **24**, **26** und **27** weitgehend rein, neben einem Gemisch von **5** und **25**¹¹⁾, das zur weiteren Identifikation methyliert wurde. **26** wurde durch Vergleich mit authentischem Material, erhalten durch thermische Umlagerung von Allyl-2-methylphenyl-äther (**28**), zugeordnet. Die Struktur von **24** ergibt sich aus dem NMR.-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff. Bei tiefstem Feld (6,89 ppm) erscheint H an C(5) als Triplett, da die beiden *ortho*-Kopplungen mit H an C(4) und H an C(6) gleich gross sind (7,6 Hz). H an C(4) und C(6) erscheinen jeweils als Dublett × Dublett bei 6,63 ppm und 6,48 ppm. Die *meta*-Kopplung beträgt 1,4 Hz. Die Resonanzpositionen der Allylgruppe liegen bei 6,1–5,65 ppm (Multipllett; H an C(2')), 5,1–4,8 ppm (Multipllett; 2 H an C(3')) und 3,31 ppm (Dublett × Triplett; 2 H an C(1')). Die Methylgruppe an C(2) erscheint als Singulett bei 2,10 ppm. Im NMR.-Spektrum des Gemisches von **5** und **25** liessen sich die Signale

¹¹⁾ **5** und **25** wurden auch an XE-60 beladenen Glaskapillarkolonnen [16] nicht aufgetrennt. Verschiedene Retentionszeiten zeigten hingegen ihre Methyläther an XE-60- sowie Emulphor-beladenen Glaskapillarkolonnen.

im Aromatenbereich eindeutig zuordnen, da reines **5** aus der thermischen Umlagerung von **28** erhalten werden konnte (vgl. exp. Teil). **5** und **25** zeigten keinen Unterschied in den Resonanzpositionen der Allyl- und der aromatischen Methylgruppe an C(2); vgl. exp. Teil. Die Identifizierung von **5** und **25** erfolgte durch gas-chromatographischen Vergleich (Retentionszeiten) der Methyläther von **5** und **25** mit authentischem Material. 4-Allyl-2-methyl-anisol (**29**) erhielt man durch Methylierung von reinem **5**. 5-Allyl-2-methyl-anisol (**30**) wurde aus dem *Grignard*-Reagens von 5-Chlor-2-methyl-anisol und Allylbromid synthetisiert. Sowohl an mit XE-60 als auch an mit Emulphor beladenen Glaskapillarkolonnen [16] zeigte **30** im Vergleich zu **29** die kleinere Retentionszeit.

4. Diskussion. – Wie voranstehend gezeigt, führt die durch CF_3COOH /Hexan und $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Hexan bewirkte Dienon-Phenol-Umlagerung der *o*-Dienone **4**, **11** und d_3 -**11** sowie des *p*-Dienons **12** jeweils zu verschiedenen zusammengesetzten Phenolgemischen.

4.1. *Ladungsinduzierte Reaktionen.* Mit CF_3COOH bilden sich aus den *o*-Dienonen in Sekundenschnelle nur die einer $[3s,3s]$ -Umlagerung entsprechenden Phenole **5**, **19** und d_3 -**19**, die auch die phenolischen Produkte der thermischen Umlagerung dieser *o*-Dienone darstellen. Aus dem *p*-Dienon **12** erhält man mit Protonensäuren ebenfalls praktisch ausschliesslich die $[3s,3s]$ -Umlagerungsprodukte **15** und **16**. Die Rolle der Protonensäuren besteht somit in einer starken Beschleunigung (mit CF_3COOH um mehrere Zehnerpotenzen)¹²⁾ des Umlagerungsschrittes.

Auch mit 0,1N methanolischem Chlorwasserstoff (nach *Miller* [5b]) entsteht aus **11** nur das $[3s,3s]$ -Produkt **19** und dessen Methyläther (vgl. 8)).

Wie bei einfachen Aldehyden und Ketonen [17] [18] [19] [20] wird die Keto-Gruppe der Dienone rasch und reversibel protoniert [19] [20]. Bei Aldehyden und Ketonen wird angenommen, dass in der protonierten Form (Säuresysteme: $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$, HF/SbF_5 , HF/BF_3 ; tiefe Temperaturen), die planar ist, der Sauerstoff in sp^2 -hybridisierter Form vorliegt. Die positive Ladung ist demnach in der Region der O, H-Bindung lokalisiert und das noch vorhandene einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs befindet sich in einem sp^2 -Orbital. Die C, O-Bindung behält weitgehend ihren Doppelbindungscharakter, d. h. die Struktur der protonierten Ketone und Aldehyde wird am besten durch die Oxoniumionen(Carboxoniumionengrenzstruktur) Resonanzform mit einem geringen Beitrag der Hydroxycarbeniumionengrenzstruktur repräsentiert [17] [18] [19] [20]¹³⁾. Dasselbe gilt auch für α, β -ungesättigte Ketone [18c] [22].

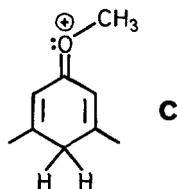
Die protonierten Carbonylverbindungen sind somit isoelektronisch mit Ald- bzw. Ketiminen. Wie letztere [23] geben auch die protonierten Aldehyde und Ketone, auch die α, β -ungesättigten [18c] [22], bei tiefen Temperaturen Anlass zu *syn/anti*-Isomeren, die sich NMR.-spektroskopisch nachweisen lassen.

Auch bei protonierten Cyclohexadienonen sollte somit die positive Ladung bevorzugt in der O, H-Bindungsregion lokalisiert sein, d. h. die Cyclohexadienon-Oxoniumresonanzform sollte gewichtiger sein als die Hydroxybenzoniumgrenzform. In Übereinstimmung damit findet man beim Lösen von 3,5-Dimethylanisol oder Anisol (und ähnlichen aromatischen Äthern) in HF/BF_3 bei tiefen Temperaturen, zumindest

¹²⁾ Vergleichsweise sei erwähnt, dass $\tau_{1/2}$ für die thermische Umlagerung von 6-Allyl-2,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**1**) in 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**2**) bei 84° 7,4 Std. beträgt [7].

¹³⁾ Dieses Modell entspricht im Konzept von *Miller* der n-Protonierung [5a, b, c, d].

sehr stark bevorzugt, Protonierung an C(4)¹⁴). Die erhaltenen Kationen zeigen *syn/anti*-Isomerie, was darauf hinweist, dass die Grenzform **C** einen wesentlichen Beitrag zu ihrer Struktur liefert [24] (vgl. auch [25] [26])¹⁵ 8).



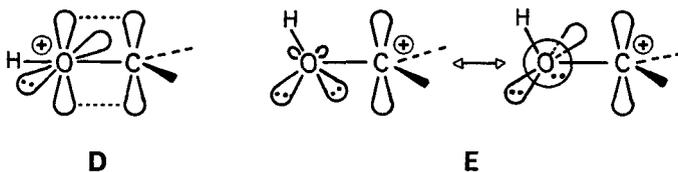
Die Übertragung dieser Befunde auf den Umlagerungsschritt der säurekatalysierten Allylcyclohexadienon-Allylphenol-Umlagerung führt im Sinne einer Grenzfallbetrachtung zu einem Modell für den aktivierten Komplex, der durch Wechselwirkung eines Phenoliumionquasiradikals und eines Allylquasiradikals bzw. von Phenol und einem Allylkation entsprechend dem Schema 2 zustandekommt (vgl. [5b] [6]).

Auf Grund dieses Modells sind dann – wie bei der thermischen Umlagerung – nur Orbitalsymmetrie-kontrollierte [3s,3s]- und [1s,5s]-Umlagerungen zu erwarten (vgl. [5b] [10]). Der für die [3s,3s]-Reaktion gültige, formal die Zentren 4, 5, 6 und 1',2',3' umfassende cyclische Übergangszustand enthält somit sechs (4n + 2) Elektronen wie derjenige der thermischen *Cope*- oder *Claisen*-Umlagerung. Die Ladung

¹⁴) 2,6-Dimethylanisol wird aus sterischen Gründen am Sauerstoff protoniert [24a].

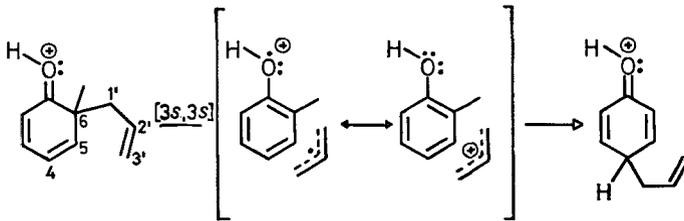
¹⁵) Es gibt gute Argumente dafür, dass die *syn/anti*-Isomerisierung von Iminen – selbst von Guanidinen – durch Inversion am Stickstoff bewirkt wird [23] [27]. Bei dieser Inversion bleibt die C,N-Doppelbindung in erster Näherung unbeeinflusst. Die experimentellen Befunde sprechen gegen eine Isomerisierung durch Rotation um die C,N-Bindung, wobei im Übergangszustand die π -Bindung aufgehoben wäre. Kürzlich wurde auch ein gemischter Mechanismus (Inversion mit Rotationsbeitrag) diskutiert [28].

Da die planaren Carbonyloxoniumverbindungen wie erwähnt isoelektronisch mit Iminen sind, ist auch hier die *syn/anti*-Isomerisierung durch Inversion wahrscheinlicher als durch Rotation [23]. Weder die oben erwähnten NMR.-spektroskopischen Untersuchungen noch Berechnungen von *Purcell et al.* [29] geben einen Hinweis darauf, dass bei der *syn/anti*-Isomerisierung Zwischenprodukte auftreten. Der Übergangszustand für die Inversion kann modellmässig in einfachster Weise entsprechend **D** (linear), derjenige für die Rotation entsprechend **E** (gewinkelt) formuliert werden. Die Berechnungen von *Purcell et al.* [29] ergeben beim protonierten Formaldehyd eine Aktivierungsenergie von 11 kcal/mol für den Inversionsmechanismus und eine solche von 26 kcal/mol für den Rotationsmechanismus.



Nach dem Konzept von *Miller* [5a, b, c, d] würden Übergangszustände vom Typ **E** der sogenannten π -protonierten Form von Carbonylverbindungen entsprechen. Solche Formen werden von *Miller* bei protonierten Cyclohexadienonen und bei an C(4) protonierten Anisolen ([5b], Fussnote 16) als diskrete Spezies formuliert. Im Hinblick auf die Befunde an einfachen und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen ist ihre Existenz unwahrscheinlich.

Schema 2

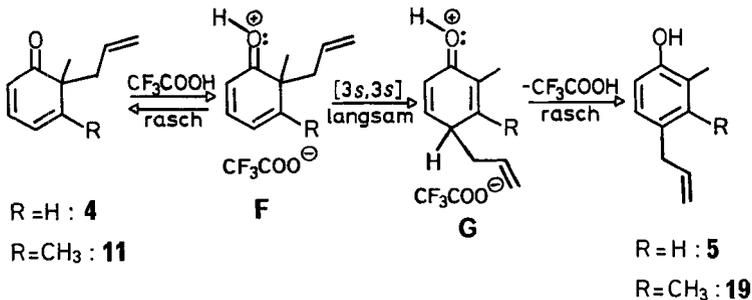


verändert nicht die Orbitalsymmetriekontrolle und wird durch den Umlagerungsschritt nicht verschoben (Schema 2).

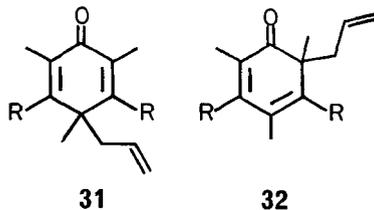
Warum erfolgt die säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung rascher als die thermische? Zwei strukturelle Faktoren sind unserer Ansicht nach hierfür verantwortlich¹⁶). 1. Prononcierung des Energieunterschiedes zwischen Reaktand und Produkt. – 2. Stärkere Delokalisierung der positiven Ladung im Übergangszustand als im Reaktand, wie es im Schema 2 angedeutet ist (vgl. [2] [30]).

Ad 1: Bei der Umlagerung **4** → **5** bzw. **11** → **19** resultieren aus protonierten *o*-Dienonen (**F**) protonierte *p*-Dienone (**G**) (Schema 3). Bei 170° in *N,N*-Diäthylanilin liegt das Gleichgewicht 4-Allyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**31**, R=H)

Schema 3



⇌ **32** (R=H) mit einer Konstante von ca. 3 auf Seiten von **31** (R=H) [31]¹⁷). Nach Miller [5b] [32] wird **32** (R=H) bei mehrstündigem Stehen in 0,1*N* methanolischem Chlorwasserstoff bei 20° praktisch vollständig in **31** (R=H) umgewandelt (vgl. [2]). Dasselbe gilt auch für das Allyl-pentamethyldienon **32** (R=CH₃).



¹⁶) Infolge Fehlens von experimentellen Daten kann ein allfälliger Einfluss des Lösungsmittels auf die Umlagerungen z.Zt. nicht diskutiert werden.

¹⁷) Hauptkomponente (98%) des Gesamtgleichgewichtes ist natürlich Allyl-mesityl-äther.

Die Umlagerungen sind sicher thermodynamisch kontrolliert; bei 20° liegt das Gleichgewicht $32 \rightleftharpoons 31$ also praktisch vollständig auf der *p*-Dienonseite¹⁸⁾. Das protonierte *o*-Dienon 2,3,4,5,6,6-Hexamethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on wird in 60–96proz. Schwefelsäure bei 25° reversibel in das protonierte *p*-Dienon 2,3,4,4,5,6-Hexamethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on umgewandelt, wobei das Gleichgewicht stark auf Seiten des letzteren liegt [33].

Aus dem Obigen ergibt sich, dass die Aktivierungsenergie für die Umlagerung des protonierten *o*-Dienons **F** in das protonierte *p*-Dienon **G** bei der durch CF₃COOH bewirkten Umwandlung **4** → **5** bzw. **11** → **19** (Schema 3) kleiner ist als für die entsprechende rein thermische Reaktion.

Ad 2: Wichtiger als der erste Faktor ist sicher der zweite. Dass der Allylrest im Übergangszustand einen Teil der positiven Ladung übernimmt, ergibt sich u. a. aus der Beobachtung, dass nur dieser und nicht die Methylgruppe wandert.

Es sei nochmals betont, dass der sigmatropische Umlagerungsschritt der thermischen und säurekatalysierten Dienon-Phenol-Umlagerungen **4** → **5** und **11** → **19** der gleiche ist. Wir möchten somit ganz allgemein pericyclische Reaktionen, die durch Einführung einer Ladung beschleunigt oder überhaupt erst realisierbar, aber nicht in ihrem Verlauf verändert werden, als *ladungsinduzierte pericyclische Reaktionen* bezeichnen.

Weitere typische Reaktionen, die höchstwahrscheinlich ladungsinduzierte, kationische [3s,3s]-sigmatropische Umlagerungen einschliessen, sind – neben in der Einleitung erwähnten Dienon-Phenol-Umlagerungen – im Schema 4 zusammengestellt¹⁸⁾.

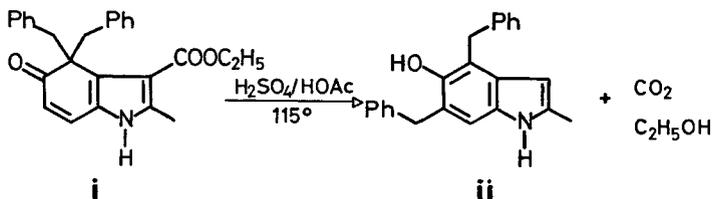
Beispiele für ladungsinduzierte kationische [5s,5s]-Reaktionen sind vermutlich in der Familie der Benzidinumlagerungen zu finden (vgl. [48]). Verwandt damit sind die säurekatalysierten Umlagerungen von *p*-Chinaminen in 4-Aminodiphenyläther [49].

Etwas fraglich erscheint noch die sigmatropische Natur der säurekatalysierten 1,5-Umlagerung **6** → **7** (vgl. Abschnitt 1) [5a, b], und von 6-Benzyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on in 2-Benzyl-6-methyl-phenol [5c, d] (Schema 5)¹⁹⁾.

Auch mögliche, ladungsinduzierte anionische [3s,3s]-Umlagerungen sind bekannt (Schema 6).

¹⁸⁾ Die Übersicht ist nicht vollständig.

¹⁹⁾ Es wäre denkbar, dass diese Reaktionen durch zweimalige [1,2]-Umlagerung über C(1) [5c, d], wie es für die Umwandlung von **i** in **ii** postuliert wurde [50] oder – ähnlich wie die



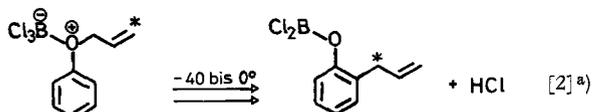
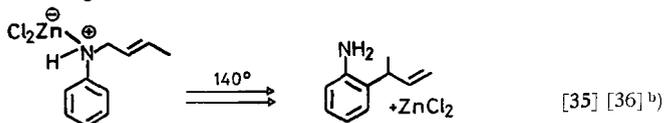
säurekatalysierten Nitramin-Umlagerungen [51] – über einen Käfigkomplex aus einem Phenoxykationradikal und dem Crotyl- bzw. Benzylradikal verläuft; vgl. hierzu auch die säurekatalysierten Umlagerungen von Benzyl- und Alkyl-aryläthern [52].

Die Beschleunigung mancher *Diels-Alder*-Reaktionen durch *Lewis*-Säuren könnte ebenfalls auf dem voranstehend erwähnten Prinzip der Ladungsinduktion basieren.

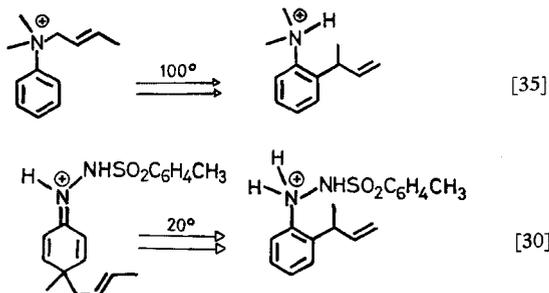
4.2. *Ladungskontrollierte Reaktionen.* Die Bezeichnung *ladungskontrollierte pericyclische Reaktionen* soll solchen zukommen, bei denen die Ladung den Reaktionsverlauf bestimmt (im Gegensatz zu den ladungsinduzierten Reaktionen). Bei den ladungskontrollierten Reaktionen ist die Ladung voll in den formalen, $4n + 2$ oder $4n$

Schema 4

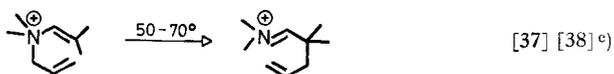
Umlagerungsart

Aromatische
o-ClaisenAromatische
o-Amino-Claisen

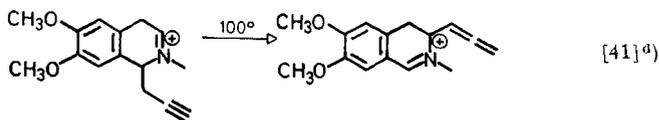
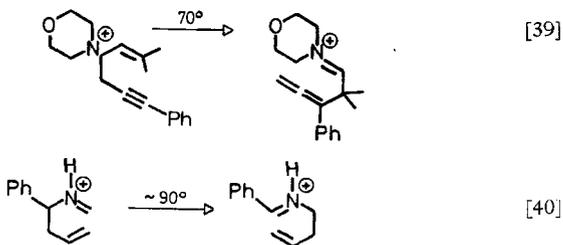
Dienimin - Anilin

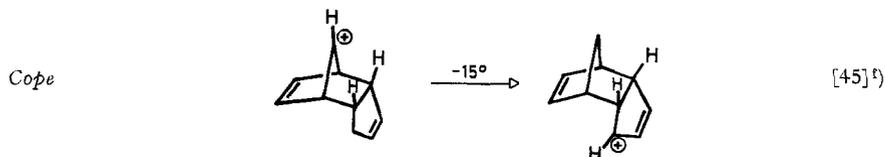
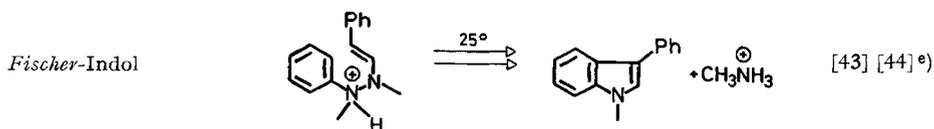


Amino-Claisen



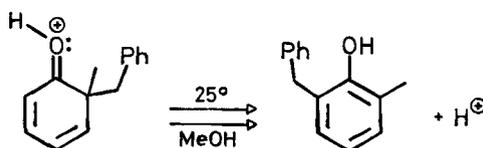
Aza-Cope





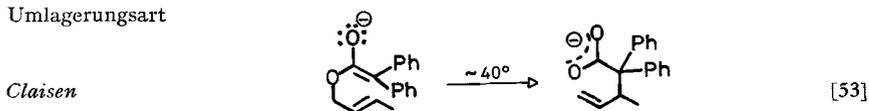
- a) Inwieweit eine Ladungsinduktion bei in saurem Milieu durchgeführten aliphatischen *Claisen-Umlagerungen* (vgl. [34]) eine Rolle spielt, wurde noch nicht untersucht.
- b) In der Benzolreihe lassen sich in der Regel rein thermische, unkatalsierte Amino-*Claisen-Umlagerungen* nicht ausführen (vgl. [35] und dort zitierte Literatur).
- c) Tertiäre N-Alkyl-enamine werden thermisch erst bei Temperaturen $> 200^\circ$ umgelagert.
- d) Weitere Beispiele finden sich in [30] und [42].
- e) In Abwesenheit von Säuren erfordert die Bildung des angeführten Indols eine Temperatur von 110° [43] (vgl. auch [44]).
- f) Die Verbindung mit einer Hydroxylgruppe an C(8) lagert sich in der gleichen Weise rein thermisch erst bei 140° um [46]; für die Umwandlung von 8-Methyl-dicyclopentadien in das 1-Methylisomere beträgt $\tau_{1/2}$ bei 120° 4,5 Std., für die umgekehrte Reaktion 3,5 Std. [47].

Schema 5



Schema 6

Umlagerungsart



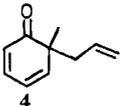
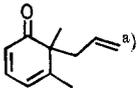
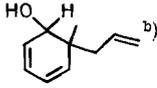
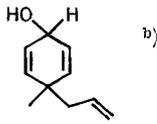
Elektronen einschliessenden Übergangszustand integriert, womit die Edukt-Produkt-Korrelation im Sinne der *Woodward-Hoffmann-Regel* festgelegt ist [55]. Die Ladung wird durch den Umlagerungsschritt verschoben.

Bei Allyldienonen sind als ladungskontrollierte Reaktionen [1s,2s]- und [3s,4s]-Umlagerungen zu erwarten; andere ladungskontrollierte sigmatropische Umlagerun-

gen sind aus sterischen Gründen auszuschliessen [6]. In Tab. 2 sind die durch $(CF_3CO)_2O$ /Hexan bei 0° bewirkten Umlagerungen der *o*-Dienone **4** und **11** zusammengefasst und denen der Dienol-Benzol-Umlagerung des 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-ols (**33**) und des entsprechenden *p*-Dienols **34** in ätherischer *p*-Toluolsulfonsäure bei -68° bis 0° gegenübergestellt [6]. Man erkennt, dass bei den *o*-Dienonen wie bei den Dienolen die ladungskontrollierten Reaktionen vorherrschen.

Der Mechanismus der Umlagerungen von **4** und **11** ist im Schema 7 angegeben. $(CF_3CO)_2O$ reagiert zunächst in langsamer Reaktion mit den *o*-Dienonen unter Trifluoracetylierung der Carbonylgruppe. Da der CF_3COO -Rest (wie der CH_3COO -Rest) einen Elektronenakzeptor darstellt, ist für das resultierende Ion die in Schema 7 aufgeführte Acyloxybenzoniumionen-Grenzstruktur die wichtigste und nicht die Carbonyloxonium-Grenzstruktur (wie im Fall der O-Protonierung). Die positive Ladung ist

Tabelle 2. Prozentuale Anteile der [1s, 2s]-, [3s, 4s]- und [3s, 3s]-Umlagerungen bei den *o*-Allyldienonen **4** und **11** und den Allyldienolen **33** und **34**

Verbindung	[1s, 2s] (%)	[3s, 4s] (%)	[3s, 3s] (%)	[1s, 2s]/[3s, 4s]
 4	32,5	25,5	42	1,27
 11	38	41	21	0,92
 33	47,5	45,5	6,5	1,04
 34	39	53	8	0,73

a) Die Berechnung der Anteile der [1s, 2s]- und [3s, 4s]-Umlagerung basiert auf den Resultaten mit **d₃-11**.

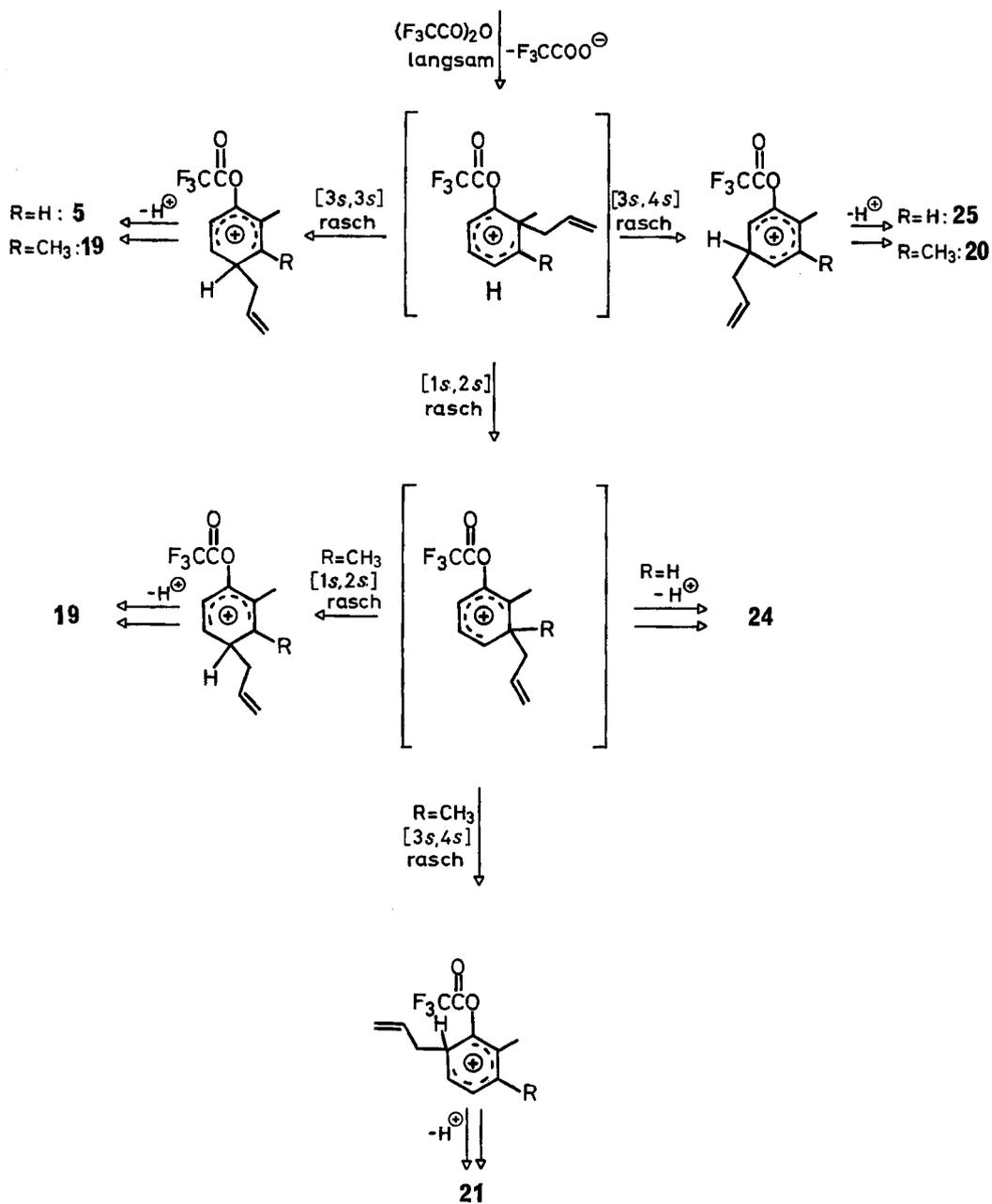
b) Statistisch korrigierte Mittelwerte der *syn*- und *anti*-Verbindungen [6].

somit weitgehend im Ring lokalisiert. Das Ion **H** sollte daher bevorzugt ladungskontrollierte Reaktionen eingehen, wie das Benzoniumion aus den Dienolen **33** und **34**. Dieses Ion zeigt die ladungsinduzierte Reaktion nur in untergeordnetem Mass (6,5–8%). Bei allen Verbindungen ist dementsprechend das [1s, 2s]/[3s, 4s]-Verhältnis ähnlich.

Da die ladungsinduzierte Umlagerung von **4** und **11** mit CF_3COOH wesentlich rascher abläuft als ihre Umsetzung mit $(CF_3CO)_2O$, bei letzterer Umlagerung aber

Schema 7

R = H: **4**
R = CH₃: **11**



auch CF_3COOH resultiert, ist anzunehmen, dass ein Teil der $[3s, 3s]$ -Umlagerungsprodukte **5** und **19** durch CF_3COOH -Katalyse gebildet wird (vgl. Schema 3). Beim *p*-Dienon **12** werden ladungskontrollierte Umlagerungen nur in stark acylierenden Reaktionsmedien beobachtet. Zumindest die Bildung des Phenols **14** ist auf ladungskontrollierte $[1s, 2s]$ -Umlagerungen zurückzuführen.

Bei der Dienon-Phenol-Umlagerung, weniger bei der Dienol-Benzol-Umlagerung können die Aktivierungsenergien für ladungsinduzierte und ladungskontrollierte Umlagerungen sehr ähnlich sein¹⁶⁾, d. h. die beiden Reaktionsweisen sind hier Grenzfälle. Oder anders ausgedrückt, Allyldienone in stark acylierenden Reaktionsmedien stellen Systeme mit einer breiten Potentialenergiefläche für die Übergangszustände der $[1s, 2s]$ -, $[3s, 3s]$ - und $[3s, 4s]$ -Umlagerungen dar.

Ein Nebeneinander der beiden Reaktionsweisen wird auch unter dem Einfluss von Bortrichlorid und anderen *Lewis*-Säuren [2] und manchmal auch von Protonensäuren beobachtet.

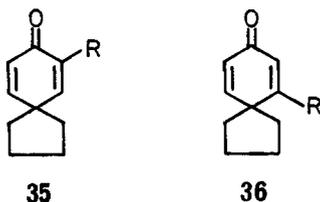
Unserer Ansicht nach ist es deshalb nicht notwendig, für die durch Protonensäuren katalysierten, ladungskontrollierten Dienon-Phenol-Umlagerungen das Vorliegen von diskreten, an der Carbonylgruppe π -protonierten Cyclohexadienonen zu postulieren [5a, b, c, d], insbesondere als keine theoretischen und stichhaltigen experimentellen Stützen für eine solche Annahme vorliegen (vgl. ¹⁵⁾). Aus den Untersuchungen von *B. Miller* seien die folgenden Beispiele herausgegriffen (Tab. 3): Wie bei unseren *o*-Dienonen **4** und **11** beobachtet auch *Miller* unter seinen Umlagerungsbedingungen bei *o*-Allyldienonen ganz bevorzugt die ladungsinduzierte $[3s, 3s]$ -Reaktion (Beispiele 1 und 2). Nur das Crotyl-pentamethyldienon (Beispiel 3) erleidet ladungskontrollierte $[1s, 2s]$ -Umlagerungen; das $[3s, 3s]$ -Umlagerungsprodukt wäre das entsprechende *p*- α -Methylallyldienon, das aus sterischen Gründen sich sofort wieder zu einem Crotylderivat umlagern sollte (vgl. [2] [56]). Bei den *p*-Dienonen (Beispiele 4 und 5) treten beide Umlagerungsweisen auf²⁰⁾.

Substituenten mit +*M*- und +*I*-Wirkung beschleunigen Umlagerungen zu denjenigen Umlagerungstermini, die *ortho* oder *para* zum Substituenten stehen. So ist die Dienon-Phenol-Umlagerung der Spirodienone **35** ($\text{R} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3$), besonders bei der Methoxylverbindung wesentlich rascher als die der isomeren Dienone **36** [57]. Alkylgruppen stabilisieren die Benzoniumion-Grenzstruktur der protonierten Dienone, so dass nun, wenn andere Faktoren vergleichbar sind¹⁶⁾, ladungskontrollierte

²⁰⁾ Betrachtet man die Beispiele 4 und 5 in Tab. 3 unter dem Aspekt der *n*- und π -Protonierung nach *Miller* [5a, b, c, d], so lassen sich folgende Aussagen treffen: Auf eine rasche, reversible *n*-Protonierung folgt die $[3s, 3s]$ -Umlagerung. Kompetitiv zu den $[3s, 3s]$ -Umlagerungen müsste auch die π -Protonierung erfolgen. Um nun die $[1s, 2s]$ -Umlagerungsprodukte in vergleichbaren Mengen zu den $[3s, 3s]$ -Umlagerungsprodukten beobachten zu können, müsste die π -protonierte Form von der *n*-protonierten durch ein Energiemaximum separiert sein, welches grösser ist als die Aktivierungsenergie für die $[1s, 2s]$ -Umlagerung.

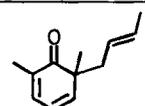
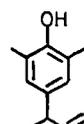
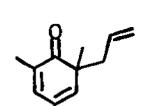
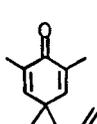
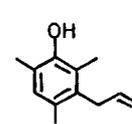
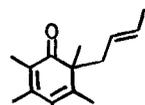
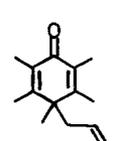
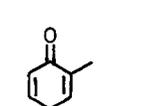
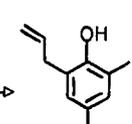
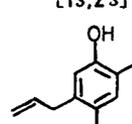
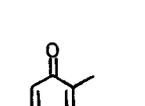
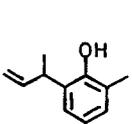
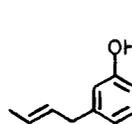
Bei den Umlagerungen in Allylbenzoniumpionen (vgl. Tab. 3) treten $[1s, 2s]$ - bzw. $[3s, 4s]$ - und $[3s, 3s]$ -Reaktionen nebeneinander auf. Die Aktivierungsenergie-differenz beträgt hier nur etwa 1 kcal/mol. Die *n*- und π -protonierten Dienone dürften sich daher in ihrer Energie nur verhältnismässig wenig unterscheiden. Damit sollten sich π -protonierte Formen als diskrete Spezies spektroskopisch erfassen lassen, was nicht der Fall ist¹⁴⁾. Die π -Protonierung müsste im Falle des in Abschnitt 1 erwähnten *o*-Dienons **6** sogar langsamer erfolgen als die beobachteten $[3s, 3s]$ - und $[1s, 5s]$ -Umlagerungen [5a, b]. Ähnliches gilt für die von *Miller* untersuchten $[1s, 5s]$ -Umlagerungen in Benzylidienonen (vgl. Schema 5) [5c, d].

Reaktionen gegenüber ladungsinduzierten gefördert werden; vgl. das Verhalten von **4** und **11** gegenüber $(CF_3CO)_2O$ (Tab. 2).

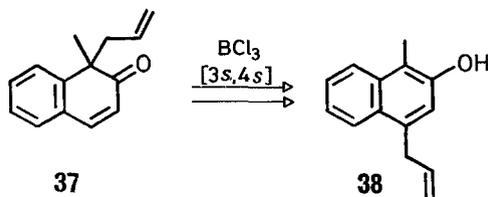


Die bisher untersuchten Cyclohexadienonsysteme gehen unter Säurekatalyse ladungsinduzierte und ladungskontrollierte Reaktionen ein. Das Allyl-naphthalenon

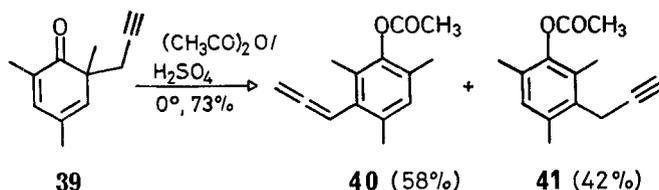
Tabelle 3. Dienon-Phenol-Umlagerungen in 1proz. Schwefelsäure in Eisessig (a) oder 0,1N HCl in Methanol (b) bei 0-20°

Dienon	ladungsinduziert ([3s, 3s])	ladungskontrolliert ([1s, 2s] oder [3s, 3s] + [3s, 4s])	Lit.
1. 	→ a → 	—	[5e] vgl. [2]
2. 	→ b → 	+  Spuren	[5b] vgl. [2]
3. 	→ b → —	 [1s,2s] + [1s,2s]	[5b]
4. 	→ a → 	+ 	[5e] : 1
5. 	→ a → 	+ 	[5e] : 1

37 zeigt hingegen mit BCl_3 nur die ladungskontrollierte [3s,4s]-Umlagerung, wobei **38** resultiert [2], da die Aktivierungsenergien für [1s,2s]- und [3s,3s]-Reaktionen wegen der damit verbundenen Desaromatisierung des Benzolkerns wesentlich höher liegen.



Abschliessend sei noch erwähnt, dass nicht nur 6-Allyl-, sondern auch 6-Propargyl-*o*-dienone, wie das nachstehende Beispiel zeigt, ladungskontrollierte [1s,2s]- und [3s,4s]-Umlagerungen eingehen können. Über solche Umlagerungen von *o*-Propargyl-dienonen wird noch ausführlich berichtet [58].



Wir danken Herrn Prof. R. Gleiter, Universität Basel, für wertvolle Diskussionen, Herrn Prof. W. v. Philipsborn und seiner Arbeitsgruppe für NMR.-Spektren, Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. K. Grob für seine hilfreichen Ratschläge bei der Gas-Chromatographie und Herrn H. Frohofer und seiner Abteilung für Analysen und IR.-Spektren. Der eine von uns (U.W.) dankt dem *Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie* für ein Stipendium. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Smp. mit dem Schmelzpunktsapparat *Mettler* FP-2 oder auf dem *Kofler*-Block. – NMR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett. – IR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in Tetrachlorkohlenstoff; Angaben in cm^{-1} . – Massenspektren (MS.) an einem CEC-21-110 B Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – UV.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in Methanol; Angaben der Extremwerte in nm ($\log \epsilon$). – Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an den *C. Erba* Geräten D und GI (FID); verwendete Trennkolumnen: Glaskapillaren nach *Grob* [16] (20–30 m \times 0,35 mm) beladen mit XE-60 oder Emulphor; Trägorgas Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der analytischen GC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101). Die angegebenen Werte stellen das Mittel aus 3 GC. dar. Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. Präparative GC. an einem *C. Erba* Gerät Modell GT; Kolonne 4,5 m \times 1 cm beladen mit 15% XE-60 auf Chromosorb W (AW/DMCS, 60–80 mesh.). – Abdampfoperationen mit dem Rotationsverdampfer bei 20–50°/12 Torr, Destillation kleiner Mengen im Kugelrohr (Luftbad). – Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid (Diäthyläther über Lithiumaluminiumhydrid) getrocknet und unter Argon destilliert. – Die analytischen Dünnschichtchromatogramme (DC.) erfolgten an Kieselgel HF_{254} (*Merck*); Sprühreagenzien: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäure. Präparative DC. an Kieselgel $\text{HF}_{254+366}$ (*Merck*). –

Die *o*-Dienone wurden, um Dimerisierungen zu vermeiden, in Hexan 1:30 gelöst und bei -20° aufbewahrt. Zur Umlagerung wurden sie erneut destilliert. – Die Darstellung und Verarbeitung von reinstem Trifluoressigsäureanhydrid erfolgte unter getrocknetem Stickstoff in einem Hand-schuhkasten Mecaplex G-B 1011-1. – Die quantitativen D-Bestimmungen erfolgten nach Horacek[59]-Frohofer mit infrarotspektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers und NMR.-spektroskopisch [15].

1. Synthese der Dienone. – 1.1. 6-Allyl-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**11**): 18,3 g (0,15 Mol) 2,3-Dimethylphenol wurden als Natriumsalz (hergestellt unter Verwendung von Natriumhydriddispersion) in 450 ml absolutem Benzol nach Curtin & Crawford [7] mit Allylbromid umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch mehrmaliges Extrahieren mit Claisen-Lauge und nachfolgende Säulenchromatographie des Neutralteils (Pentan/Äther 9/1), um Spuren von gebildeten Allyläthern zu entfernen. Anschliessend wurde im Hochvakuum bei $10-15^\circ/10^{-4}-10^{-5}$ Torr umkondensiert²¹. Man erhielt 1,62 g (6,7%) hellgelbes, im GC. einheitliches Öl. NMR. (60 MHz; vgl. [8]): 6,83 ($d \times d$, $J_{3,2} = 9,7$ Hz, $J_{3,4} = 6,0$ Hz; H an C(3)), 5,98 (d mit Feinaufspaltung, $J_{4,3} = 6,0$ Hz; H an C(4)), 5,82 (d mit Feinaufspaltung, $J_{2,3} = 9,7$ Hz; H an C(2)), 5,65–4,60 (m ; 3 H an C(2') und C(3')), 2,95–2,0 (m ; 2 H an C(1')), 1,95 (s mit Feinaufspaltung; CH₃ an C(5)), 1,22 (s ; CH₃ an C(6)). IR.: 1667 ($>C=O$), 1635 ($>C=C<$), 1370 (C–CH₃), 990, 912 (RCH=CH₂).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,16 H 8,87%

1.2. 6-Propargyl-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**13**): 48,8 g (0,4 Mol) 2,3-Dimethylphenol wurden als Natriumsalz in 1200 ml Benzol wie unter 1.1. beschrieben mit 98,4 ml (1,3 Mol) Propargylbromid bei 46° während 38 Std. umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhielt man durch Sublimation bei $40-45^\circ/0,02$ Torr 3,26 g gelbliche Kristalle (5,1% bezogen auf das 2,3-Dimethylphenol); Smp. $54,4-54,8^\circ$. Das sublimierte Produkt zeigte im GC. nur einen Pik. NMR. (60 MHz): 6,93 ($d \times d$, $J_{3,2} = 10,0$ Hz, $J_{3,4} = 6,2$ Hz; H an C(3)), 6,08 (d mit Feinaufspaltung, $J_{4,3} = 6,2$ Hz; H an C(4)), 5,91 (d mit Feinaufspaltung, $J_{2,3} = 10,0$ Hz; H an C(2)), 2,78 ($d \times d$, $J_{gem} = 16,4$ Hz, $J_{1,3'} = 2,6$ Hz; H an C(1')), 2,34 ($d \times d$, $J_{gem} = 16,4$ Hz, $J_{1,3'} = 2,6$ Hz; H an C(1')), 2,03 (s mit Feinaufspaltung; CH₃ an C(5)), 1,76 (t , $J_{3,1'} = 2,6$ Hz; H an C(3')), 1,18 (s ; CH₃ an C(6)). IR.: 3300 (–C≡C–H), 1666 ($>C=O$) 1636 ($>C=C<$), 1370 (C–CH₃). MS.: 160 (M^+ , 60), 145 (91), 132 (39), 131 (44), 121 (41), 117 (100), 91 (81), 77 (54), 65 (29). UV.: λ_{max} 315 (3,71).

C₁₁H₁₂O (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,48 H 7,40%

1.3. 6-(3'-*d*₁-Propargyl)-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (*d*₁-**13**): 600 mg (3,75 mMol) **13** wurden in 5 ml getrocknetem Dioxan gelöst und mit 2,5 ml D₂O versetzt. Darauf setzte man 15 mg Kaliumcarbonat zu und erhitzte 15 Std. im evakuierten Bombenrohr²² auf 85° . Man extrahierte erschöpfend (Pentan/Äther 3/1) und trocknete über frisch geglühtem Magnesiumsulfat. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum (i.V.) abgezogen und die anfallenden Kristalle bei $40-45^\circ/0,01$ Torr sublimiert: 328,0 mg (53,3%) gelbliche Kristalle neben etwa 200 mg Rückstand. Das Produkt zeigte im GC. nur einen Pik; Smp.: $54,2-54,9^\circ$. NMR. (100 MHz): 6,88 ($d \times d$, $J_{3,2} = 10,0$ Hz, $J_{3,4} = 6,2$ Hz; H an C(3)), 6,04 (d mit Feinaufspaltung, $J_{4,3} = 6,2$ Hz; H an C(4)), 5,88 (d mit Feinaufspaltung, $J_{2,3} = 10,0$ Hz; H an C(2)), 2,79 (d , $J_{gem} = 16,4$ Hz; H an C(1')), 2,35 (d , $J_{gem} = 16,4$ Hz; H an C(1')), 2,02 (s mit Feinaufspaltung; CH₃ an C(5)), 1,18 (s ; CH₃ an C(6)). Bei 1,76 (H an C(3')) war kein Signal vorhanden. IR.: 2595 (–C≡C–D), 1666 ($>C=O$), 1636 ($>C=C<$), 1370 (C–CH₃). MS.: 161 (M^+ , 62) 146 (55), 133 (96), 118 (100), 91 (81), 77 (74), 65 (55). Die Verbrennungsanalyse ergab 1,06 D/Molekel.

C₁₁H₁₁DO (161,22) Ber. H 6,82% Gef. H 6,55%

1.4. 6-(2',3',3'-*d*₃-Allyl)-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (*d*₃-**11**): 244 mg (1,61 mMol) *d*₁-**13** wurden in 18,3 ml absolutem Hexan in Gegenwart von 0,183 ml frisch destilliertem Chinolin und 45,6 mg Lindlar-Katalysator bei 25° deuteriert. Nach Aufnahme eines Mol-Äqu. Deuterium wurde die Deuterierung abgebrochen. Nach präparativer DC. (Pentan/Äther 3/1) resultierten

²¹) Kleinere Mengen (bis 200 mg) konnten unverändert im Kugelrohr bei $30^\circ/0,01$ Torr destilliert werden.

²²) Die Bombenrohre wurden mit Detexlösung und anschliessend mit Wasserdampf gereinigt. Darauf heizte man mit D₂O aus.

nach Destillation bei 30–34°/0,02 Torr 188 mg (72%) d_3 -**11**. Das Produkt zeigte im GC. nur Spuren von Verunreinigungen. NMR. (100 MHz): 6,79 ($d \times d$, $J_{3,2} = 9,4$ Hz, $J_{3,4} = 6,2$ Hz; H an C(3)), 5,97 (d mit Feinaufspaltung, $J_{4,3} = 6,2$ Hz; H an C(4)), 5,83 (d mit Feinaufspaltung, $J_{2,3} = 9,4$ Hz; H an C(2)), 2,69 (d , $J_{gem} = 14,0$ Hz; H an C(1')), 2,24 (d , $J_{gem} = 14,0$ Hz; H an C(1')), 1,93 (s mit Feinaufspaltung; CH_3 an C(5)), 1,16 (s ; CH_3 an C(6)). Im Bereich der Vinylprotonen war kein Signal vorhanden. IR.: 2105 (C–D), 1662 (>C=O), 1631 (>C=C<), 1370 (C–CH₃). Die Verbrennungsanalyse ergab 2,95 D/Molekel.

$C_{11}H_{11}D_3O$ (165,22) Ber. H 6,71% Gef. H 6,77%

1.5. 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**4**): 37,1 g (0,291 Mol) *o*-Kresol, als Natriumsalz wie unter 1.1. beschrieben umgesetzt, ergaben 4,25 g (9,9% bezogen auf das Kresol) gelbes Öl vom Sdp. 25–30°/0,01 Torr. Die Substanz war im GC. einheitlich und zeigte korrekte NMR.- und IR.-Spektren [6] [8].

$C_{10}H_{12}O$ (148,19) Ber. C 81,04 H 8,15% Gef. C 80,80 H 8,38%

1.6. 10-Allyl-2-oxo- $\Delta^{1(9),3}$ -hexahydronaphthalin (**12**) (vgl. [9]): Zu einer Lösung von 37 g (0,25 Mol) 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthol und 100 g Sorbit in 250 ml 1N Kalilauge (0,25 Mol KOH) wurden unter Vibromischung 30,25 g (0,25 Mol) Allylbromid bei Zimmertemperatur während 1 Std. getropft. Nach weiteren 6 Std. Rühren wurde der Ansatz viermal mit Pentan ausgeschüttelt, die Pentanphase fünfmal mit 10proz. Kalilauge, zweimal mit Wasser und zweimal mit gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 21,9 g Rückstand, welcher an 540 g Kieselgel mit Pentan/15% Äther chromatographiert wurde. Nach dem Allyläther des 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthols und höher allylierten Produkten erhielt man 4,6 g Dienon **12**. Zweimalige Umkristallisation aus Pentan ergab 3,95 g (8,4%) **12** vom Smp. 52–53° (Lit. [9]: Smp. 49,5–50,5°). Die spektroskopischen Daten von **12** sind in [9] beschrieben.

$C_{13}H_{16}O$ (188,27) Ber. C 82,93 H 8,56% Gef. C 82,74 H 8,70%

2. Synthese der Allyläther. – 2.1. Allyl-2,3-dimethylphenyl-äther (**23**): 12,2 g (0,1 Mol) 2,3-Dimethylphenol, in 90 ml Dimethylformamid gelöst, wurden nach Schmid *et al.* [60] mit 8,6 ml Allylbromid umgesetzt. Es resultierten 11,2 g (69%) eines im GC. einheitlichen, farblosen Öls. Die Substanz zeigte korrekte NMR.- und IR.-Spektren [2] [14].

$C_{11}H_{14}O$ (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,33 H 8,67%

2.2. Allyl-2-methylphenyl-äther (**28**): 10,8 g (0,1 Mol) *o*-Kresol wurde wie unter 2.1. beschrieben umgesetzt. Man erhielt 10,9 g (71%) **28** als farbloses Öl. Die Substanz zeigte im GC. nur einen Pik und korrekte NMR.- und IR.-Spektren [2].

$C_{10}H_{12}O$ (148,19) Ber. C 81,04 H 8,15% Gef. C 80,78 H 8,11%

3. Synthese der Methyläther. – 3.1. 5-Allyl-2-methyl-anisol (**30**): 56,4 g (0,4 Mol) GC.-reines 5-Chlor-2-methylanilin wurde nach Zincke *et al.* [61] diazotiert und zum 5-Chlor-2-methyl-phenol verkocht. Das Rohprodukt wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und nach [62] mit Dimethylsulfat methyliert. Es wurden 19,6 g (33% für beide Stufen) 5-Chlor-2-methyl-anisol als farbloses Öl vom Sdp. 34–36°/0,1 Torr erhalten. Die Substanz zeigte im GC. <1% eines nicht identifizierten Nebenproduktes. NMR. (100 MHz): 7,05–6,65 (m ; 3 aromatische H), 3,75 (s ; CH_3O an C(1)), 2,12 (s ; CH_3 an C(2)).

C_8H_9ClO (156,60) Ber. C 61,35 H 5,79% Gef. C 61,33 H 5,71%

2,85 g (0,02 Mol) 5-Chlor-2-methyl-anisol wurden mit 0,486 g (0,021 Mol) aktivierten Magnesiumspänen in 2 ml Tetrahydrofuran während 24 Std. unter Stickstoff auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach Abkühlung tropfte man eine Lösung von 1,35 ml (0,016 Mol) frisch destilliertem Allylbromid in 2 ml Tetrahydrofuran zu, kochte 2 Std. unter Rückfluss und arbeitete nach [62] auf. Im GC. waren zwei Produkte zu erkennen, die auf einer XE-60-Kolonne bei 173° aufgetrennt wurden. Es resultierte als Hauptprodukt 819 mg (30%) 5-Allyl-2-methyl-anisol (**30**) als farbloses Öl, welches bei 38–43°/0,005 Torr destillierte. Als Nebenprodukt erhielt man 145 mg 2-Methylanisol. **30** enthielt noch etwa 1% 2-Methyl-anisol. NMR. (100 MHz): 6,92 (d , $J_{3,4} = 7,8$ Hz; H an C(3)), 6,55–6,45 (m ; 2 H an C(4) und C(6)), 6,1–5,65 (m ; H an C(2')), 5,15–4,0 (m ; 2 H an C(3')), 3,73 (s ; CH_3O an C(1)), 3,27 (d mit Feinaufspaltung, $J_{1,2} = 6,6$ Hz; 2 H an C(1')),

2,12 (s; CH₃ an C(2)). IR.: 2840 (C–H in ROCH₃), 1642 (>C=C<), 1617, 1586 (Aromat), 1381 (C–CH₃), 1255, 1046 (aromat. Äther), 996, 916 (RCH=CH₂). MS.: 162 (M⁺, 64), 147 (70), 131 (32), 115 (32), 103 (22), 91 (100), 77 (44), 65 (27).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,58 H 8,78%

3.2. 4-Allyl-2-methyl-anisol (**29**): Durch thermische Umlagerung des Allyl-2-methylphenyl-äthers (**28**) [63] erhielt man 6-Allyl-2-methyl-phenol (**26**) und 4-Allyl-2-methyl-phenol (**5**). Letzteres wurde durch präparative DC. (Pentan/Äther 9/1) rein erhalten. Die im GC. einheitliche Substanz zeigte korrekte NMR.- und IR.-Spektren [2] [63]. 19,6 mg (0,13 mmol) **5**, wie unter 3.1. beschrieben methyliert, ergaben 16,8 mg (78,5%) 4-Allyl-2-methyl-anisol (**29**), welches im GC. <2% Nebenprodukte zeigte. NMR. (100 MHz): 6,85–6,6 (m; 2 H an C(3) und C(5)), 6,45 (d, J_{6,5} = 8,6 Hz; H an C(6)), 6,1–5,65 (m; H an C(2')), 5,15–4,85 (m; 2 H an C(3')), 3,76 (s; CH₃O an C(1)), 3,21 (d mit Feinaufspaltung, J_{1,2'} = 6,4 Hz; 2 H an C(1')), 2,18 (s; CH₃ an C(2)). IR.: 2818 (C–H in ROCH₃), 1642 (>C=C<), 1616, 1504 (Aromat), 1381 (C–CH₃), 1253, 1108 (aromat. Äther), 994, 916 (RCH=CH₂). MS.: 162 (M⁺, 53), 147 (47), 135 (15), 131 (15), 119 (94), 117 (100), 91 (38), 82 (32), 77 (17).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,24 H 8,84%

4. Umlagerungen der o-Dienone. – Die Umlagerungen mit Trifluoressigsäureanhydrid erfordern ein säurefreies Anhydrid. Dieses wurde wie folgt erhalten: 100 ml CF₃COOH wurden über 50 g Phosphorpentoxid während 2 Std. bei 100–110° unter Rückfluss gekocht und das entstandene rohe Anhydrid unter Stickstoff abdestilliert. Das Destillat wurde mit frischem Phosphorpentoxid wie oben behandelt und in einen Kolben, welcher 20 g Phosphorpentoxid enthielt, destilliert. Nachdem erneut 2 Std. unter Rückfluss gekocht und destilliert worden war, wurde die benötigte Menge des nun unter 40° siedenden Anhydrids in einen Handschuhkasten gebracht und erneut über der entsprechenden Menge Phosphorpentoxid während 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die letzte Destillation erfolgte über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen. Auf diese Weise wurde hochreines (CF₃CO)₂O gewonnen, das <0,4% (NMR.) CF₃COOH enthielt.

Für die Umlagerungen wurde eine Apparatur verwendet, die aus zwei Rundkolben und einem um 60° abgewinkelten Verbindungsrohr bestand. Im Handschuhkasten wurde der eine Kolben mit der erforderlichen Menge Anhydrid und der andere Kolben mit dem umzulagernden Dienon in Hexanlösung beschickt. Die Apparatur wurde zusammengesetzt und aus dem Handschuhkasten genommen. Man kühlte beide Kolben auf 0° und vereinigte die Lösungen durch Drehen des Winkelrohrs um 180°.

4.1. Umlagerungen von 6-Allyl-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**11**). – 4.1.1. Mit (CF₃CO)₂O: Eine etwa 4·10⁻²M Lösung von **11** in absolutem Hexan (vgl. Tab. 4) wurde bei 0° mit dem Anhydrid versetzt und 30 Min. unter magnetischer Rührung bei 0° gehalten. Das Lösungsmittel wurde i.V. abgezogen und die entstandenen Trifluoracetate mit 8 ml 1proz. methanolischer Kalilauge verseift. Man säuerte mit 2N HCl an, entfernte den grössten Teil des Methanols i.V., verdünnte mit 10 ml Wasser, extrahierte die wässrige Phase erschöpfend mit Äther und trocknete die Ätherphase. Nach Entfernung des Äthers i.V. blieb ein bräunliches Öl zurück, welches bei 40–55°/0,02 Torr destilliert wurde. Die Zusammensetzung des Destillates wurde gaschromatographisch ermittelt. Die aus 4 Umlagerungen ermittelte Produktzusammensetzung ist in Tab. 4 angegeben. Die Umlagerungsgemische aus den 4 Versuchen wurden vereinigt und durch präparative GC. bei 195° an XE-60 aufgetrennt.

2,3-Dimethylphenol (**22**): 10,5 mg (61,5%)²³⁾. Im GC. einheitlich und identisch mit einem authentischen Vergleichspräparat (Fluka). Farblose Kristalle; Smp. 73° (Misch-Smp. 72,5–72,7°). IR.: Identisch mit dem Spektrum von 2,3-Dimethylphenol. MS.: 122 (M⁺, 98), 107 (100), 91 (43), 79 (46), 77 (76), 65 (28).

C₈H₁₀O (122,16) Ber. C 78,67 H 8,25% Gef. C 78,63 H 8,21%

6-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (**21**): 17,7 mg (49,8%) farblose Kristalle; Smp. 28,1°. Im GC. einheitlich und identisch mit einem authentischen Vergleichspräparat [2] (vgl. auch [14]). NMR. (100 MHz): 6,71 (d, J_{5,4} = 7,6 Hz; H an C(5)), 6,51 (d, J_{4,5} = 7,6 Hz; H an C(4)), 6,1–6,5 (m; H an C(2')), 5,3–4,9 (m; 2 H an C(3')), 4,74 (s; Hydroxyl-H), 3,29 (d mit Feinaufspaltung, J_{1,2'} =

²³⁾ Ausbeute bezogen auf gas-chromatographisch ermittelte Menge im Gemisch.

Tabelle 4. Produktzusammensetzung der Umlagerung von $4 \cdot 10^{-2}$ -M Lösungen von 6-Allyl-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**11**) in Hexan bei 0° mit Trifluoressigsäureanhydrid

Versuchsnummer	Eingesetzte Menge 11 (mg)	Eingesetztes Anhydrid (ml)	Gesamtausbeute (mg/%)	19 (%)	20 (%)	21 (%)	22 (%)
1	33,8	3	24,2/71,2	22,8	33,6	30,3	13,3
2	32,4	3	27,9/85,2	25,5	35,8	27,7	11,0
3	31,7	3	24,2/76,3	21,2	36,6	27,5	14,7
4	65,3	6	49,0/76,9	23,8	33,5	28,1	14,6
Summe bzw. Mittelwert	163,2	15	125,3/76,9	23,5	34,7	28,3	13,5

Tabelle 5. Produktzusammensetzung der Umlagerung von $4,5 \cdot 10^{-2}$ -M Lösungen von 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**4**) in Hexan bei 0° mit Trifluoressigsäureanhydrid

Versuchsnummer	Eingesetzte Menge 4 (mg)	Eingesetztes Anhydrid (ml)	Gesamtausbeute (mg/%)	27 (%)	26 (%)	25^{a)} (%)	24 (%)
1	118,3	5	85,5/72,4	5,0	6,1	61,3	27,6
2	92,3	4	69,7/75,5	5,9	4,3	59,0	31,8
3	202,9	8	166,4/81,9	5,9	6,9	61,8	27,7
Summe bzw. Mittelwert	413,5	17	321,6/77,6	5,6	6,2	22,7	36,9

^{a)} Die Phenole **5** und **25** konnten gas-chromatographisch nicht getrennt werden, wohl aber deren Methylether **29** und **30** an Glaskapillaren (XE-60 bzw. Emulphor). Die Gehalte an **5** und **25** wurden erst am vereinigten Gemisch der 3 Versuche ermittelt.

6,3 Hz; 2 H an C(1')), 2,21 (1 arom. CH₃), 2,09 (s, 1 arom. CH₃). IR.: 3620 (OH, frei), 3520 (OH, gebunden), 1635 (>C=C<), 1620, 1580 (Aromat), 1384 (C-CH₃), 1000, 921 (RCH=CH₂). MS.: 162 (M⁺, 98), 147 (96), 135 (96), 129 (90), 119 (98), 105 (73), 91 (100), 77 (98).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,22 H 8,88%

5-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (**20**): 18,7 mg (43%) schwach gelbliches Öl, welches im Kühlschrank kristallisiert. Im GC. einheitlich. NMR. (100 MHz): 6,46 (breites s; H an C(4)), 6,27 (breites s; H an C(6)), 6,1-5,65 (m; H an C(2')), 5,1-4,8 (m; 2 H an C(3')), 4,82 (s; Hydroxyl-H), 3,18 (d, mit Feinaufspaltung, J_{1',2'} = 6,6 Hz; 2 H an C(1')), 2,18 (s; 1 arom. CH₃), 2,05 (s; 1 arom. CH₃). IR.: 3605 (OH, frei), 1640 (>C=C<), 1620, 1584 (Aromat), 1385 (C-CH₃), 995, 915 (RCH=CH₂). MS.: 162 (M⁺, 94), 147 (100), 132 (23), 121 (13), 119 (24), 105 (13), 91 (48), 77 (32).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,38 H 8,68%

4-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (**19**): 18,4 mg (62,5%) schwach gelbliches Öl, welches im Kühlschrank kristallisiert. Die Substanz war mit etwa 5% **20** verunreinigt. Das Produkt war identisch mit einem authentischen Vergleichspräparat [2] (vgl. auch [14]). NMR. (100 MHz): 6,72 (d, J_{5,6} = 8,2 Hz; H an C(5)), 6,40 (d, J_{6,5} = 8,2 Hz; H an C(6)), 6,05-5,65 (m; H an C(2')), 5,1-4,75 (m; 2 H an C(3')), 4,91 (s; Hydroxyl-H), 3,26 (d × t, J_{1',2'} = 5,8 Hz, J_{1',3'} = 1,6 Hz; 2 H an C(1')), 2,15 (s; 2 arom. CH₃). IR.: 3610 (OH, frei), 1640 (>C=C<), 1598 (Aromat), 1383 (C-CH₃), 989, 913 (RCH=CH₂). MS.: 162 (M⁺, 86), 147 (100), 133 (27), 119 (16), 115 (13), 105 (9), 91 (35), 77 (24).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,68 H 8,78%

4.1.2. Mit CF₃COOH: Eine Lösung von 47,1 mg (0,291 mMol) **11** in 7,5 ml absolutem Hexan wurde mit ca. 10 µl Trifluoressigsäure bei 0° versetzt (sofortige Entfärbung). Nach 5 Min. wurde das Lösungsmittel i.V. abgezogen und der bräunliche ölige Rückstand bei 50-55°/0,02 Torr destilliert. Man erhielt 40,6 mg (86,2%) **19**. Die Substanz war im GC. einheitlich und identisch mit einem authentischen Vergleichspräparat [2] [14] (vgl. auch 4.1.1.).

4.1.3. Mit 0,1 N methanolischem Chlorwasserstoff: 33,6 mg (0,21 mMol) **11** wurden in 1,4 ml 0,1 N methanolischem Chlorwasserstoff gelöst. Nach 8 Std. Stehen bei 20° war gemäss GC. kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Im DC. (Pentan/Äther 9:1) waren zwei Produkte zu erkennen. Das eine (Rf = 0,12; Ausbeute: 64,3%) erwies sich im GC. als **19**, und das andere (Rf = 0,35; Ausbeute 34,3%) als 4-Allyl-2,3-dimethyl-anisol. Letzteres zeigte sowohl auf XE-60- wie auch auf Emulphor-Glaskapillarkolonnen bei drei Temperaturen dieselbe Retentionszeit wie ein authentisches Produkt (durch Methylierung von authentischem **19** erhalten). Daneben waren noch fünf andere Produkte, insgesamt 1,4%, zu sehen, die aber nicht zugeordnet wurden. Destillation des Umlagerungsgemisches bei 40-50°/0,018 Torr ergab 30,1 mg (85%) farbloses Öl.

Ein anderer Versuch unter ähnlichen Bedingungen gab ein ähnliches Produktverhältnis, nämlich 67,9% **19** und 29,2% 4-Allyl-2,3-dimethyl-anisol.

4.2. Umlagerungen von 6-(2',3',3'-d₃-Allyl)-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (d₃-**11**). -

4.2.1. Mit (CF₃CO)₂O: 185,8 mg (1,13 mMol) d₃-**11**, in 30 ml absolutem Hexan mit 18 ml Anhydrid wie unter 5.1.1. beschrieben umgelagert und aufgearbeitet, ergaben 136,9 mg (73,7%) Phenolgemisch mit folgender gas-chromatographisch bestimmter Zusammensetzung: 15,1% 2,3-Dimethylphenol (**22**), 20,8% d₃-4-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (d₃-**19**), 37,2% d₃-5-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (d₃-**20**) und 26,9% d₃-6-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (d₃-**21**). Das Gemisch wurde durch präparative GC. aufgetrennt (vgl. 4.1.1.), wobei das Spaltungsphenol **22** nicht isoliert wurde.

d₃-6-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (d₃-**21**): 29,6 mg (78%) farblose Kristalle; im GC. einheitlich. NMR. (100 MHz): 6,67 (d, J_{5,4} = 8,0 Hz; H an C(5)), 6,53 (d, J_{4,5} = 8,0 Hz; H an C(4)), 5,12 (m; 1,89 H an C(3')), 4,69 (breites s; Hydroxyl-H), 3,25 (0,11 H an C(1')), 2,17 (s; 1 arom. CH₃), 2,07 (s; 1 arom. CH₃). Die Angaben für H an C(1') und C(3') stellen die Mittelwerte aus 15 Integrationen dar. H an C(2') war nicht vorhanden. Integrationsstandard waren die beiden aromatischen CH₃-Gruppen = 6,00 H. IR.: 3612 (OH, frei), 3540 (OH, gebunden), 2218, 2190, 2160 (C-D), 1620 (>C=C<), 1576 (Aromat), 1383 (C-CH₃), 991, 921 (RCD=CH₂). MS.: 166 (M⁺+1, 22), 165 (M⁺, 100), 164 (17), 151 (11), 150 (68), 149 (15).

C₁₁H₁₁D₃O (165,19) Ber. C 79,97 H+D 10,34% Gef. C 79,67 H+D 10,39%

d₃-5-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (d₃-**20**): 26,3 mg (57%) farbloses Öl, welches im GC. nur einen Pik zeigt. NMR. (100 MHz): 6,45 (s mit Feinaufspaltung; H an C(4)), 6,28 (s mit Feinaufspaltung;

H an C(6)), 4,96 (*m*; 1,99 H an C(3')), 4,79 (*s*; Hydroxyl-H), 2,19 (*s*; 1 arom. CH₃), 2,05 (*s*; 1 arom. CH₃). Die Angabe für H an C(3') stellt den Mittelwert aus 15 Integrationen dar. H an C(1') und C(2') waren nicht vorhanden. Integrationsstandard waren die beiden aromatischen CH₃-Gruppen = 6,00 H. IR.: 3602 (OH, frei) 2235, 2180 (C–D), 1618 (>C=C<), 1586 (Aromat), 1383 (C–CH₃), 993, 913 (RCD=CH₂). MS.: 166 (*M*⁺+1, 22), 165 (*M*⁺, 85), 164 (18), 151 (26), 150 (100), 149 (19).

C₁₁H₁₁D₃O (165,19) Ber. C 79,97 H + D 10,34% Gef. C 79,77 H + D 10,58%

*d*₃-4-Allyl-2,3-dimethyl-phenol (*d*₃-19): 23,2 mg (82%) farbloses Öl, welches mit 5,5% *d*₃-20 verunreinigt war. NMR. (100 MHz): 6,69 (*d*, *J*_{5,6} = 8,0 Hz; H an C(5)), 6,38 (*d*; *J*_{6,5} = 8,0 Hz; H an C(6)), 5,0–4,8 (*m*; 1,52 H an C(3')), 4,63 (breites *s*; Hydroxyl-H), 3,24 (*s* mit Feinaufspaltung; 0,48 H an C(1')), 2,11 (*s*; 2 arom. CH₃). Die Angaben für H an C(3') und C(1') stellen die Mittelwerte aus 19 Integrationen dar. H an C(2') war nicht vorhanden. Integrationsstandard waren die beiden aromatischen CH₃-Gruppen = 6,00 H. Die Werte sind korrigiert für reines *d*₃-19. IR.: 3603 (OH, frei), 2215, 2200 (C–D), 1620 (>C=C<), 1593 (Aromat), 1383 (C–CH₃), 910 (RCD=CH₂). MS.: 166 (*M*⁺+1, 22), 165 (*M*⁺, 88), 164 (19), 151 (25), 150 (100), 149 (23).

C₁₁H₁₁D₃O (165,19) Ber. C 79,97 H + D 10,34% Gef. C 79,68 H + D 10,19%

4.2.2. Mit CF₃COOH: 12,4 mg (0,075 mMol) *d*₃-11²⁴) wurden in 2 ml Hexan gelöst und bei 0° mit ca. 10 μl Trifluoressigsäure umgelagert. Die Aufarbeitung geschah nach 4.1.2. Bei 50–55°/0,02 Torr destillierten 11,1 mg (90,1%) schwach gelbliches Öl, das im GC. nur einen Pik zeigte und die Retentionszeit von 19 aufwies. NMR. (100 MHz): 6,71 (*d*, *J*_{5,6} = 8,2 Hz; H an C(5)), 6,39 (*d*, *J*_{6,5} = 8,2 Hz; H an C(6)), 5,1–4,8 (*m*; 2,03 H an C(3')), 4,84 (*s*; Hydroxyl-H), 2,11 (*s*; 2 arom. CH₃). Die Angaben für H an C(3') stellen die Mittelwerte aus 5 Integrationen dar. H an C(1') und C(2') waren nicht vorhanden. Als Integrationsstandard dienten die 2 aromatischen H = 2,00 H. Die unter dem H an C(3') liegende Absorption des Hydroxyl-H wurde zur Integration mit wenig Trifluoressigsäure nach tieferem Feld verschoben.

4.3. Umlagerungen von 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (4). – 4.3.1. Mit (CF₃CO)₂O: Eine etwa 4,5 · 10⁻²M Lösung von 4 in absolutem Hexan wurde bei 0° mit Anhydrid versetzt und während 6 Std. wie unter 4.1.1. beschrieben umgelagert und aufgearbeitet. Es resultierten 72–82% Phenole, welche bei 25–45°/0,05 Torr destilliert wurden. Die Resultate aus 3 Versuchen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Das Gemisch wurde an einer XE-60 Kolonne bei 190° aufgetrennt.

o-Kresol (27): 2,3 mg (12,6%)²⁵). Die Substanz zeigt im GC. nur einen Pik. Das IR.-Spektrum war identisch mit demjenigen eines authentischen Vergleichspräparates (*Fluka*).

6-Allyl-2-methyl-phenol (26): 12,8 mg (64,4%) farbloses Öl, welches im GC. <2% an anderen Phenolen enthielt. Die NMR.- und IR.-Spektren waren identisch mit demjenigen eines authentischen Vergleichspräparates [63]. NMR. (100 MHz): 6,95–6,55 (*m*; 3 arom. H), 6,15–5,7 (*m*; H an C(2')), 5,2–4,95 (*m*; 2 H an C(3')), 4,85 (*s*; Hydroxyl-H), 3,27 (*d* × *t*, *J*_{1',2'} = 6,4 Hz, *J*_{1',3'} = 1,2 Hz; 2 H an C(1')), 2,13 (*s*; CH₃ an C(2)). IR.: 3610 (OH, frei), 3540 (OH, gebunden), 1636 (>C=C<), 1595 (Aromat), 1380 (C–CH₃), 998, 921 (RCH=CH₂). MS.: 148 (*M*⁺, 100), 133 (91), 115 (41), 105 (59), 91 (54), 77 (50), 65 (27).

C₁₀H₁₂O (148,19) Ber. C 81,04 H 8,15% Gef. C 81,19 H 8,33%

Gemisch aus 5-Allyl-2-methyl-phenol (25) (vgl. [64]) und 4-Allyl-2-methyl-phenol (5): 100,3 mg farbloses Öl, welches im GC. nur einen Pik zeigte. NMR. (100 MHz): 6,94 (*d*, *J*_{3,4} = 7,4 Hz; H an C(3) in 25), 6,82 (*s* mit Feinaufspaltung, teilweise verdeckt; H an C(3) in 5), 6,76 (*d* × *d*, *J*_{5,6} = 8,0 Hz, *J*_{5,3} = 2,4 Hz; H an C(5) in 5), 6,57 (*d* × *d*, *J*_{4,3} = 7,4 Hz, *J*_{4,6} = 2,0 Hz; H an C(4) in 25), 6,54 (*d*, *J*_{6,5} = 8,0 Hz; H an C(6) in 5), 6,45 (*d*, *J*_{6,4} = 2,0 Hz; H an C(6) in 25), Gesamtintegral 7,0–6,4 3 H, 6,1–5,6 (*m*; H an C(2') in 5 und 25), 5,28 (breites *s*; Hydroxyl-H in 5 und 25), 5,15–4,85 (*m*; 2 H an C(3') in 5 und 25), 3,22 (*d* mit Feinaufspaltung, *J*_{1',2'} = 6,6 Hz; 2 H an C(1') in 5 und 25), 2,16 (*s*; CH₃ an C(2) in 5 und 25). Reines 4-Allyl-2-methyl-phenol (5) zeigte das folgende NMR. (100 MHz): 6,81 (*s* mit Feinaufspaltung; H an C(3)), 6,75 (*d* × *d*, teilweise verdeckt, *J*_{5,6} = 8,0 Hz; *J*_{5,3} = 2,2 Hz; H an C(5)), 6,52 (*d*, *J*_{6,5} = 8,0 Hz; H an C(6)), 6,05–5,65 (*m*; H an C(2')), 5,1–4,85 (*m*; 2 H an C(3')), 4,86 (breites *s*; Hydroxyl-H), 3,24 (*d* mit Feinaufspaltung, *J*_{1',2'} =

²⁴) Erhalten durch einen Deuterierungsvorversuch.

²⁵) Starke Aerosolbildung bei der präparativen GC.-Trennung.

6,4 Hz; 2 H an C(1'), 2,19 (*s*; CH₃ an C(2)). IR. des Gemisches **5** und **25**: 3608 (OH, frei), 1641 (>C=C<), 1590 (Aromat), 1382 (C—CH₃), 995, 915 (RCH=CH₂).

Methylierung des Phenolgemisches aus 5 und 25: 39,6 mg (0,27 mMol) Gemisch wurden nach [62] mit Dimethylsulfat methyliert. Ausbeute: 42,3 mg (96%) farbloses Öl, welches im GC. 2 Pike zeigte. Durch Zumischen der unabhängig synthetisierten isomeren Methyläther (vgl. 3.1. und 3.2.) auf zwei Kapillarkolonnen (XE-60 bzw. Emulphor) bei drei Temperaturen konnte die Verbindung mit der kleineren Retentionszeit als 5-Allyl-2-methyl-anisol (**30**), diejenige mit der grösseren Retentionszeit als 4-Allyl-2-methyl-anisol (**29**) identifiziert werden. NMR. des Gemisches von **29** und **30**: 7,0–6,45 (*m*; 3 arom. H in **29** und **30**), 6,15–5,65 (*m*; H an C(2') in **29** und **30**), 5,15–4,85 (*m*; 2 H an C(3') in **29** und **30**), 3,76 (*s*; CH₃O an C(1) in **29** und **30**), 3,28 (*d* mit Feinaufspaltung, teilweise verdeckt, $J_{1',2'} = 6,5$ Hz; 2 H an C(1') in **30**), 3,21 (*d* mit Feinaufspaltung, teilweise verdeckt, $J_{1',2'} = 6,6$ Hz; 2 H an C(1') in **29**), Gesamtintegral 3,38–3,18 2 H, 2,14 (*s*; CH₃ an C(2) in **29** und **30**). (NMR. von **29** bzw. **30** vgl. 3). IR.: 2835 (C—H in ROCH₃), 1642 (>C=C<), 1615, 1587 (Aromat), 1380 (C—CH₃), 1253, 1041 (aromat. Äther), 994, 914 (RCH=CH₂). MS.: 162 (M⁺, 100), 147 (71), 135 (21), 131 (25), 115 (21), 103 (13), 91 (46), 65 (12).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,71% Gef. C 81,61 H 8,73%

3-Allyl-2-methyl-phenol (24): 12,8 mg (13,9%) farbloses Öl, das nach zweimaliger präparativer GC. noch 8% der Phenole **5** und **25** enthielt. NMR. (100 MHz): 6,89 (*t*, $J = 7,6$ Hz; H an C(5)), 6,63 (*d* × *d*, $J_{4,5} = 7,6$ Hz, $J_{4,6} = 1,4$ Hz; H an C(4)), 6,48 (*d* × *d*, $J_{6,5} = 7,6$ Hz, $J_{6,4} = 1,4$ Hz; H an C(6)), 6,1–5,65 (*m*; H an C(2')), 5,1–4,8 (*m*; 2 H an C(3')), 4,71 (breites *s*; Hydroxyl-H), 3,31 (*d* × *t*, $J_{1',2'} = 6,2$ Hz, $J_{1',3'} = 1,6$ Hz; 2 H an C(1')), 2,10 (*s*; CH₃ an C(2)). IR.: 3608 (OH, frei), 1640 (>C=C<), 1589 (Aromat), 1382 (C—CH₃), 994, 915 (RCH=CH₂). MS.: 148 (M⁺, 68), 133 (100), 121 (18), 115 (21), 105 (44), 91 (40), 77 (47), 65 (18).

C₁₀H₁₂O (148,19) Ber. C 81,04 H 8,15% Gef. C 80,78 H 7,90%

4.3.2. *Mit CF₃COOH*: 55,7 mg (0,376 mMol) **4** wurden in 3 ml absolutem Hexan gelöst und bei 0° mit ca. 10 μl CF₃COOH umgelagert (vgl. 4.2.1.). Bei 40–45°/0,005 Torr destillierten 53,5 mg (96%) **5** als schwach gelbliches Öl. Die Substanz zeigte im GC. nur einen Pik und war identisch mit 4-Allyl-2-methylphenol (**5**) (vgl. [2] [63]), welches durch thermische Umlagerung von Allyl-2-methylphenyl-äther (**28**) erhalten wurde (vgl. 2.2.).

C₁₀H₁₂O (148,19) Ber. C 81,04 H 8,15% Gef. C 81,06 H 7,86%

5. Umlagerung von 10-Allyl-2-oxo-Δ¹⁽⁹⁾-3-hexahydronaphthalin (**12**).

5.1. *Präparative Umlagerung mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure*: Zu einer Lösung von 250 mg des *p*-Dienons **12** in 10 ml Essigsäureanhydrid wurden 120 mg Schwefelsäure, gelöst in 2 ml Essigsäureanhydrid, bei Raumtemperatur unter Rühren getropft. Nach 5 Std. Stehen wurde mit 100 ml Eiswasser versetzt und 2 Std. intensiv gerührt. Extraktion mit einem Pentan/Äther-Gemisch lieferte 270 mg der Acetate (Rohausbeute: 89%), die auf übliche Weise mit 7proz. methanolischem Natriumhydroxid verseift wurden. Chromatographie an 10 g Kieselgel mit Benzol lieferte nach Destillation bei 80–85°/0,01 Torr ein (2:3)-Gemisch von **16** (1-Allyl-) und **15** (3-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol) in 66% Ausbeute (bezogen auf das *p*-Dienon) sowie bei 90–95°/0,02 Torr 42 mg (ca. 16%) 4-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**14**), welches noch mit ca. 10% Spaltungssphenol **17** verunreinigt war. Die spektralen Daten von **15** und **16** sind in [2] beschrieben. Es gelang weder durch Destillation noch durch Chromatographie, die 4-Allyl-Verbindung **14** rein zu erhalten. NMR. des unreinen **14**: 6,48 (schlecht aufgelöstes *d* × *d*, $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(1) und H an C(3)), 6,3–5,6 (*m*; H an C(2')), 5,4–4,7 (*m*; 3 H; 2 H an C(3') und 1 Hydroxyl-H), 3,25 (breites *d*, $J_{1',2'} = 6,5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,63 (*m*; 4 H an C(5) und C(8)), 1,73 (*m*; 4 H an C(6) und C(7)).

Darauf wurde **14** in Alkohol mit 5% Pd auf Kohle katalytisch zu 4-Propyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**18**) hydriert, welches nach Chromatographie und Umkristallisation aus Pentan bei 74–75° schmolz und sich in allen geprüften Eigenschaften (GC., DC., NMR., IR., MS., Smp. und Misch-Smp.) mit unabhängig synthetisiertem 4-Propyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**18**) als identisch erwies (vgl. 5.2.).

5.2. *Synthese von 4-Propyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (18)*: 7,77 g (0,051 Mol) *m*-Propyl-anisol [65] und 5 g (0,05 mol) Bernsteinsäureanhydrid wurden mit 50 ml Nitrobenzol übergossen.

Das Gemisch wurde auf 0° gekühlt, unter Rühren und Kühlung mit 8,7 g (0,065 mol) Aluminiumchlorid portionenweise versetzt, dann 2 Std. auf 50° erwärmt und schliesslich mit 1:1 verdünnter konz. Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit 2N Natronlauge ausgeschüttelt, die wässrige Phase angesäuert und wiederum mit Äther extrahiert. Schliesslich wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 11,2 g (86%), bestand aus einem 1:1-Gemisch der isomeren 3-(4'-Methoxy-2'-propylbenzoyl)- und 3-(2'-Methoxy-4'-propylbenzoyl)-propionsäuren (**42** bzw. **43**) (vgl. NMR.-Spektrum), das sich chromatographisch nicht trennen liess. 8 g Isomergemisch von **42** und **43** wurden deshalb zwecks Demethylierung 8 Std. unter Rückfluss in 100 ml Eisessig/20 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure gekocht. Die Lösung wurde i.V. eingeeengt, mit viel Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand zur Veresterung in 150 ml 2N methanolischem Chlorwasserstoff gelöst. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i.V. abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit gesättigter Sodalösung und Wasser gewaschen. Durch Eindampfen der getrockneten Ätherphase erhielt man 4,7 g (59%) eines Gemisches von 3-(2'-Hydroxy-4'-propylbenzoyl)-propionsäuremethylester (**44**) und 3-(4'-Hydroxy-2'-propylbenzoyl)-propionsäuremethylester (**45**) im Verhältnis von ca. 1,2:1. Durch zweimalige Kugelrohrdestillation wurden die Verbindungen **44** (Sdp. ca. 120°/0,01 Torr) und **45** (Sdp. ca. 150°/0,01 Torr) in 26 bzw. 24% Ausbeute rein erhalten.

44: NMR. (CDCl₃): 11,97 (*s*; Hydroxyl-H), 7,55 (*d*, $J_{5',6'}$ = 8,5 Hz; H an C(6')), 6,75–6,45 (*m*; 2 arom. H), 3,63 (*s*; –OCH₃), 3,4–2,3 (*m*; 6 H; 2 H an C(2), 2 H an C(3), 2 H an C(7')), 2,00–1,15 (*m*; 2 H an C(8')), 0,92 (*t*, $J_{8',9'}$ = 6,5 Hz; CH₃ an C(8')). IR. (CHCl₃): 3600–2200 (OH, gebunden), 1730 (–COOR). 1653 (>C=O konjugiert; H-Brücke). UV.: λ_{\max} 260 (4,20), 325 (3,63), λ_{\min} 286 (3,02).

C₁₄H₁₈O₄ (250,29) Ber. C 67,18 H 7,25% Gef. C 67,05 H 7,41%

45: NMR. (CDCl₃): 8,00 (breites *s*; Hydroxyl-H), 7,53 (*d*, $J_{5',6'}$ = 9 Hz; H an C(6')), 6,75–6,45 (*m*; 2 arom. H), 3,64 (*s*; –OCH₃), 3,4–2,5 (*m*; 6 H; 2 H an C(2), 2 H an C(3), 2 H an C(7')), 1,9–1,2 (*m*; 2 H an C(8')), 0,90 (*t*, $J_{8',9'}$ = 6,5 Hz; CH₃ an C(8')). IR. (CHCl₃): 3610 (OH, frei), 3390 (OH, gebunden), 1727 (COOR), 1675 (C=O konjugiert). UV.: λ_{\max} 276 (4,10).

C₁₄H₁₈O₄ (250,29) Ber. C 67,18 H 7,25% Gef. C 66,95 H 7,11%

Durch Methylierung mit Dimethylsulfat/Natronlauge unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe erhielt man aus den Estern **44** bzw. **45** die Säuren **43**; Smp. 131–133° (Methanol/Wasser) bzw. **42**; Smp. 78–79° (Methanol/Wasser).

42: NMR. (CDCl₃): 10,54 (breites *s*; –COOH), 7,60 (*d*, $J_{5',6'}$ = 9 Hz; H an C(6')), 6,75–6,50 (*m*; 2 arom. H), 3,76 (*s*; –OCH₃), 3,3–2,5 (*m*; 6 H; 2 H an C(2), 2 H an C(3) und 2 H an C(7')), 1,9–1,2 (*m*; 2 H an C(8')), 0,93 (*t*, $J_{8',9'}$ = 6,5 Hz; CH₃ an C(8')). IR.: 3300–2300 (–COOH), 1709 (–COOH), 1681 (>C=O konjugiert).

C₁₄H₁₈O₄ (250,29) Ber. C 67,18 H 7,25% Gef. C 67,28 H 7,16%

43: NMR. (CDCl₃): 7,62 (*d*, $J_{5',6'}$ = 8 Hz; H an C(6')), 6,85–6,55 (*m*; 2 aromatische H), 3,85 (*s*; –OCH₃), 3,26 (*t*, $J_{2,3}$ = 5,5 Hz; 2 H an C(3)), 2,85–2,35 (*m*; 4 H; 2 H an C(2), 2 H an C(7')), 2,0–1,25 (*m*; 2 H an C(8')), 0,93 (*t*, $J_{8',9'}$ = 6,5 Hz; CH₃ an C(8')). IR. (CHCl₃): 3500–2200 (–COOH), 1706 (–COOH), 1667 (>C=O konjugiert).

C₁₄H₁₈O₄ (250,29) Ber. C 67,18 H 7,25% Gef. C 67,09 H 7,31%

2,8 g **45** wurden mit 1,9 g amalgamiertem Zink in 50 ml konz. Salzsäure/20 ml Wasser unter Rückfluss gekocht. Alle 2 Std. wurden 5 ml konz. Salzsäure zugefügt. Nach 10 Std. extrahierte man mit Äther. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Die Sublimation des Rückstandes bei 60–70°/0,01 Torr ergab 2,2 g (88%) 4-(4'-Hydroxy-2'-propylphenyl)-buttersäure (**46**); Smp. 66–68°. IR. (CHCl₃): 3610 (OH, frei), 3500–2200 (–COOH), 1706 (–COOH).

C₁₃H₁₈O₃ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,30 H 8,23%

1,2 g **46** wurden auf übliche Weise mit Dimethylsulfat/Natronlauge methyliert. Das Rohprodukt wurde 5 Min. mit 15 g Polyphosphorsäure auf 170° erhitzt, dann wurde auf Eis gegossen und ausgeäthert. Nach Waschen mit Sodalösung und Wasser wurde die Ätherphase über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Destillation (115°/0,01 Torr) lieferte 770 mg (65%) 2-Methoxy-

4-propyl-8-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (**47**). NMR. (CDCl_3): 7,40 (*d*, $J_{1,3} = 3$ Hz; H an C(1)), 6,90 (*d*, $J_{1,3} = 3$ Hz; H an C(3)), 3,80 (*s*; OCH_3), 2,95-2,35 (*m*; 6 H; 2 H an C(5), 2 H an C(7)), 2 H an C(1')), 2,3-1,95 (*m*; 2 H an C(6)), 1,95-1,25 (*m*; 2 H an C(2')), 0,97 (*t*, $J_{2',3'} = 6,5$ Hz; CH_3 an C(2')). IR. (CHCl_3): 1675 ($>\text{C}=\text{O}$, konjugiert).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 77,23 H 8,32%

Die Reduktion von **47** mit amalgamiertem Zink/Salzsäure, ausgeführt wie diejenige von **46**, ergab nach Destillation bei 80-85°/0,01 Torr 2-Methoxy-4-propyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (**48**) in 59proz. Ausbeute. NMR.: 6,38 (*d*, $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(1) oder C(3)), 6,28 (*d*, $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(3) oder C(1)), 3,68 (*s*; OCH_3), 2,85-2,25 (*m*; 6 H; 2 H an C(5), 2 H an C(8), 2 H an C(1')), 1,92 (*m*; 6 H; 2 H an C(6), 2 H an C(7), 2 H an C(2')), 0,97 (*t*, $J_{2',3'} = 6,5$ Hz; CH_3 an C(2')). IR. (CHCl_3): 1144 (aromat. Äther).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204,31) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,22 H 9,97%

300 mg **48** wurden mit 1,2 g Pyridinhydrochlorid unter Vakuum in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 14 Std. auf 180° erhitzt. Das Gemisch wurde in Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Durch Destillation des Rückstandes der eingedampften Ätherlösung bei 100°/0,01 Torr gewann man 202 mg (72%) kristallines 4-Propyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**18**). Nach zweimaliger Umkristallisation aus Pentan betrug der Smp. 74,0-75,5°. NMR. (CDCl_3): 6,49 (*d*, $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(1) oder C(3)), 6,39 (*d*, $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(3) oder C(1)), 5,67 (breites *s*; Hydroxyl-H), 2,85-2,2 (*m*; 6 H; 2 H an C(5), 2 H an C(8), 2 H an C(1')), 2,0-1,2 (*m*; 6 H; 2 H an C(6), 2 H an C(7), 2 H an C(2')), 0,94 (*t*, $J_{2',3'} = 6,5$ Hz; CH_3 an C(2')). IR. (CHCl_3): 3610 (OH, frei), 3413 (OH, gebunden). MS.: 190 (M^+ , 85), 162 (19), 161 (38), 147 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (190,27) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,79 H 9,66%

5.3. *Analytische Umlagerungen von 12*: Die Ansätze (mit kleinen Substanzmengen) wurden gas-chromatographisch ohne Standard ausgewertet. Man bestimmte die relativen Prozentzahlen von **16** (1-Allyl-), **15** (3-Allyl-) und **14** (4-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol). Falls die Primärprodukte der Umlagerung Acetate waren, wurden sie für die GC.-Auswertung hydrolysiert. Die Ergebnisse dieser Umlagerungen sind in Tab. 1 (Abschnitt 3.1. des theoretischen Teils) zusammengestellt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Miller in B. S. Thyagarajans: «Mechanisms of Molecular Migrations», Interscience Publishers, New York 1968, Vol. I, S. 247.
- [2] R. Barner, J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 14 (1973).
- [3] P. Fahrni, A. Habich & H. Schmid, *Helv.* **43**, 448 (1960).
- [4] J. Leitich, *Mh. Chem.* **92**, 1167 (1961).
- [5] B. Miller: a) *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2170 (1969); b) *ibid.* **92**, 6246 (1970); c) *ibid.* **92**, 432 (1970); d) *ibid.* **92**, 6252 (1970); e) *ibid.* **87**, 5115 (1965).
- [6] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv.* **51**, 828 (1968).
- [7] D. Y. Curtin & R. J. Crawford, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3156 (1957).
- [8] W. Regel & W. v. Philipsborn, *Helv.* **51**, 867 (1968).
- [9] R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. v. Philipsborn, C. v. Planta, A. Fürst & H. Schmid, *Helv.* **48**, 94 (1965).
- [10] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chem. in Britain* **5**, 111 (1969).
- [11] A. Wunderli, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [12] a) E. Hecker & E. Meyer, *Chem. Ber.* **97**, 1926 (1964); b) E. Hecker, *ibid.* **97**, 1940 (1964); c) T. Wolff & H. Dannenberg, *Tetrahedron* **27**, 3414 (1971).
- [13] E. C. Friedrich, *J. org. Chemistry* **33**, 413 (1968).
- [14] D. McHale & J. Green, *J. chem. Soc.* **1965**, 5060.
- [15] A. Habich, R. Barner, W. v. Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* **48**, 1297 (1965).
- [16] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); *ibid.* **51**, 718 (1968).
- [17] H. Hogeveen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **86**, 696 (1967).
- [18] a) G. A. Olah, D. H. O'Brien & M. Calin, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3582 (1967); b) G. A. Olah, M. Calin & D. H. O'Brien, *ibid.* **89**, 3586 (1967); c) G. A. Olah & M. Calin, *ibid.* **90**, 938 (1968).

- [19] *D. M. Brouwer*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 86, 879 (1967).
- [20] *R. van der Linde, J. W. Dornseiffen, J. U. Veenland & Th. J. de Boer*, Tetrahedron Letters 1968, 525.
- [21] *V. P. Vitullo*, J. org. Chemistry 34, 224 (1969); vgl. auch *R. Hollenstein & W. v. Philipsborn*, Helv. 55, 2030 (1972).
- [22] *D. M. Brouwer*, Tetrahedron Letters 1968, 453.
- [23] *H. Kessler*, Angew. Chem. 82, 237 (1970).
- [24] a) *D. M. Brouwer, E. L. Mackor & C. MacLean*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 85, 109 (1966); *D. M. Brouwer, E. L. Mackor & C. MacLean*, *ibid.* 85, 114 (1966); c) *D. M. Brouwer, E. L. Mackor & C. MacLean* in *G. A. Olah & P. von R. Schleyers*: «Carbonium Ions», Wiley, New York 1970, Vol. II, S. 837ff.
- [25] *A. J. Kresge, Y. Chiang & L. E. Hakka*, J. Amer. chem. Soc. 93, 6167 (1971).
- [26] *G. A. Olah & Y. K. Mo*, *ibid.* 94, 5341 (1972).
- [27] a) *H. Kessler & D. Leibfritz*, Tetrahedron 25, 5127 (1969); b) *H. Kessler & D. Leibfritz*, Chem. Ber. 104, 2143 (1971); c) *H. Kessler, P. F. Bley & D. Leibfritz*, Tetrahedron 27, 1687 (1971).
- [28] *H. Raban*, Chem. Commun. 1970, 1415.
- [29] a) *K. F. Purcell & J. M. Collins*, J. Amer. chem. Soc. 92, 465 (1970); b) *K. F. Purcell & T. G. M. Dolph*, *ibid.* 94, 2693 (1972).
- [30] *M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 54, 937 (1971).
- [31] *P. Fahrni & H. Schmid*, Helv. 42, 1102 (1959).
- [32] *B. Miller*, Chem. Commun. 1968, 1435.
- [33] *V. G. Shubin, V. P. Chzhu, A. I. Rezvukhin, A. A. Tabatskaya & V. A. Koptyug*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 2365; cf. Chem. Abstr. 68, 95126 (1968).
- [34] *K. C. Brannock*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3379 (1959); *G. Saucy & R. Marbet*, Helv. 50, 1158, 2095 (1967).
- [35] *M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 105 (1973).
- [36] *C. D. Hurd & W. W. Jenkins*, J. org. Chemistry 22, 1418 (1957); *M. Elliott & N. F. Janes*, J. chem. Soc. (C) 1967, 1780; *N. Takamatsu, S. Inoue & Y. Kishi*, Tetrahedron Letters 1971, 4661.
- [37] *A. Kirrmann & E. Elkih*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 267, 623 (1968).
- [38] *G. Opitz & H. Mildenberger*, Angew. Chem. 72, 169 (1960); *E. Elkih*, Bull. Soc. chim. France 1960, 972; *K. C. Brannock & R. D. Burpitt*, J. org. Chemistry 26, 3576 (1961); *G. Opitz & H. Mildenberger*, Liebigs Ann. Chem. 649, 26 (1961); *G. Opitz, H. Hellmann, H. Mildenberger & H. Suhr*, *ibid.* 649, 36 (1961); *G. Opitz, H. Mildenberger & H. Suhr*, *ibid.* 649, 47 (1961).
- [39] *J. Corbier & P. Cresson*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 270, 2077 (1970).
- [40] *R. M. Horowitz & T. A. Geissman*, J. Amer. chem. Soc. 72, 1518 (1950).
- [41] *M. Sainsbury, S. F. Dyke, D. W. Brown & R. G. Kinsman*, Tetrahedron 26, 5265 (1970).
- [42] *E. Winterfeldt*, Fortschr. chem. Forschung 16, 75 (1970).
- [43] a) *P. Schiess & A. Grieder*, Tetrahedron Letters 1969, 2097; *A. Grieder & P. Schiess*, Chimia 24, 25 (1970); b) *B. Robinson*, Chem. Rev. 63, 373 (1963); 69, 227 (1969).
- [44] *H. J. Shine*, «Aromatic Rearrangements», Elsevier, Amsterdam 1967, S. 190ff.
- [45] *R. Breslow & J. M. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. 94, 2111 (1972).
- [46] *R. B. Woodward & T. J. Katz*, Tetrahedron 5, 70 (1959); vgl. auch *I. R. Bellobono, P. Beltrame, M. G. Cattania & M. Simonetta*, Tetrahedron 26, 4407 (1970).
- [47] *V. A. Mironov, T. M. Fadeeva, A. A. Akhrem*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 436; cf. Chem. Abstr. 69, 66669 (1968).
- [48] *Op. cit.* [44], S. 126f; vgl. auch *D. V. Banthorpe*, Chem. Rev. 70, 295 (1970).
- [49] *B. Miller*, J. Amer. chem. Soc. 86, 1127 (1964).
- [50] *T. Suehiro*, Chem. Ber. 100, 915 (1967); *T. Suehiro & K. Eimora*, Bull. chem. Soc. Japan 42, 737 (1965).
- [51] *W. N. White & J. T. Golden*, J. org. Chemistry 35, 2759 (1970) und dort zitierte Lit.
- [52] *Op. cit.* [44], S. 82f; vgl. auch *P. A. Spaninger & J. L. v. Rosenberg*, Chem. Commun. 1970, 795.
- [53] *R. T. Arnold & S. Searles*, J. Amer. chem. Soc. 71, 1150 (1949); vgl. auch *K. C. Brannock, H. S. Pridgen & B. Thompson*, J. org. Chemistry 25, 1815 (1960).

- [54] *P. Bercot & A. Horeau*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 272, 1509 (1971).
 [55] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
 [56] *J. Borgulya, H.-J. Hansen, R. Barner & H. Schmid*, Helv. 46, 2444 (1963).
 [57] *H. Hemetsberger*, Mh. Chem. 99, 1724 (1968).
 [58] *U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv., in Vorbereitung.
 [59] *J. Horacek*, Coll. czechoslov. chem. Commun. 26, 772 (1961).
 [60] *Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 52, 335 (1969).
 [61] *Th. Zincke & O. Preiss*, Liebigs Ann. Chem. 417, 207 (1918).
 [62] «Organikum», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.
 [63] *E. N. Marvell, B. Richardson, R. Anderson, J. L. Stephenson & T. Crandall*, J. org. Chemistry 30, 1032 (1965).
 [64] *F. Wessely & J. Leitlich*, Mh. Chem. 92, 1004 (1961).
 [65] *G. Ciamician & P. Silber*, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1159 (1890).

4. Zinkchloridkatalysierte, thermische Umlagerungen von N-Allyl- in C-Allyl-aniline; ladungsinduzierte, aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen

von **M. Schmid**¹⁾, **Hans-Jürgen Hansen** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(5. X. 72)

Summary. N-Allyl-2-methylaniline (**12**) forms on heating at 140° in xylene in the presence of zinc chloride 2-allyl-6-methylaniline (**19**) as major compound and 4-allyl-2-methylaniline (**20**) as well as 2,7-dimethyl-indoline (**21**) as minor products. Compound **21** is also formed when **19** is heated in the presence of zinc chloride (scheme 2). That **19** arises from a charge-induced [3s, 3s]-sigmatropic rearrangement of **12** – and **20** from two consecutive [3s, 3s]-sigmatropic transformations – follows from the reaction of N-crotyl-2-methylaniline (**13**) in the presence of zinc chloride at 140°. 2-(1'-Methylallyl)-6-methylaniline (**22**) and 4-crotyl-2-methylaniline (**23**) are formed exclusively. Small amounts of 2,3,7-trimethyl-indoline (**24**) and 2-(*cis*- and *trans*-1'-methylpropenyl)-6-methylaniline (*cis*- and *trans*-**25**) are observed as by-products. Compound **24** arises from **22** in the presence of zinc chloride (scheme 3). Similar results are obtained when N-allyl- and N-(2'-methylallyl)-N-methyl-aniline (**14** and **15**, respectively) are heated in the presence of zinc chloride. Whereas **14** gives nearly exclusively 2-allyl-N-methyl-aniline (**28**) and only small amounts of the corresponding 1,2-dimethyl-indoline (**29**) and of 2-(*cis*- and *trans*-propenyl)-N-methyl-aniline (*cis*- and *trans*-**27**), **15** forms comparable amounts of 2-(2'-methylallyl)-N-methyl-aniline (**30**), 1,2,2-trimethyl-indoline (**31**), and 2-isobutenyl-N-methyl-aniline (**32**) (scheme 4). Compound **30**, and also **32**, are transformed into **31** on heating in the presence of zinc chloride.

Charge-induced aromatic amino-Claisen rearrangements are also observed when N-allylated anilinium tetraphenylborates are heated at 100–105° in hexamethyl phosphoric acid triamide. Thus, N-allyl- and N-crotyl-N,N-dimethyl-anilinium tetraphenylborate (**16** and **17**, respectively) yield 2-allyl- and 2-(1'-methylallyl)-N,N-dimethyl-aniline (**33** and **34**, respectively) besides small amounts of N,N-dimethyl-aniline. N-Cinnamyl-N,N-dimethyl-anilinium tetraphenylborate (**18**) gives, besides appreciable amounts of N,N-dimethyl-aniline, a mixture of 2-(1'-phenylallyl)-, 2-cinnamyl-, and 4-cinnamyl-N,N-dimethyl-aniline (**35**, **36**, and **37**, respectively) in which the first two compounds predominate.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation *M. Schmid*, Universität Zürich.

²⁾ Das Ringspannung aufweisende 1-*p*-Bromphenyl-2-isopropenylaziridin wird schon bei 140° in hoher Ausbeute in 7-Brom-4-methyl-2,5-dihydro-(1-benzazepin) umgewandelt [3].