

(noir animal) et sèche à 150°/0,05 Torr: microcristaux pourpres, F. 338–342°, solubles, à chaud, dans les bases très diluées. La solution dans H₂SO₄ conc. est vert olive.

C₂₈H₁₆O₃ (400,44) Calc. C 83,99 H 4,03% Tr. C 83,57 H 4,50%

Tétraoxo-5,10,15,16-tétrahydro-5,10,15,16-bis-indéno[1.2-a; 2',1'-c]*anthracène* (VI). – A la solution bouillante de 0,127 g (0,00033 mole) de XVIII dans 100 ml d'acide acétique glacial on ajoute par petites portions 0,6 g de Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O et chauffe 2 h à reflux. On verse sur la glace, essore le précipité, lave à l'eau et sèche à 130°: 0,102 g (74,2%), F. 379–383°. Purification par sublimation à 340°/0,05 Torr et cristallisation dans la pyridine: prismes bruns, F. 382–384°, solubles en brun dans H₂SO₄ conc. En solution dans le DMF, cuve verte au dithionite.

C₂₈H₁₂O₄ (412,40) Calc. C 81,55 H 2,93% Tr. C 81,57 H 3,06%

Ce travail a bénéficié de l'aide du *Fonds national suisse de la recherche scientifique*, auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnes & F. Schorderet, *Helv.* 54, 919 (1971).
 [2] L. Chardonnes, F. Schorderet, L. Salamin & P. Sunder-Plassmann, *Helv.* 53, 2150 (1970).
 [3] S. Gabriel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 389 (1884).
 [4] W. Deuschel, *Helv.* 34, 168 (1951).
 [5] L. Chardonnes & S. Bitsch, *Helv.* 55, 1345 (1972).
 [6] F. Langer & F. Wessely, *Mh. Chem.* 86, 887 (1955).
 [7] Y. Altman & D. Ginsburg, *J. chem. Soc.* 1961, 1498.
 [8] L. Friedmann, D. L. Fishel & H. Schechter, *J. org. Chemistry* 30, 1453 (1965).
 [9] A. Fairbourne, *J. chem. Soc.* 119, 1573 (1921).

159. Eine neue 2-Allylphenol-Cumaran-Umlagerung

von E. Schmid¹⁾, Gy. Fráter²⁾, H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(8. V. 72)

Summary. 2-(1'-Aryllallyl)-phenols (**9**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**) are transformed on heating in N,N-diethylaniline at 225° into *trans*-2-aryl-3-methyl-coumarans (**26**, **29**, **32**, **34**, **36**, **38**, **40**, **42**) in excellent yields. The corresponding *cis*-coumarans are minor products. Similar thermal behaviour is shown by 2-(1'-vinylallyl)-phenols (**7**, **8**) which are thermally converted into *trans*-3-methyl-2-vinyl-coumarans (**24**, **19**) and 5-methyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepins) (**25**, **18**). The latter compounds are thermally unstable and rearrange to give approximatively 3:1 mixtures of *trans*- and *cis*-3-methyl-2-vinyl-coumarans (**24**, **19**). Reaction mechanisms for these new thermal rearrangements are discussed in schemes 2, 3 and 4.

The 2-(1'-aryllallyl)-phenols **9**, **12** and **14** yield under acidic conditions (HBr/HOAc) the expected 3-aryl-2-methyl-coumarans **28**, **35**, **39** along with 2-aryl-3-methyl-coumarans **26**, **34**, **38** and 2-aryl-2-methyl-coumarans **44**, **45**, **46**. The intervention of phenonium ions is discussed for these reactions (cf. scheme 5).

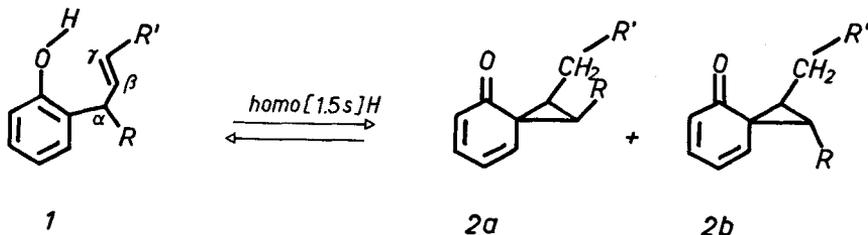
When the 2-(1'-aryllallyl)-phenols **12** and **14** were irradiated in benzene solution with a mercury high pressure lamp, the main products obtained were 3-aryl-2-methyl-coumarans **35** and **39** which were formed rapidly. 2-Aryl-3-methyl-coumarans yield also 3-aryl-2-methyl-coumarans, when irradiated in benzene solution.

1) Aus der Diplomarbeit (1969) und aus der geplanten Dissertation von E. Schmid, Universität Zürich.

2) Gegenwärtige Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

1. Einleitung

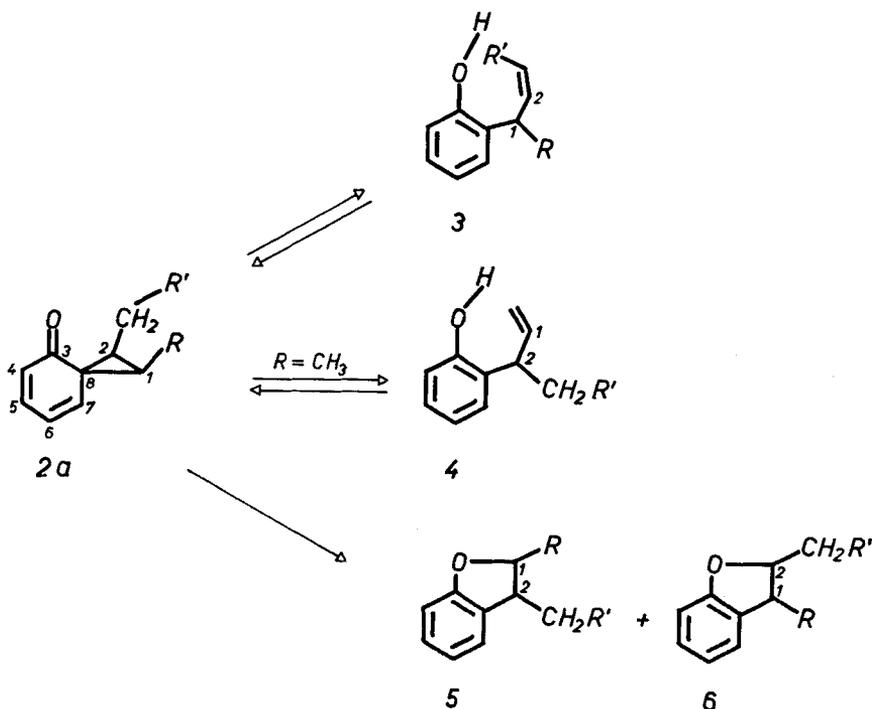
Bei der abnormalen *Claisen*-Umlagerung [1] [2] von 2-Allylphenolen **1** wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Wasserstoffatom der OH-Gruppe in einer [1,5s]-homosigmatropischen Reaktion auf das γ -Kohlenstoffatom der Allylkette unter Ausbildung von Spirodienonen des Typs **2a** und **2b** übertragen.



Ausser der Rückreaktion zu **1** bieten sich für **2a** und **2b** mehrere Möglichkeiten für Folgereaktionen [2]:

1. Durch eine [1,5s]-homosigmatropische Umlagerung eines Wasserstoffatoms der Methylengruppe von **2a** oder **2b** kann das zu **1** *cis*-isomere 2-Allylphenol **3** gebildet werden [3].

2. Wenn R eine Alkylgruppe darstellt (**2a**, R = CH₃), führt eine [1,5s]-homosigmatropische Wasserstoffverschiebung aus dieser Gruppe bei **2a** zu dem umgelagerten Phenol **4**. Aus sterischen Gründen kann **2b** diese Reaktion nicht eingehen (vgl. [2]).

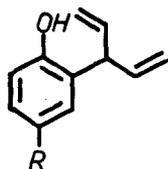


3. Schliesslich können **2a** oder **2b** unter Brechung der σ -Bindungen C(1), C(8) oder C(2), C(8) durch eine formale [1,3]-sigmatropische Umlagerung in die Cumarane **5** und **6** übergehen. Die Reaktion zu **5** sollte besonders leicht erfolgen, wenn R in **2a** oder **2b** einen Vinyl- oder Arylrest darstellt.

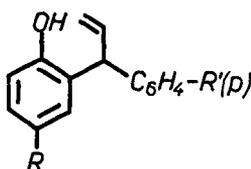
Über diese neue, thermische 2-Allylphenol→Cumaran-Umlagerung sowie die säurekatalysierte und photochemische Cyclisierung von 2-(1'-Vinylallyl)- und 2-(1'-Arylallyl)-phenolen (**1**; R = Vinyl bzw. Aryl, R' = H) soll im folgenden berichtet werden.

2. Herstellung der 2-(1'-Vinylallyl)- und 2-(1'-Arylallyl)-phenole

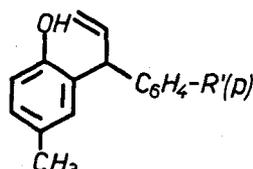
Für die Untersuchung der thermischen 2-Allylphenol→Cumaran-Umlagerung wurden die nachfolgend aufgeführten Phenole hergestellt.



7: R = H
8: R = CH₃

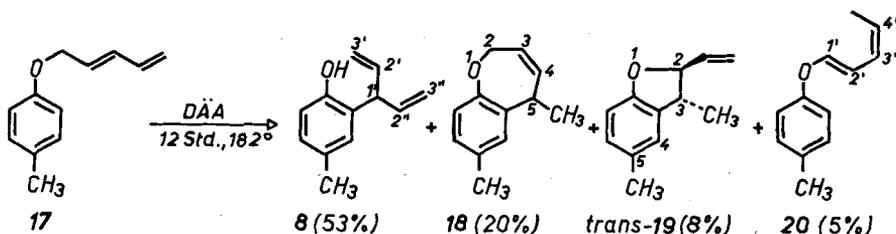


9: R = H, R' = H
10: R = H, R' = OCH₃
11: R = OCH₃, R' = H



12: R' = H
13: R' = CH₃
14: R' = OCH₃
15: R' = Br
16: R' = CN

Die Herstellung von **7** durch thermische *Claisen*-Umlagerung von Penta-2',4'-dienyl-phenyläther ist schon beschrieben worden [4]. **8** wurde durch Erhitzen von *trans*-Penta-2',4'-dienyl-4-methylphenyläther (**17**) in der 35fachen Menge N,N-Diäthylanilin³⁾ während 12 Std. auf 182° gewonnen. Dabei bildeten sich neben 53% **8**, 20% 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**), 8% *trans*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**19**) und etwa 5% *trans*-1',*cis*-3'-Pentadienyl-4-methylphenyläther (**20**)³⁾. Daneben traten noch etwa 14% *p*-Kresol auf. **8** konnte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther als Elutionsmittel von seinen Begleitprodukten abgetrennt werden.



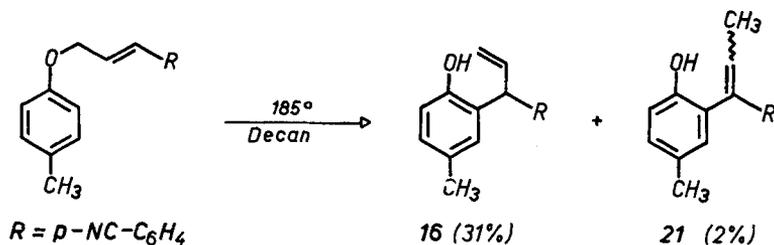
DÄA = N, N-Diäthylanilin

Die Struktur von **8** ergibt sich eindeutig aus seinem NMR.-Spektrum (vgl. exp. Teil). Die Strukturermittlung von **18** und *trans*-**19** wird weiter unten besprochen (vgl.

³⁾ Die hohe Verdünnung ist erforderlich, um intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen von **17** zu vermeiden (vgl. [4]).

Abschnitt 3.1.). **20** konnte durch Chromatographie des von **8** befreiten Produktgemisches an Kieselgel mit Hexan/Methylenchlorid in reiner Form gewonnen werden. Die Strukturzuordnung von **20** basiert weitgehend auf NMR.- und IR.-Argumenten: Im NMR.-Spektrum (100 MHz, Tetrachlorkohlenstoff)⁴⁾ von **20** erscheinen die aromatischen Protonen wie bei **17** als *AA'*, *BB'*-System mit $J_{ortho} = 8,5$ Hz. Das Vinylproton an C(1') liegt als Dublett mit $J_{1',2'} = 11$ Hz (*trans*-Kopplung⁵⁾) bei 6,57 ppm vor. Die Konfiguration an der C(3'), C(4')-Doppelbindung folgt aus der Kopplungskonstanten $J_{3',4'} = 11$ Hz, was für die *cis*-Konfiguration spricht. Die Methylgruppe an C(4') erscheint bei 1,69 ppm als Dublett \times Dublett mit $J_{CH_3,4'} = 7$ Hz und $J_{CH_3,3'} = 1,5$ Hz. Im IR.-Spektrum (Film) von **20** liegt die *trans*-Bande bei 965 cm^{-1} und die *cis*-Bande bei 715 cm^{-1} .

Die 1'-arylsubstituierten 2-Allylphenole **9–15** wurden durch thermische *Claisen*-Umlagerung der entsprechenden 3'-arylsubstituierten Allylphenyläther bei 182° in *N,N*-Diäthylanilin gewonnen. Die Phenole **9**, **11**, **12**, **13** und **14** waren auf diesem Weg in Diäthylenglykolmonoäthyläther als Lösungsmittel schon von *White & Fife* [6] hergestellt worden. Bei der Umlagerung des Cinnamyl-phenyläthers und des *p*-Methoxycinnamyl-phenyläthers wurden neben den *o*-Phenolen **9** und **10** auch noch die entsprechenden *p*-substituierten Cinnamylphenole in 6 bzw. 11proz. Ausbeute isoliert (vgl. Tab. 3). Die Herstellung des *p*-Cyanophenols **16** erfolgte durch Umlagerung des entsprechenden Cyanophenyläthers bei 185° in Decan⁶⁾. Man erhielt dabei in 33proz. Ausbeute ein Phenolgemisch, das zu 94% aus dem gewünschten Phenol **16** und zu 6% aus dem isomeren Phenol **21** (vgl. Abschnitt 3.2.) bestand. Die NMR.-Spektren der 2-(1'-Aryllallyl)-phenole sind in Tab. 10 (exp. Teil) zusammengefasst.



3. Thermische Umlagerung der Phenole

Für die präparativen Umlagerungen wurden die 2-(1'-Vinylallyl)- und 2-(1'-Aryllallyl)-phenole im 4–10fachen Volumen *N,N*-Diäthylanilin in Bombenrohren, die evakuiert und abgeschmolzen wurden, auf etwa 200° bzw. 225° erhitzt.

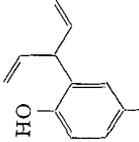
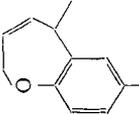
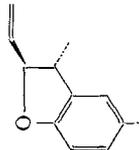
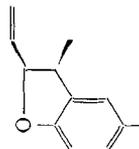
3.1. Thermische Umlagerung der 2-(1'-Vinylallyl)-phenole. – Beim 37stdg. Erhitzen von 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**) in *N,N*-Diäthylanilin auf 200° wurde ein Produktgemisch der folgenden, gas-chromatographisch bestimmten Zusam-

4) Angaben in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als internem Standard.

5) Im NMR.-Spektrum von *trans*-Crotyl-*trans*-propenyläther beobachtet man für den Crotylteil eine *trans*-Kopplung von 15 Hz und für den Propenylteil eine *trans*-Kopplung von 12,5 Hz. Im *cis*, *cis*-Äther betragen die entsprechenden Kopplungen 11 Hz bzw. 6,2 Hz (vgl. [5]).

6) Versuche, den Cyanoäther in *N,N*-Diäthylanilin umzulagern, führten zu keinem einheitlichen Produkt (vgl. [6]).

Tabelle 1. Erhitzung von 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**) in N,N-Diäthylanilin auf 185,5°^{a)}

Erhitzungsdauer (Std.)	 8 (%)	 18 (%)	 trans-19 (%)	 cis-19 (%)	18trans-19 + cis-19 trans-19/cis-19	Neben- produkte ^{b)} (%)
6 ¹ / ₂	74,9	19,9	5,2	-	3,83	-
16	47,9	40,1	11,2	-	3,58	0,8
44	17,8	63,9	17,8	0,5	3,49	35
88	6,2	69,5	22,4	1	2,97	22
140	3,8	63,2	30,8	2	1,93	15
2 Monate	2,4	31,5	54,6	10,5	0,48	5

^{a)} Erhitzung in Bombenrohren im Hochvakuum in der 10fachen Menge N,N-Diäthylanilin. Die Produktermittlung erfolgte gas-chromatographisch, Standard: Diphenyläther. Summe aller Produkte auf den Standard bezogen gleich 100% gesetzt.

^{b)} Dem Verlust an Substanz gleichgesetzt.

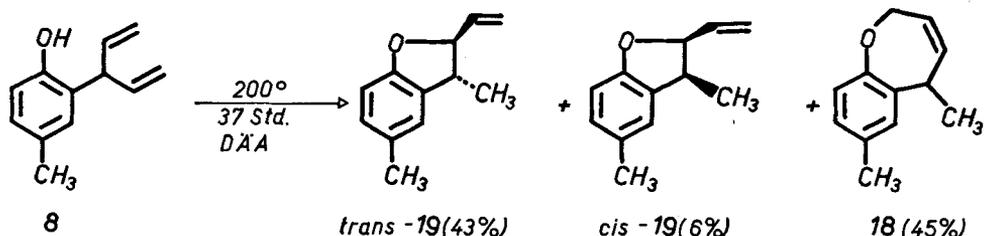
Tabelle 2. Erhitzung von 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (18) in *N,N*-Diäthylanilin auf 185,5°a)

Erhitzungsdauer (Std.)	18 (%)	trans-19 (%)	cis-19 (%)	8 (%)	trans-19/cis-19 Neben- produkte b)	(%)
6 ¹ / ₂	93,8	3,2	1,1	1,8	2,9	-
16	92,3	3,5	1,1	3,2	3,2	-
88	82,1	8,1	2,9	4,9	2,8	2
140	76,7	10,0	3,3	4,9	3,0	5
355	62,8	19,2	6,6	3,9	2,9	7,5
460	60,7	21,0	6,8	3,6	3,1	8
735	43,0	32,9	10,9	2,7	3,0	10,4
2 Monate	34,3	40,7	14,9	2,6	2,7	7,5

a) Siehe Fussnote a), Tab. 1.

b) Siehe Fussnote b), Tab. 1.

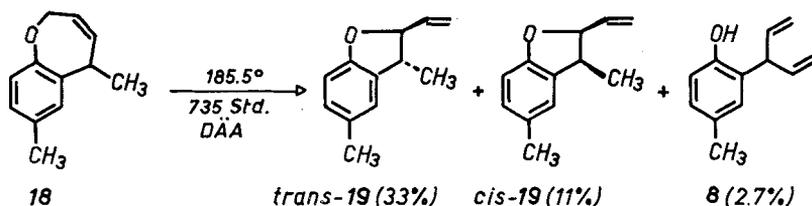
mensetzung erhalten: 43,2% *trans*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**19**), 6,1% *cis*-**19**, 45,2% 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**), 5,2% Ausgangsphenol **8** und etwa 0,3% nicht identifizierte Produkte. Aus diesem Produktgemisch liessen sich *trans*-**19** und das 1-Benzoxepin **18** durch präparative Gas-Chromatographie in weitgehend reiner Form gewinnen. Ausserdem erhielt man noch eine GC.-Fraktion, die etwa 63% *trans*-**19** und 28% *cis*-**19** neben geringen Mengen Phenol **8** und 1-Benzoxepin **18** enthielt. Auf die Strukturzuordnung von *trans*- und *cis*-**19** und dem 1-Benzoxepin **18** wird weiter unten eingegangen.



Wie eine gas-chromatographische Verfolgung der thermischen Umlagerung von **8** bei 185,5° zeigt (vgl. Tab. 1), entstehen aus **8** zuerst nur das 1-Benzoxepin **18** und *trans*-**19**. Bis zu etwa 50proz. Umsetzung von **8** beträgt das **18**/*trans*-**19**-Verhältnis etwa 3,8–3,6. Bei längerer Reaktionsdauer nimmt das Verhältnis stark zugunsten von **19** ab, wobei deutliche Mengen von *cis*-**19** auftreten. Auch das *trans*-**19**/*cis*-**19**-Verhältnis nimmt mit steigender Reaktionsdauer ab. Dies deutet auf eine Bildung von *cis*- und *trans*-**19** aus dem 1-Benzoxepin **18** hin, während reines *trans*-**19** neben **18** thermisch auch aus dem Phenol **8** entsteht.

Aus Tab. 2, in welcher die gas-chromatographischen Auswertungen einer Umlagerung von **18** bei 185,5° angegeben sind, ersieht man, dass **18** thermisch nicht stabil ist, sondern in langsamer Reaktion (im Vergleich zu der Umlagerung von **8**) in ein etwa 3:1-Gemisch aus *trans*- und *cis*-**19** übergeht. Daneben bilden sich geringe Mengen von **8**. Das *trans*-**19**/*cis*-**19**-Verhältnis bleibt während der gesamten Reaktionsdauer nahezu konstant (~3,0). Die Umlagerungsgeschwindigkeit von **18** und das Produktverhältnis von *trans*- und *cis*-**19** wurde durch Zugabe von 2 Mol-Äqu. Mesitol nicht verändert.

Sowohl *trans*-**19** als auch ein Gemisch aus 70% *trans*- und 30% *cis*-**19** blieben beim 135stdg. Erhitzen auf 225° in der 10fachen Menge N,N-Diäthylanilin unverändert.



Die Strukturzuordnungen von **18** und *trans*- und *cis*-**19** basieren hauptsächlich auf deren NMR.-Spektralen:

Im NMR.-Spektrum des 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepins) (**18**) (100 MHz, Tetrachlorkohlenstoff) beobachtet man im Bereich von 6,9–6,7 ppm ein schmales Multiplett von drei aromatischen Protonen (vgl. exp. Teil). Bei 5,82–5,55 ppm erscheint ein Vinylproton, das auf Grund seiner Dublett \times Dublett \times Triplet-Aufspaltung H an C(4) sein muss. Die vinylische *cis*-Kopplung ($J_{4,3}$) beträgt 12 Hz; die Kopplung ($J_{4,5}$) mit H an C(5) beträgt 6 Hz und schliesslich die allylische Kopplung ($J_{4,2}$) mit den beiden H an C(2) etwa 2 Hz. H an C(3) findet man als Dublett mit Multiplettstruktur bei 5,29 ppm. Die einzige, direkt ablesbare Kopplung ist $J_{3,4} = 12$ Hz. Die beiden H an C(2) zeigen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung, so dass sie als schmales Multiplett bei 4,5–4,3 ppm erscheinen. Die Position stimmt gut mit derjenigen von H an C(1') in Allyl-phenyläthern und Penta-2',4'-dienylphenyläthern (vgl. z. B. **17**) überein⁷⁾. Das Methinproton an C(5) findet sich als quintettartiges Multiplett bei etwa 3,5 ppm. Die Kopplungen mit H an C(4) ($J_{5,4} = 6$ Hz) und mit der Methylgruppe an C(5) ($J_{5, \text{CH}_3} = 7$ Hz) sind sehr ähnlich. Die Methylgruppe an C(5) erscheint als Dublett bei 1,41 ppm, die aromatische Methylgruppe als Singulett bei 2,25 ppm. Das bei -83° aufgenommene NMR.-Spektrum von **18** in Schwefelkohlenstoff zeigte keine signifikante Änderung. Im IR.-Spektrum von **18** treten die Banden für einen aromatischen Äther bei 1232 und 1046 cm^{-1} auf. Die *cis*-Doppelbindung wird durch eine Bande bei 697 cm^{-1} angezeigt. Im Massenspektrum ist der M^+ -Pik bei $m/e = 174$ am intensivsten. Stärkster Fragmentationepik ist der $(M^+ - 15)$ -Pik, was im Einklang mit der Benzyl- und Allylstellung der Methylgruppe an C(5) steht.

Die Strukturen von *trans*- und *cis*-**19** folgen ebenfalls aus ihren NMR.-Spektren (vgl. Tab. 4). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden für *cis*-**19** einem Gemischspektrum von *trans*- und *cis*-**19** entnommen (vgl. Tab. 4). Die relative Konfiguration von *trans*- und *cis*-**19** konnte nicht aus den Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ abgeleitet werden, da für diese aus Doppel- und Tripletresonanzexperimenten für beide Stereoisomeren der gleiche Wert von 8,5 Hz bestimmt wurde (vgl. Abschnitt 3.2. und [7]). Der charakteristische Unterschied von *trans*- und *cis*-**19** findet sich in den chemischen Verschiebungen für H an C(2) und der Methylgruppe an C(3). H an C(2) erscheint bei *trans*-**19** als Triplet mit Feinstruktur ($J_{2,3} \sim J_{2,1'}$) bei 4,46 ppm und bei *cis*-**19** ebenfalls als Triplet mit Feinstruktur ($J_{2,3} \sim J_{2,1'}$) bei 5,00 ppm; die Methylgruppe an C(3) liegt als Dublett bei 1,32 bzw. bei 1,09 ppm. Man kann dem Isomeren mit H an C(2) bei 4,46 ppm und CH_3 an C(3) bei 1,32 ppm die *trans*-Anordnung der Substituenten an C(2) und C(3) zuschreiben, denn so stehen die CH_3 -Gruppe an C(3) und H an C(2) in *cis*-Anordnung, was zu einem Abschirmeffekt der C(2), CH_3 - σ -Bindung in bezug auf H an C(2) führt [7d]. H an C(2) erscheint deshalb in *trans*-**19** im Vergleich zu *cis*-**19** um 0,54 ppm nach höherem Feld verschoben. Den entgegengesetzten Effekt beobachtet man für die Position der Methylgruppe an C(3). Diese erscheint bei *cis*-**19** im Vergleich zu *trans*-**19** um 0,23 ppm nach höherem Feld verschoben, da in *cis*-**19** die Vinylgruppe an C(2) und die Methylgruppe an C(3) in *cis*-Anordnung zueinander stehen.

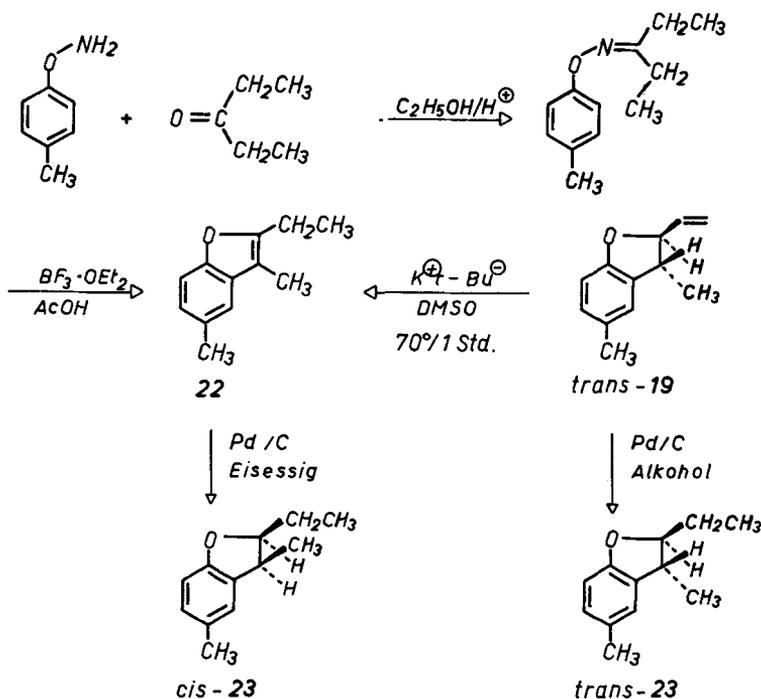
7) In Hexadeuterio-aceton ist die Differenz in den chemischen Verschiebungen der beiden H an C(2) etwas grösser, so dass hier eine geminale Kopplung von etwa 16–18 Hz dem Spektrum entnommen werden kann.

Die vorgenommene sterische Zuordnung von *trans*- und *cis*-**19** wird durch den Nachweis eines intramolekularen Kern-Kern-Overhauser-Effektes (N.O.E.) [8] in der *trans*-Verbindung bestätigt⁸⁾. Bei Bestrahlung des Dubletts der Methylgruppe an C(3) nahm die Signalfäche des Protons an C(2) um 23% zu.

Um die Struktur von *trans*- und *cis*-**19** auch noch auf chemischem Wege zu beweisen, wurde 2-Äthyl-3,5-dimethylcumaron (**22**) auf dem im Schema 1 angegebenen Wege hergestellt (vgl. [9]).

Zu demselben Produkt gelangte man durch Isomerisierung von *trans*-**19** in Dimethylsulfoxid mit Kalium-*t*-butylat. Hydrierung von **22** mit Pd/C in Eisessig bei Raumtemperatur [7a] lieferte reines *cis*-2-Äthyl-3,5-dimethylcumaron (*cis*-**23**), während *trans*-**19** bei der Hydrierung mit Pd/C in Äthanol reines *trans*-**23** ergab. Im NMR-

Schema 1



Spektrum (vgl. Tab. 4) zeigt *cis*-**23** eine Kopplung $J_{2,3} = 5,5$ Hz, während *trans*-**23** eine Kopplung $J_{2,3} = 7,6$ Hz aufweist⁹⁾. Ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-**19** lieferte bei der Hydrierung mit Pd/C in Äthanol ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-**23**, das die gleiche prozentuale Zusammensetzung zeigte wie das Eduktgemisch. Die Zuordnung

⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. Lugtenburg, Universität Leiden, bestens für diese Messungen.

⁹⁾ Nach Tarbell et al. [7a] besitzt *cis*-2-Isopentyl-3,4-dimethylcumaron eine Kopplung $J_{2,3}$ von 7,0 Hz, während die *trans*-Verbindung eine entsprechende Kopplung von 4,8 Hz aufweist. Man erkennt daran, dass aufgrund der Kopplungskonstante $J_{2,3}$ keine Entscheidung über die Konfiguration von 2,3-disubstituierten Cumaranen gefällt werden kann (vgl. [7]).

Tabelle 3. Thermische Umlagerung der 2-(1'-Arylallyl)-phenole in der 10fachen Menge N,N-Diäthylamin

Edukte	Bedingungen (°C/Std.)	Produkte	Bemerkungen
R = H, R' = H	225/69	26	10,6% 27 c)
R = H, R' = OCH ₃	225/69	4,3	2% 31 d)
R = OCH ₃ , R' = H	225/69	3	
R = CH ₃ , R' = H	225/69	1,9	37% 12 zurückgewonnen
R = CH ₃ , R' = CH ₃	225/69	1,6	16% 13 zurückgewonnen
R = CH ₃ , R' = OCH ₃	225/69	4,0	2% 14 zurückgewonnen
R = CH ₃ , R' = Br	225/69	1,0	30% 15 zurückgewonnen
R = CH ₃ , R' = CN	225/59 ^e)	f)	40% 21 f)
		42	43

a) Präparative Ausbeuten; Gehalt an *cis*-Isomeren NMR-spektroskopisch bestimmt.

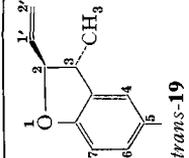
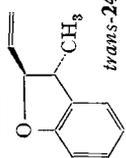
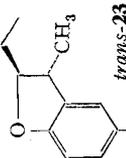
b) Gas-chromatographisch im isolierten Cumarangemisch bestimmt.

c) 4-(3-Phenylallyl)-phenol (**27**).d) 4-[3'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-phenol (**31**).

e) Lösungsmittel Decan, Verdünnung 1:85.

f) *cis*-**42** im NMR-Spektrum nicht erkennbar.g) 2-[1'-(*p*-Cyanophenyl)-propenyl]-4-methylphenol (**21**).

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren von Cumaranderivaten in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

Alkylsubstituierte Cumarane	H an C(2)	H an C(3)	CH ₃ an C(3) bzw. C(2)	H an C(1')	H an C(2')	CH ₃ an C(5)	H an C(7)	H an C(4), C(6) und C(5)
 $trans-19$	4,46; <i>t</i> mit Feinstr., $J_{2,3^b)} \approx J_{2,1'} \sim 7$	3,3-2,9; <i>qi</i> -artiges m , $J_{3,2} \approx J_{3,CH_3} \approx 7$	1,28; d , $J_{CH_3,3} = 7,2$ $J_{1',2'}^{trans} = 17$ Feinstr., $J_{1',2'}^{cis} = 10$ $J_{1',2'}^{trans} = 17$ $J_{1',2'}^{cis} = 6,5$	6,15-5,76; $d \times d \times d$, $J_{1',2'}^{trans} = 17$ Feinstr., $J_{1',2'}^{cis} = 5,16$; d mit Feinstr., $J_{1',2'}^{cis} = 10$	<i>trans</i> : 5,29; 2,25; <i>s</i> d mit Feinstr., $J_{ortho} = 9$	CH ₃ an C(5)	6,53; d mit Feinstr., $J_{ortho} = 9$	4: 6,75; <i>s</i> ; 6: 6,68-6,65; d mit Feinstr., $J_{ortho} = 9$
$cis-19$	5,00; <i>t</i> mit Feinstr. ^{d)} $J_{2,3} \approx e)$ $J_{2,1'} \approx 7,5$	3,55-3,1 ^{d)} ; <i>qi</i> -artiges m $J_{CH_3,3} = 7$	1,09; d , $J_{CH_3,3} = 7$	6,15-5,7; m ^{e)} 5,45-4,9; m ^{d)}	2,23; <i>s</i>	CH ₃ an C(5)	6,53; d mit Feinstr., $J_{ortho} = 8,5$	4: 6,75; <i>s</i> ; 6: 6,88-6,65; breites d
 $trans-24$	$\sim 4,2-4,7$; m ^{e)}	3,35-2,95; <i>qi</i> -artiges m , $J_{3,CH_3} \approx J_{3,2} \approx 7$	1,30; d , $J_{CH_3,3} = 7$	5,2-5,8; m	5,1-5,5; m ^{e)} -	CH ₃ an C(5)	6,65; d mit Feinstr., $J_{ortho} \sim 8$ $J_{meta} \sim 2,5$	7,2-6,75; m
 $trans-23$	4,06; $d \times t$, $J_{2,3} \sim 8$ $J_{2,1'} = 6,5$	3,01; <i>qi</i> -artiges m $J_{CH_3,3} \approx 7$	1,27; d , $J_{CH_3,3} \approx 7$	1,9-1,6; m	1,03; <i>t</i> , $J_{1',2'} = 7$	CH ₃ an C(5)	6,49; d ; $J_{ortho} = 8$	4: 6,74; breites <i>s</i> ; 6: 6,9-6,66; breites d
$cis-23$ ^{g)}	4,38; $d \times t$, $J_{2,3} = 5,4$	3,16; <i>qi</i> -artiges m $J_{CH_3,3} = 7$	1,05; d , $J_{CH_3,3} = 7$	1,8-1,4; m	1,02; <i>t</i> , $J_{1',2'} = 7$	CH ₃ an C(5)	6,48; d , $J_{ortho} \approx 8,5$	6,85-6,65 m

^{a)} Angaben in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als internem Standard; Kopplungen in Hz; Spektren bei 100 MHz. *s* = Singulett, d = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett und *m* = Multiplett.

^{b)} $J_{2,3}^{trans} = 8,5$ Hz, bestimmt durch Doppelresonanz (Einstr. bei 1,28 ppm) und Tripletresonanz (Einstr. bei 1,28 und 5,9 ppm).

^{c)} Gemischspektrum; vgl. exp. Teil.

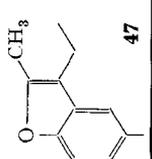
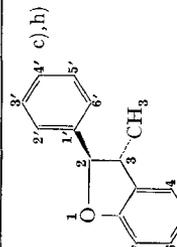
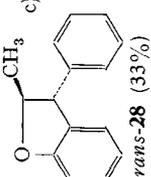
^{d)} Teilweise verdeckt.

^{e)} $J_{2,3}^{cis} = 8,5$ Hz, bestimmt durch Doppelresonanz (Einstr. bei 1,09 ppm) und Tripletresonanz (Einstr. bei 1,09 und 5,9 ppm).

^{f)} *trans*-Form durch N.O.E. bewiesen: Einstrahlung in das d der CH₃-Gruppe an C(3) bei 1,28 ppm bewirkte Zunahme der Integralintensität des Signals von H an C(2) (4,46 ppm) um 23%.

^{g)} 204/CAT; Wir danken Herrn Dr. R. Kaptein, Universität Leiden, für die Messung dieses Spektrums.

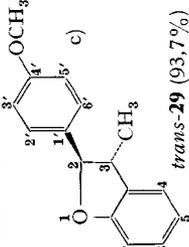
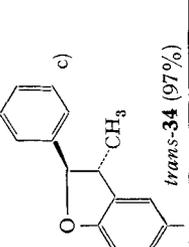
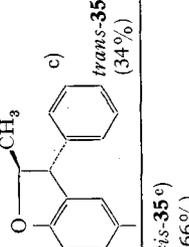
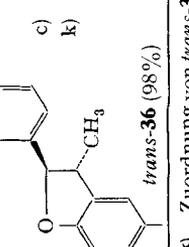
Tabelle 4. (Fortsetzung)

Alkylsubstituierte Cumarane	H an C(2)	H an C(3)	CH ₃ an C(3) bzw. C(2)	H an C(1')	H an C'(2)	CH ₃ an C(5)	H an C(7)	H an C(4), C(6) und C(5)
 22	–	–	2,09; s	2,70; q, <i>J</i> _{1',2'} = 7,5	1,28; t, <i>J</i> _{2',1'} = 7,5	2,39; s	7,13; d, <i>J</i> _{ortho} = 8,5	4: 7,06; s; 6: 6,89; <i>d</i> × <i>d</i> ; <i>J</i> _{ortho} = 8,5 <i>J</i> _{meta} = 2
 47	–	–	2,32; s	2,57; q <i>J</i> _{1',2'} = 7,5	1,20; t, <i>J</i> _{2',1'} = 7,5	2,39; s	7,15–7,0 ^a ; <i>d</i>	4: 7,07; s; 6: 6,85; <i>d</i> × <i>d</i> ; <i>J</i> _{ortho} = 8,5 <i>J</i> _{meta} = 2
Arylsubstituierte Cumarane	H an C(2)	H an C(3)	CH ₃ an C(3) bzw. C(2)	Subst. an C(5)	Subst. an C(4')	H an C(7)	H an C(4), (6) und (5)	H an C(2'), (3') (4'), (5'), (6')
 trans-26 (97%)	5,00; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6	3,28; <i>qi</i> , <i>J</i> _{3,2} ≈ <i>J</i> _{3,CH3} ≈ 7,5	1,30; <i>d</i> , <i>J</i> _{C_{H3},3} = 7,0	–	–	7,4–6,65; <i>m</i> (aromat. Protonen)	–	–
<i>cis</i> - 26 ^{c)} (3%)	5,61; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6	3,48; <i>qi</i>	0,72; <i>d</i> , <i>J</i> _{C_{H3},3} = 7,0	–	–	–	–	–
 trans-28 (33%)	4,56; <i>q</i> × <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6 <i>J</i> _{2,CH3} = 6,0	4,08; <i>d</i> , <i>J</i> _{3,2} = 8,6	1,48; <i>d</i> , <i>J</i> _{C_{H3},2} = 6,5	–	–	7,3–6,6; <i>m</i> (aromat. Protonen)	–	–
<i>cis</i> - 28 ^{c)} (67%)	4,95; <i>q</i> × <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6 <i>J</i> _{2,CH3} = 6,5	4,43; <i>d</i> , <i>J</i> _{3,2} = 8,6	0,98; <i>d</i> , <i>J</i> _{C_{H3},2} = 6,5	–	–	7,3–6,6; <i>m</i> (aromat. Protonen)	–	–

^{b)} *trans*-Form durch N.O.E.-Messung bewiesen: Einstrahlung in CH₃ bei 1,30 ppm bewirkt Zunahme der Integralintensität des *d* bei 5,0 ppm (H an C(2)) um 14%. Einstrahlung in *d* bei 5,0 ppm bewirkt keine Zunahme der Integralintensität des *qt* bei 3,28 ppm.

^{c)} Nicht zu erkennen.

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Arylsubstituierte Cumarane	H an C(2)	H an C(3)	CH ₃ an C(3) bzw. C(2)	Subst. an C(4')	H an C(7)	H an C(4), (6) und (5)	H an C(2'), (3') (4'), (5'), (6')
 <p><i>trans</i>-29 (93,7%)</p>	4,88; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6	3,32; <i>qi</i> , <i>J</i> ≈ 8	1,36; <i>d</i> , <i>J</i> _{CH₃,3} = 6,8	3,73; <i>s</i>	7,35–6,65; <i>m</i>	7,24, 6,78; <i>AA'BB'</i> - System ^d), <i>J</i> _{ortho} = 8,8	
 <p><i>cis</i>-29e (6,3%)</p>	5,64; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6	ⁱ)	0,78; <i>d</i> , <i>J</i> _{CH₃,3} = 6,8	3,73; <i>s</i>	ⁱ)	ⁱ)	
 <p><i>trans</i>-34 (97%)</p>	4,99; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6	3,26; <i>qi</i> , <i>J</i> ≈ 8	1,35; <i>d</i> , <i>J</i> _{CH₃,3} = 6,8	–	6,61; <i>d</i> , <i>J</i> _{ortho} = 8,5	6: 6,9–6,7; <i>d</i> mit Feinstr. ^d) 4: 6,79; <i>s</i> ^d)	7,4–7,1; <i>m</i>
 <p><i>cis</i>-34e (3%)</p>	5,62; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6	ⁱ)	0,72; <i>d</i> , <i>J</i> _{CH₃,3} ≈ 7	–	ⁱ)	ⁱ)	
 <p><i>cis</i>-35 (66%)</p>	4,51; <i>d</i> × <i>q</i> , <i>J</i> _{2,3} = 9 <i>J</i> _{CH₃,3} = 6,5	4,00; <i>d</i> , <i>J</i> _{3,2} = 9	1,42; <i>d</i> , <i>J</i> _{CH₃,2} = 6,5	–	2,17; <i>s</i>	7,5–6,5; <i>m</i>	
 <p><i>cis</i>-35c (66%)</p>	4,90; <i>d</i> × <i>q</i> , <i>J</i> _{2,3} = 9 <i>J</i> _{CH₃,2} = 6,5	4,33; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 9	0,94; <i>d</i> , <i>J</i> _{CH₃,2} = 6,5	–	2,17; <i>s</i>	7,5–6,5; <i>m</i>	
 <p><i>trans</i>-36 (98%)</p>	4,94; <i>d</i> , <i>J</i> _{2,3} = 8,6	3,23; <i>qi</i> , <i>J</i> ≈ 8	1,31; <i>d</i> , <i>J</i> _{CH₃,3} = 7	2,28; 2,23; 2 <i>s</i>	6,60; <i>d</i> , <i>J</i> _{ortho} = 7,5	6: 6,95–6,7 ^d) <i>d</i> mit Feinstr. 4: 6,78; <i>s</i> <i>J</i> _{ortho} = 8,2	7,16, 7,02; <i>AA'BB'</i> - System, <i>J</i> _{ortho} = 8,2

k) Zuordnung von *trans*-**36** erfolgte durch N.O.E.-Messung: Einstrahlung in CH₃ an C(3) bei 1,31 ppm bewirkte Zunahme der Integralintensität des *d* bei 4,94 ppm (H an C(2)) um 14%. Einstrahlung in das *d* bei 4,94 ppm bewirkte keine Zunahme der Integralintensität des *qi* bei 3,23 ppm (H an C(3)).

Tabelle 4. (Fortsetzung)

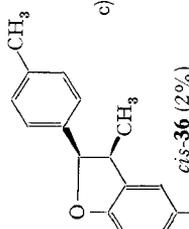
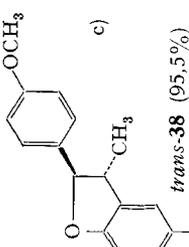
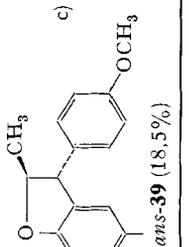
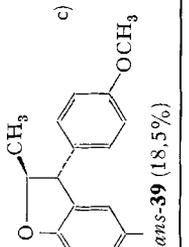
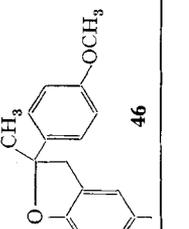
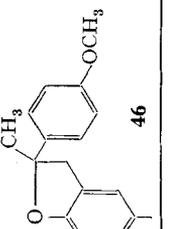
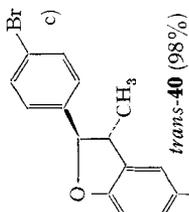
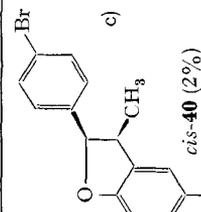
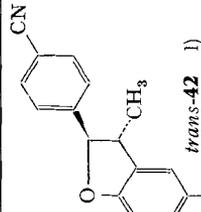
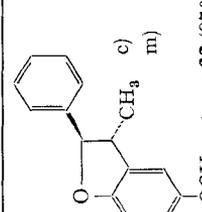
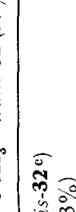
Arylsubstituierte Cumarane	H an C(2)	H an C(3)	CH ₃ an C(3) bzw. C(2)	Subst. an C(5)	Subst. an C(4)	H an C(7)	H an C(4), (6) und (5)	H an C(2'), (3'), (4'), (5'), (6')
 <i>cis</i> - 36 (2%) c)	5,57; <i>d</i> , $J_{2,3} \approx 8,6$	i)	0,72; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7$	2,28; 2,23; 2 _s	i)	i)	i)	i)
 <i>trans</i> - 38 (95,5%) c)	4,92; <i>d</i> , $J_{2,3} = 9$	3,24; <i>qi</i> , $J \approx 7,5$	1,30; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7$	2,23; <i>s</i>	3,66; <i>s</i>	6,60; <i>d</i> , $J_{\text{ortho}} = 8$	4: 6,78; <i>s</i> ; 6: 6,9-6,75; breites <i>d</i>)	7,19, 6,75; <i>AA'BB'</i> - System, $J_{\text{ortho}} \approx 8,5$
 <i>cis</i> - 38e (4,5%) c)	5,56; <i>d</i> , $J_{2,3} \approx 8,8$	i)	0,72; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7$	2,23; <i>s</i>	3,66; <i>s</i>	i)	i)	i)
 <i>trans</i> - 39 (18,5%) c)	4,6-4,35; <i>m</i>)	3,97; <i>d</i> , $J_{3,2} = 9$	1,45; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,2} = 6,5$	2,21; <i>s</i>	3,7; <i>s</i>	7,35-6,5; <i>m</i>		
 <i>cis</i> - 39e (63%) c)	5,05-4,7; <i>m</i>)	4,32; <i>d</i> , $J_{3,2} = 9$	0,97; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,2} = 6,5$	2,21; <i>s</i>	3,7; <i>s</i>	7,35-6,5; <i>m</i>		
 46	-	3,23 <i>AB</i> -System, $J_{\text{gem}} \approx 17$	1,65; <i>s</i>	2,21; <i>s</i>	3,73; <i>s</i>	6,62; <i>d</i> , $J_{\text{ortho}} \sim 9$	4: 6,87; <i>s</i> ; 6: 6,90-6,75; breites <i>d</i>)	7,32, 6,72; <i>AA'BB'</i> - System

Tabelle 4 (Fortsetzung)

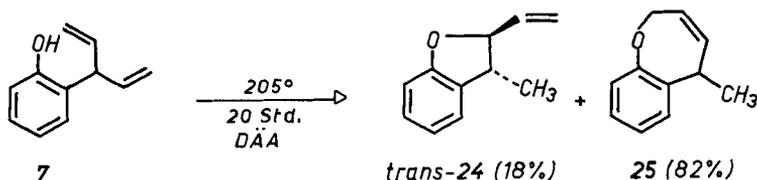
Arylsubstituierte Cumarane	H an C(2)	H an C(3)	CH ₃ an C(3) bzw. C(2)	Subst. an C(5)	Subst. an C(4')	H an C(7)	H an C(4), (6) und (5)	H an C(2'), (3'), (4'), (5'), (6')
 <i>trans</i> - 40 (98%)	4,95; <i>d</i> , $J_{2,3} = 8,6$	3,21; <i>qi</i> , $J \sim 8$	1,34; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7$	2,25; <i>s</i>	-	6,62; <i>d</i> , $J_{\text{ortho}} \sim 8$	4: 6,80; <i>s</i> ; 6: 6,95-6,75; <i>m</i> ^d)	7,40, 7,16; <i>AA'BB'</i> - System, $J_{\text{ortho}} = 8,5$
 <i>cis</i> - 40 (2%)	5,56; <i>d</i> , $J_{2,3} = 8,6$	<i>i</i>)	0,72; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7$	2,25; <i>s</i>	-	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)
 <i>trans</i> - 42 1)	5,1; <i>d</i> , $J_{2,3} = 8,3$	3,5-3,15; <i>m</i>	1,44; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7$	2,28; <i>s</i>	-	6,66; <i>d</i> , $J_{\text{ortho}} \sim 8$	4: 6,83; <i>s</i> mit Feinstr. 6: 7,0-6,75; <i>m</i> ^d)	7,61, 7,48; <i>AA'BB'</i> - System, $J_{\text{ortho}} = 9$
 <i>cis</i> - 32 e) (3%)	4,98; <i>d</i> , $J_{2,3} = 8,6$	3,25; <i>qi</i> , $J \sim 8$	1,30; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7,0$	3,61; <i>s</i>	-	6,7-6,55; <i>m</i>	7,5-7,1; <i>m</i>	<i>i</i>)
 <i>trans</i> - 32 (97%)	5,60; <i>d</i> , $J_{2,3} = 8,6$	<i>i</i>)	0,72; <i>d</i> , $J_{\text{CH}_3,3} = 7$	3,61; <i>s</i>	-	<i>i</i>)	<i>i</i>)	<i>i</i>)

1) Wegen der geringen Substanzmenge war *cis*-**42** im NMR.-Spektrum nicht erkennbar.

m) *trans*-Zuordnung erfolgte durch N.O.E.: Einstrahlung in CH₃ an C(3) bei 1,30 ppm bewirkte Zunahme der Integralintensität des *d* bei 4,98 (H an C(2)) um 11%.

von *trans*- und *cis*-**23** erfolgte in diesem Falle durch Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeiten mit denen der reinen Isomeren.

Beim 20stdg. Erhitzen von 2-(1'-Vinylallyl)-phenol (**7**) in N,N-Diäthylanilin auf 205° wurden laut gas-chromatographischer Auswertung 15,5% *trans*-2-Vinyl-3-methylcumaran (*trans*-**24**) und 72% 5-Methyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**25**) gebildet. Daneben liessen sich noch 12,5% Edukt nachweisen. *trans*-**24** und **25** wurden als Gemisch isoliert und nicht weiter aufgetrennt. Die Struktur der beiden Produkte folgt eindeutig aus dem NMR.-Spektrum des Gemisches (vgl. Tab. 4). Die Zuordnung der Konfiguration von **24** erfolgte durch Vergleich mit dem NMR.-Spektrum von *trans*-**19**. In beiden Fällen erscheint das Dublett der Methylgruppe an C(3) bei etwa 1,30 ppm. Die Resonanzpositionen des Benzoxepins **25** sind im exp. Teil aufgeführt.



3.2. Thermische Umlagerung der 2-(1'-Aryllallyl)-phenole. – Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, ergeben die 2-(1'-Aryllallyl)-phenole **9–15** beim Erhitzen im 10fachen Volumen N,N-Diäthylanilin auf 225° in ausgezeichneten Ausbeuten die entsprechenden *trans*-2-Aryl-3-methylcumarane (*trans*-**26**, **-29**, **-32**, **-34**, **-36**, **-38** und **-40**). Die isomeren *cis*-Cumarane treten dabei nur in geringen Mengen auf. Die Struktur der Cumarane folgt eindeutig aus den NMR.-Spektren (vgl. Tab. 4). In allen Fällen ist die Kopplung $J_{2,3}$ in den *trans*-Formen praktisch gleich gross wie in den *cis*-Formen und liegt im Bereich von 8,6–9,0 Hz (vgl. [7b]). Für die Cumarane *trans*-**26**, *trans*-**32** und *trans*-**36** wurde die Konfigurationszuordnung deshalb auf Grund von N.O.E.-Messungen vorgenommen. Bei allen drei Verbindungen nahm die Signalfäche für H an C(2) bei Bestrahlung des Dubletts der Methylgruppe an C(3) um etwa 14% zu, während bei Bestrahlung des Dubletts für H an C(2) keine Änderung in der Signalfäche für H an C(3) beobachtet wurde, was nur mit der *trans*-Anordnung von H an C(2) und C(3) im Einklang steht. Mit dieser Konfigurationszuordnung sind auch die chemischen Verschiebungen in den *trans*- und *cis*-Cumaranen gut vereinbar. Bei allen *trans*-Cumaranen erscheint die Methylgruppe an C(3) im Vergleich zu den *cis*-Formen um etwa 0,6 ppm nach tieferem Feld verschoben, was gut mit dem Abschirmeffekt des Phenylkerns in den *cis*-Formen erklärt werden kann. Gerade die umgekehrten chemischen Verschiebungsdifferenzen beobachtet man für H an C(2), das bei den *trans*-Cumaranen um etwa 0,6 ppm nach höherem Feld verschoben erscheint, was wahrscheinlich auf den Abschirmeffekt der C(2), CH₃- σ -Bindung in den *trans*-Formen zurückzuführen ist.

Die invers substituierten 2-Methyl-3-arylcumarane **28**, **30**, **33**, **35**, **37**, **39** und **41** treten bei den thermischen Umlagerungen nur in sehr geringen Mengen auf. Ihre Zuordnung beruht im Falle von **28**, **35** und **39** auf einem gas-chromatographischen Retentionszeitenvergleich mit den Cumaranen (**28**, **35** und **39**), die bei der säure-katalysierten Cyclisierung von **9**, **12** und **14** isoliert und charakterisiert wurden (vgl. Abschnitt 4). In allen anderen Fällen wurde die Zuordnung nur auf Grund von gas-

chromatographischen Retentionszeitverhältnissen, die an authentischen Cumaranen bestimmt wurden, vorgenommen.

Bei freier 4-Stellung im Phenolteil der 2-(1'-Aryllallyl)-phenole (Phenole **9** und **10**) werden neben den Cumaranen in 10,6 bzw. 2% Ausbeute auch noch die 4-(3'-Aryllallyl)-phenole **27** und **31** gebildet (vgl. hierzu [10]). Ihre Struktur geht aus ihren NMR.-Spektren hervor (vgl. exp. Teil).

Einen besonderen Fall stellt die thermische Umlagerung von 2-[1'-(p-Cyanophenyl)-allyl]-4-methylphenol (**16**) dar. Versuche, **16** unter den üblichen Bedingungen (vgl. Tab. 3) umzulagern, führten fast ausschliesslich zur Bildung des isomerisierten 2-[1'-(p-Cyanophenyl)-propenyl]-4-methylphenols (**21**). Daneben entstanden grössere Mengen nicht destillierbarer Produkte. Erst die Erhitzung von **16** in der 85fachen Menge Decan während 59 Std. lieferte das gewünschte *trans*-2-(p-Cyanophenyl)-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**42**) in 17proz. isolierter Ausbeute. Das isomere 3-(p-Cyanophenyl)-2,5-dimethylcumaran (**43**) konnte nicht nachgewiesen werden (vgl. [2] [6]). Neben *trans*-**42** bildeten sich noch 40% **21**, das auf Grund des NMR.-Spektrums (vgl. exp. Teil) als *E*-*Z*-Gemisch vorlag [11].

Um Aufschluss über den Mechanismus der thermischen 2-Allylphenol→Cumaran-Umlagerung zu erhalten, wurde die Kinetik der Umlagerung von 2-(1'-Phenylallyl)-

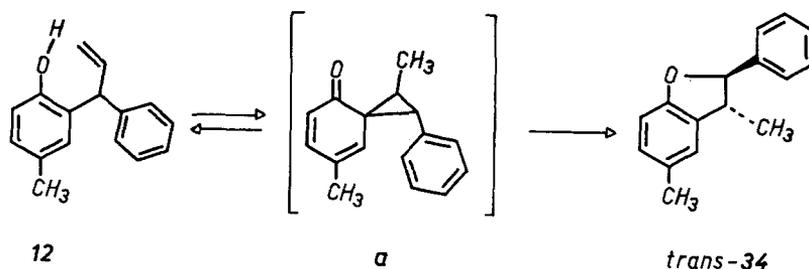


Tabelle 5. Geschwindigkeiten der thermischen Umlagerung von 2-(1'-Aryllallyl)-4-methylphenolen in *N,N*-Diäthylanilin^{a)}

Verbindung	Temperatur (°C)	$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (Std.)
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}(p)$	200,4	0,86	223
	221,3	4,68	41
R = CH ₃ 13	200,4	1,73	111
R = OCH ₃ 14	200,4	ca.10,6 ^{b)}	ca. 18
R = Br 15	200,4	1,01	190

a) Die Umlagerungen erfolgten in der 15fachen Gewichtsmenge *N,N*-Diäthylanilin. Die Produktzusammensetzung wurde gas-chromatographisch bestimmt.

b) Die k -Werte der Umlagerung von **14** streuten stark, da die gas-chromatographische Analyse Schwankungen aufwies.

(**12**), 2-[1'-(*p*-Methylphenyl)-allyl]- (**13**), 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]- (**14**) und 2-[1'-(*p*-Bromphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**15**) bei 200,4° in der 15fachen Gewichtsmenge N,N-Diäthylanilin gas-chromatographisch ermittelt. Die nach 1. Ordnung erhaltenen *k*-Werte sind in Tab. 5 zusammengestellt. Für **12** wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit auch noch bei 221,3° bestimmt. Aus den erhaltenen *k*-Werten lässt sich abschätzen, dass in diesem Falle ΔH^\ddagger etwa 32 kcal/Mol und ΔS^\ddagger etwa -17 Clausius (*e.u.*) beträgt. Man kann der Tab. 5 entnehmen, dass der *p*-Substituent im 1'-Phenylkern nur einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umlagerung ausübt. Um aufzuzeigen, dass die beobachtete Umlagerungsgeschwindigkeit diejenige der Umlagerung des Zwischenproduktes **a** der abnormalen Claisen-Umlagerung und nicht diejenige der abnormalen Claisen-Umlagerung selbst ist, wurde die Geschwindigkeit der Umlagerung von **12** in N,N-Diäthylanilin mit derjenigen von O-d-**12** in N,N-Diäthyl-2,4,6-d₃-anilin bei 219° verglichen. Man erhielt dabei für **12** und O-d-**12** folgende Werte: $k_H = 3,48 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_D = 3,10 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, d. h. $k_H/k_D = 1,12$. Dies zeigt, dass die Bildung des Zwischenproduktes **a** nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, denn der primäre Isotopieeffekt der abnormalen Claisen-Umlagerung beträgt etwa $k_H/k_D = 2,8$ [3b].

Des weiteren lieferte eine präparative Umlagerung von O-d-**12** in der 50fachen Menge N,N-Diäthyl-2,4,6-d₃-anilin bei 225° während 75,5 Std. 51% deuteriertes *trans*-**34**. NMR.-spektroskopisch liessen sich bei *trans*-**34** 2,28 D in der Methylgruppe an C(3) und 0,89 D im Bereich der aromatischen Protonen nachweisen (vgl. exp. Teil). H an C(3) erscheint als breites Dublett mit $J_{2,3} = 8,6 \text{ Hz}$ bei 3,25 ppm, was im Einklang mit dem hohen Deuteriumeinbau in die Methylgruppe an C(3) steht. Dieser Versuch zeigt ebenfalls, dass sich das Zwischenprodukt **a** in rascher reversibler Reaktion bildet, so dass Deuterium vom deuterierten Diäthylanilin auf die OH-Gruppe in **12** übertragen werden kann.

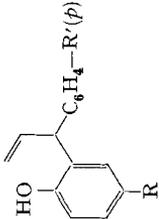
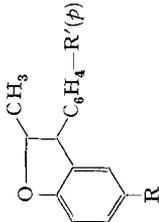
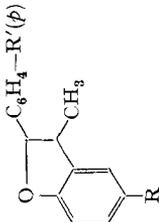
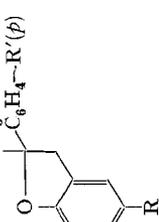
4. Säurekatalysierte Umlagerungen

Die säurekatalysierte Cyclisierung von 2-Allylphenolen mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig [12] führt in der Regel zu substituierten Cumaranen und Chromanen [12] [13]. Beide Verbindungsklassen lassen sich aus einer γ - bzw. β -Protonierung der Allylkette und anschliessendem Ringschluss ableiten.

Wie Tab. 6 zeigt, ergibt die säurekatalysierte Umlagerung der 2-(1'-Arylallyl)phenole **9** (vgl. [12a]), **12** und **14** nicht nur die erwarteten 2-Methyl-3-arylcumarane **28**, **35** und **39**, sondern auch die von der thermischen Umlagerung her bekannten 2-Aryl-3-methylcumarane **26**, **34** und **38**. Daneben bilden sich noch geringere Mengen der 2-Methyl-2-arylcumarane **44**, **45** und **46**.

Die isomeren Cumarane liessen sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel und präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten mit Hexan/Benzol auftrennen. Die Konfigurationszuordnung der 2-Aryl-3-methylcumarane war schon bei den thermischen Umlagerungsprodukten der entsprechenden Phenole vorgenommen worden. Die 2-Methyl-3-arylcumarane wurden als *trans*-/*cis*-Gemische erhalten, in denen das *cis*-Isomere überwog (60%). Ihre Struktur geht eindeutig aus dem Gemisch-NMR.-Spektrum hervor (vgl. Tab. 4). Auch bei *trans*- und *cis*-**28**, **-35** und **-39** beträgt die $J_{2,3}$ -Kopplung sowohl für das *trans*- als auch für das *cis*-Isomere 8,6 Hz. Eine Konfigurationszuordnung liess sich leicht durch Vergleich der Reso-

Tabelle 6. Säurekatalysierte Umlagerung von 2-(1'-Arylallyl)-phenolen in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure^{a)}

		Ausbeute (isoliert)		<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)		<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)		%
9	R = R' = H	58%	34,3	28	46	15	26	2	2,6 ^{b)}	44		
12	R = CH ₃ , R' = H	60%	25,1	35	41,2	24,9	34	3,5	5,4 ^{b)}	45		
14	R = CH ₃ , R' = OCH ₃	60%	24,4	39	42,2	16,4	38	2,0	15,0	46		

^{a)} 0,45 M Phenollösung (Eisessig/48proz. wässrige HBr-2:1).

^{b)} Gas-chromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit der von **46** identifiziert (vgl. exp. Teil).

nanzpositionen für die Methylgruppen in den *trans*- und *cis*-Formen der isomeren 2- und 3-Aryl-methylcumarane treffen. Bei den 3-arylsubstituierten Cumaranen wurde demjenigen Isomeren mit dem Methylgruppeneublett (CH_3 an C(2)) bei höherem Feld wie bei den 2-arylsubstituierten Cumaranen die *cis*-Anordnung zugeschrieben (vgl. Abschnitt 3.2.). Im Falle von **28** wurde die *cis*- und *trans*-Form gas-chromatographisch aufgetrennt. Weder bei *trans*- noch, wie zu erwarten, bei *cis*-**28**, konnte bei Bestrahlung der Methylgruppe an C(2) für H an C(3) ein N.O.E. nachgewiesen werden. Das Fehlen eines N.O.E. für H an C(3) in *trans*-**28** beruht wahrscheinlich auf einer kompetitiven Relaxation von H an C(3) durch H an C(4) (vgl. [8c]).

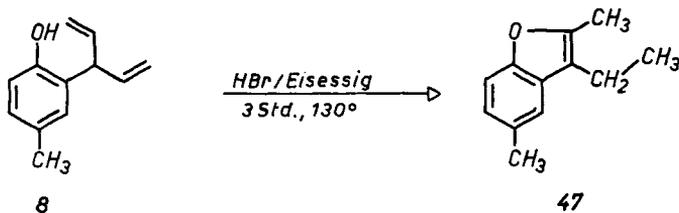
Von den entstandenen 2-Methyl-2-arylcumaranen **44**, **45** und **46** konnte nur 2-(*p*-Methoxyphenyl)-2,5-dimethylcumaran (**46**) in weitgehend reiner Form isoliert werden. Im NMR.-Spektrum von **46** (vgl. Tab. 4) erscheint die Methylgruppe an C(2) als Singulett bei 1,65 ppm, während die beiden H an C(3) in Tetrachlorkohlenstoff fast dieselbe chemische Verschiebung besitzen und als schwach erkennbares *AB*-System ($J_{\text{gem}} \approx 17$ Hz) bei 3,23 ppm auftreten. Diese Resonanzposition sowie die geminale Kopplung von 17 Hz schliessen eine Stellung der H-Atome neben dem Sauerstoff an C(2) aus (vgl. hierzu z. B. [14]). Somit können nur die Methylgruppe und die *p*-Methoxyphenylgruppe an C(2) gebunden sein. Im Aromatenbereich erscheint H an C(7) als Dublett bei 6,62 ppm. Diese Position stimmt gut mit H an C(7) anderer Cumarane überein (vgl. Tab. 4). Im weiteren erkennt man das *AA'BB'*-System des *p*-Methoxyphenylrestes, teilweise überlagert vom Dublett von H an C(6) und dem breiten Singulett von H an C(4).

44 und **45** konnten nicht isoliert werden. Ihre mutmassliche Struktur folgt aus einem Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeitverhältnisse von **46** in bezug auf **38** und **39** und von **44** in bezug auf **26** und **28** bzw. **45** in bezug auf **34** und **35** (Retentionszeitverhältnisse: $46/38 = 0,832$ und $46/39 = 1,284$; gefunden für $45/34 = 1,283$ und $45/35 = 0,828$ und für $44/26 = 1,260$ und $44/28 = 0,817$).

Alle Cumarane waren unter den Umlagerungsbedingungen (Eisessig/48proz. wässrige HBr 2:1) stabil.

Die Behandlung von **8** mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig während 3 Std. bei 130° führte zur Hauptsache zu einem neuen Produkt, das als 2-Methyl-3-äthylcumaron (**47**) identifiziert werden konnte.

Es zeigte im NMR.-Spektrum (vgl. Tab. 4) in den chemischen Verschiebungen der 2-Methyl- und der Methylengruppe deutliche Unterschiede zum isomeren 2-Äthyl-3-methylcumaron (**22**), das schon voranstehend (Abschnitt 3.1.) besprochen wurde¹⁰⁾.



¹⁰⁾ Bei einer analytischen Umlagerung von **8** in 0,11 N Perchlorsäure in Eisessig bei 104° wurden neben **47** intermediär weitere Produkte beobachtet, die aber nicht näher charakterisiert wurden.

Bei der Behandlung von 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**) mit Perchlorsäure in Eisessig bei 104° wurden, wie aus Tab. 7 hervorgeht, in sehr rascher Reaktion *trans*- und *cis*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*- und *cis*-**19**) gebildet (vgl. hierzu [15])¹¹⁾.

Tabelle 7. Säurekatalysierte Umlagerung von 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**) in einer Lösung von 0,1 N Perchlorsäure in Eisessig bei 104°

Reaktionsdauer (Min.)	Oxepin 18 (%)	Cumaran <i>trans</i> - 19 (%)	Cumaran <i>cis</i> - 19 (%)	X ^{a)} (%)	Höher molekulare Produkte ^{b)} (%)
0,5	55,1	27,5	11,1	4,2	0,8
2	7,4	58,6	23,3	8,5	2
5	0,5	64,3	22,9	9,8	3,8
10	–	65,6	18,9	11,1	4,4
31	–	62,8	11,9	20,5	5,2
90	–	41,9	7,0	37,8	14,3
240	–	15,6	3,3	59,7	21,4
420	–	6,2	0,7	66,7	27,0

a) Wegen der geringen Substanzmenge nicht identifiziertes Produkt.

b) Gas-chromatographisch indirekt durch internen Standard bestimmt (vgl. exp. Teil).

5. Photochemische Umlagerung der 2-(1'-Aryllallyl)-phenole

Es ist von uns [13] und anderen [16] schon früher berichtet worden, dass 2-Allylphenole nicht nur säurekatalysiert, sondern auch photochemisch zu Cumaranen und Chromanen cyclisiert werden können. Die Produktverhältnisse der säure- und lichtkatalysierten Reaktion sind sehr ähnlich [13], weshalb eine Cyclisierung ausgehend vom Singulett-Zustand des Phenolteiles und anschliessender Protonierung der Allyldoppelbindung vorgeschlagen wurde [13] (vgl. auch Diskussion, Abschnitt 6.3.).

Es schien deshalb interessant, die Photocyclisierung der 2-(1'-Aryllallyl)-phenole an zwei Beispielen zu untersuchen.

Die gas-chromatographische Auswertung einer analytischen Parallelbestrahlung von 2-(1'-Phenylallyl)- und 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**12** bzw. **14**) in Benzollösung und Quarzampullen unter Argon bei 25° ist in Tab. 8 zusammengestellt.

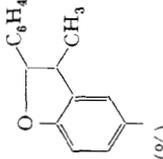
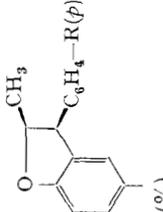
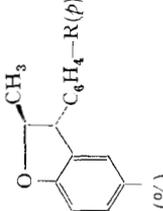
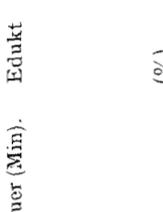
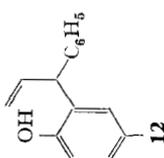
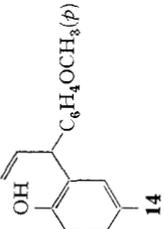
Die Photoprodukte konnten bei einer präparativen Bestrahlung in 60proz. Ausbeute isoliert und anhand ihrer NMR.-Spektren charakterisiert werden.

Eine separate Bestrahlung von *trans*-2-Phenyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**34**) (Gehalt an *trans*- und *cis*-**35** 1%) und eines Gemisches von *trans*- und *cis*-3-Phenyl-2,5-dimethylcumaran (*trans*- und *cis*-**35**; 66% *trans*-**35** und 34% *cis*-**35**) unter den gleichen Bedingungen wie in Tab. 8 angegeben zeigte, dass das Cumarangemisch *trans*- und *cis*-**35** praktisch stabil ist. Bei längerer Bestrahlungszeit wurde **35** langsam zerstört. Neue Photoprodukte traten nicht auf (nach 3,5 Std. waren noch 70% des *trans*-/*cis*-**35**-Gemisches gas-chromatographisch nachweisbar).

trans-**34** lieferte bei 18 Min. (45 Min.) Bestrahlung folgende Zusammensetzung: 46,8% (16,7%) *trans*-**34**, 5,5% (12%) *trans*-**35** und 5,5% (12,5%) *cis*-**35** und zwei

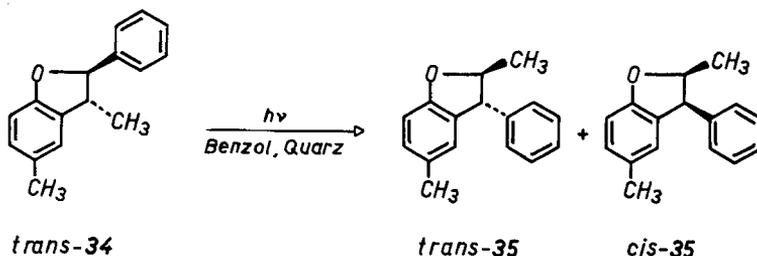
¹¹⁾ *trans*- und *cis*-**19** sind bei mehrstündiger Einwirkung von 0,11N Perchlorsäure in Eisessig bei 104° nicht stabil, sondern bilden langsam ein neues Produkt, das nicht näher bestimmt wurde. Es ist laut gas-chromatographischer Analyse nicht identisch mit **22** oder **47**.

Tabelle 8. Bestrahlung von 2-(1'-Phenylallyl)- und 2-[1'-(p-Methoxyphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**12** bzw. **14**) in Benzollösung bei 25°^{a)}

Verbindung	Dauer (Min).	Edukt (%)				
 12	7	69	14,5	6,9	2,7	
	18	39	30,4	14,5	3,4	
 14	7	54	23,5	7,6	4,3	
	18	19,2	41,7	14,7	5,8	

a) **12**: $c = 8,9 \cdot 10^{-3}$ M; **14**: $3,5 \cdot 10^{-3}$ M. Die Produktermittlung erfolgte gas-chromatographisch (vgl. exp. Teil). Quecksilber-Hochdrucklampe Q.600 (Quarzlampengesellschaft m. b. H., Hanau).

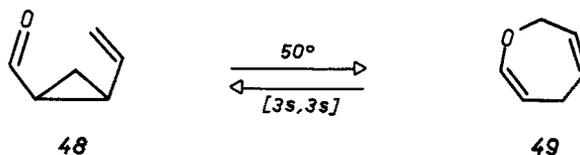
unbekannte Produkte in Mengen von 7,8% (12%) bzw. 12,5% (10%). Die Ausbeute an gas-chromatographisch bestimmbar Produkten betrug 78% (65%). Man beobachtet also eine photochemische Umlagerung von *trans*-**34** in *trans*- und *cis*-**35**.



6. Diskussion

6.1. Thermische Umlagerungen. – Wie unter Abschnitt 3.1. gezeigt, entstehen bei kinetisch kontrollierter Umlagerung des 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenols (**8**) bei 185,5° in N,N-Diäthylanilin 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**) und *trans*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**19**) im Verhältnis von etwa 3,5:1 (vgl. Tab. 1). Dies gilt für Erhitzungszeiten bis etwa 44 Std. (80% Umsetzung des Phenols **8**). Bei längerer Erhitzungsdauer treten Folgereaktionen des Benzoxepins **18** auf, die zur Bildung von *trans*- und *cis*-**19** führen (vgl. Tab. 2). Die kinetisch kontrollierte Umlagerung von **8** lässt sich durch Schema 2 verstehen.

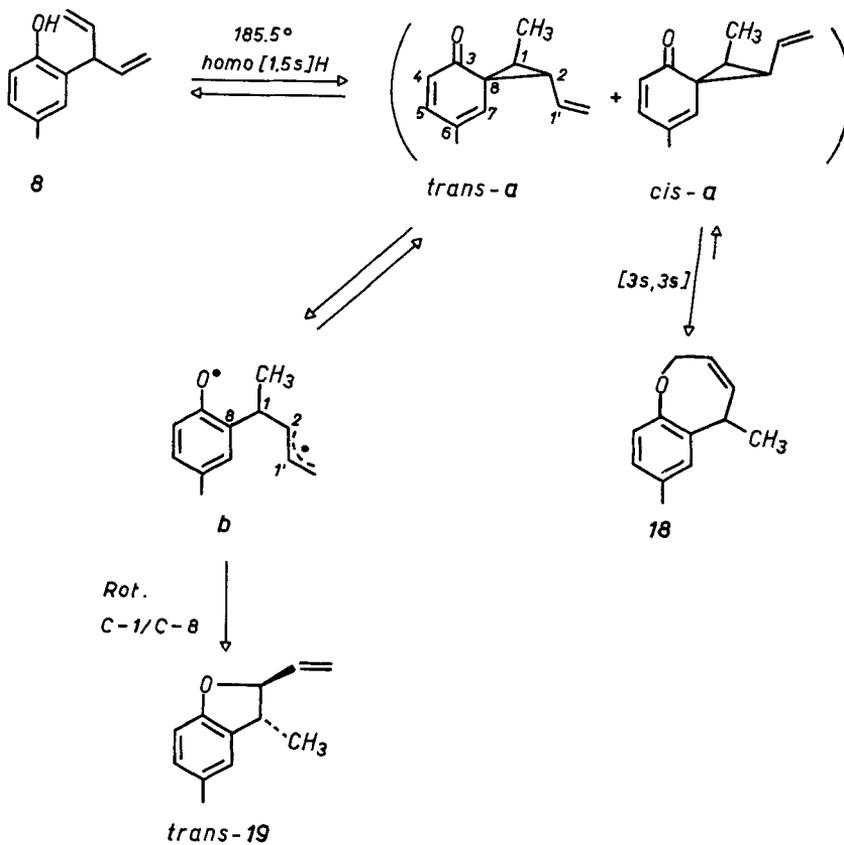
Durch eine [1,5s]-homosigmatropische H-Verschiebung (abnormale *Claisen*-Umlagerung [1] [2]) werden aus **8** die beiden Spiro[2,5]dienone *trans*-**a** und *cis*-**a** gebildet. Aus *cis*-**a** kann dann entweder durch eine weitere [1,5s]-H-Verschiebung **8** zurückgebildet werden oder durch eine [3s,3s]-sigmatropische Umlagerung das Benzoxepin **18** entstehen. Retro-*Claisen*-Umlagerungen dieses Typs sind schon mehrfach beschrieben worden [17] [18] [19]. So steht etwa *cis*-2-Vinylformyl-cyclopropan (**48**) bei 50° mit 2,5-Dihydro-oxepin (**49**) im Gleichgewicht [17]. Im Gleichgewichtsgemisch befinden sich 95% **48** und 5% **49**.



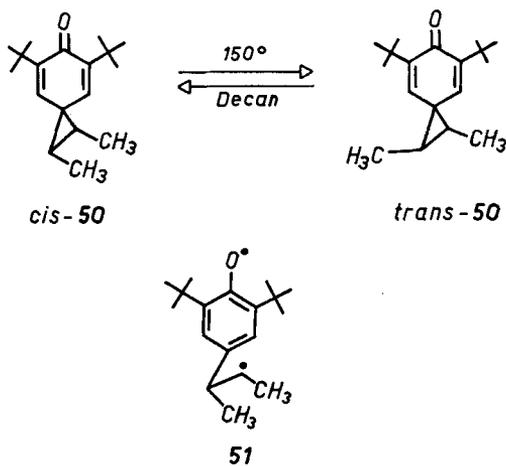
Für *trans*-**a** bietet sich über eine [1,5s]-homosigmatropische Umlagerung die Rückreaktion nach **8** an oder aber die homolytische Spaltung der C(2),C(8)-Bindung unter Ausbildung eines energetisch günstigen Phenoxy-allyl-biradikals **b**¹²). Durch eine Rotation von etwa 60° um die C(1),C(8)-Bindung kann **b** dann zu *trans*-**19** cyclisieren. Thermisch ausgelöste, homolytische Spaltungen von Dreiringbindungen in Spiro[2,5]-dienonen, die mit *trans*-**a** vergleichbar sind, wurden schon beobachtet. So liefert das Spirodienon *cis*-**50** beim Erhitzen auf 150° in Decanlösung in einer Gleichgewichtsreaktion ($\tau_{1/2} \approx 1$ Std.) *trans*-**50**, wobei im Gleichgewicht das *trans*-Isomere überwiegt (*trans*-**50**:*cis*-**50** = 1,8 ± 0,2:1) [20].

¹²) *A priori* besteht diese Reaktionsmöglichkeit auch für *cis*-**a**. Wir nehmen an, dass sie hier nicht mit der Rückreaktion nach **8** und der [3s,3s]-Reaktion nach **18** konkurrieren kann.

Schema 2

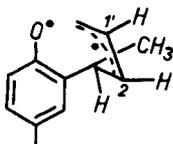


Als Zwischenprodukt dieser Isomerisierung wird ein Singulett-diradikal des Typs **51** angenommen.

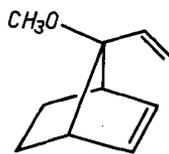
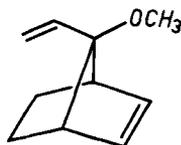


Um in **b** zu einer Konformation zu gelangen, die einen Ringschluss zu *cis*-**19** erlaubt, müsste eine Drehung von etwa 180° um die C(1),C(2)-Bindung erfolgen. Da *cis*-**19** bei kinetisch kontrollierter Reaktion praktisch nicht gefunden wird (*trans*-**19**/*cis*-**19** \cong 35), scheint diese Rotation aus sterischen Gründen wesentlich langsamer zu erfolgen als der Ringschluss zu *trans*-**19**. Allerdings kann aufgrund der Versuche nicht ausgeschlossen werden, dass nach erfolgter Rotation um die C(1),C(2)-Bindung das Radikal, das *cis*-**19** bilden sollte, rascher zum Oxepin **18** als zu *cis*-**19** abreagiert. Ein radikalischer Ringschluss zu **18** kann dabei aus sterischen Gründen nur erfolgen, wenn H an C(2) und H an C(1') *cis* zueinander stehen.

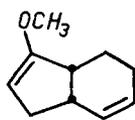
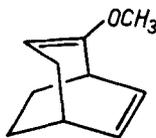
Die beschriebenen biradikalischen Umlagerungen scheinen demnach weitgehend dem Prinzip der geringsten Umordnung (*Principle of Least Motion*) (vgl. [21]) zu gehorchen.



Dass Ringschlussreaktionen bei allylischen Diradikalen mit internen Rotationen konkurrieren können, zeigt die Pyrolyse von *syn*- und *anti*-7-Vinyl-7-methoxy-norborn-2-en (*syn*- und *anti*-**52**) [22].

*syn*-**52***anti*-**52**

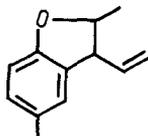
Während *syn*-**52** bei 250° zu einem Gemisch, bestehend aus 63% des Tetrahydroindens **53** und 37% des Bicyclusses **54**, abreagiert, ergibt *anti*-**52** bei 250° mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit 5% **53** und 95% **54**.

**53****54**

Aus den beobachteten Werten folgt für *syn*-**52** $k_{\text{cycl.}}/k_{\text{rot}} \sim 1,6$ und für *anti*-**52** 11,6 [22].

Die Bildung von 3-Vinyl-2,5-dimethylcumaran (**55**), die eine radikalische Spaltung der C(1),C(8)-Bindung in *trans*- oder *cis*-**a** voraussetzen würde, wird bei der thermischen Umlagerung von **8** nicht beobachtet.

Eine solche Spaltung sollte eine um etwa 11–12 kcal/Mol höhere Aktivierungsenergie besitzen als die Spaltung der C(2),C(8)-Bindung, da im ersteren Fall die allylische Resonanzenergie fehlt¹³). Aus diesem Grunde wird **55** nicht beobachtet.

**55**

Auf die Möglichkeit eines ionischen Mechanismus der Umlagerung wird weiter unten eingegangen.

Wie Tabelle 2 zeigt, ist 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**) thermisch selbst nicht stabil, sondern liefert beim Erhitzen in einer in bezug auf das Phenol **8** etwa 50mal langsameren Reaktion zur Hauptsache *trans*- und *cis*-**19**. Das Verhältnis von *trans*-**19**/*cis*-**19** ist praktisch unabhängig von der Umsetzung und beträgt etwa 3. Neben der Bildung von *trans*- und *cis*-**19** wird in geringer Menge auch das Auftreten von 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**) beobachtet. Im Bereich von 88–735stdg. Reaktionsdauer des Oxepins ist das Verhältnis von **8**/**18** etwa konstant und liegt bei 0,063, was anzeigt, dass in bezug auf **18** und **8** ein stationärer Zustand erreicht ist. Das Auftreten von *cis*-**19** lässt erkennen, dass es aus einem von **b** verschiedenen Biradikal stammt, welches nur aus dem Oxepin **18** direkt gebildet werden kann. Die kinetisch kontrollierten Umwandlungen **8** → *trans*-**19** und **18** → *trans*- und *cis*-**19** besitzen somit eine stark verschiedene Selektivität.

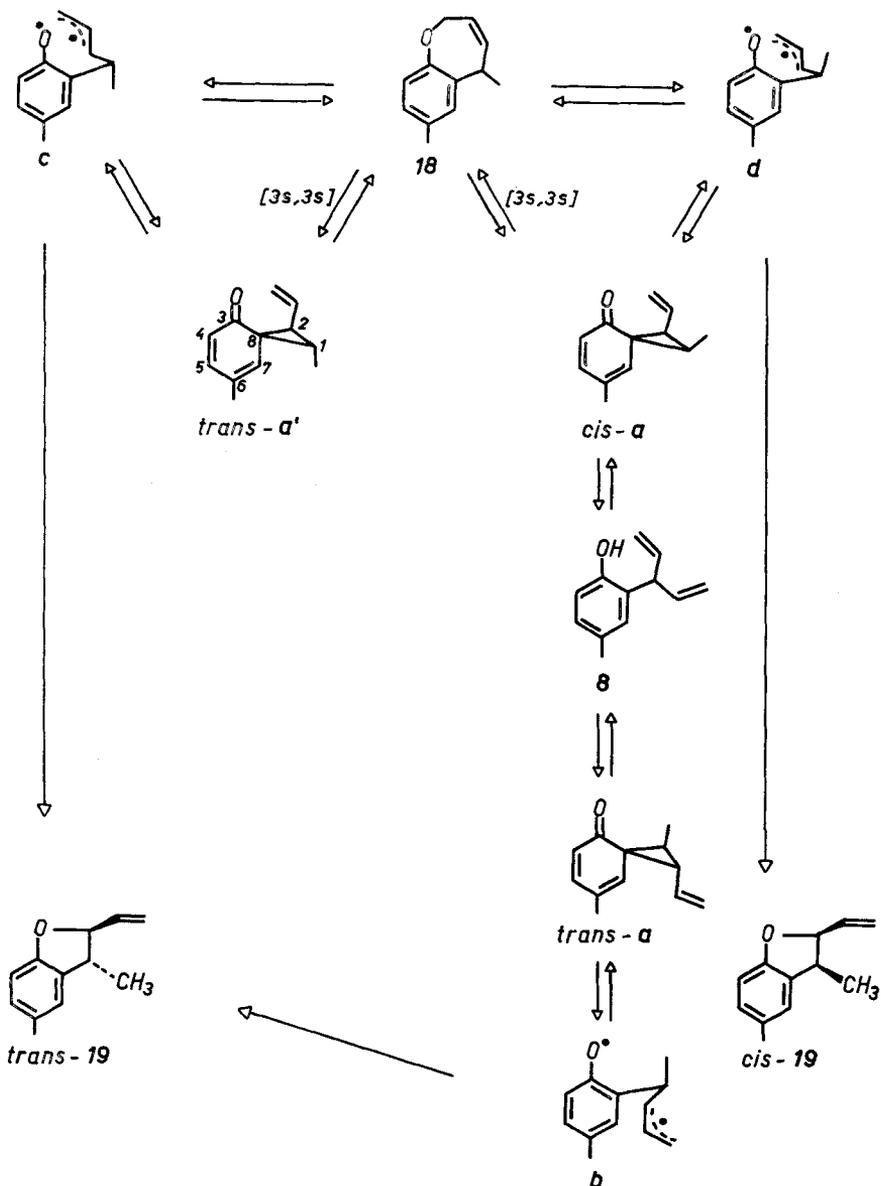
Für die Umlagerung des Oxepins **18** in *trans*- und *cis*-**19** und Phenol **8** lassen sich folgende Reaktionswege diskutieren (vgl. Schema 3):

a) **18** kann über eine [3s,3s]-sigmatropische Umlagerung (Typ: aromatische ortho-Claisen-Umlagerung) die beiden Spirodienone *cis*-**a** und *trans*-**a'** bilden. Aus *cis*-**a** kann dann, wie schon im Schema 2 angegeben wurde, **8** und *trans*-**19** resultieren. Für *trans*-**a'** besteht die Möglichkeit der direkten Rückreaktion nach **18** oder aber der homolytischen Spaltung der C(2),C(8)-Bindung, was zum Biradikal **c** führt. Das Biradikal **c** kann dann entweder zu **18** oder *trans*-**19** cyclisieren.

b) Eine weitere Reaktionsmöglichkeit für **18** bietet die homolytische Brechung der O,C(2)-Bindung, was zu den beiden konformereren Diradikalen **c** und **d** führen sollte. Die direkte Cyclisierung von **c** und **d** liefert dann *trans*- bzw. *cis*-**19**. Dieser neue Bildungsweg für *cis*-**19** ist dafür verantwortlich, dass bei der Umlagerung von **18** das *trans*-**19**/*cis*-**19**-Verhältnis etwa 3 beträgt, während bei der kinetisch kontrollierten Umlagerung von **8** dieses Verhältnis ≥ 35 ist. Das Biradikal **c** kann auch durch radikalische Öffnung aus *trans*-**a'** und das Biradikal **d** durch radikalische Öffnung aus *cis*-**a** entstehen. Die Stationärkonzentrationen der beiden Spirodienone sind aber sicher sehr klein. Hauptquelle für **c** und **d** ist somit das Oxepin **18**, da O,C- und C,C-Bindungsenergien vergleichbar sind. Da *trans*- und *cis*-**19** unter den Reaktionsbedin-

¹³) Die Aktivierungsenergie der thermischen *cis*-*trans*-Isomerisierung von *cis*-1,2-Dimethylcyclopropan beträgt 59,4 kcal/Mol [23], während für *trans*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan ein Wert von 48,6 kcal/Mol [24] gefunden wurde.

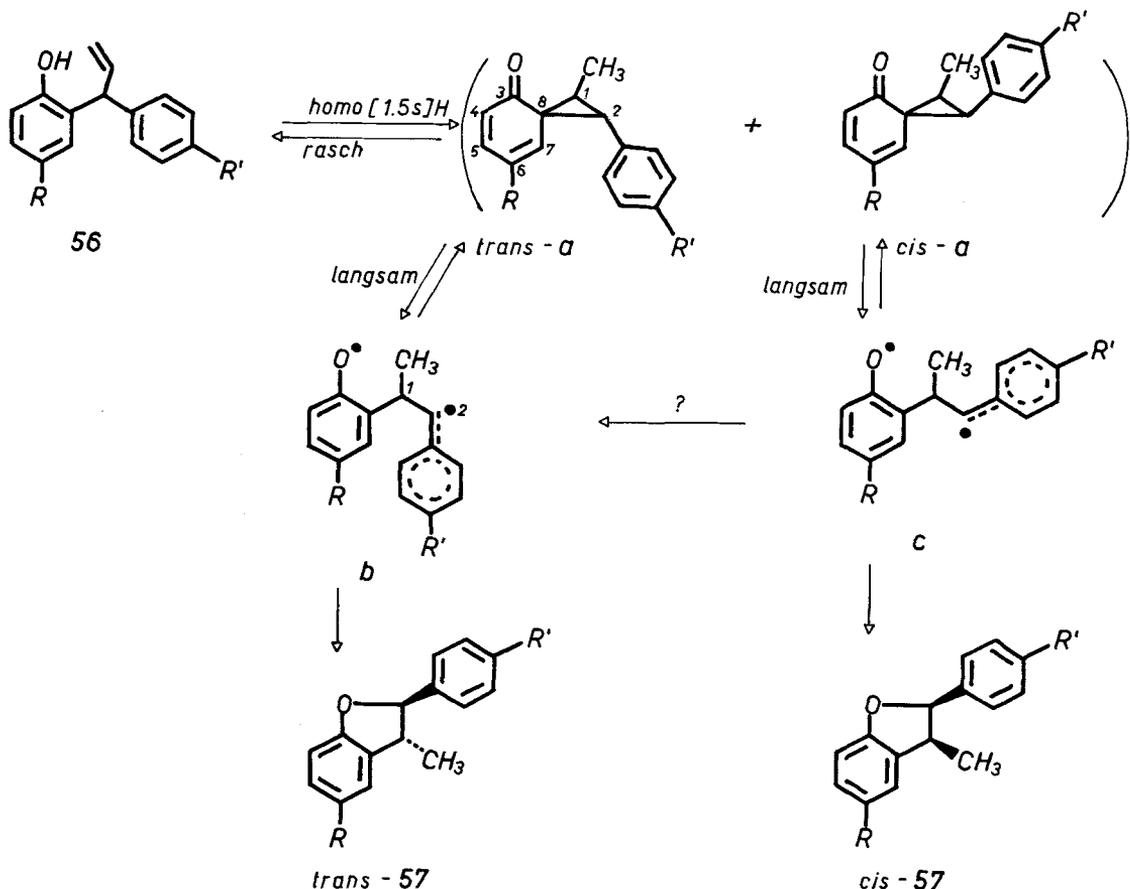
Schema 3



gungen stabil sind, ist das aus der Oxepin-Umlagerung resultierende *trans-19*/*cis-19*-Verhältnis kinetisch kontrolliert.

c) Endlich könnte die thermische Umlagerung von **18** in *trans*- und *cis*-**19** sigmatropisch im Sinne einer O,C[1*a*,3*s*]-Reaktion erfolgen. Es müsste also eine Inversion am wandernden Sauerstoffatom eintreten, die natürlich nicht beobachtet werden kann. Während in letzter Zeit in starren, bicyclischen, gespannten Systemen mehrere

Schema 4



Beispiele für sigmatropische C, C[1*a*, 3*s*]-Umlagerungen aufgefunden wurden [25], sind unseres Wissens noch keine 1,3-Sauerstoffverschiebungen mit konzertiertem Verlauf festgestellt worden (vgl. [26]). Auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials kann eine sigmatropische Umlagerung von **18** in *trans*- und *cis*-**19** nicht ausgeschlossen werden. Da in **18** jedoch keine grösseren sterischen Spannungen, die als treibende Kraft für die geometrisch ungünstige [1,3]-Verschiebung dienen könnten (vgl. oben), vorhanden sind, halten wir sie für sehr unwahrscheinlich.

Ganz ähnlich wie die thermische 2-(1'-Vinylallyl)-phenol \rightarrow 2-Vinylcumaran-Umlagerung lässt sich auch die thermische Umwandlung der 2-(1'-Arylallyl)-phenole erklären (vgl. Tab. 3). Sie ist in Schema 4 dargestellt.

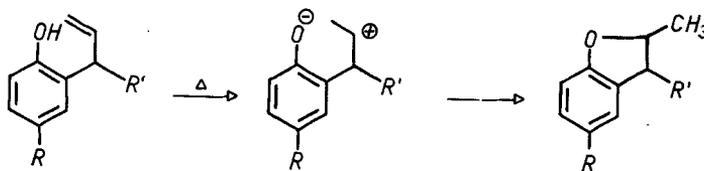
Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt die [1,5*s*] homsigmatropische Wasserstoffverschiebung unter Ausbildung der beiden Spirodienone *trans*-**a** und *cis*-**a**. Wie die unter Abschnitt 3.2. angeführten Deuteriumexperimente zeigen, ist diese Reaktion reversibel und rasch im Vergleich zur Folgereaktion, die unter radikalischer Spaltung der C(2), C(8)-Bindung zu den beiden konformereren Phenoxybenzyl-biradikalen **b** und **c**

führt. Durch radikalische Rekombination kann **b** in die *trans*-2-Arylcumarane und **c** in die *cis*-2-Arylcumarane übergehen. Auffallend bei allen 2-(1'-Aryllallyl)-phenol→2-Arylcumaran-Umlagerungen (**56** → **57**) ist die überwiegende Bildung der *trans*-Cumarane. In allen untersuchten Fällen beträgt das *trans*-/*cis*-Cumaran-Verhältnis etwa 25–35. Dieses kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden.

a) Bei den raschen reversiblen, homosigmatropischen H-Verschiebungen (vorgelegertes Gleichgewicht) werden *trans*- und *cis*-**a** im gleichen Verhältnis gebildet wie in der langsamen Folgereaktion *trans*- und *cis*-**57**, was voraussetzen würde, dass die Reaktionsschritte **b** → *trans*-**57** und **c** → *cis*-**57** rascher erfolgen als Rotationen um die C(1), C(2)-Bindung in den Biradikalen **b** und **c**. Dies würde wiederum dem Prinzip der geringsten Umordnung entsprechen (vgl. Seite 1649).

b) Im vorgelegerten Gleichgewicht liegen sowohl *trans*-**a** als auch *cis*-**a** vor, die zu **b** und **c** weiterreagieren. *trans*-**a** kann nun rasch zu *trans*-**57** abreagieren, während in **c** auf Grund der sterischen Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem Phenylkern die Rotation um die C(1), C(2)-Bindung zu **b** rascher erfolgt als die Cyclisierung zum *cis*-Cumaran. Auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials kann zwischen den beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden.

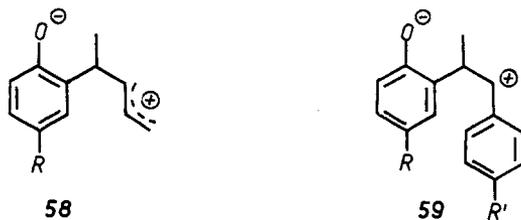
In geringer Menge (1–2%, vgl. Tab. 2) entstehen bei der thermischen Umlagerung der 2-(1'-Aryllallyl)-phenole auch die 3-Aryl-2-methylcumarane, die im Prinzip aus den Spirodienonen *trans*-**a** und *cis*-**a** durch radikalische Spaltung der C(1), C(8)-Bindung und Rekombination des Phenoxy-alkyl-biradikals entstehen könnten. Auf Grund des Stabilitätsunterschiedes zwischen einem Alkyl- und einem Benzylradikal sollten aber bei Zugrundelegung einer Benzylresonanzenergie von etwa 12 kcal/Mol [27] weniger als 0,01% der 3-Aryl-2-methylcumarane auftreten, so dass dieser Bildungsweg sehr unwahrscheinlich wird. Es ist daher eher anzunehmen, dass die 3-Aryl-2-methylcumarane auf ionischem Wege über eine Protonierung der Allyldoppelbindung gebildet werden. Die Protonierung kann dabei intra- oder intermolekular erfolgen.



Bezeichnenderweise wird beim Erhitzen von 2-(1-Phenylallyl)-4-methylphenol (**12**) in Decan auf 210° neben 80% *trans*-2-Phenyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**34**) etwa 20% *trans*- und *cis*-3-Phenyl-2,5-dimethylcumaran (*trans*- und *cis*-**35**) beobachtet, was mit einer intra- oder intermolekularen Protonenkatalyse durch das Phenol selbst in Einklang steht.

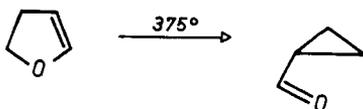
Schliesslich erhebt sich noch die Frage, ob nicht die bei der thermischen Umlagerung der 2-(1'-Vinylallyl)- und 2-(1'-Aryllallyl)-phenole auftretenden Allyl- bzw. Arylspirodienone durch eine heterolytische Spaltung der Dreiringbindung in die 2-Vinyl- bzw. 2-Arylcumarane überführt werden. Dabei würden intermediär Zwitterionen des Typs **58** bzw. **59** auftreten, in denen die positive Ladung allylisch bzw. benzyllisch stabilisiert ist und die negative Ladung vom Phenolsauerstoff übernommen wird.

Gegen eine solche zwitterionische Umlagerung spricht zumindest bei den arylsubstituierten Phenolen die geringere Beeinflussung der Umlagerungsgeschwindigkeit der

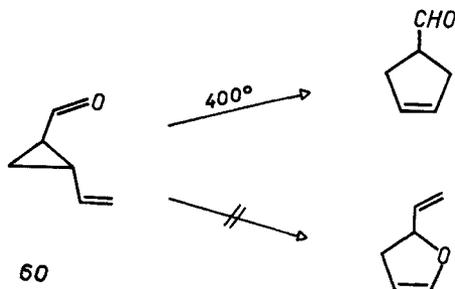


Phenole durch *p*-Substituenten im Arylrest an C(1') (vgl. Tab. 5). Die Beschleunigung der Umlagerung um den Faktor ≈ 12 beim Austausch von H gegen Methoxyl in *p*-Stellung ist gut mit einem radikalischen, schlechter aber mit einem ionischen Mechanismus¹⁴⁾ in Einklang zu bringen. Bei Verwendung von ρ^+ -Werten erhält man für die Umlagerung der 2-[1'-(*p*-R'-Phenyl)-allyl]-4-methylphenole (R = H, CH₃, OCH₃, Br) einen ρ -Wert von etwa $-1,2$ bis $-1,4$, der mit ρ -Werten anderer Radikalreaktionen vergleichbar ist. So wurde für die Umsetzung substituierter Toluole mit Trichlormethylradikalen ein ρ -Wert von $-1,46$ gefunden [30], während er für die thermische Zersetzung von substituierten Phenylperessigsäure-*t*-butylestern $-1,04$ bis $-1,2$ beträgt [31].

Über Carbonylcyclopropan \rightarrow Dihydrofuran-Umlagerungen des voranstehend beschriebenen Typs ist unseres Wissens noch wenig bekannt. In alicyclischen Systemen scheint sowohl thermisch als auch photochemisch die reverse Reaktion bevorzugt zu sein. So entsteht aus 2,3-Dihydrofuran bei 375° Formylcyclopropan [32] (für photo-



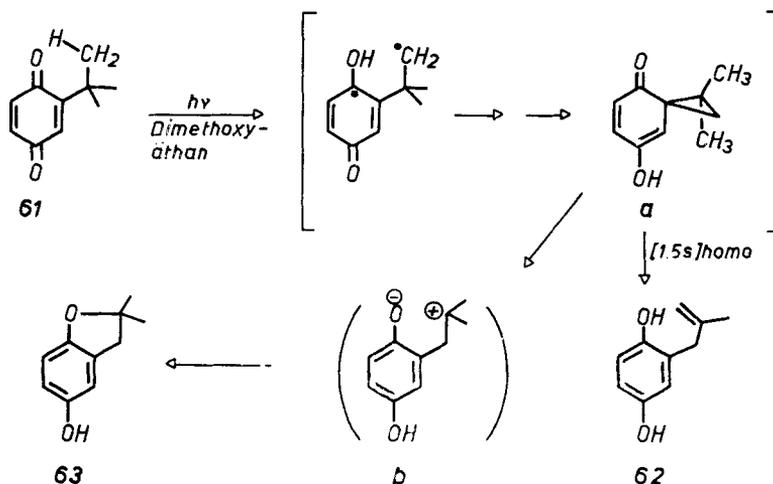
chemische Beispiele vgl. [33]). Interessanterweise geht *trans*-1-Formyl-2-vinylcyclopropan (**60**) beim Erhitzen auf 400° eine Vinylcyclopropan \rightarrow Cyclopenten-Umlagerung, nicht aber eine Carbonylcyclopropan \rightarrow Dihydrofuran-Umlagerung ein [34], was



¹⁴⁾ Zum Beispiel beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Methanolyse von *p*-Methoxybenzylchlorid und Benzylchlorid $k_{\text{OCH}_3}/k_{\text{H}} = 4530$ bei 25° [28]. Für die Formolyse von *p*-Methylbenzyl- und Benzylbromid findet man $k_{\text{CH}_3}/k_{\text{H}} = 58$ bei 25° [29].

mit der grösseren C, O-Doppelbindungsenergie im Vergleich zur C, C-Doppelbindungsenergie im Einklang steht. Auch Cyclopropyl-alkylketimine scheinen thermisch nur schwierig in Δ^2 -Pyrrolone überführbar zu sein [35].

Im Zusammenhang mit der von uns beobachteten thermischen 2-Allylphenol \rightarrow Cumaranumlagerung sind noch einige photochemische Arbeiten erwähnenswert. Bei der Photolyse von 2,5-Di-*t*-butylbenzoquinon (**61**) wurde das Auftreten von 2-(β -Methylallyl)-hydrochinon (**62**) und 2,2-Dimethyl-5-hydroxycumaran (**63**) beobachtet [36]. Intermediärprodukt dieser Photolyse scheint das Spirodienon **a** zu sein [36 b, c], das dann entweder durch [1,5s]-homosigmatropische H-Verschiebung in **62** und durch eine Cumaran-Umlagerung in **63** übergeht. Die Lösungsmittelabhängigkeit des Verhältnisses **62/63** sowie Abfangversuche zeigen, dass in diesem Falle das Cumaran **63** wahrscheinlich über das Zwitterion **b** gebildet wird [36c].

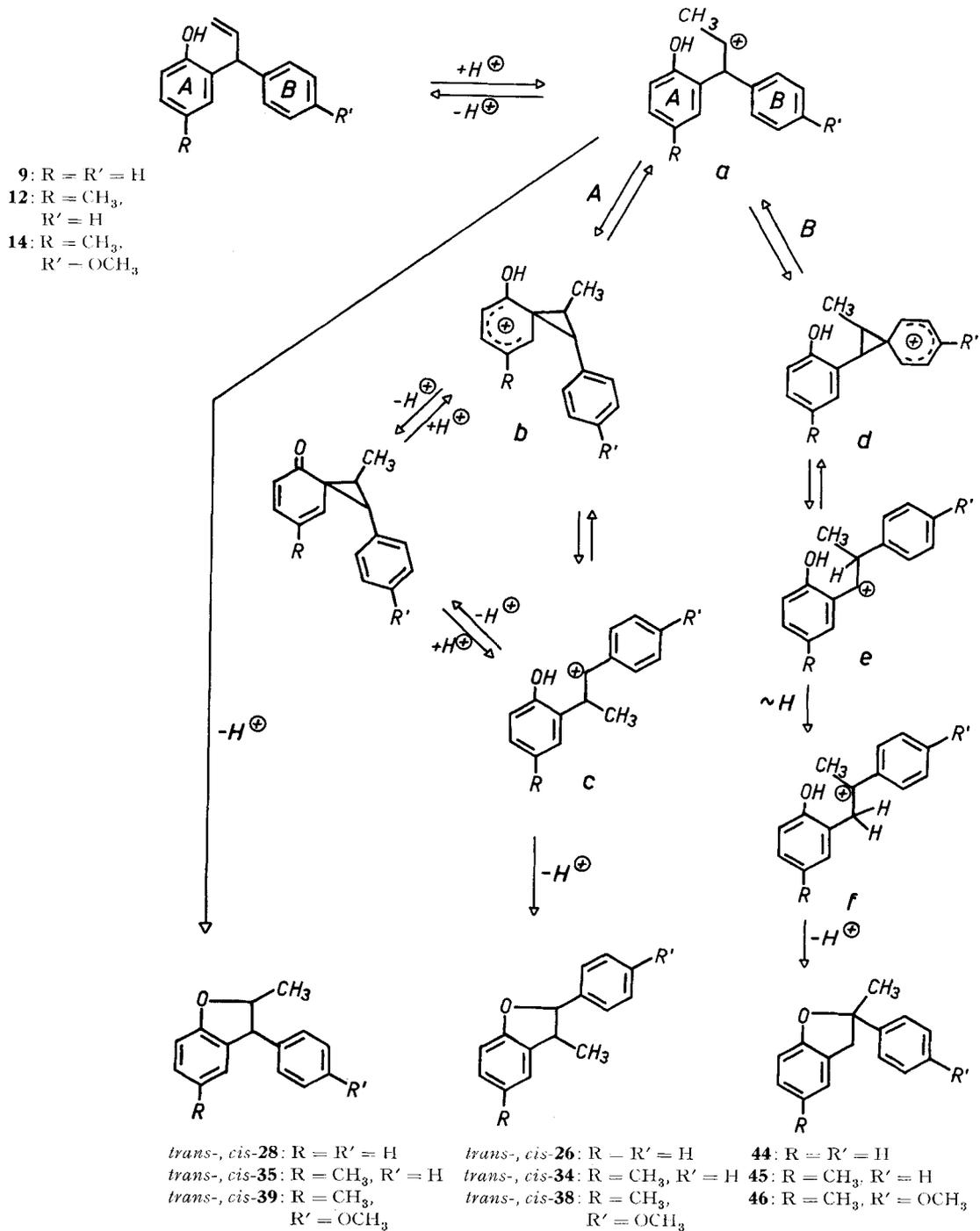


Bei der thermischen Umlagerung von 2-(1'-Phenylallyl)- und 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-phenol (**9** bzw. **10**) treten neben den Cumaranen **26** und **29** auch noch die *p*-substituierten Phenole **27** und **31** auf. Solche *o*-Phenol \rightarrow *p*-Phenol-Umlagerungen wurden von uns schon früher beschrieben [10]. Sie treten auch bei anderen 1'-alkylsubstituierten Phenolen auf und sind auf sterische Wechselwirkungen im *o*-substituierten Phenol zurückzuführen [10].

6.2. Säurekatalysierte Umlagerungen. – Die zu erwartenden Produkte der säurekatalysierten Umlagerungen der 2-(1'-Arylallyl)-phenole sind 3-Aryl-2-methylcumarane (**28**, **35**, **39**) (Schema 5), die aus der Protonierung der Allyldoppelbindung und anschliessender Cyclisierung zum Cumaran resultieren. Interessanterweise treten aber auch 2-Aryl-3-methylcumarane (**26**, **34**, **38**) und 2-Aryl-2-methylcumarane (**44**, **45**, **46**) auf, Produkte, die nur durch eine Phenylwanderung zu erklären sind. Im Schema 5 sind die Bildungswege der Cumarane für die säurekatalysierte Umlagerung von **9**, **12** und **14** zusammengestellt.

Das aus der reversiblen Protonierung der Allyldoppelbindung der Phenole **9**, **12** und **14** folgende sekundäre Carbeniumion **a** kann auf drei Arten weiterreagieren.

Schema 5

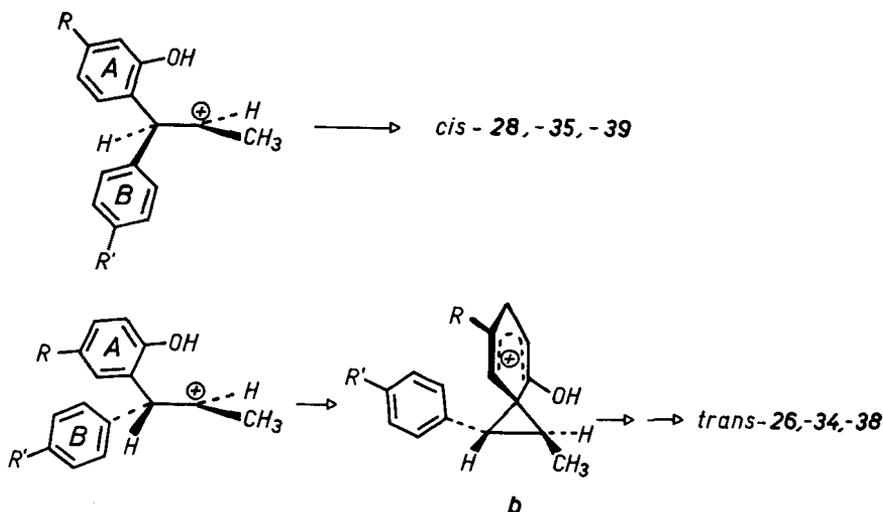


1. Im einfachsten Fall erfolgt die direkte Cyclisierung zu den Cumaranen *trans*- und *cis*-**28**, **-35** und **-39**.

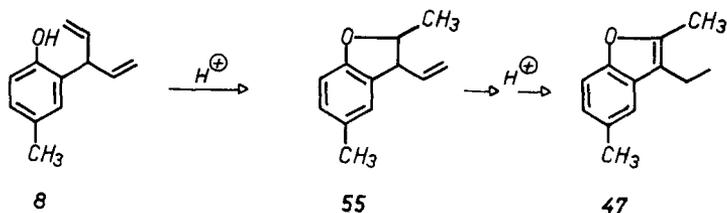
2. Unter Beteiligung des Phenolringes A kann es zur Ausbildung des Phenoniumions **b** kommen (Weg A), dessen deprotonierte Form der Spirodienon-Zwischenstufe der abnormalen *Claisen*-Umlagerung der Phenole **9**, **12** und **14** entspricht (vgl. Schema 4). Die Ringöffnung von **b** kann dann entweder zu **a** zurückführen oder das Benzylkation **c** ergeben. Die Cyclisierung von **c** ergibt die 2-arylierten Cumarane *trans*- und *cis*-**26**, **-34** und **-38**.

3. Schliesslich kann unter Beteiligung des Phenylringes B das Phenoniumion **d** gebildet werden (Weg B), dessen Öffnung entweder wieder **d** oder das Benzylkation **e** liefert. Eine Hydridionen-Wanderung in **e** ergibt ein weiteres Benzylkation **f**, das dann zu den Cumaranen **44**, **45** und **46** abreagieren kann.

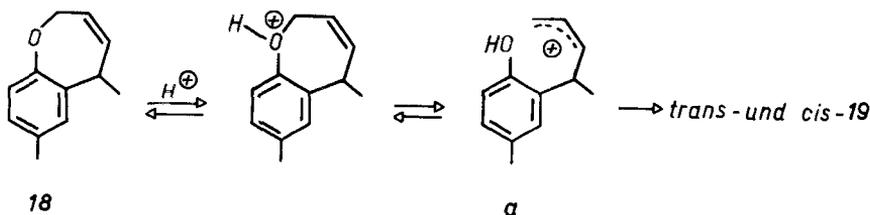
Dieses postulierte Reaktionsschema wird durch die Beobachtung gestützt, dass bei der Einführung einer *p*-Methoxygruppe in den 1'-Phenylring B etwa drei- bis sechsmal mehr Cumaran über Weg B gebildet wird (vgl. hierzu [37]). Während bei den 2-Aryl-3-methylcumaranen **26**, **34** und **38** wie bei der thermischen Umlagerung die *trans*-Produkte stark überwiegen, werden bei den 3-Aryl-2-methylcumaranen **28**, **35** und **39** zur Hauptsache die *cis*-Verbindungen gebildet. Möglicherweise findet im Ion **a** eine kinetische Selektion statt, indem bei *trans*-Anordnung der Methylgruppe und Ring B zur Hauptsache das Phenoniumion **b** gebildet wird (Methylgruppe und Ring B in *trans*-Stellung), das dann bevorzugt die *trans*-Cumarane **26**, **34** und **38** liefert, während bei *cis*-Anordnung der Methylgruppe und Ring B zur Hauptsache Cyclisierung zu den *cis*-Cumaranen **28**, **35** und **39** eintritt.



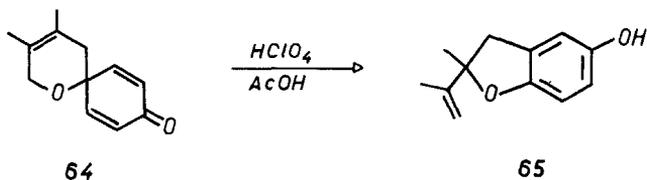
Die Umlagerung von 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**) mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig in 2-Methyl-3-äthylcumaron (**47**) lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass als Zwischenprodukt 3-Vinyl-2,5-dimethylcumaran (**55**) auftritt. **55** geht dann eine säurekatalysierte Isomerisierung zu **47** ein.



Die säurekatalysierte Umlagerung des 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepins) (**18**) in *trans*- und *cis*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*- und *cis*-**19**) verläuft wahrscheinlich über das Ion **a**.



Eine Umlagerung dieses Typs wurde schon als Intermediärschritt bei der säurekatalysierten Umwandlung von Spiropyranen **64** in Vinylcumarane **65** postuliert [15]. Treibende Kraft der Umlagerung **18** \rightarrow *trans*- und *cis*-**19** ist die Ausbildung des Allyl-



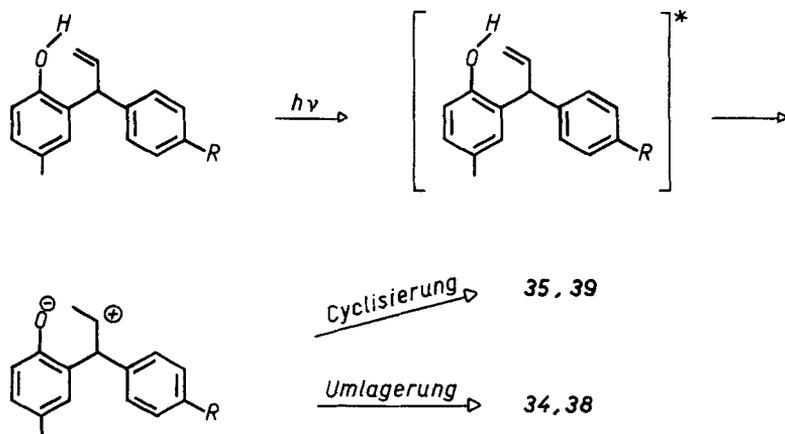
kations **a**, das dann zu den thermodynamisch stabileren *trans*- und *cis*-**19** cyclisiert. Dabei bilden sich *trans*- und *cis*-**19** etwa im gleichen Verhältnis wie bei der thermischen Umlagerung von **18**.

6.3. Photochemische Umlagerungen. - Für die Photocyclisierung von 2-Allylphenolen in 2-Methylcumarane und Chromane bieten sich zwei Alternativmechanismen an [13] [16]:

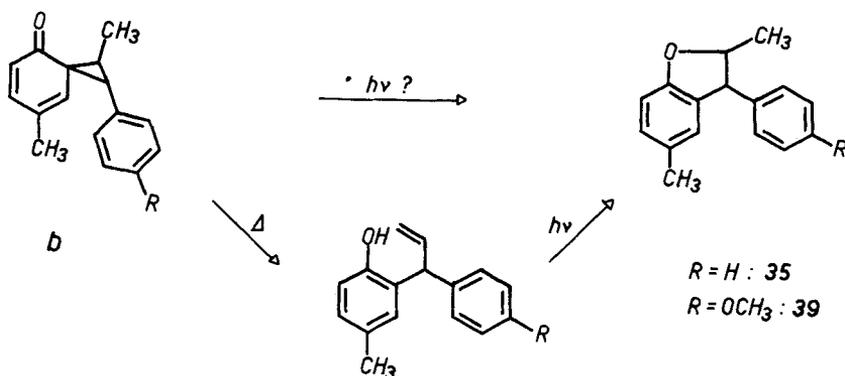
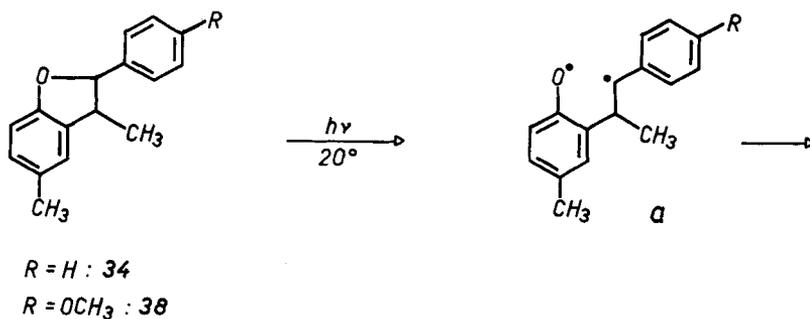
a) Der Triplettzustand der allylischen Doppelbindung entreisst der benachbarten OH-Gruppe das Wasserstoffatom. Hierauf erfolgt der Ringschluss.

b) Der Ringschluss erfolgt aus dem ersten angeregten Singulettzustand des Phenols, dessen Aciditätskonstante um ca. den Faktor 10^6 grösser ist als von Phenolen im Grund- oder ersten angeregten Triplettzustand (vgl. [38]). Die Reaktion erfolgt danach durch intramolekulare Protonierung der Allyldoppelbindung, gefolgt vom Ringschluss im Grundzustand.

Der Reaktionsmechanismus a) scheint auf Grund der Beobachtung, dass *trans*-2-Allylcyclohexanol bei der Bestrahlung weder in Gegenwart von *m*-Xylol noch Phenol eine Cyclisierung eingeht, ausgeschlossen zu sein [39].



Nach Weg b) würde man als Zwischenprodukt ein Zwitterion erwarten, das rasch zum Cumaran cyclisiert. Die Bestrahlung von 2-(1'-Phenylallyl)-4-methylphenol (**12**) und 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**14**) liefert neben den erwarteten 2,5-Dimethyl-3-arylcumaranen **35** bzw. **39** in geringerer Menge ($\approx 10\%$ der ersteren) auch die 3,5-Dimethyl-2-arylcumarane **34** und **38**. Diese Versuche zeigen, dass das



intermediär auftretende Zwitterion **a** langlebig genug ist, um neben der Cyclisierung zu **35** und **39** auch noch eine Umlagerung zu **34** und **38** einzugehen (vgl. Abschnitt 6.2.). Das Verhältnis von **35/34** und **39/38** beträgt zu Beginn der Photoreaktion etwa 8 bzw. 7,2, während es bei der säurekatalysierten Cyclisierung in Eisessig etwa 2 beträgt. Im Gegensatz zu den Bestrahlungen anderer 2-Allylphenole wurde das Auftreten von Chromanen ($\leq 2\%$) nicht beobachtet [13] [16] [40].

Wie die Bestrahlungen von **34** und **38** in Benzol zeigen, sind diese 2-arylsubstituierten Cumarane nicht photostabil, sondern lagern sich grösstenteils in die entsprechenden 3-arylsubstituierten Cumarane **35** und **39** um, die unter den Versuchsbedingungen weitgehend photostabil sind. Wir vermuten, dass diese Umlagerung über das Spirodienon **b** erfolgt, das aus dem Biradikal **a** gebildet werden könnte. Das Spirodienon **b** kann in einem zweiten photochemischen Schritt direkt in die Cumarane **34** bzw. **38** überführt oder aber thermisch in die Phenole **12** bzw. **14** umgelagert werden, die dann photochemisch bevorzugt zu **35** bzw. **39** cyclisieren (vgl. hierzu auch [36]). Der erste Schritt der Umwandlung entspricht dabei der aus alicyclischen Systemen bekannten photochemischen Dihydrofuran \rightarrow Carbonylcyclopropan-Umlagerung (vgl. z. B. [33]). Eine direkte photochemische Umwandlung der Cumarane **34** bzw. **38** in die Spirodienone **b** scheint wenig wahrscheinlich zu sein, da in diesem Falle die invers substituierten Cumarane **35** bzw. **39** ebenfalls **b** bilden und damit die photochemische Cumaran-Cumaran-Umlagerung eingehen sollten, was aber nicht beobachtet wurde.

Wir danken Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, insbesondere den Herren Dr. *T. Winkler* und Dipl. Chem. *R. Hollenstein* für N.O.E.-Messungen, Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *K. Grob* für wertvolle Ratschläge bei gas-chromatographischen Problemen und Herrn *H. Frohofer* und seiner analytischen Abteilung für Analysen und IR.-Spektren. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in grosszügiger Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Smp. mit dem Schmelzpunktsapparat *Mettler* FP-2. – IR.-Spektr. als Film oder in Tetrachlorkohlenstoff; Angaben in cm^{-1} . – 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, *q* = Quartett, *qi* = Quintett und *m* = Multiplett. – Massenspektren (MS.) an einem CEC-21-110B-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – Abdampfoperationen mit dem Rotationsverdampfer bei 20–30°/12 Torr. Destillation kleiner Substanzmengen erfolgte im Kugelrohr (Luftbad). Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoff destilliert. – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) erfolgten an Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), präparative (präp. DC.) an Kieselgel PF₂₅₄ (Merck). Sprühreagenzien: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. – Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an *C. Erba*-Geräten, Modelle C, D und GI. Verwendete Trennkolonnen: 4% XE-60 auf silanisiertem Chromosorb G (80/100 mesh, 2 m \times 2 mm); 3% Apiezon L auf silanisiertem Chromosorb G (80/100 mesh, 2 m \times 2 mm) und Glaskapillarkolonnen (KGC.) nach *Grob* [41] (20–30 m \times 0,35 mm) beladen mit XE-60 und Emulphor; Trägergas Stickstoff bzw. Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der GC. erfolgte: a) durch Ausmessen der Höhen der Kapillarkolonnenpikie [42], b) mit einem Disc-Integrator und c) zur Bestimmung der Kinetiken mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101). Die angegebenen Werte stellen die Mittel aus 3 GC. dar. Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. – Die quantitativen D-Bestimmungen erfolgten nach *Horaček* [43]-*Frohofer* der GC. erfolgte: a) durch infrarotspektroskopische Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers und NMR.-spektroskopisch. – Die präpa-

rativen thermischen Umlagerungen wurden im Hochvakuum (10^{-2} Torr) in Pyrex-Bombenrohren (Volumen ca. 40 bzw. 140 ml), die ausgedämpft und mit bidest. Wasser gespült worden waren, vorgenommen. Die Temperaturkonstanz im Bombenofen betrug $\pm 2^\circ$. Die analytischen thermischen Umlagerungen erfolgten im Hochvakuum (10^{-2} Torr) in Pyrex-Bömbchen (Volumen ca. 3 ml), die man mit 30proz. Detex-Lösung, anschliessend 2 Std. mit fliessendem Wasser gewaschen und mit destilliertem Wasser gespült hatte. Nach dem Trocknen bei 120° wurden die Bömbchen in der Gasflamme auf Rotglut erhitzt und über Phosphorpentoxid in einer Trockenpistole aufbewahrt. Die Temperaturkonstanz im Bombenofen betrug $\pm 0,5^\circ$, im Ölthermostaten $\pm 0,1^\circ$.

7.1. Herstellung der Äther. – 7.1.1. *trans-Penta-2',4'-dienyl-4-methylphenyl-äther* (**17**). – Unter Rühren und Kühlung in einem Eis/Kochsalzbad wurden zu 9,6 g Divinylcarbinol (0,146 Mol) [44] in 4 ml Pyridin langsam 5,8 ml PCl_3 zugetropft. Das entstandene Penta-2',4'-dienylchlorid wurde direkt aus dem Reaktionsgemisch bei $38\text{--}41^\circ/45$ mm Hg abdestilliert; Ausbeute 7,9 g (66%). Zu einer 1M Lösung von 8,2 g *p*-Kresol (0,076 Mol) in 75,2 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) wurde eine Lösung von 3,32 g Natriumhydroxid (0,076 Formelgewichte) in 8,4 ml H_2O gegeben und anschliessend bei 50° unter Rühren 7,8 g Pentadienylchlorid (0,076 Mol) getropft. Nach beendigter Zugabe wurde bei 50° weitere 3 Std. gerührt. Zur Aufarbeitung hat man das Reaktionsgemisch mit der 3fachen Menge H_2O versetzt und mit Pentan/Äther 9:1 ausgeschüttelt. Die Pentan/Äther-Auszüge schüttelte man mit 10proz. Kalilauge, mit Claisen-Lauge, 2N Schwefelsäure und zuletzt mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Nach Trocknung und Destillation bei $82^\circ/0,025$ Torr erhielt man 8,4 g **17** (63,5%). IR. (CCl_4): 1605 (C=CH₂, Dien), 1238 (aromat. Äther), 995, 905 (–CH=CH₂), 985 (*trans* CH–CH, konj.), 948 (–CH=CH–CH=CH₂). NMR. (60 MHz): 6,9 und 6,65 (*AA'BB'*-System mit *Jortho* = 8,8 Hz; 4 aromat. H), 6,52–5,5 (*m*; 3 H an C(2'), C(3'), 3(4')), 5,35–4,9 (*m*; 2 H an C(5')), 4,45 (*d*, $J_{1',2'} = 5$ Hz; 2 H an C(1')), 2,23 (*s*; CH₃ an C(4)).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,94 H 8,08%

7.1.2. *3'-Phenylallyl-phenyläther* (vgl. [6]). – 25 g Cinnamylbromid (0,125 Mol), 12 g Phenol (0,125 Mol) und 5,1 g NaOH (0,125 Formelgewichte) in 12 ml Wasser wurden in 130 ml DMF wie unter 7.1.1 beschrieben umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus wässrigem Alkohol 17 g (65%) farblose Schuppen vom Smp. $68,2\text{--}70,0^\circ$. IR. (KBr): 1598 (C=C konj. mit aromat. Ring), 1235 (aromat. Äther), 961 (*trans* CH=CH), 738 (5 benachb. aromat. H). NMR. (100 MHz; CDCl_3): 7,5–6,8 (*m*; 10 aromat. H), 6,71 (breites *d*, $J_{3',2'} = 16$ Hz; H an C(3')), 6,38 (*d* \times *t*, $J_{2',3'} = 16$ Hz, $J_{2',1'} = 5,5$ Hz; H an C(2')), 4,64 (*d* \times *d*, $J_{1',2'} = 5,5$ Hz, $J_{1',3'} \sim 0,5$ Hz; 2 H an C(1')).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,79 H 7,00%

7.1.3. *3'-(p-Methoxyphenyl)-allyl-phenyläther*. – 17,0 g *p*-Methoxycinnamylchlorid (0,093 Mol) [6], 9,4 g Phenol (0,1 Mol) und 4,0 g Natriumhydroxid (0,1 Formelgewichte) in 10 ml H_2O wurden in 150 ml DMF wie unter 7.1.1 beschrieben umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Benzol und danach aus Äthanol 7,9 g (33%) farblose Kristalle vom Smp. $112,6^\circ$. IR. (KBr): 1610 (C=C konj. mit aromat. Äther), 1235 (aromat. Äther), 967 (*trans* CH=CH), 835 (2 benachb. aromat. H), 765 (5 benachb. H). NMR. (100 MHz; CDCl_3): 7,45–6,75 (*m*; 9 arom. H), 6,67 (breites *d*, $J_{3',2'} = 16$ Hz; H an C(3')), 6,25 (*d* \times *t*, $J_{2',3'} = 16$ Hz, $J_{2',1'} = 5,5$ Hz; H an C(2')), 4,63 (*d* \times *d*, $J_{1',2'} = 5,5$ Hz, $J_{1',3'} \sim 0,5$ Hz; 2 H an C(1')), 3,75 (*s*; OCH₃ an C(4')). MS.: 240 (*M*⁺, 37), 147 (72), 131 (48), 115 (92), 103 (65), 91 (100), 77 (85).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240,29) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 80,19 H 6,98%

7.1.4. *3'-Phenylallyl-4-methylphenyläther* (vgl. [6]). – 8,23 g *p*-Kresol (0,076 Mol), 15 g Cinnamylbromid (0,076 Mol) und 3,0 g NaOH (0,076 Formelgewichte) in 8,5 ml Wasser wurden in 67,5 ml DMF wie unter 7.1.1 beschrieben umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan erhielt man 11 g (65%) farblose Kristalle vom Smp. $81,5^\circ$. IR. (KBr): 1615 (C=C konj. mit aromat. Ring), 1230 (aromat. Äther), 965 (*trans* CH=CH), 810 (2 benachb. aromat. H), 735 (5 benachb. aromat. H). NMR. (100 MHz; CDCl_3): 7,5–7,2 (*m*; 5 aromat. H an C(2''), (3''), (4''), (5''), (6'')), 7,10, 6,84 (*AA'BB'*-System, *Jortho* = 8,5 Hz; 4 aromat. H an C(2), (3), (5), (6)), 6,72 (*d*, $J_{3',2'} = 17$ Hz; H an C(3')), 6,37 (*d* \times *t*, $J_{2',3'} = 17$ Hz, $J_{2',1'} = 5,5$ Hz; H an C(2'')), 4,63 (*d*, $J_{1',2'} = 5,5$ Hz, 2 H an C(1')), 2,26 (*s*, –CH₃ an C(4)).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ (224,29) Ber. C 85,68 H 7,19% Gef. C 86,15 H 6,95%

7.1.5. *3'-(p-Methylphenyl)-allyl-4-methylphenyläther* (vgl. [6]). – 6,87 g *p*-Kresol (0,064 Mol), 10,6 g *p*-Methylcinnamylchlorid (0,064 Mol) und 2,55 g NaOH (0,064 Formelgewichte) in 6,4 ml Wasser wurden in 58 ml DMF wie unter 7.1.1 beschrieben umgesetzt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Cyclohexan 7,6 g (50%), Smp. 124,5°. IR. (KBr): 1615 (C=C konj. mit arom. Ring), 1235 (aromat. Äther), 965 (*trans* CH=CH). NMR. (100 MHz; CDCl₃): 7,28, 7,09 (*AA'BB'*-System, *J*_{ortho} = 8,8 Hz; 4 arom. H), 7,07, 6,83 (*AA'BB'*-System, *J*_{ortho} = 8,8 Hz; 4 arom. H), 6,68 (breites *d*, *J*_{3',2'} = 16 Hz; H an C(3')), 6,32 (*d* × *t*, *J*_{2',3'} = 16 Hz, *J*_{2',1'} = 5,5 Hz; H an C(2')), 4,63 (*d*, *J*_{1',2'} = 5,5 Hz; 2 H an C(1')), 2,31, 2,26 (2*s*; CH₃ an C(4) und CH₃ an C(4'')).

C₁₇H₁₈O (238,33) Ber. C 85,67 H 7,61% Gef. C 85,29 H 7,86%

7.1.6. *3'-(p-Methoxyphenyl)-allyl-4-methylphenyläther* (vgl. [6]). – 5,15 g *p*-Kresol (0,047 Mol), 8,7 g *p*-Methoxycinnamylchlorid (0,047 Mol) und 1,9 g NaOH (0,047 Formelgewichte) in 5 ml Wasser wurden in 43 ml DMF wie unter 7.1.1 beschrieben umgesetzt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Cyclohexan 2,5 g (20%), Smp. 127°. IR. (KBr): 1610 (C=C konj. mit arom. Ring), 1240 (aromat. Äther), 965 (*trans* CH=CH), 805 (2 benachb. arom. H). NMR. (100 MHz; CDCl₃): 7,45–6,75 (*m*; 8 arom. H), 6,64 (breites *d*, *J*_{3',2'} = 16 Hz; H an C(3')), 6,23 (*d* × *t*, *J*_{2',3'} = 16 Hz, *J*_{2',1'} = 5,5 Hz; H an C(2')), 4,59 (*d* × *d*, *J*_{1',2'} = 5,5 Hz, *J*_{1',3'} ~ 0,5 Hz; 2 H an C(1')), 3,75 (*s*; –OCH₃ an C(4'')), 2,26 (*s*; –CH₃ an C(4)).

C₁₇H₁₈O₂ (254,33) Ber. C 80,05 H 7,13% Gef. C 79,76 H 7,30%

7.1.7. *3'-(p-Bromphenyl)-allyl-4-methylphenyläther*. – 2,27 g *p*-Kresol (0,021 Mol), 3,3 g *p*-Bromcinnamylchlorid (0,021 Mol) [6] und 0,84 g NaOH (0,021 Formelgewichte) in 2,4 ml Wasser wurden in 19 ml DMF wie unter 7.1.1 beschrieben umgesetzt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Cyclohexan 2,05 g (32%), Smp. 135,5°. IR. (KBr): 1615 (C=C konj. mit arom. Ring), 1240 (aromat. Äther), 965 (*trans* CH=CH). NMR. (100 MHz; CDCl₃): 7,38, 7,19 (*AA'BB'*-System, *J*_{ortho} = 8,8 Hz; 4 arom. H), 7,05, 6,80 (*AA'BB'*-System, *J*_{ortho} = 8,8 Hz; 4 arom. H), 6,63 (breites *d*, *J*_{3',2'} = 16 Hz; H an C(3')), 6,32 (*d* × *t*, *J*_{2',3'} = 16 Hz, *J*_{2',1'} = 5,0 Hz; H an C(2')), 4,59 (*d* × *d*, *J*_{1',2'} = 5 Hz, *J*_{1',3'} ~ 0,5 Hz; 2 H an C(1')), 2,23 (*s*; CH₃ an C(4)).

C₁₆H₁₅BrO (303,20) Ber. C 63,38 H 4,99% Gef. C 63,31 H 5,10%

7.1.8. *3'-(p-Cyanophenyl)-allyl-4-methylphenyläther* (vgl. [6]). – *p*-Cyanobenzaldehyd ([45] [46]) wurde in *p*-Cyanocinnamylchlorid überführt. 1,62 g *p*-Kresol (0,015 Mol), 2,9 g *p*-Cyanocinnamylchlorid (0,015 Mol) und 0,6 g NaOH (0,015 Formelgewichte) in 1,5 ml Wasser wurden in 13,5 ml DMF wie unter 7.1.1 beschrieben umgesetzt. Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Alox, Benzol) und Umkristallisation aus Cyclohexan. Smp. 99°. Ausbeute 1,1 g (30%). IR. (KBr): 2230 (–C≡N), 1610 (C=C konj. mit arom. Ring), 965 (*trans* CH=CH). NMR. (60 MHz, d₆-Aceton): 7,7 (*s*; 4 arom. H an C(2''), (3''), (5''), (6'')), 7,25–6,70 (*m*; 4 arom. H an C(2), (3), (5), (6)) und 2 H an C(2') und C(3')), 4,75 (*d*; 2 H an C(1')), 2,25 (*s*; –CH₃ an C(4)).

C₁₇H₁₅NO (249,30) Ber. C 81,90 H 6,06% Gef. C 81,67 H 6,17%

7.1.9. *3'-Phenylallyl-4-methoxyphenyläther* (vgl. [6]). – 15,7 g 4-Methoxyphenol (0,127 Mol), 25,0 g Cinnamylbromid (0,127 Mol) und 5,1 g NaOH (0,127 Formelgewichte) in 10 ml Wasser wurden in 130 ml DMF wie üblich (7.1.1) umgesetzt. Man erhielt 17,0 g Äther (56%) nach Umkristallisation aus Hexan in farblosen Schuppen, Smp. 108,5–109,1°. IR. (KBr): 1235 (aromat. Äther), 960 (*trans* CH=CH). NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,45–7,10 (*m*; 5 arom. H), 6,83 (*s*; 4 arom. H), 6,67 (breites *d*, *J*_{3',2'} = 16 Hz; H an C(3')), 6,32 (*d* × *t*, *J*_{2',3'} = 16 Hz, *J*_{2',1'} = 5 Hz; H an C(2')), 4,57 (*d* × *d*, *J*_{1',2'} = 5 Hz, *J*_{1',3'} ~ 0,5 Hz; 2 H an C(1')), 3,69 (*s*; –OCH₃).

C₁₆H₁₆O₂ (240,29) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 79,74 H 6,72%

7.2. Herstellung der Phenole durch thermische Umlagerung der Äther. – 7.2.1. *Umlagerung von Penta-2',4'-dienyl-4-methylphenyläther (17)*. – 8,7 g **17** wurden in 310 ml frisch destilliertem N,N-Diäthylanilin (DÄA) gelöst, in 3 Bombenrohren unter Hochvakuum abgeschmolzen und während 12 Std. auf 182 ± 3° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden in Äther aufgenommen, das DÄA mit 2*N* Schwefelsäure ausgeschüttelt und die Ätherphase über Natriumsulfat getrocknet. Das Reaktionsgemisch (8,7 g) bestehend aus 52,8% 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**), 20% 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-1-benzoxepin (**18**), 8% *trans*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumarin (*trans*-**19**), 5,3% *trans*-1',*cis*-3'-Penta-1',3'-dienyl-4-methylphenyläther (**20**), 13,5% *p*-Kresol und 0,4% Ausgangsäther **17** (GC.) wurde säulenchromatographisch an 250 g Kieselgel (0,05–0,2 mm, *Merck*) mit Pen-

tan/Äther 99:1 als Elutionsmittel aufgetrennt. Zuerst erhielt man 2,9 g Neutralprodukte (**17**, **18**, **19**, **20**) und nach Erhöhung des Ätheranteiles im Elutionsgemisch auf 3% 4,6 g 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**). Nach Destillation bei 84°/0,07 Torr erhielt man 4,15 g gas-chromatographisch reines Phenol **8** (48%). Als letztes Produkt der Säulenchromatographie wurden 1,17 g *p*-Kresol eluiert.

2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**). – IR. (CCl₄): 3600, 3530 (OH, freie und gebunden), 995, 919 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 174 (M⁺, 38), 159 (100), 145 (71).

C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,43 H 8,28%

trans-1', cis-3'-Penta-1', 3'-dienyl-4-methylphenyläther (**20**). – **20** liess sich durch säulenchromatographische Trennung der Neutralprodukte (2,9 g) an Kieselgel (0,05–0,02) mit Hexan/Methylenchlorid 96:4 in reiner Form gewinnen. Man erhielt 390 mg trans-1', cis-3'-Penta-1', 3'-dienyl-4-methylphenyläther (**20**), Sdp. 70°/0,04 Torr, und danach 2,4 g eines Gemisches bestehend aus 77% **18**, 18% **19** und 5% **20** (GC), das mit präparativer Gas-Chromatographie weiter aufgetrennt wurde (siehe 7.3.1). IR. (Film): 1652, 1600 (C=C konj.), 1228 (Arylvinyläther), 965 (*trans* CH=CH), 814 (2 benachb. arom. H), 715 (*cis* CH=CH). NMR. 100 MHz): 7,0 und 6,79 (AA'BB'-System mit *ortho* = 8,5 Hz; 4 arom. H), 657 (*d*, J_{1',2'} = 11 Hz; H an C(1')), 6,08 (*t*, J_{2',1'} ≈ J_{2',3'} ≈ 1 Hz; H an C(2')), 5,82 (*t* × *q*, J_{3',2'} ≈ J_{3',4'} ≈ 11 Hz, J_{3',CH₃} = 1,5 Hz; H an C(3')), 5,45–5,1 (*d* × *q*, J_{4',3'} = 11 Hz und J_{4',CH₃} = 7 Hz; H an C(4')), 2,26 (*s*; CH₃ an C(4')), 1,69 (*d* × *d*, J_{CH₃,4'} = 7 Hz; J_{CH₃,3'} = 1,5 Hz, CH₃ an C(4')). MS.: 174 (M⁺, 100), 159 (41), 108 (62), 107 (39), 91 (31).

C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,37 H 8,24%

7.2.1.1. Thermische Umlagerung von trans-1', cis-3'-Penta-1', 3'-dienyl-4-methylphenyläther (**20**). – Die Umlagerung wurde bei 205° in der 10fachen Gewichtsmenge DÄA durchgeführt und die Produktzusammensetzung gas-chromatographisch bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 9 wiedergegeben.

Tabelle 9. Umlagerung von trans-1', cis-3'-Penta-1', 3'-dienyl-4-methylphenyläther (**20**) in 10facher Menge DÄA bei 205°

Erhitzungs- dauer (Std.)	Äther 20 (%)	<i>o</i> -Phenol 8 (%)	Oxepin 18 (%)	Cumaran <i>trans</i> - 19 (%)	Cumaran <i>cis</i> - 19 (%)	X ^{a)} (%)	<i>p</i> -Kresol (%)
46,5	35,3	2,7	10,6	15,5	1,6	8,2	26,2
75	13,2	1,8	10,9	33,2	5,8	6,0	29,1

a) Nicht identifiziertes Nebenprodukt.

7.2.1.2. Weitere Kontrollversuche siehe 7.3.1.4.

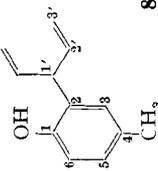
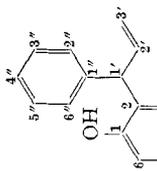
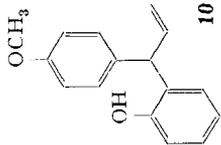
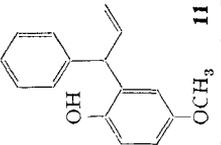
7.2.2. 2-(1'-Phenylallyl)-phenol (**9**) (vgl. [6]). – 500 mg 3'-Phenylallyl-phenyläther wurden in 8 ml DÄA während 8 Std. unter Argon auf 185° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in Pentan aufgenommen, mit 2N H₂SO₄ das DÄA entfernt und die Phenole mit Claisen-Lauge ausgezogen. Nach dem Ansäuern unter Eiskühlung mit 20proz. HCl nahm man die Phenole in Äther auf und schüttelte die Ätherauszüge mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung und Wasser aus. Rohausbeute 476 mg (95%). Das Gemisch aus 2 Phenolen liess sich durch Chromatographie auf Kieselgelplatten mit Pentan/Äther 9:1 als Laufmittel auftrennen. Man erhielt nach Dest. bei 130°/0,02 Torr 16,2 mg (3,2%) 4-(3'-Phenylallyl)-phenol (**27**) und bei 110°/0,02 Torr 257 mg (51,5%) **9**. IR. (Film): 3500 (OH, sehr breit), 1633 (C=C), 998, 917 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10.

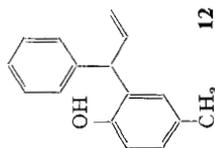
C₁₅H₁₄O (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,42 H 7,00%

4-(3'-Phenylallyl)-phenol (**27**). – Smp. 66° (Hexan/Benzol). IR. (CCl₄): 3630 (OH, frei), 3490 (OH, gebunden), 1610 (C=C konj. mit arom. Ring), 960 (*trans* CH=CH). NMR. (100 MHz; CDCl₃): 7,4–7,1 (*m*; 5 arom. H an C(2'), (3'), (4'), (5'), (6')), 7,15–6,59 (AA'BB'-System, *ortho* = 8,5 Hz; 4 arom. H an C(2), (3), (5), (6)), 6,47 (*d*, J_{3',2'} = 16 Hz; H an C(3')), 6,18 (*d* × *t*, J_{2',3'} = 16 Hz, J_{2',1'} = 5 Hz; H an C(2')), 4,76 (*s*; OH), 3,42 (*d*, J_{1',2'} = 5 Hz; H an C(1')). MS.: 210 (M⁺, 100), 131 (16,7), 115 (50).

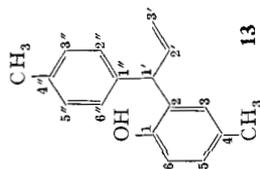
C₁₅H₁₄O (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,72 H 6,89%

Tabelle 10. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von 2-(1'-Vinylallyl)- und 2-(1'-Arylallyl)-phenolen in Tetra-chlorkohlenstoff

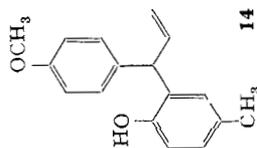
Verbindung	H an C(1')	H an C(2')	H an C(3')	H an C(3') (trans)	OH	X an C(4)	X an C(4')	aromat. H
	4,25-4,05; schlecht auf- gelöstes <i>m</i>	6,2-5,8; <i>m</i>	5,2-4,9; <i>m</i> $J_{3,2,cis} = 10,5$	$J_{3,2'} = 16,5$	4,83; <i>s</i>	2,23; <i>s</i>	—	6,9-6,5; <i>m</i>
	5,05-4,80; <i>m^a</i>	6,22; $d \times d \times d$, $J_{2,3,trans} = 16$ $J_{2,3,cis} = 10$ $J_{1',2'} \approx 6$	5,18; <i>d</i> mit Feinstruktur, $J_{2,3,cis} = 10$	—	5,05-4,80; <i>m^a</i>	—	—	7,3-6,5; <i>m</i>
	5,05-4,75; <i>m^a</i>	6,22; $d \times d \times d$, $J_{2,3,trans} = 16$ $J_{2,3,cis} = 10$ $J_{1',2'} \approx 6$	5,18; <i>d</i> mit Feinstruktur, $J_{2,3,cis} = 10$	—	5,05-4,75; <i>m^a</i>	—	3,65; <i>s</i>	7,15-6,5; <i>m</i>
	4,84; breites <i>d^a</i> $J_{1',2'} \approx 7$	6,23; $d \times d \times d$, $J_{2,3,trans} = 17$ $J_{2,3,cis} = 10$ $J_{2',1'} = 7$	5,21; <i>d</i> mit <i>t</i> -Feinstruktur, $J_{2,3,cis} = 10$	4,92; <i>d</i> mit <i>t</i> -Feinstruktur, $J_{2,3,trans} = 17$	4,54; <i>s</i>	3,62; <i>s</i>	—	7,4-7,0; <i>m</i> (H an C(2')), (3''), (4''), (5''), (6''); 6,53; <i>s</i> (H an C(3)), (5), (6))



4,9; *m* 6,29; $d \times d \times d$, 5,26; *d* mit
 $J_{2',3'}^{trans} = 17$ Feinstruktur,
 $J_{2',3'}^{cis} = 10$ $J_{2',3'}^{cis} = 10$
 $J_{1,2'} = 7$ 4,97; d^a 4,68; *s* 2,17; *s* – 7,4–6,5; *m*

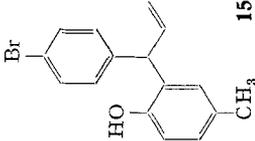
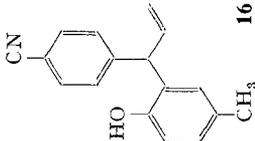


4,8; m^a 6,20; $d \times d \times d$, 5,16; *d* mit
 $J_{2',3'}^{trans} = 17$ Feinstruktur,
 $J_{2',3'}^{cis} = 10$ $J_{3',2'}^{cis} = 10$
 $J_{1,2'} = 7$ 4,9; d^a 4,8; m^a 2,26, 2,20; 2*s* 7,05–6,4; *m*



5,05–4,7; m^a 6,18; $d \times d \times d$, 5,15; *d* mit
 $J_{2',3'}^{trans} = 17,5$ Feinstruktur,
 $J_{2',3'}^{cis} = 10$ $J_{3',2'}^{cis} = 10$
 $J_{3,1'} = 7$ 5,0–4,7; m^a 5,05–4,7; m^a 2,19; *s* 3,63; *s* 7,1–6,4; *m*

Tabelle 10 (Schluss)

Verbindung	H an C(1')	H an C(2')	H an C(3') (<i>cis</i>)	H an C(3') (<i>trans</i>)	OH	X an C(4)	X an C(4')	aromat. H
 <p style="text-align: right;">15</p>	4,8; <i>m</i> ^{a)}	6,18; <i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i> , <i>J</i> _{2',3'<i>trans</i>} = 17 <i>J</i> _{2',3'<i>cis</i>} = 10 <i>J</i> _{2',1'} = 7	5,19; <i>d</i> mit Feinstruktur, <i>J</i> _{3',2'} = 10	4,9; <i>d</i> ^{a)}	4,8; <i>m</i> ^{a)}	2,21; <i>s</i>	–	7,4–6,4; <i>m</i>
 <p style="text-align: right;">16</p>	5,0; <i>d</i> , <i>J</i> _{1',2'} = 7	6,20; <i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i> , ^{a)} <i>J</i> _{2',3'<i>trans</i>} = 17 <i>J</i> _{2',3'<i>cis</i>} = 10 <i>J</i> _{2',1'} = 7	5,18; <i>d</i> mit Feinstruktur, <i>J</i> _{3',2'<i>cis</i>} = 10	4,86; <i>d</i> mit <i>t</i> -Feinstruktur, <i>J</i> _{3',2'} = 17	6,1 ^{a)}	2,21; <i>s</i>	–	7,5–6,45; <i>m</i>

a) Verdeckt.

7.2.3. 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-phenol (**10**). – 810 mg 3'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl-phenyläther wurden in 10 ml DÄA während 8 Std. im Hochvakuum auf 187° erhitzt. Man erhielt nach Aufarbeitung (7.2.2) 603 mg (74,5%) eines Gemisches bestehend aus **10** und 4-[3'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-phenol (**31**). Das Phenolgemisch liess sich auf Kieselgelplatten mit Pentan/Äther 9:1 als Laufmittel auftrennen und man erhielt nach Dest. bei 145°/0,02 Torr 88,4 mg (10,4%) **31** und bei 125°/0,02 Torr 410 mg (50,6%) **10**. IR. (CCl₄): 3610 (OH, frei), 3530 (OH, gebunden), 1630 (C=C), 992, 916 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 240 (*M*⁺, 100), 225 (12), 211 (18), 209 (21), 134 (47), 131 (33).

C₁₆H₁₆O₂ (240,29) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 79,70 H 6,91%

4-[3'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-phenol (**31**). – Smp. 77,5° (Hexan/Benzol). IR.: 3340 (OH, breit), 1610 (C=C konj. mit arom. Ring), 960 (*trans* CH=CH). NMR. (100 MHz; CDCl₃): 7,31–6,78 (*AA'**BB'*-System, *J*_{ortho} = 8,5 Hz; 4 arom. H an C(2''), (3''), (5''), (6'')), 7,11–6,69 (*AA'**BB'*-System, *J*_{ortho} = 8,5 Hz; 4 arom. H an C(2), (3), (5), (6)), 6,37 (*d*, *J*_{3',2} = 16 Hz; H an C(3')), 6,14 (*d* × *t*, *J*_{2',3'} = 16 Hz, *J*_{2',1'} = 5,5 Hz; H an C(2')), 5,20 (*s*; OH), 3,76 (*s*; OCH₃ an C(4'')), 3,42 (*d*, *J*_{1',2'} = 5,5 Hz; H an C(1')). MS.: 240 (*M*⁺, 100), 225 (12), 209 (30), 131 (52).

C₁₆H₁₆O₂ (240,29) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 80,04 H 6,60%

7.2.4. 2-(1'-Phenylallyl)-4-methylphenol (**12**) (vgl. [6]). – 9 g 3'-Phenylallyl-4-methylphenyläther wurden in 135 mg DÄA im Hochvakuum während 8 Std. auf 185° erhitzt. Man erhielt nach Aufarbeitung (7.2.2) und Destillation bei 103°/0,01 Torr 7,2 g (80%) gas-chromatographisch reines Phenol **12** als gelbliches Öl. IR. (Film): 3560 (OH, breit), 1635 (C=C), 1000, 920 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10.

C₁₆H₁₆O (224,29) Ber. C 85,68 H 7,13% Gef. C 85,74 H 7,27%

7.2.5. 2-[1'-(*p*-Methylphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**13**) (vgl. [6]). – 5,5 g 3'-(*p*-Methylphenyl)-allyl-4-methylphenyläther wurden wie unter 7.2.4 beschrieben in 87 g DÄA während 6 Std. auf 182° erhitzt. Man erhielt nach Destillation bei 125°/0,001 Torr 4,2 g (77%) Phenol **13** als gas-chromatographisch reines, gelbliches Öl. IR. (CCl₄): 3610 (OH, frei), 3540 (OH, gebunden), 1640 (C=C), 997, 920 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 238 (*M*⁺, 100), 223 (69), 209 (18), 145 (24), 118 (43), 105 (34), 91 (32).

C₁₇H₁₈O (238,33) Ber. C 85,60 H 7,61% Gef. C 85,29 H 7,81%

7.2.6. 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**14**) (vgl. [6]). – 1,8 g 3'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl-4-methylphenyläther wurden wie unter 7.2.4 beschrieben in 30 g DÄA 6 Std. auf 182° erhitzt. Destillation bei 135°/0,03 Torr lieferte 1,55 g (86%) gas-chromatographisch reines Phenol **14**. IR. (CCl₄): 3610 (OH, frei), 3530 (OH, gebunden), 1638 (C=C), 1250, 1040 (aromat. Äther), 998, 920 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 254 (*M*⁺, 100), 239 (20), 225 (20), 145 (69), 134 (90), 121 (47), 77 (51).

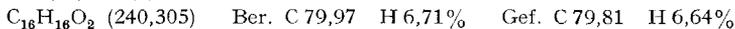
C₁₇H₁₈O₂ (254,33) Ber. C 80,10 H 7,13% Gef. C 79,82 H 7,10%

7.2.7. 2-[1'-(*p*-Bromphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**15**). – 1,8 g 3'-(*p*-Bromphenyl)-allyl-4-methylphenyläther wurden bei 182° in 30 g DÄA wie unter 7.2.4 beschrieben erhitzt. Das Phenol **15** wurde als zähflüssiges Öl erhalten und bei 135°/3,10^{–4} Torr destilliert. Ausbeute 1,53 g (85%). Nach längerem Stehenlassen in der Kälte konnte **15** kristallin erhalten werden, Smp. 53,5–54° (Hexan, Benzol). IR. (CCl₄): 3610 (OH, frei), 3560 (OH, gebunden), 1638 (C=C), 1015, 925 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 304, 302 (*M*⁺, 90), 289 (12), 287 (16), 275 (18,5), 273 (13), 223 (76), 165 (42), 145 (39,5), 133 (51), 115 (100), 91 (53), 77 (62).

C₁₆H₁₅BrO (303,20) Ber. C 63,38 H 4,99% Gef. C 63,37 H 5,19%

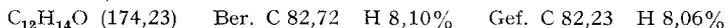
7.2.8. 2-[1'-(*p*-Cyanophenyl)-allyl]-4-methylphenol (**16**) (vgl. [6]). – 290 mg 3'-(*p*-Cyanophenyl)-allyl-4-methylphenyläther hat man in 4 g Decan im Hochvakuum während 7 Std. auf 185° erhitzt. Das gelb verfärbte, nicht mehr homogene Reaktionsgemisch wurde mit Äther versetzt und mit *Claisen*-Lauge ausgeschüttelt. Die *Claisen*-Lauge hat man mit 2*N* HCl angesäuert und darauf mit Äther die Phenole ausgeschüttelt. Die Ätherphase wurde mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung gewaschen. Destillation bei 160°/0,001 Torr ergab 95 mg (33%) eines Gemisches bestehend aus 94% **16** und 6% 2-[1'-(*p*-Cyanophenyl)-propenyl]-4-methylphenol (**21**) (vgl. 7.3.9). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 249 (*M*⁺, 100), 234 (21), 220 (17), 190 (17).

7.2.9. 2-(1'-Phenylallyl)-4-methoxyphenol (**11**) (vgl. [6]). – 1 g 3'-Phenylallyl-4-methoxyphenyl-äther wurde in 10 ml DÄA 6 Std. auf 180° erhitzt und das Phenol **11** wie üblich (7.2.2) isoliert. Nach Destillation im Kugelrohr kristallisierte das Phenol und wurde aus Hexan/Benzol umkristallisiert. Man erhielt 800 mg farblose Kristalle vom Smp. 83,4°. IR. (CCl₄): 3595 (OH, frei), 3530 (OH, gebunden), 1635 (C=C), 997, 918 (–CH=CH₂). NMR.: Siehe Tab. 10. MS.: 240 (M⁺, 100), 225 (7), 211 (8), 115 (23), 91 (28), 77 (8).



7.3. Thermische Umlagerung der Phenole. – 7.3.1. Erhitzung von 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (**8**). – 3,0 g **8** wurden in 15 g DÄA gelöst und im Hochvakuum bei 200° während 37 Std. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und nach dem Ausschütteln des DÄA mit 2N H₂SO₄ über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Die gas-chromatographische Analyse ergab 43,2% *trans*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**19**), 6,1% *cis*-**19**, 45,2% 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**), 5,2% Ausgangsphenol und 0,3% nicht identifizierte Produkte. Das Reaktionsgemisch wurde zusammen mit 2,4 g eines Gemisches bestehend aus 77% **18**, 18% **19** und 5% **20** (siehe 7.2.1) durch präp. Gas-Chromatographie¹⁵⁾ aufgetrennt. Man erhielt 1,31 g *trans*-**19**, 1,5 g **18** und 1,1 g Zwischenfraktion.

7.3.1.1. 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**). – Sdp. 60°/0,02 Torr. IR. (Film): 1232 und 1046 (aromat. Äther), 879 (isoliertes aromat. H), 825 (2 benachb. aromat. H), 697 (CH=CH, *cis*). NMR. (100 MHz, CCl₄ und CS₂): 6,9–6,7 (*m*; 3 aromat. H), 5,82–5,55 (*d* × *d* × *t*, J_{4,3} = 12 Hz, J_{4,5} = 6 Hz, J_{4,2} = 2 Hz; H an C(4)), 5,29 (*d* × 8 Linien *m*; J_{3,4} = 12 Hz; H an C(3)), 4,5–4,3 (*m*; 2 H an C(2)), 3,65–3,3 (*qi*-artiges *m*, J_{5,4} ~ 6 Hz, J_{CH₃,5} ~ 7 Hz; H an C(5)), 2,25 (*s*; CH₃ an C(7)), 1,41 (*d*, J_{CH₃,5} = 7 Hz; CH₃ an C(5)). MS.: 174 (M⁺, 100), 159 (96).



7.3.1.2. *trans*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**19**). – Sdp. 80–90°/0,02 Torr. Laut GC. enthält *trans*-**19** 0,3% an *cis*-**19**. IR. (Film): 1645, 1612 (C=C), 1242 (aromat. Äther), 982, 926 (RCH=CH₂), 876 (isoliertes aromat. H), 807 (2 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 174 (M⁺, 80), 159 (100).



7.3.1.3. Gemisch aus *trans*- und *cis*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*- und *cis*-**19**). – Die Zwischenfraktion der gas-chromatographischen Trennung (siehe 7.3.1) wurde an einer Säule auf Kieselgel 0,05–0,02 mm mit Pentan/Äther 99:1 gereinigt und als 1. Fraktion 339 mg Gemisch aus 49,3% **18**, 17,6% *cis*-**19**, 33,1% *trans*-**19** erhalten. 220 mg des dest. Gemisches wurden mit der 10fachen Menge DÄA verdünnt und während 64 Std. bei 212,5° erhitzt. Das Gemisch wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und bei 60°/3 · 10⁻⁴ Torr destilliert. Ausbeute 169 mg. Die gas-chromatographische Analyse ergab 62,8% *trans*-**19**, 27,8% *cis*-**19**, 4,9% *o*-Phenol **8**, 3,2% **18**, 1,4% Verunreinigungen. NMR.: Siehe Tab. 4.

7.3.1.4. Kontrollversuche.

7.3.1.4.1. Erhitzung von 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**): **18** wurde in der 10fachen Menge DÄA mit Diphenyläther als internem Standard auf 185,5° erhitzt und die entstandenen

Tabelle 11. Erhitzung von 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**18**) in der 10fachen Menge DÄA bei 189,5° mit und ohne Zusatz von 2 Mol-Äqu. 2,4,6-Trimethylphenol

Erhitzungsdauer (Std.)	Oxepin 18 (%)	<i>trans</i> -Cumaran- 19 (%)	<i>cis</i> -Cumaran- 19 (%)	Phenol 8 (%)
16	87 (88,2) ^{a)}	5,5 (4,5)	3 (2,8)	2,9 (3,1)
51	82,6 (81)	7,8 (7,0)	4,5 (3,9)	4,6 (4,5)
96	78,3 (79,1)	11,3 (10,2)	5,7 (5,0)	4,9 (5,3)

a) In Klammern sind die entsprechenden Werte ohne Phenolzusatz angegeben.

¹⁵⁾ F. & M.-Gerät Modell 770, Kolonne: 490 × 1,9 cm beladen mit 16% XE-60 auf Chromosorb W 60–80 mesh.

Produkte gas-chromatographisch bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt. In weiteren Versuchen wurde **18** in der 10fachen Menge DÄA mit und ohne Zusatz von 2 Mol-Äqu. 2,4,6-Trimethylphenol auf 189,5° erhitzt. Die Resultate der gas-chromatographischen Analyse der Reaktionsprodukte sind in Tab. 11 zusammengestellt.

7.3.1.4.2. *trans*-2-Äthyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**23**): 48 mg *trans*-2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**19**) wurden mit 17,3 mg 10% Pd/C in 15 ml 99% Äthanol bei leichtem Überdruck hydriert. Nach Destillation bei 68°/0,04 Torr erhielt man 45 mg gas-chromatographisch einheitliches *trans*-**23**. IR. (Film): 1242 (aromat. Äther), 872 (isol. aromat. H), 807 (2 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tab. 4.

7.3.1.4.3. *Gemisch aus cis- und trans*-2-Äthyl-3,5-dimethylcumaran (*cis*- und *trans*-**23**): 35,8 mg *cis*-, *trans*-**19**-Gemisch (aus 7.3.1.3) mit *trans*-**19**/*cis*-**19** = 2,26 hat man mit 11,9 mg 10% Pd/C in 15 ml Äthanol bei leichtem Überdruck hydriert und gas-chromatographisch im rohen Hydrierprodukt *trans*-**23**/*cis*-**23** = 2,45 bestimmt. Das Hydrierprodukt hat man mit präp. DC. (Kieselgel, Pentan/Methylenchlorid 92:8) gereinigt und anschliessend bei 65°/0,02 Torr destilliert. Die gas-chromatographisch bestimmte Zusammensetzung des gereinigten Gemisches (24 mg) war 71,4% *trans*-, 23,5% *cis*-**23** und 5,1% Nebenprodukte. NMR.: Siehe Tab. 4.

7.3.1.4.4. 2-Äthyl-3,5-dimethylcumaron (**22**): 73 mg 2-Vinyl-3,5-dimethylcumaran (*trans*-**19**) hat man nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift [47] in einem trockenen, mit Stickstoff gespülten Kolben mit 2,1 ml 0,1M *K-t*-Butylat in Dimethylsulfoxid versetzt und gut verschlossen unter N₂ bei 70° während 1 Std. erhitzt. Das Produkt wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und zeigte laut GC. eine Zusammensetzung von 40% Cumaron **22** und 60% *trans*-**19**. **22** wurde durch präp. DC. (Pentan/Methylenchlorid 85:15) abgetrennt und bei 65°/0,03 Torr destilliert. Ausbeute 25,5 mg. Das erhaltene Produkt war identisch mit 2-Äthyl-3,5-dimethylcumaron, das aus *O*-Phenylhydroxylamin und Diäthylketon nach bekannter Vorschrift bereitet worden war [9]. IR. (Film): 1625 (Doppelbindung konjug. mit Aromat), 859 (isol. aromat. H), 832 (2 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 174 (*M*⁺, 38,5), 159 (100).



7.3.1.4.5. *cis*-2-Äthyl-3,5-dimethylcumaron (*cis*-**23**): 23,1 mg 2-Äthyl-3,5-dimethylcumaron (**22**) wurden wie unter [7a] beschrieben in 3 ml Eisessig mit ca. 40 mg 10% Pd/C während 24 Std. bei 25° hydriert und das erhaltene Produkt vom Ausgangsmaterial durch präp. DC. (Pentan/Methylenchlorid 85:15) abgetrennt und bei 65°/0,02 Torr destilliert. Ausbeute 14,8 mg. NMR.: Siehe Tab. 4.

7.3.2. *Erhitzung von 2-(1'-Vinylallyl)-phenol (7)*. – 92,4 mg **7** wurden in der 5fachen Volumenge DÄA während 20 Std. im Hochvakuum auf 205° erhitzt. Gas-chromatographisch liessen sich neben 12,5% **7**, 15,5% *trans*-2-Vinyl-3-methylcumaran (*trans*-**24**) und 72% 5-Methyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**25**) nachweisen. Nach dem Entfernen des DÄA wurde das Substanzgemisch an 5 g Kieselgel mit Pentan/Äther 99:1 als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhielt dabei nach Destillation bei 60–65°/0,02 Torr 53 mg (58%) des Cumaron **24**/Oxepin **25**-Gemisches, das nicht weiter aufgetrennt wurde.

5-Methyl-2,5-dihydro-1-benzoxepin¹⁶⁾ (**25**). – NMR. (100 MHz): 7,2–6,75 (*m*; aromat. H), 5,8–5,5 (*m*; H an C(4)), 5,3 (*d*-artiges *m*, *J*_{3,4} ≈ 12 Hz; H an C(3)), 4,2–4,7 (*m*; H an C(2)), 3,35–3,7 (*qi*-artiges *m*, *J*_{5,CH₃} ≈ *J*_{5,4} ≈ 7 Hz; H an C(5)), 1,39 (*d*, *J*_{CH₃,5} = 7 Hz; CH₃ an C(5)). IR. (CCl₄): 1230, 1052 (aromat. Äther), 747 (4 benachb. aromat. H), 697 (–CH=CH–, *cis*).

trans-2-Vinyl-3-methylcumaran (*trans*-**24**)¹⁶⁾. – NMR. (100 MHz): 7,2–6,75 (*m*; aromat. H an C(4), (5), (6)), 6,65 (*d* mit Feinaufspaltung, *J*_{ortho} ≈ 8 Hz, *J*_{meta} ≈ 2,5 Hz; H an C(7)), 6,2–5,8 (*m*; H an C(1')), 5,1–5,5 (*m* [teilweise verdeckt durch H an C(4) in **25**]; H an C(2')), etwa 4,2–4,7 (*m* [grösstenteils verdeckt durch H an C(2) in **25**]; H an C(2)), 3,35–2,95 (*qi*-artiges *m*, *J*_{3,CH₃} ≈ *J*_{3,2} ≈ 7 Hz; H an C(3)), 1,30 (*d*, *J*_{CH₃,3} = 7 Hz; CH₃ an C(3)). IR. (CCl₄): 980, 926 (–CH=CH₂).

7.3.3. 2-Phenyl-3-methylcumaran (**26**). – 500 mg 2-(1'-Phenylallyl)-phenol (**9**) wurden in 3 ml DÄA gelöst und 69 Std. auf 224–225° im HV erhitzt. Die Reaktionsprodukte hat man in Pentan aufgenommen und das DÄA durch Ausschütteln mit 2N H₂SO₄ entfernt. Der Phenolteil wurde mit

¹⁶⁾ Die chemischen Verschiebungen und IR.-Banden wurden den Gemisch-Spektren von **24** und **25** (≈1:4) entnommen.

Claisen-Lauge entfernt und die Pentanphase nach dem Neutralwaschen über K_2CO_3 getrocknet und eingengt. Nach der Dest. bei $90\text{--}100^\circ/0,01$ Torr erhielt man 316 mg (63%) eines farblosen Öles, das laut NMR.-Spektrum aus 97,9% *trans*-**26** und 2,1% *cis*-**26** bestand und dessen GC.-Analyse 1,6% 2-Methyl-3-phenylcumaran (**28**) als Nebenprodukt anzeigte. Aus den *Claisen*-Lauge-Auszügen isolierte man 53 mg 4-(3'-Phenylallyl)-phenol (**27**), das durch Destillation bei $130^\circ/0,02$ Torr als farbloses Öl erhalten wurde und in der Kälte auskristallisierte (siehe 7.2.2). *trans*-**26**: IR. (Film): 1232 (aromat. Äther), 847 (2 benachb. aromat. H), 747 (5 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 210 (M^+ , 100), 195 (38).

$C_{15}H_{14}O$ (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,58 H 6,73%

7.3.4. 2-(*p*-Methoxyphenyl)-3-methylcumaran (**29**). – 98 mg 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-phenol (**10**) wurden bei 225° in 2 g DÄA während 69 Std. im Hochvakuum erhitzt und wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt nach der Dest. bei $105^\circ/0,02$ Torr 74,3 mg (76%) eines farblosen Öles, das sich laut NMR.-Spektrum aus 93,7% *trans*-**29** und 6,3% *cis*-**29** zusammensetzte. Aus den *Claisen*-Lauge-Auszügen isolierte man 1,9 mg (2%) 4-[3'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-phenol (**31**) (vgl. 7.2.3) und 1,9 mg (2%) **10**. *trans*-**29**: IR. (CCl_4): 1249, 1041 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 240 (M^+ , 100), 225 (**10**), 121 (**41**), 77 (**23**).

$C_{16}H_{16}O_2$ (240,29) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 80,05 H 6,78%

7.3.5. 2-Phenyl-3,5-dimethylcumaran (**34**). – 500 mg 2-(1'-Phenylallyl)-4-methylphenol (**12**) wurden bei 225° in 5 ml DÄA während 69 Std. im Hochvakuum erhitzt. Die GC.-Analyse des Reaktionsgemisches ergab 36% **12**, 63% **34** und ca. 1% 2,5-Dimethyl-3-phenylcumaran (**35**) (vgl. 7.4.3). Das Gemisch wurde wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet und bei $105^\circ/0,001$ Torr destilliert. Man erhielt 312,7 mg **34** als farbloses Öl, das laut NMR.-Spektrum aus ca. 97% *trans*- und 3% *cis*-**34** bestand. IR. (CCl_4): 1246 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 224 (M^+ , 100), 209 (**20**), 181 (**13**), 165 (**18**).

$C_{16}H_{16}O$ (224,29) Ber. C 85,68 H 7,19% Gef. C 85,67 H 7,16%

7.3.6. 2-(*p*-Methylphenyl)-3,5-dimethylcumaran (**36**). – 500 mg 2-[1'-(*p*-Methylphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**13**) hat man in 5 ml DÄA während 69 Std. auf 225° im Hochvakuum erhitzt. Die GC.-Analyse des Reaktionsgemisches ergab 15% **13**, 84% **36** und 1% 2,5-Dimethyl-3-(*p*-methylphenyl)-cumaran (**37**)¹⁷⁾. Das Gemisch wurde wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet und bei $138^\circ/0,001$ Torr destilliert. Man erhielt 400 mg **36** als farbloses Öl, das nach längerem Stehenlassen in der Kälte auskristallisierte. Smp. = $56,5\text{--}57^\circ$. (Äthanol/Wasser). Laut NMR.-Spektrum bestand das Gemisch aus 98% *trans*- und 2% *cis*-**36**. IR. (CCl_4): 1245 (aromat. Äther). NMR. Siehe Tab. 4. MS.: 238 (M^+ , 100), 223 (**25**), 209 (**6**), 195 (**14**), 91 (**40**), 77 (**22**).

$C_{17}H_{18}O$ (238,33) Ber. C 85,6 H 7,61% Gef. C 85,3 H 7,88%

7.3.7. 2-(*p*-Methoxyphenyl)-3,5-dimethylcumaran (**38**). – 500 mg 2-[1'-(*p*-Methoxyphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**14**) wurden in 5 ml DÄA während 69 Std. bei 225° im Hochvakuum erhitzt. Das Reaktionsgemisch bestand aus 98% **38** und 2% **14** (GC.) und wurde wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet und bei $140^\circ/0,05$ Torr destilliert. Man erhielt 439 mg (88%) an GC.-reinem **38**, das sich laut NMR.-Spektrum aus ca. 95,5% *trans*- und 4,5% *cis*-**38** zusammensetzte. Smp. = $60,5\text{--}61^\circ$ (Äthanol/Wasser). IR. (CCl_4): 1245, 1043 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 254 (M^+ , 100), 239 (**17**), 211 (**13**), 121 (**39**), 77 (**26**).

$C_{17}H_{18}O_2$ (254,33) Ber. C 80,20 H 7,13% Gef. C 80,37 H 7,01%

7.3.8. 2-(*p*-Bromphenyl)-3,5-dimethylcumaran (**40**). – In 5 ml DÄA wurden 500 mg 2-[1'-(*p*-Bromphenyl)-allyl]-4-methylphenol (**15**) während 69 Std. auf 225° im Hochvakuum erhitzt. Man erhielt ein Gemisch bestehend aus 70% **40** und 30% **15** (GC.), das wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet wurde. Die Destillation bei $135^\circ/0,02$ Torr ergab 273 mg (55%) gas-chromatographisch einheitliches **40**, (Smp. = $60,0\text{--}60,5^\circ$ [Äthanol/Wasser]) das laut NMR.-Spektrum aus ca. 98% *trans*- und ca. 2% *cis*-**40** bestand. IR. (CCl_4): 1245, 1075 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 302/304 (M^+ , 100), 223 (**15**), 208 (**21**).

$C_{16}H_{15}OBr$ (303,20) Ber. C 63,38 H 4,99% Gef. C 63,33 H 5,13%

¹⁷⁾ Die Strukturzuordnung erfolgte nur auf Grund der GC.-Retentionszeit, die mit der von strukturverwandten Verbindungen (vgl. 7.4.2, 7.4.3 und 7.4.4) verglichen wurde.

7.3.9. 2-(*p*-Cyanophenyl)-3,5-dimethylcumaran (**42**). – 58,1 mg 2-[1'-(*p*-Cyanophenyl)-allyl]-4-methylphenol (**16**) wurden in 5 g frisch destilliertem Decan gelöst und während 59 Std. auf 225° erhitzt. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 47% 2-[1'-(*p*-Cyanophenyl)-propenyl]-4-methylphenol (**21**), 19% **42** und 34% nicht destillierbarer Produkte, wurde nach Abfiltrierung des Decans über Kieselgel wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet und der Neutralteil bei 135°/10⁻³ Torr destilliert und dabei 9 mg (17%) **42** erhalten. **21** hat man durch Ausschütteln der angesäuerten Claisen-Lauge mit Äther und anschliessendem Neutralwaschen und Trocknung über MgSO₄ gewonnen. Destillation bei 140°/10⁻³ Torr ergab 23 mg (40%) **21**. *trans*-**42**: NMR.: Siehe Tab. 4.

2-[1'-(*p*-Cyanophenyl)-propenyl]-4-methylphenol (**21**) (vgl. [6]). – **21** stellte laut NMR.-Spektrum ein Gemisch (9:1 bzw. 1:9) der *E*- und *Z*-Formen [11] dar, die sich nicht zuordnen liessen. NMR. (100 MHz): 7,44, 7,25 (*AA'**BB'*-System, $J_{AB} = 9$ Hz; 4 arom. H), 6,97 (*d* × *d*, $J_{ortho} = 8$ Hz, $J_{meta} = 2$ Hz; H an C(5)), 6,78 (*d*, $J_{ortho} = 8$ Hz; H an C(6)), 6,67 (breites *s*; H an C(3)); im Hauptprodukt erschienen: 6,46 (*q*, $J_{CH_3, 2'} = 7$ Hz; H an C(2')), 5,03 (breites *s*; OH), 2,25 (*s*; CH₃ an C(4)), 1,74 (*d*, $J_{CH_3, 2'} = 7$ Hz; CH₃ an C(2')); im Nebenprodukt erschienen: 6,00 (*q*, $J_{CH_3, 2'} \sim 7$ Hz; H an C(2')), 5,03 (breites *s*; OH), 2,20 (*s*; CH₃ an C(4)), 1,88 (*d*, $J_{CH_3, 2'} = 7$ Hz; CH₃ an C(2')).

7.3.10. *trans*-2-Phenyl-3-methyl-5-methoxycumaran (*trans*-**32**). – 0,52 g 2-(1'-Phenylallyl)-4-methoxyphenol (**11**) wurden in 2 ml DÄA gelöst und 69 Std. im Hochvakuum auf 224–225° erhitzt und wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt nach der Destillation bei 110–120°/0,01 Torr 0,494 g (95%) farbloses Öl, dessen GC.-Analyse 1,3% 2-Methyl-3-phenyl-5-methoxycumaran (**33**)¹⁸ und 1% nicht identifizierte Nebenprodukte anzeigte. Laut NMR.-Spektrum enthält *trans*-**32** ca. 3,2% *cis*-**32**. IR. (Film): 1200 (aromat. Äther), 803 (2 benachb. aromat. H), 757 (5 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 240 (*M*⁺, 100), 225 (14), 204 (29).

C₁₆H₁₆O₂ (240,29) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 79,74 H 6,69%

7.3.11. *Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten der Phenole 12, 13, 14 und 15*. – Die Phenole wurden zusammen mit Pyren als internem Standard (im ca. 1:1 Gewichtsverhältnis zur Substanz) jeweils in der 15fachen Gewichtsmenge DÄA gelöst und in Pyrexbömbchen verteilt, die im HV. abgeschmolzen wurden. Die Bömbchen enthielten ca. 2 mg Substanz. Man erhitzte die Bömbchen im Ölthermostaten auf 200,4° bzw. 221,3 ± 0,1°. Die zeitliche Abnahme der Edukte bestimmte man durch elektronische Integration der GC. (siehe auch allg. Bemerkungen) und berechnete für jedes Zeitintervall den jeweiligen *k*-Wert (Reaktion 1. Ordnung) und bildete daraus den Mittelwert. Die *k*-Werte sind in Tab. 5 zusammengestellt. Es wurde kein Verlust an Substanz festgestellt.

7.3.12. *d-trans*-**34**. – 120 mg O-*d*-**12** wurden in der 30fachen Gewichtsmenge N,N-Diäthyl-2,4,6-d₃-anilin (DÄA-d₃) [48] gelöst und während 75,5 Std. auf 225° im HV. erhitzt und wie unter 7.3.3 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt neben 40 mg zurückisoliertem Ausgangsmaterial nach der Destillation bei 100° (0,02 Torr) 61,3 mg *d-trans*-**34** (51%). IR. (CCl₄): 1246 (aromat. Äther). NMR. (100 MHz): 7,4–7,1 (*m*; 5,06 arom. H), 6,9–6,55 (*m*; 2,11 arom. H), 5,0 (*d*, $J_{2,3} = 8,6$ Hz; 0,95 H an C(2)), 3,25 (breites *d*, $J_{3,2} \simeq 8,5$ Hz; 0,98 H an C(3)), 2,25 (*s*; 3,0 H von CH₃ an C(5)), 1,45–1,25 (*m*; 0,725 H von CH₃ an C(3)). D-Gehalt berechnet aus NMR. 3,17 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 3,22 D/Molekel. MS.: 228/227 (*M*⁺, 100/74), 210 (25).

C₁₆H₁₂,78D₃,22O (227,54) Ber. C 84,69 H 5,67% Gef. C 84,98 H 5,98%

7.3.13. *Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten der Phenole 12 und O-d-12*. – 12 mg **12** wurden in Äther gelöst und zweimal mit je 10 ml Deuteriumoxid (99,7proz.) geschüttelt und über frisch geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Weitere 12 mg **12** wurden analog mit Wasser geschüttelt und getrocknet. O-*d*-**12** wurde in der 30fachen Gewichtsmenge DÄA-d₃, **12** in der gleichen Menge DÄA gelöst und in mit Argon gespülten Bömbchen (pro Bömbchen ca. 2 mg Substanz) abgefüllt und im HV. abgeschmolzen. Man erhitzte die Bömbchen im Ölthermostaten auf 219 ± 0,1° und bestimmte die zeitliche Abnahme der Eduktphenole durch elektronische Integration der GC. (vgl. 7.3.11). $k_H = 3,48 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $k_D = 3,10 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

7.4. Säurekatalysierte Umlagerung der Phenole. – 7.4.1. *Umlagerung von 2-(1'-Vinylallyl)-4-methylphenol (8)*. – 150 mg Phenol **8** wurden in 1,08 ml 48proz. HBr-Lösung in 2 ml Eisessig während 3 Std. bei 130° behandelt. Man isolierte 2,5-Dimethyl-3-äthylcumaron (**47**) in 50proz. Ausbeute. NMR.: Siehe Tab. 4.

¹⁸) Vgl. Fussnote 17.

7.4.1.1. *Umlagerung von 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (18)*. – 48,6 mg Benzoxepin-derivat **18** hat man mit 25,4 mg Diphenyläther als internem Standard in eine Lösung von 2,2 ml Eisessig und 0,025 ml Perchlorsäure (60%) gegeben, bei $104 \pm 2^\circ$ gerührt und in verschiedenen Zeitintervallen (vgl. Tab. 7) Proben à 0,02 ml entnommen (vgl. [15]). Diese wurden mit 10proz. NaOH neutralisiert und nach Extraktion mit Äther gas-chromatographisch untersucht.

7.4.2. *Umlagerung von 2-(1'-Phenylallyl)-phenol (9)*. – 3,3 g **9** wurden während 30 Min. in einem Gemisch aus 19,8 ml Eisessig und 9,9 ml 48proz. HBr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Phenolische Bestandteile wurden aus der Pentanphase mit *Claisen-Lauge* ausgezogen. Man erhielt 1,9 g (58%) eines Neutralproduktgemisches, das sich laut GC.-Analyse aus 46% *cis*-, 34,4% *trans*-2-Methyl-3-phenylcumaran (**28**), 17% eines *trans*-/*cis*-Gemisches von 3-Methyl-2-phenylcumaran (**26**) (vgl. 7.3.3) (Gehalt an *cis*-**26** etwa 12%) und 2,6% eines nicht identifizierten Produktes¹⁹⁾ zusammensetzte. Die Trennung der Neutralprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0,05–0,2 mm) mit Hexan; dabei wurde zuerst das *trans*-/*cis*-Gemisch von **26** und darauf das *trans*-/*cis*-Gemisch von **28** eluiert.

Gemisch aus *trans*- und *cis*-2-Methyl-3-phenylcumaran (*trans*-/*cis*-**28**): Das Gemisch bestand laut NMR.-Spektrum aus etwa 67% *cis*-**28** und 33% *trans*-**28**. IR. (Film): 1233 (aromat. Äther), 747 (5 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 210 (M^+ , 100), 195 (38), 181 (33), 165 (49).

Das Gemisch aus *trans*- (~88%) und *cis*-**26** (~12%) wurde auf Grund seines NMR.-, IR.- und Massenspektrums (vgl. auch 7.3.3) identifiziert.

7.4.3. *Umlagerung von 2-(1'-Phenylallyl)-4-methylphenol (12)*. – 500 mg **12** wurden in 3 ml Eisessig und 1,5 ml 48proz. HBr während 30 Min. bei 98° gerührt und wie unter 7.4.2 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt 300 mg (60%) eines Cumarangemisches, das laut GC.-Analyse aus 25,1% *trans*-, 41,2% *cis*-2,5-Dimethyl-3-phenylcumaran (**35**), 3,5% *cis*-, 24,9% *trans*-3,5-Dimethyl-2-phenylcumaran (**34**) (vgl. 7.3.5)²⁰⁾ und 5,4% eines nicht identifizierten Produktes¹⁹⁾ bestand. Das Gemisch hat man durch mehrmalige präp. DC. (Laufmittel Hexan/Benzol 80:20) aufgetrennt. *trans*-/*cis*-2,5-Dimethyl-3-phenylcumaran (*trans*-/*cis*-**35**) erhielt man nach Destillation bei $105^\circ/0,001$ Torr als farbloses Öl, das zu 66% aus *cis*- und zu 34% aus *trans*-**35** bestand. IR. (CCl_4): 1245 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 224 (M^+ , 100), 209 (27), 195 (16).

Das erhaltene *trans*-/*cis*-**34**-Gemisch wurde auf Grund seiner NMR.-, IR.- und Massenspektren identifiziert (vgl. 7.3.5).

7.4.4. *Umlagerung von 2-[1'-(p-Methoxyphenyl)-allyl]-4-methylphenol (14)*. – 160 mg **14** wurden wie unter 7.4.3 beschrieben mit HBr in Eisessig behandelt und man erhielt nach der Aufarbeitung ein Gemisch, das sich aus 2% *cis*-, 16,4% *trans*-2-(p-Methoxyphenyl)-3,5-dimethylcumaran (**38**)²¹⁾, 24,4% *trans*-, 42,2% *cis*-2,5-Dimethyl-3-(p-methoxyphenyl)-cumaran (**39**) und 15% 2,5-Dimethyl-2-(p-methoxyphenyl)-cumaran (**46**) zusammensetzte. Die Trennung erfolgte wie unter 7.4.3 beschrieben durch präp. DC. *trans*-/*cis*-**39** erhielt man nach Destillation bei $110^\circ/0,02$ Torr als farbloses Öl in einem Gemisch, das aus 63% *cis*-, 18,5% *trans*-**39** und aus 18,5% **38** bestand.

Gemisch aus *trans*- und *cis*-2,5-Dimethyl-3-(p-methoxyphenyl)-cumaran (*trans*- und *cis*-**39**): IR. (CCl_4): 1245, 1040 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 254 (M^+ , 100), 239 (30), 211 (18), 133 (45).

2,5-Dimethyl-2-(p-methoxyphenyl)-cumaran (**46**): Kp $100^\circ/0,02$ Torr. IR. (CCl_4): 1245, 1038 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tab. 4. MS.: 254 (M^+ , 100), 239 (43), 211 (15), 133 (59).

Das erhaltene *trans*-/*cis*-**38**-Gemisch wurde auf Grund seiner NMR.-, IR.- und Massenspektren identifiziert.

7.5. Photochemische Umlagerung der Phenole. – 7.5.1. *2-(1'-Phenylallyl)-4-methylphenol (12)*. – 476 mg Phenol **12** wurden in 5×10^{-2} molarer benzolischer Lösung während 16 Std. unter Argon mit einer Hochdrucklampe²²⁾ bei Zimmertemperatur bestrahlt. Das entstandene Gemisch

¹⁹⁾ Auf Grund eines Vergleichs der GC.-Retentionszeit mit einer strukturverwandten Verbindung (vgl. 7.4.4) handelt es sich bei dem Produkt sehr wahrscheinlich um 2-Methyl-2-phenylcumaran (**44**).

²⁰⁾ Das *trans*-/*cis*-**34**-Verhältnis wurde NMR.-spektroskopisch im Rohgemisch bestimmt.

²¹⁾ Das *trans*-/*cis*-**38**-Verhältnis wurde NMR.-spektroskopisch im Rohgemisch bestimmt.

²²⁾ Quecksilber-Hochdrucklampe Q 600 (Quarzlampengesellschaft m.b.H., Hanau).

zeigte im GC. 30% *cis*-, 60% *trans*-**35**, ca. 1% **34**²³) und 9% nicht identifizierte Produkte (Ausbeute 57%). Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Gemisch bestehend aus *cis*- und *trans*-**35** ist identisch mit unter 4.3 erhaltenem **35** (NMR., IR.) und besteht laut NMR. aus 34% *cis*- und 66% *trans*-**35**.

7.5.2. *Parallelbestrahlung der Phenole 12 und 14.* – 24,1 mg **12** und 15,3 mg **14** wurden je in 12 ml Benzol gelöst und in Quarzampullen unter Argon mit einer Hochdrucklampe bei Zimmertemperatur bestrahlt. Nach 7 und 18 Min. Bestrahlungszeit wurden Proben entnommen und die Produktzusammensetzung durch elektronische Integration der GC. bestimmt. Die Produktidentifizierung erfolgte gas-chromatographisch durch Beimischen von entsprechenden Substanzproben. Durch Beimischen von externem Standard konnte praktisch kein Verlust an Substanz festgestellt werden. Die Resultate sind in Tab. 8 zusammengestellt.

7.5.3. *Bestrahlung eines Gemisches von trans- und cis-35.* – 14,2 mg eines Gemisches bestehend aus 66% *trans*- und 34% *cis*-**35** wurden in 12 ml Benzol unter Argon bei Zimmertemperatur bestrahlt (Hochdrucklampe). In verschiedenen Zeitintervallen wurden Proben entnommen und gas-chromatographisch untersucht. Nach 3 $\frac{1}{2}$ Std. Bestrahlungszeit waren noch keine neuen Produkte feststellbar. Ausbeute 71% (gas-chromatographisch durch Beimischen von *trans*-**34** als externem Standard bestimmt).

7.5.4. *Bestrahlung von trans-34.* – 14,4 mg *trans*-**34** (enthält ca. 1% *trans*- und *cis*-**35**) wurden in 12 ml Benzol wie unter 7.5.3 beschrieben bestrahlt und untersucht. Man erhielt nach einer Bestrahlungszeit von 18 bzw. 45 Min. in einer Ausbeute von 78,5%²⁴) bzw. 65% folgende Produktzusammensetzungen: 46,8% (16,7%) **34**²⁵), 5,5% (12%) *trans*-**35**, 5,5% (12,5%) *cis*-**35**. Ausserdem enthielt das Gemisch 7,8% (2%) und 12,5% (10%) zweier unbekannter, nicht identifizierter Produkte.

Eine analytische Bestrahlung von 28 mg *trans*-**38** in 12 ml Benzol ergab nach 18 Min. (45 Min.) in einer Ausbeute von 66% (45,6%)²⁴) folgende Produktzusammensetzungen: 74% (34,8%) **38**, 3,2% (10,1%) *cis*-**39**, 7% (19%) *trans*-**39** und zwei unbekannte, nicht identifizierte Produkte von 2% (3,2%) und 13,8% (32,5%).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* **48**, 1297 (1965).
- [2] H.-J. Hansen in B. S. Thyagarajans «Mechanisms of Molecular Migrations» Interscience-Wiley, New York 1971, Vol. III, S. 177.
- [3] a) Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* **49**, 1957 (1966); b) E. N. Marvell & B. Schatz, *Tetrahedron Letters* 1967, 67.
- [4] Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* **53**, 269 (1970).
- [5] P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **51**, 1457 (1968).
- [6] W. N. White & W. K. Fife, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3846 (1961).
- [7] a) D. P. Brust, D. S. Tarbell, S. M. Hecht, E. C. Hayward & L. D. Colebrook, *J. org. Chemistry* **31**, 2192 (1966); E. C. Hayward, D. S. Tarbell & L. D. Colebrook, *J. org. Chemistry* **33**, 399 (1968). b) M. Gregson, W. D. Ollis, B. T. Redman, I. O. Sutherland & H. H. Dietrichs, *Chem. Commun.* 1968, 1394; c) L. H. Zalkow & M. Ghosal, *J. org. Chemistry* **34**, 1646 (1969); d) M. P. Mertes, L. J. Powers & E. Shefter, *J. org. Chemistry* **36**, 1805 (1971).
- [8] a) F. A. L. Anet & A. J. R. Bourn, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5250 (1965); b) R. A. Bell & J. K. Saunders, *Canad. J. chem.* **48**, 1114 (1970); c) W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* **83**, 470 (1971).
- [9] T. Sheradsky, *Tetrahedron Letters* 1966, 5225.
- [10] J. Borgulya, H.-J. Hansen, R. Barner & H. Schmid, *Helv.* **46**, 2444 (1963).
- [11] J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca & J. E. Rush, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 509 (1968).
- [12] a) L. Claisen & E. Tietze, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 275 (1925); b) F. Kremers, F. Roth, E. Tietze & L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* **442**, 210 (1925).

²³) Die Identifizierung erfolgte durch Beimischen einer Probe **34**.

²⁴) Gas-chromatographisch durch Beimischen von *trans*-**36** als externem Standard bestimmt.

²⁵) *trans*- und *cis*-**34** geben im GC. an den verwendeten Kolonnen nur einen Pik.

- [13] Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* **50**, 255 (1967).
- [14] T. R. Chamberlain & M. F. Grundon, *J. chem. Soc. (C)* **1971**, 910.
- [15] J. A. Barttrop & B. Hesp, *J. chem. Soc.* **1965**, 5182.
- [16] W. M. Horspool & P. L. Pauson, *Chem. Commun.* **1967**, 195.
- [17] S. J. Rhoads & R. D. Cockroft, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2815 (1969).
- [18] M. Rey & A. S. Dreiding, *Helv.* **48**, 1958 (1965); B. C. Baumann, M. Rey, J. Markert, H. Prinz-bach & A. S. Dreiding, *Helv.* **54**, 1589 (1971).
- [19] M. T. Hughes & R. O. Williams, *Chem. Commun.* **1968**, 587.
- [20] W. H. Pirkle, S. G. Smith & G. F. Kosev, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1580 (1969).
- [21] F. O. Rice & E. Teller, *J. chem. Physics* **6**, 489 (1938); *idem, ibid.* **7**, 199 (1939); J. Hine, *J. org. Chemistry* **31**, 1236 (1966); J. Hine, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5525 (1966); S. I. Miller in V. Gold's «Advances in Physical Organic Chemistry», Academic Press, London and New York 1968, Vol. VI, S. 301.
- [22] J. A. Berson & E. J. Walsh, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4732, (1968); vgl. auch J. A. Berson & E. J. Walsh, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4730 (1968).
- [23] M. C. Flowers & H. M. Frey, *Proc. Royal Soc. A* **257**, 122 (1960).
- [24] R. J. Ellis & H. M. Frey, *J. chem. Soc.* **1964**, 5578.
- [25] J. A. Berson & G. L. Nelson, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5503 (1967); *idem, ibid.* **92**, 1096 (1970); S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov & E. N. Cain, *ibid.* **91**, 4322 (1969); W. R. Roth & A. Friedrich, *Tetrahedron Letters* **1969**, 2607.
- [26] E. Schmitz & O. Brede, *J. prakt. Chem.* **312**, 43 (1970); M. J. Goldstein & H. A. Judson, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4119 (1970); W. Friedrichsen, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4425.
- [27] D. M. Golden & S. W. Benson, *Chem. Rev.* **69**, 125 (1969).
- [28] S. Altscher, R. Baltzly & S. W. Blackman, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3649 (1952).
- [29] C. W. L. Bevan, E. D. Hughes & C. K. Ingold, *Nature* **171**, 301 (1953).
- [30] E. S. Huyser, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 394 (1960).
- [31] P. D. Bartlett & Ch. Rüchardt, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1756 (1960).
- [32] C. L. Wilson, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 3002 (1947); D. M. A. Armitage & C. L. Wilson, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2437 (1959).
- [33] P. Scribe, D. Houdrin & J. Wiemann, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **268**, 178 (1969).
- [34] E. Vogel, *Angew. Chem.* **74**, 829 (1962).
- [35] R. V. Stevens, M. C. Ellis & M. P. Wenland, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5576 (1968); R. V. Stevens & M. P. Wenland, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5580 (1968).
- [36] a) A. T. Shulgin & H. O. Kerlinger, *Tetrahedron Letters* **1965**, 3355; b) C. M. Orlando, Jr., H. Mark, A. K. Bose & M. S. Manhas, *Tetrahedron Letters* **1966**, 3003; c) S. Farid, *Chem. Commun.* **1970**, 303.
- [37] S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber & A. H. Schlesinger, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1140 (1952).
- [38] Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **54**, 42 (1950); A. Weller, «Progress in Reaction Kinetics», I, S. 187, Pergamon Press, Oxford 1961; G. Jackson & G. Porter, *Proc. Royal Soc.* **260 A**, 13 (1961); W. Bartok, R. B. Hartman & P. J. Lucchesi, *Photochemistry und Photobiology* **4**, 499 (1965); E. L. Wehry & L. B. Rogers, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4234 (1965).
- [39] P. J. Kropp & H. J. Krauss, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 7466 (1969).
- [40] S. Hoory & A. Shani, private Mitteilung.
- [41] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); **51**, 718 (1968).
- [42] R. Kaiser, «Chromatographie in der Gasphase», Bd. IV, S. 107, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1965.
- [43] J. Horaček, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **26**, 772 (1961).
- [44] H. E. Ramsden, J. R. Leebrick, S. D. Rosenberg, E. H. Miller, J. J. Walburn, A. E. Balint & R. Cserr, *J. org. Chemistry* **22**, 1602 (1957).
- [45] T. Nishimura, *Org. Synth.* **36**, 58 (1956).
- [46] S. M. Tsang, E. H. Wood & J. R. Johnson, *Org. Synth.* **24**, 75 (1944).
- [47] W. Ela & D. J. Cram, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5791 (1966).
- [48] R. Hug, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **54**, 306 (1971).
-