

addition von Nitriloxiden an die C, C-Dreifachbindung, wo Isoxazole, d. h. potentielle β -Dicarbonylssysteme entstehen [5]. Wie letztere Reaktion¹²⁾, dürfte auch die Acetylen-Chlornitron-Umsetzung aufgrund der von ihr gebotenen Möglichkeit zur Verknüpfung von zwei Kohlenstoffketten von präparativem Interesse sein¹³⁾. Im Hinblick darauf erhebt sich allerdings die Frage nach der Verträglichkeit dieses Reaktionstyps mit anderen funktionellen Gruppen sowohl der Chlornitron- als auch der Acetylenkomponente. Vorläufige Hinweise hierüber geben das Beispiel XI + XIII \rightarrow XVI (vgl. *Schema 2*) sowie die in vorgängigen Mitteilungen beschriebenen Reaktionen von α -Chlor-aldonitronen mit Olefinen und anderen nukleophilen π -Systemen.

Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Shatzmiller, P. Gygax, D. Hall & A. Eschenmoser, *Helv.* 56, 2961 (1973).
- [2] P. Gygax, T. K. Das Gupta & A. Eschenmoser, *Helv.* 55, 2205 (1972).
- [3] R. Breslow, *Angew. Chem.* 80, 573 (1968); *ibid.* *Int. Ed.* 7, 565 (1968).
- [4] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 83, 622 (1971); *ibid.* *Int. Ed.* 10, 572 (1971).
- [5] A. Quilico, Isoxazole and related compounds, in A. Weissberger, «The chemistry of heterocyclic compounds» Vol. XVII, S. 1–176, Interscience (1962).
- [6] R. V. Stevens, C. G. Christensen, W. L. Edmonson, M. Kaplan, E. B. Reid & M. P. Wentland, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 6629 (1971). G. Traverso, A. Barco & G. P. Pallini, *Chem. Commun.* 1971, 926.
- [7] Vgl. z. B. K. Noack & R. N. Jones, *Can. J. Chemistry* 39, 2225 (1961); F. H. Cottee & C. J. Timmons, *J. chem. Soc. (B)* 1968, 326.
- [8] J. K. Crandall, J. P. Arrington & J. Hen, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6208 (1967); L. A. Paquette & R. F. Eizember, *ibid.* 89, 6205 (1967).

¹²⁾ Vgl. z. B. ihre Anwendung zum Aufbau «semicorrinoider» Chromophorsysteme [6].

¹³⁾ Das *Schema 1* würde für eine Umsetzung von Acetylenen mit cyclischen α -Chlor-ketonitronen präparativ besonders attraktive Möglichkeiten erwarten lassen. Versuche in dieser Richtung waren bisher nicht erfolgreich (vgl. auch Anmerkung²³⁾ in [1]).

311. Die durch Silberionen katalysierte Umlagerung von Propargyl-phenyläther

von Ursula Koch-Pomeranz¹⁾, Hans-Jürgen Hansen²⁾ und Hans Schmid

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

(10. X. 73)

Summary. It is known that propargyl-phenylethers rearrange at about 200° to 2*H*-chromenes [1–4]. It is shown that this rearrangement occurs in benzene or chloroform at lower temperatures (20–80°) in the presence of silver-tetrafluoroborate (or-trifluoroacetate). The ethers examined are presented in *Scheme 1*. Thus in chloroform at 61° in the presence of AgBF₄, phenyl-propargylether (**3**) yields 2*H*-chromene (**13**). With 0.78 molar equivalents AgBF₄ in benzene at 80° the same ether **3** yields a 3:1 mixture of 2-methyl-cumaron (**14**) and 2*H*-chromene (**13**). From 1'-methylpropargyl-phenylether (**4**) and 2'-butinyl-3,5-dimethylphenylether (**5**) under similar conditions the corre-

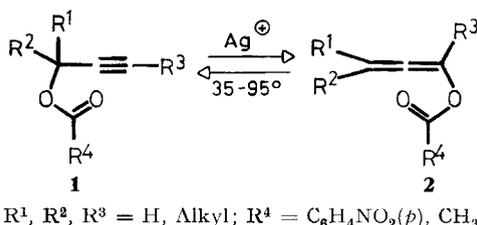
¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von U. Koch-Pomeranz, Universität Zürich.

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

sponding chromenes **16** and **17** resp. are obtained. Rearrangement of propargyl- and 2'-butynyl-1-methyl-2-naphthylether (**6** and **7** resp.) in benzene at 80° in the presence of AgBF₄ gives the corresponding allenyl-naphthalenones **18** and **19** resp. Treatment of propargyl- and 2'-butynyl-mesityl-ether (**8** and **9** resp.), and propargyl- and 1'-methylpropargyl-2,6-dimethyl-phenylether (**10** and **11** resp.) in benzene at 80° with AgBF₄ yields as the only product the corresponding 3-allenyl-phenols **21**, **22**, **24** and **25** (Scheme 3). It is shown that in the presence of μ -dichlor-dirhodium(I)-tetracarbonyl in benzene at 80° the ether **4** rearranges to 2-methyl-2*H*-chromene (**16**). However with this catalyst the predominant reaction is a cleavage to phenol. No reaction was observed when ethers **3** and **12** (Scheme 1) were treated with the tris-(trimethylsilyl)-ester of vanadic acid in benzene at 80° (see also [8]).

By analogy with the known mechanism for the silver catalysis of the reversible propargylester/allenylester rearrangement [5], the silver(I)ion is assumed to form a pre-equilibrium π -complex with the C,C-triplebond of the substrate. This complex then undergoes a [3s,3s]-sigmatropic rearrangement (Scheme 2). In the case of the ethers **6**, **7** and **12** the resulting allenyldienones were isolated. The 2,6-dimethyl substituted ethers **8**, **9**, **10** and **11** resp. first give the usual allenyldienones (Scheme 3). These then undergo a novel silver catalysed dienon-phenol-rearrangement (Scheme 4) to give the 3-allenylphenols **21**, **22**, **24** and **25**. The ethers **3**, **4** and **5** with free *ortho*-positions presumably rearrange first to the non-isolated 2-allenyl-phenols **15**, **42** and **43** resp. (Scheme 7). These then rearrange, either thermally or by silver (I)ion catalysis to the 2*H*-chromenes **13**, **16** and **17** resp. The rate of the rearrangement of 2-allenylphenol (**15**) to **13** at room temperature in benzene or chloroform is approximately doubled when silver ions are present as catalyst.

1. Einleitung. – Vor kurzem berichteten wir ausführlich über die durch Silberionen bewirkte, reversible Umlagerung von Propargylestern **1** in Allenylester **2** [5].

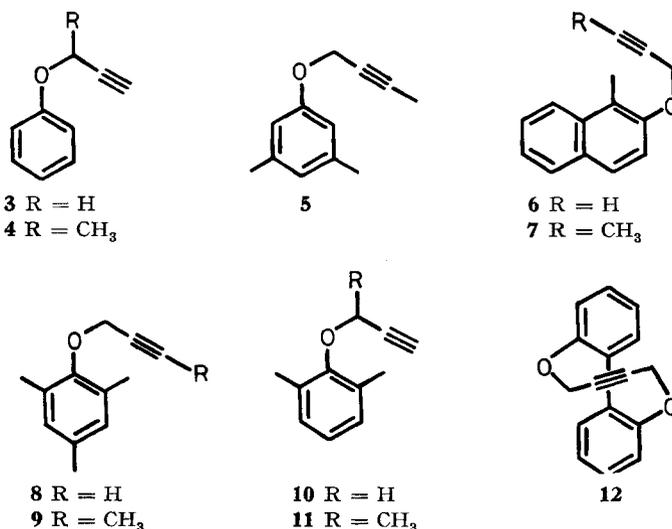


In einem vorgelagerten Gleichgewicht bildet sich dabei ein Silber- π -Komplex mit der Acetylengruppierung in **1** bzw. der Allengruppierung in **2**. Die sigmatropische [3s,3s]-Umlagerung $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$ erfolgt dann in diesem Silberkomplex. Es wurde vorgeschlagen, dass das Silberion mit jenen Orbitalen von **1** bzw. **2** eine Komplexbildung eingeht, die nicht am eigentlichen Umlagerungsprozess beteiligt sind. Wenn dieses allgemeine Bild der Silberkatalyse der Umlagerung $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$ zutrifft, sollten auch andere Claisen- oder Cope-Systeme, die eine Dreifachbindung bzw. eine Allenylgruppierung besitzen, eine durch Silberionen promovierte Umlagerung erfahren.

Im folgenden berichten wir über die durch Silberionen bewirkte Umlagerung von alkylsubstituierten Propargyl-phenyläthern, bei denen sich also an Stelle der Ester-carbonylgruppe in **1** ein Phenylkern befindet. Die untersuchten Äther, deren Herstellung im exp. Teil beschrieben ist, sind in Schema 1 angegeben.

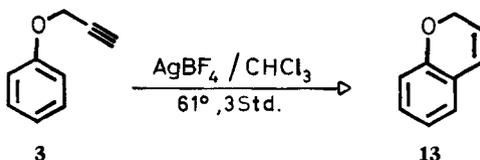
2. Ergebnisse der Umlagerungen. – Um die Umlagerung der Äther **3–12** zu bewirken, wurden sie in der Regel in 0,1–0,4*M* Lösungen in Benzol oder Chloroform mit 45–330 mol-% Silbertetrafluorborat bei 20–80° umgesetzt. Unter den angegebenen Konzentrationsverhältnissen war das Silbersalz nur zum Teil in Benzol bzw. Chloroform gelöst. In fast allen Fällen erhielt man schon nach kurzer Reaktionsdauer

Schema 1



stark gefärbte Reaktionsgemische. Nach beendeter Reaktion wurde das Silbersalz entweder durch Ausschütteln mit Kaliumcyanidlösung oder durch Filtration über eine kurze, mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule entfernt. Die Produkte wurden dann durch präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) getrennt und gereinigt.

Bei der Umsetzung von Propargyl-phenyläther (**3**) mit 100 mol-% AgBF₄ in Chloroform bei 61° während 3 Std. erhielt man als einziges Produkt 2H-Chromen (**13**) [1–2] [6] in 49% Ausbeute, das allerdings noch von 9% **3** begleitet war. Der Äther **3** liess sich chromatographisch nicht entfernen. Wie man der Fig. 1 entnehmen kann (vgl. auch Tab. 1, exp. Teil) in welcher die gas-chromatographische Auswertung einer analytischen Umlagerung von **3** mit 131 mol-% AgBF₄ in Chloroform dargestellt ist, erreicht die Chromenbildung nach 10 Min. einen Maximalwert von 43%, wobei noch 39% **3** vorhanden sind. Danach fällt sowohl die Menge an **3** als auch an **13** langsam ab, d. h. das 2H-Chromen (**13**) ist unter den Umlagerungsbedingungen nicht stabil



(vgl. auch Fig. 3, exp. Teil). Die in unkontrollierter Reaktion entstehenden Nebenprodukte (schwarzbraunes Reaktionsgemisch) scheinen grosse Mengen des Silbersalzes zu binden, denn die Umlagerung von **3** kommt nach etwa 30 Min. (36,5% **13** und 15% **3**) praktisch vollständig zum Erliegen.

2H-Chromen (**13**) entstand als einziges Produkt in sehr langsamer Reaktion ($\tau_{1/2} = 24$ Tage) auch, wenn der Äther **3** in Benzol bei 22–24° mit 100 mol-% AgBF₄

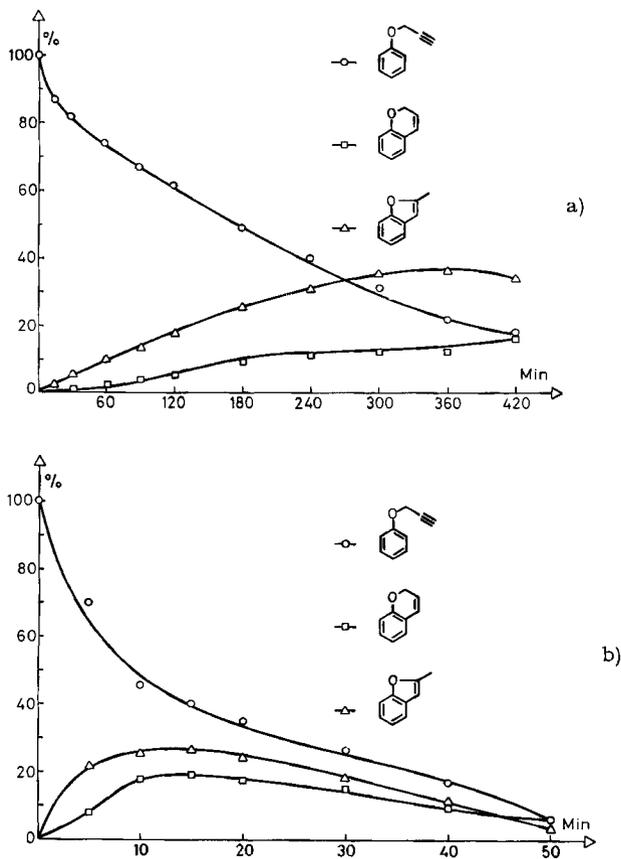


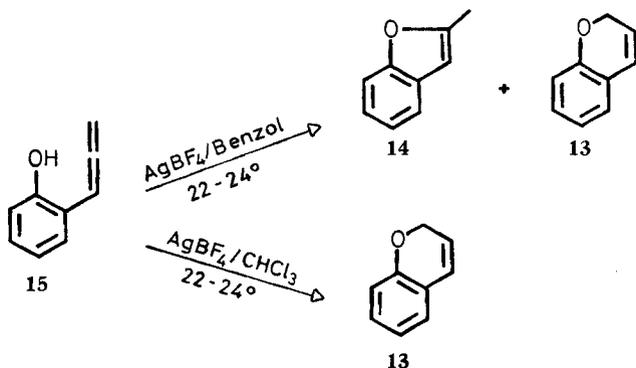
Fig. 2. Gas-chromatographische Analyse der Umlagerung von Propargyl-phenyläther (**3**) in Benzol bei 80° in Gegenwart von a) 54 mol-% und b) 130 mol-% AgBF_4 (gas-chromatographischer Standard: Hexadecan).

übergeht [2] (vgl. auch [4]). Da anzunehmen ist, dass **15** auch Zwischenprodukt der durch AgBF_4 induzierten Bildung von **13** und **14** ist (vgl. auch *Schema 7*, Abschnitt 3), wurde 2-Allenylphenol (**15**) mit AgBF_4 in Chloroform- und in Benzollösung behandelt. Es zeigte sich, dass **15** sowohl in Chloroform als auch in Benzol bei Raumtemperatur ohne AgBF_4 -Zusatz langsam ($\tau_{1/2} \cong 18$ Std.) in **13** umgewandelt wird. In Gegenwart von ca. 75 mol-% AgBF_4 (Parallelversuch!) wurde **15** in beiden Lösungsmitteln aufgrund von dünnstschichtchromatographischen Analysen deutlich rascher (etwa zweimal) umgelagert als ohne Katalysator³). Dabei entstand in Chloroform wiederum nur das 2H-Chromen (**13**), während in Benzol ein Gemisch aus 2-Methyl-cumaron (**14**) (75%) und **13** (25%) erhalten wurde.

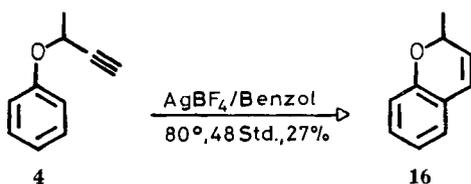
Bei der Reaktion von 1'-Methylpropargylphenyläther (**4**) mit 44 mol-% AgBF_4 in Benzol bei 80° während 48 Std. wurde kein Cumaronderivat beobachtet. Man

³) Da bei der Reaktion in Gegenwart von AgBF_4 sehr viel Nebenprodukte entstanden (schwarzbraunes Reaktionsgemisch), konnte keine quantitative Bestimmung durchgeführt werden.

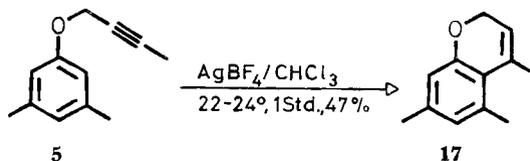
erhielt als einziges Produkt 2-Methyl-2*H*-chromen (**16**) [6] in einer Ausbeute von 27%. Auch bei der Umlagerung von **4** in Chloroform bei 61° mit 56 mol-% AgBF₄



wurde nur **16** beobachtet. Die Ausbeute betrug 25%. Die rein thermische Umlagerung von **4** in **16** in *o*-Dichlorbenzol bei 190° besitzt $\tau_{1/2}$ von 4,3 Std. [7]. Wurde der Äther **4** mit 2 mol-% μ -Dichlor-dirhodium(I)-tetracarbonyl als Katalysator in Benzol bei 80° während 6 Std. umgesetzt, so erhielt man neben 53% Phenol 25% **16**.



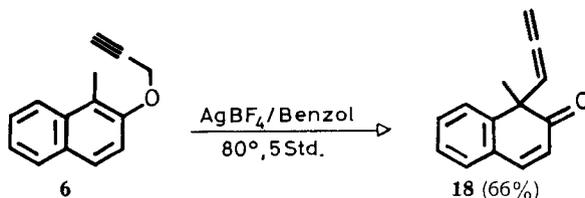
Mit guter Ausbeute verlief die Umsetzung von 2'-Butinyl-3,5-dimethylphenyläther (**5**) mit 47 mol-% AgBF₄ in Chloroform bei 22–24°. Man erhielt nach einer Stunde in 54% Ausbeute ein Gemisch, welches aus 86,5% 4,5,7-Trimethyl-2*H*-chromen (**17**), 12,4% Ausgangsäther **5** und 1,3% eines nicht identifizierten Produktes bestand. Bei der 6stdg. Umlagerung von **5** in Decan bei 190° erhielt man neben 24% **5** 76% des Chromens **17**.



Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass Propargyl-phenyläther mit freien *ortho*-Stellungen bei der Umlagerung in Chloroform oder Benzol mit AgBF₄ bei 20–80° die entsprechenden 2*H*-Chromene liefern, die auch bei der thermischen Umlagerung dieser Äther bei 180–200° entstehen. Eine Ausnahme bildet Propargyl-phenyläther (**3**), wenn er in Benzol bei 80° umgelagert wird: Unter diesen Bedingungen wird zur Hauptsache 2-Methyl-cumaron (**14**) neben **13** gebildet.

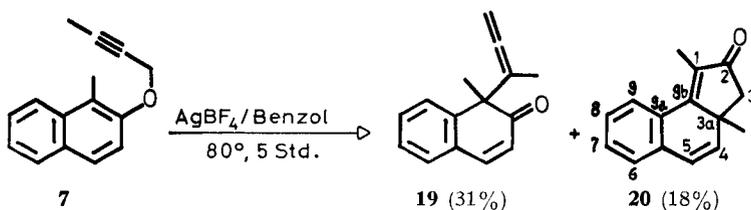
Um zu zeigen, dass auch die katalysierte Umlagerung der Propargyl-phenyläther über 2-Allenylverbindungen verläuft, wurde die durch AgBF_4 bewirkte Umlagerung der Äther **6–12** untersucht.

Wurde Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther (**6**) mit 284 mol-% AgBF_4 in Benzol bei 80° während 5 Std. umgesetzt, so erhielt man neben 15% Ausgangsäther **6** als einziges Reaktionsprodukt 1-Allenyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**18**) in einer Ausbeute von 66%⁴⁾.



Dasselbe Produkt wurde in gleicher Ausbeute auch bei der Umlagerung von **6** in Chloroform mit 262 mol-% AgBF_4 bei 61° erhalten. Wurde dem Reaktionsgemisch jedoch neben 56 mol-% AgBF_4 noch 56 mol-% Ag_2CO_3 zugesetzt, so erhielt man nach 6 Std. Reaktionsdauer bei 61° kein Umlagerungsprodukt **18**. Es sei erwähnt, dass $\tau_{1/2}$ der rein thermischen Umlagerung von **6** zu **18** in Decan bei 160° 34 Min. beträgt [9].

Die Umlagerung des 2'-Butinyl-1-methyl-2-naphthyläthers (**7**) mit 333 mol-% AgBF_4 in Benzol bei 80° während 5 Std. lieferte neben 22,5% Ausgangsäther **7** 31% 1-(1'-Methylallenyl)-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**19**) und 18% 1,3a-Dimethyl-3a*H*-benzo[*g*]-indan-2-on (**20**). Die Produkte **19** und **20** konnten durch präp. DC. aufgetrennt und rein erhalten werden. Reines **19** ergab unter den Umlagerungsbedingungen von **7** neben polymerem Material nur **20** in einer Ausbeute von 53%.



Die Umsetzung des Äthers **7** mit 65 mol-% AgBF_4 und 65 mol-% Ag_2CO_3 in Chloroform bei 61° während 4 Std. lieferte laut Dünnschichtchromatogramm nur das Dihydronaphthalin **19**. Das Indanon **20** trat nicht auf. Andererseits liefert die thermische Umlagerung von **7** in *N,N*-Diäthylanilin bei 214° das Produkt **38** (siehe Schema 5) [10].

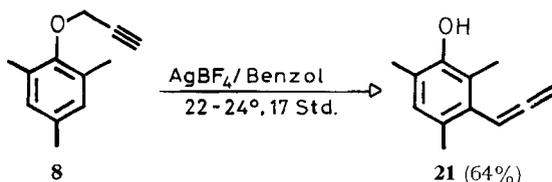
Die Struktur von **20** ergibt sich aus seinem IR.- (CHCl_3) und NMR.-Spektrum (CDCl_3)⁵⁾. Die $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande erscheint im IR.-Spektrum bei 1687 cm^{-1} , also an der unteren Wellenlängengrenze für α,β -ungesättigte Ketone, die noch in Konjugation zu einem weiteren π -System stehen (vgl. [11]). Eine Bande bei 1635 cm^{-1} kann der Streckschwingung der C(4),C(5)-Doppelbindung zugeordnet

⁴⁾ Man erhält **18** auch, wenn **6** in Decan bei $160\text{--}170^\circ$ umlagert wird [9].

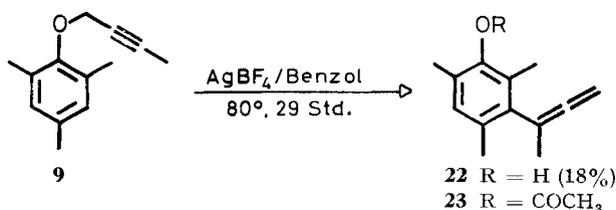
⁵⁾ Angaben in ppm in bezug auf Tetramethylsilan als internem Standard; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, m = Multipllett und b = breit.

werden. Bei 1,2-Dihydronaphthalinen [12] sowie 2-Methyl-2-allenyl- bzw. -2-propargyl-1-oxo-1,2-dihydronaphthalinen [9] [13] liegt diese Bande ebenfalls zwischen 1630–1640 cm^{-1} . Eine weitere Bande gleicher Intensität bei 1620 cm^{-1} entspricht der Streckschwingung der C(1), C(9b)-Doppelbindung. Bei den Dienonen **18** und **19** liegt die vergleichbare Bande bei 1621 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum findet man bei tiefstem Feld (7,57 ppm) ein δ mit Feinstruktur, welches dem H an C(9) zugeordnet werden kann, da es in den entschirmenden Bereich der C(1), C(9b)-Doppelbindung fällt. Die übrigen aromatischen Protonen absorbieren als m zwischen 7,5–7,1 ppm. Die beiden Protonen an C(5) und C(4) bilden ein AB -System bei 6,40 und 6,16 ppm mit $J_{AB} = 10$ Hz. In vergleichbaren 2,2-Dialkyl-1-oxo-1,2-dihydronaphthalinen [9] [13] findet man diese Protonen bei 6,5 und 6,1 ppm. Ein weiteres AB -System findet sich mit seinem Schwerpunkt bei 2,54 ppm; es weist eine AB -Kopplungskonstante von 18 Hz auf. Es kann der C(3)-Methylengruppe zugeschrieben werden. Schliesslich beobachtet man noch 2s bei 1,96 und 1,26 ppm, die den Methylgruppen an C(1) und C(3a) zugeordnet werden können.

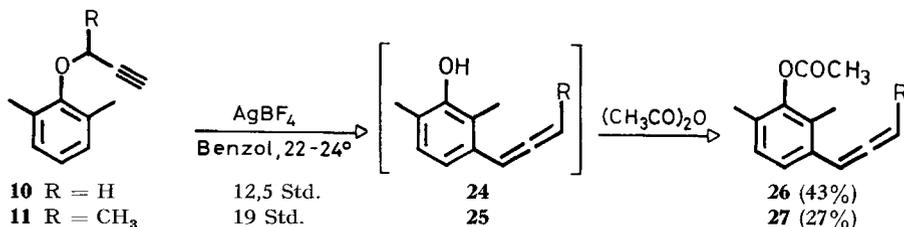
Die Umlagerung von Propargyl-mesityläther (**8**) mit 117 mol-% AgBF_4 in Benzol bei 22–24° während 17 Std. lieferte als einziges Reaktionsprodukt 3-Allenyl-2,4,6-trimethylphenol (**21**) in einer Ausbeute von 64%. Es sei erwähnt, dass die thermische Umlagerung von **8** in Decan bei 185° während 17 Std. zu 6-Methylen-1,3,5-trimethyltricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on führt [2] [14].



Die Umlagerung des in der Propargylgruppe γ -methylierten 2'-Butinylmesityläthers (**9**) mit AgBF_4 verlief wesentlich langsamer als die von **8**. Die Umsetzung von **9** mit 116 mol-% AgBF_4 in Benzol bei 80° während 29 Std. lieferte neben 55% Ausgangsäther **9** 18% 3-(1'-Methylallenyl)-2,4,6-trimethylphenol (**22**). Durch Reaktion des Phenols **22** mit Essigsäureanhydrid/Pyridin erhielt man das Acetat **23**, welches in seinen spektralen Eigenschaften identisch war mit dem bei der Umlagerung von 6-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure erhaltenen Acetat **23** [15].

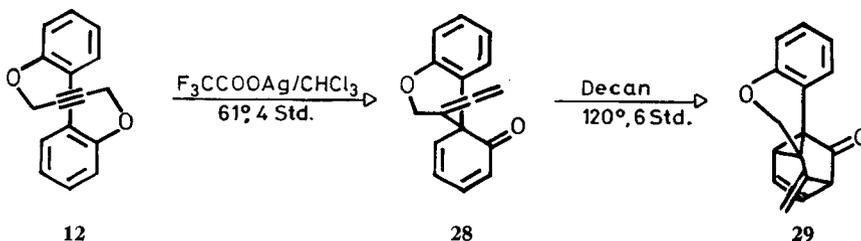


Propargyl-2,6-dimethylphenyläther (**10**) wurde mit 103 mol-% AgBF_4 in Benzol bei 22–24° während 12,5 Std. umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschliessend sofort mit Essigsäureanhydrid versetzt. Als einziges Reaktionsprodukt konnte danach 3-Allenyl-2,6-dimethylphenylacetat (**26**) in einer Ausbeute von 43% isoliert werden, das wiederum mit einem auf unabhängigem Wege synthetisierten Präparat identisch war [15].



In ähnlicher Weise führte die Umsetzung von 1'-Methylpropargyl-2,6-dimethylphenyläther (**11**) mit 158 mol-% AgBF_4 in Benzol bei 22–24° während 19 Std. und anschließender acetylierender Aufarbeitung in 27% Ausbeute zu 3-(3'-Methylallenyl)-2,6-dimethylphenylacetat (**27**).

Besonders eindrücklich verläuft die Umlagerung von Dibenzo-1,6-dioxacyclodeca-2,4-dien-8-in (**12**) mit 42 mol-% Silbertrifluoracetat in Chloroform bei 61° während 4 Std. Bei diesem Versuch konnte als einziges Produkt 5-Äthenyliden-1,2-benzo-3-oxa-spiro[5,5]undeca-1,8,10-trien-7-on (**28**) in einer Ausbeute von 92% isoliert werden. Bei 6stdg. Erhitzen auf 120° in Decan wurde **28** quantitativ in die tricyclische Verbindung **29** überführt⁶⁾.

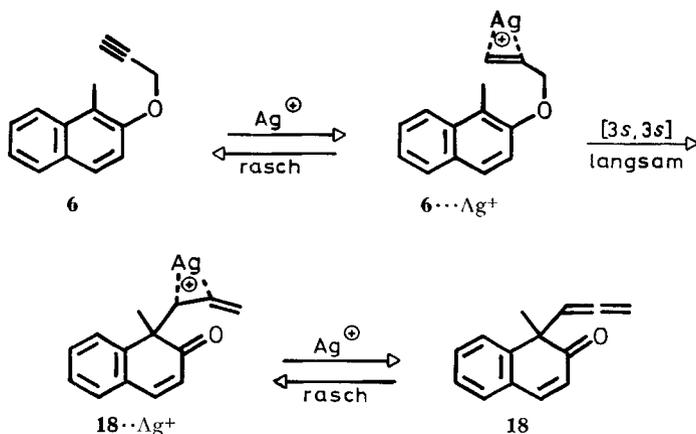


Auch der cyclische Äther **12** wurde, wie schon früher für den Äther **3** angegeben, beim 36stdg. Erhitzen in Benzol auf 80° in Gegenwart von 28 mol-% Vanadinsäuretris-(trimethylsilyl)-ester nicht verändert (vgl. [8]).

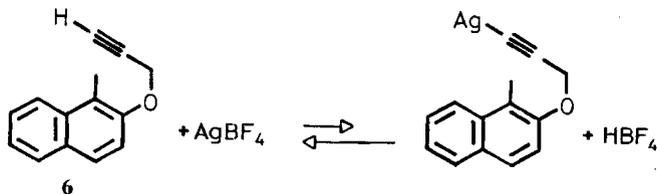
3. Diskussion. – Für die im Abschnitt 2 beschriebene, durch Silber(I)-ionen bewirkte Umlagerung der Propargyl-aryläther **3–12** schlagen wir den in *Schema 2* (für Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther (**6**)) formulierten Mechanismus vor, der demjenigen der Silberionen-induzierten reversiblen Propargylester(1)-Allenylester(2)-Umlagerung vollkommen entspricht (vgl. Abschnitt 1 und [5]). In einer raschen vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion bildet sich aus **6** ein Silber- π -Komplex $6 \cdots \text{Ag}^+$ mit der C,C-Dreifachbindung des Propargylrestes (vgl. hierzu die in [5] zitierte Literatur). Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion stellt die [3s,3s]-sigmatropische Umlagerung in diesem Komplex $6 \cdots \text{Ag}^+$ dar, wobei der Allenylsilber- π -Komplex $18 \cdots \text{Ag}^+$ entsteht. Dieser steht mit der freien Allenylverbindung **18** im Gleichgewicht. Dass es bei der Umlagerung der Äther **3–12** ausschliesslich auf die π -Bindung der Silber(I)-Ionen mit der C,C-Dreifachbindung ankommt und nicht etwa Silberkomplexe mit dem aromatischen Ring bzw. mit dem n-Elektronen-

⁶⁾ Man kann **29** auch direkt erhalten, wenn der Äther **12** in Decan auf 160° erhitzt wird. $\tau_{1/2}$ bei 160° beträgt 21 Min. Die Strukturermittlung von **29** wird an anderer Stelle diskutiert [16].

Schema 2



paar des Äthersauerstoffs eine Rolle spielen, ergibt sich aus der Beobachtung, wonach Allyl-phenyläther unter gleichen Bedingungen keine Silber(I)-ionen promovierte Umlagerung zu 2-Allylphenol oder dessen Folgeprodukte eingeht. Die thermische, unkatalysierte Umlagerung des Propargyl-1-methyl-2-naphthyläthers (6) in Decan erfolgt – wie bereits erwähnt – erst bei 160°, während die Umlagerung von 6 in Gegenwart von Silberionen schon bei 80° mit vergleichbarer Geschwindigkeit eintritt, d. h. die katalysierte Umlagerung von 6 verläuft bei 80° mindestens 10³mal rascher als die rein thermische. Für den Äther 5 ist der katalytische Effekt der Silberionen noch ausgeprägter. Man kann abschätzen, dass die Umlagerung dieses Äthers bei Raumtemperatur in Gegenwart von Silberionen mindestens um den Faktor 10⁵ beschleunigt wird. Die Silberionen-katalysierte Umlagerung von 6 in Chloroform bei 61° wird unterdrückt, wenn dem Reaktionsgemisch ausser 56 mol-% AgBF₄ noch 56 mol-% Ag₂CO₃ zugesetzt werden, d. h. durch Ag₂CO₃ wird das Gleichgewicht der Silberacetylid-Bildung zugunsten des Acetylids verschoben, welches die Umlagerung nicht eingeht (vgl. [5]).

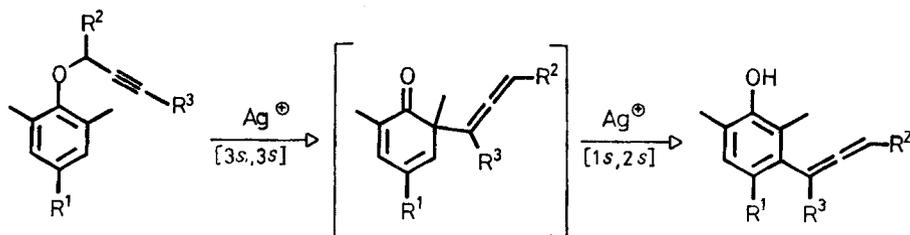


Beim 2'-Butinyl-1-methyl-2-naphthyläther (7), dem γ -methylierten Äther 6, wird dieser Effekt nicht beobachtet, d. h. durch Zugabe von Ag₂CO₃ wird die Umlagerung von 7 zum entsprechenden 1'-Methyl-1-allenyl-naphthalenon 19 nicht beeinflusst. Im Vergleich zur Umlagerung der Propargyl- bzw. Allenylester, die schon mit 0,5–10 mol-% Silberkatalysator abläuft, werden für die Umlagerung der Propargyl-aryläther wesentlich grössere Silberkatalysatorkonzentrationen in Bezug auf das Substrat benötigt, nämlich 50–330 mol-%, da 1. auch der Arylteil der Äther zur

Komplexbildung mit den Silberionen befähigt ist (vgl. [5]) und 2. ein grosser Teil der Silberionen durch unkontrollierte Nebenreaktion der Produkte desaktiviert wird (vgl. auch Fig. 2), so dass die Umlagerung der Äther nach einiger Zeit zum Erliegen kommt. Hierbei spielt sicher die Oxydation phenolischer Nebenprodukte durch die Silberionen eine wesentliche Rolle, wobei diese zu katalytisch unwirksamen, elementarem Silber reduziert werden.

Während bei der Silberionen-katalysierten Umlagerung der Propargyl-naphthyläther **6** und **7** und des überbrückten Äthers **12** die primär gebildeten Allenylverbindungen **18**, **19** und **28** direkt fassbar sind, erhält man bei den Propargyl-phenyläthern mit alkylierten bzw. mit freien *ortho*-Stellungen (Äther **8–11** bzw. **3–5**) Folgeprodukte der ursprünglich gebildeten Allenylverbindungen. Bei der Umlagerung der Äther **8–11** stellen die primären Reaktionsprodukte sicher die 6-Allenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one **30** (Schema 3) dar, die sich dann unter dem Einfluss von Silber(I)ionen in die beobachteten *meta*-Allenyl-substituierten Phenole **21**, **22**, **24** und **25** umlagern.

Schema 3



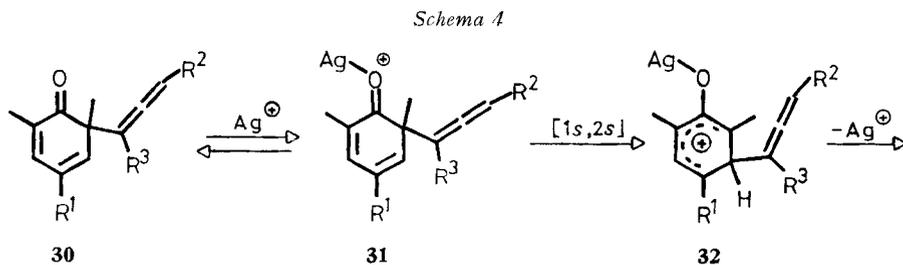
- 10** R¹ = R² = R³ = H
8 R¹ = CH₃, R² = R³ = H
11 R¹ = R³ = H, R² = CH₃
9 R¹ = R³ = CH₃, R² = H

30
24
21
25
22

Die Stellung des Methylsubstituenten der Propargylgruppe in den Äthern **11** bzw. **9** und in der Allenylgruppe der Produkte **25** bzw. **22** zeigt an, dass im Verlauf dieser neuartigen Umlagerung der Propargylrest einmal invertiert. Diese Inversion erfolgt aufgrund der Resultate der Umlagerung der Äther **4**, **5** und **7** im ersten Schritt der Reaktion, nämlich der durch Silberionen promovierte [3s,3s]-Umlagerung zu den Allenyldienonen **30**. Der zweite Schritt der Reaktion müsste demnach unter Retention der Allenylkette in einer durch Silberionen katalysierten [1s,2s]-Umlagerung erfolgen⁷⁾. Für diesen neuartigen Typ von Silberionen-katalysierten Dienon-Phenol-Umlagerung lassen sich mehrere Möglichkeiten diskutieren. Am wahrscheinlichsten erscheint im Hinblick auf die säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung von Allylcyclohexadienonen (vgl. die in [17] zitierte Literatur) eine reversible Argentierung des Dienonsauerstoffatoms in **30**, wodurch eine ladungskontrollierte [1s,2s]-Umlage-

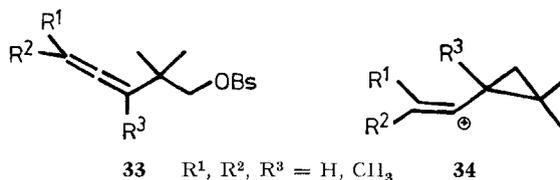
⁷⁾ Man kann auch andere Mechanismen erörtern wie z. B. die Umlagerung der Äther **8–11** unter Retention der Propargylkette zu **30** entsprechenden Propargyl-dienonen, die dann im zweiten Schritt der Reaktion eine Silberionen-induzierte [3s,4s]-Umlagerung eingehen müssten (vgl. hierzu [15]). In diesen Fällen würde die Umlagerung der 2,6-dimethylsubstituierten Äther **8–11** aber in Bezug auf den ersten Schritt der Reaktion anders verlaufen als die der übrigen untersuchten Äther, wofür keine stichhaltige Begründung gegeben werden kann.

zung zu den Zwischenprodukten **32** ausgelöst wird, die dann in die beobachteten Produkte **21**, **22**, **24** und **25** übergehen (Schema 4)⁸⁾.



Die vorliegenden Befunde schliessen allerdings eine Komplexbildung der Silberionen mit einer der C,C-Doppelbindungen im Cyclohexadienonring und Umlagerung des Allenylrestes in einem solchen Komplex nicht aus.

Die [1,2]-Umlagerung einer Allenylgruppe wurde von uns bei der säurekatalysierten Dienol-Benzol-Umlagerung von 4-(γ,γ -Dimethylallenyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dien-1-ol in γ,γ -Dimethylallenyl-mesitylen schon beobachtet [20]. Es sei erwähnt, dass 1,2-Umlagerungen von Allenylgruppen von *Bly et al.* [21] auch bei der Acetolyse von Brosylaten des Typs **33** festgestellt wurden.

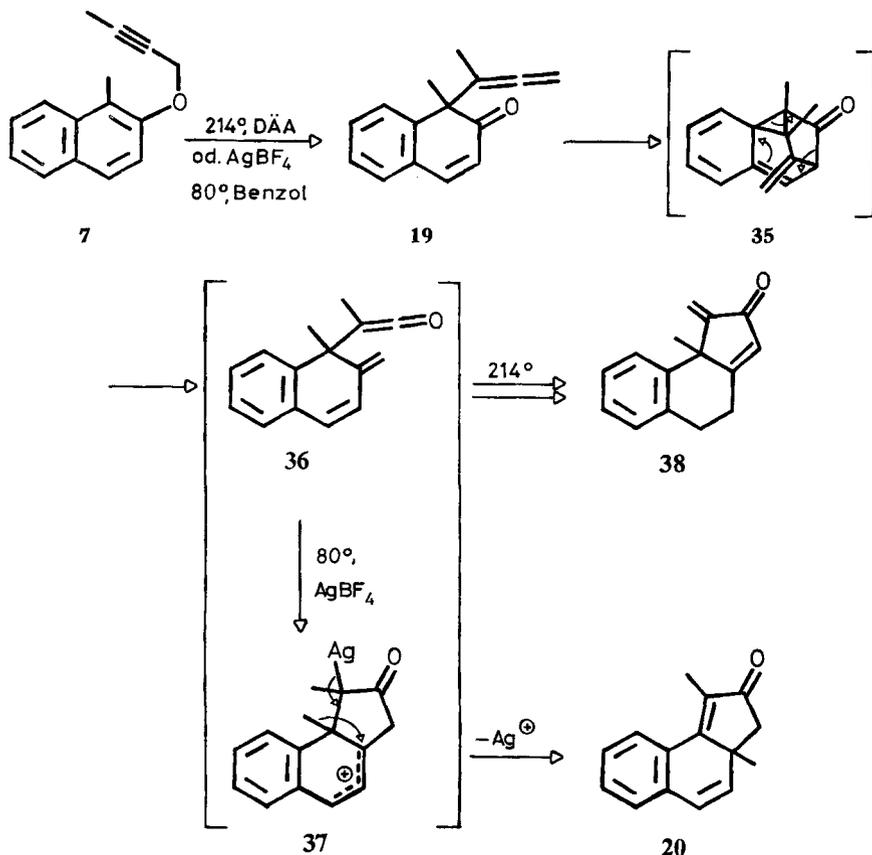


Die unter Homoallenylbeteiligung verlaufenden Acetolysen erfolgen sehr wahrscheinlich über Cyclopropylvinyl-Kationen des Typs **34**, d. h. diese Allenylwanderungen erfolgen nicht sigmatropisch. Eine solche Variante kann auch für die hier beschriebene, durch Silberionen induzierte Allenylverschiebung (**30** → **21**, **22**, **24** bzw. **25**) im Augenblick nicht ausgeschlossen werden⁸⁾.

Dass es sich bei der Umlagerung von **30** in die Phenole **21**, **22**, **24** bzw. **25** aber nicht um Protonen-katalysierte Umlagerungen handelt, folgt aus der Beobachtung, wonach der Äther **9** die Umlagerung zum Phenol **22** mit Silbertetrafluoroborat in Benzol bei 80° auch in Gegenwart von Silbercarbonat eingeht. Durch allfällige Zersetzungsreaktionen gebildete Fluorwasserstoffsäure bzw. Tetrafluorborsäure hätte unter diesen Bedingungen sofort mit dem Silbercarbonat reagiert.

⁸⁾ Über Koordinationskomplexe von Ag(I)-Ionen mit Carbonylgruppen ist wenig bekannt (vgl. [18]). Beim Wechsel von *cis*-Cycloocten zu 4-Cycloocten-1-on steigt die Konstante der Komplexbildung mit Silber(I)-ionen von 0,005 auf 1,30, während für Cyclooctanon selbst eine solche von < 0,1 gefunden wird (System: Substrat in Tetrachlorkohlenstoff und Silbernitrat in Wasser bei 25°) [19]. Es ist deshalb möglich, dass auch in **30** eine intramolekulare Komplexbildung der Silber(I)ionen mit der Dienon-carbonylgruppe und der Allenylkette eintritt. Silberionen-induzierte Dienon-Phenol-Umlagerungen werden zur Zeit von uns untersucht.

Schema 5

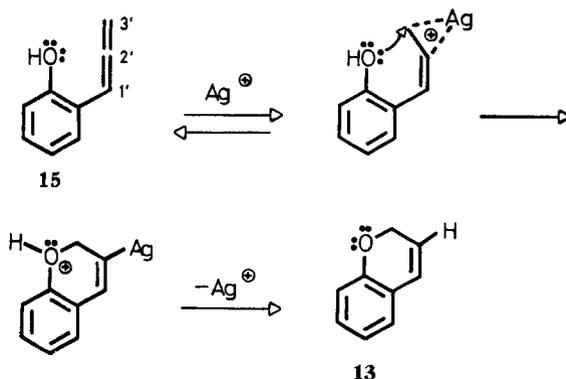


Eine andere Folgereaktion der primär gebildeten Allenyl-cyclohexadienone beobachtet man, wie im Abschnitt 2 erwähnt, bei der Umlagerung des 2'-Butinyl-1-methyl-2-naphthyläthers (**7**) mit AgBF_4 in Benzol bei 80° . Das dabei entstehende Allenyldienon **19** lagert sich in Gegenwart von Silberionen in einer Folgereaktion in 1,3a-Dimethyl-3aH-benzo[g]indan-2-on (**20**) um. Aufgrund der Ergebnisse der thermischen Umlagerung von Propargyl-2,6-dialkylphenyläthern [2] [14] [22] schlagen wir für die Bildung von **20** den in *Schema 5* wiedergegebenen Mechanismus vor. Es sei bemerkt, dass die rein thermische Umlagerung des Äthers **7** zum 9b-Methyl-1-methyliden-4,5-dihydro-benzo[g]indan-2-on (**38**) führt [10], wobei angenommen wird, dass hierbei das Keten **36** als Zwischenstufe durchlaufen wird (vgl. hierzu auch [10] [14]). Dieses liefert über eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition und nachfolgende Wasserstoffverschiebung schliesslich **38**. Nach den hier vorliegenden Befunden scheint die Reaktionsfolge **19** \rightarrow **36** schon bei 80° zu erfolgen (wobei allerdings eine mögliche Silber(I)ionenkatalyse nicht ausgeschlossen werden kann⁹⁾). Das Produkt **20** kann aus **36** nur durch eine [1,2]-Methylwanderung resultieren. Dieser

⁹⁾ Diese Reaktionen werden z. Zt. näher untersucht.

tropische [1,5]-Wasserstoffverschiebung und läuft schon bei Temperaturen von 50° ab. Selbst bei Raumtemperatur wird, wie unter Abschnitt 2 erwähnt, **15** in Chloroform oder Benzol langsam ($\tau_{1/2} \cong 18$ Std.) in **13** umgewandelt. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Umlagerung von **3** bzw. **4** in Chloroform in Gegenwart von AgBF_4 bei 61° zu den Allenylphenolen **15** bzw. **42** führt, die dann hauptsächlich in thermischer Folge-reaktion in die 2*H*-Chromene **13** bzw. **16** umgewandelt werden. Da man bei der Umwandlung des 2-Allenylphenols (**15**) in **13** bei Raumtemperatur in Chloroform eine deutliche Beschleunigung (um den Faktor *ca.* 2) der Reaktion in Gegenwart von 75 mol-% AgBF_4 beobachtet, kann angenommen werden, dass die Chromenbildung aus den 2-Allenylphenolen auch über eine Silberionenkatalyse verläuft (*Schema 8*).

Schema 8



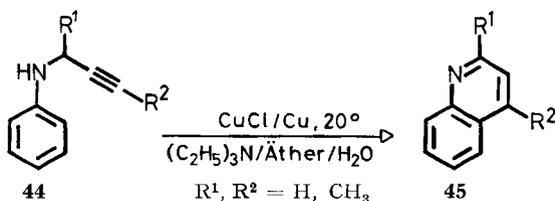
Hierbei könnte eine Komplexbildung der Silber(I)ionen mit der $\text{C}(2')$, $\text{C}(3')$ -Doppelbindung des Allenylrestes in der in *Schema 8* gezeigten Weise eine Rolle spielen. Besonders augenfällig wird dieser Effekt bei der Umlagerung des 2'-Butinyl-3,5-dimethylphenyläthers (**5**), der in Chloroform bei Raumtemperatur in Gegenwart von 47 mol-% AgBF_4 nach 1 Std. in 47% Gesamtausbeute das 2*H*-Chromen **17** liefert.

Einen anderen Verlauf nimmt die Umlagerung des Propargyl-phenyläthers (**3**) in Benzol bei 80° in Gegenwart von AgBF_4 , bei welcher ein 3:1-Gemisch von 2-Methylcumaron (**14**) und 2*H*-Chromen (**13**) erhalten wurde. Im gleichen Mengenverhältnis wurden diese Produkte auch gebildet, wenn 2-Allenylphenol (**15**) in Benzol bei 25° mit 75 mol-% AgBF_4 stehen gelassen wurde. Unter denselben Bedingungen wurde, wie bereits erwähnt, in Chloroform ausschliesslich **13** gebildet. Für diesen Lösungsmittelleffekt, der bei der Umlagerung von 1'-Methylpropargyl-phenyläther (**4**) nicht beobachtet wurde (in beiden Lösungsmitteln entsteht nur das 2*H*-Chromen **16**), kann zur Zeit keine befriedigende Erklärung gegeben werden. Es sei erwähnt, dass 2-Methylcumaron (**14**) als einziges Produkt bei der basenkatalysierten Cyclisierung von 2-Allenylphenol (**15**) entsteht [2] [24] (vgl. auch [25]). Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, dass im Falle der Bildung von **14** aus **15** in Gegenwart von AgBF_4 eine Komplexbildung der Silberionen mit dem Hydroxylsauerstoffatom eine Rolle spielt.

Bei der Umsetzung der Propargyl-phenyläther mit AgBF_4 in Benzol werden also vor allem die entsprechenden 2*H*-Chromene gebildet. In diesem Zusammenhang sei auf die Beobachtung von *Easton & Cassady* [26] hingewiesen (*Schema 9*), wonach

N-Propargyl-aniline (**44**) in Gegenwart von katalytischen Mengen Cu (I)chlorid/Kupfer in Triäthylamin/Äther/Wasser-Mischungen bei 20° in die entsprechenden substituierten Chinoline **45** übergeführt werden (vgl. hierzu auch [27]).

Schema 9



Da bei der Umsetzung des N-(α,α -Dimethylpropargyl)-p-toluidins unter den oben genannten Bedingungen 2,2,6-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin erhalten wird, ist anzunehmen, dass auch die Cu (I)Cl-katalysierte Umlagerung **44** \rightarrow **45** über die entsprechenden Dihydrochinoline verläuft. Es ist möglich, dass die Cu (I)-Ionen bei diesen Umlagerungen eine ähnliche Rolle spielen wie die Ag (I)-Ionen bei den hier diskutierten katalysierten Propargyl-phenyläther-Umlagerungen.

Wir danken Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *M. Hesse* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren sowie Herrn *Frohofer* und seinen Mitarbeitern für Analysen und IR.-Spektren. Besonders danken wir Herrn Prof. *K. Grob* für wertvolle Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen. Schliesslich danken wir Fräulein *V. Konrad* für experimentelle Mitarbeit. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeinen Bemerkungen. Siehe [5]. Alle beschriebenen Versuche wurden unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden frisch destilliert und anschliessend über Aluminiumoxid (basisch) filtriert. Bei chromatographischen Trennungen wurden die Substanzen stets nach fallenden Rf-Werten geordnet angegeben.

1. Herstellung der Äther und Vergleichssubstanzen. – 1.1. *Dibenzo-1,6-dioxacyclodeca-2,4-dien-8-in (12)*. 18,7 g (0,10 mol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl und 13 g (0,11 mol) 1,4-Dichlor-2-butin wurden in 1,5 l Methyläthylketon gelöst und mit 50 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 46 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Salze wurden abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Man schüttelte 3mal mit je 75 ml *Claisen-Lauge* und anschliessend 2mal mit Wasser aus. Die Pentanphase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet, das Pentan abgezogen und der Rückstand (25,5 g) an einer Kieselgelsäule (Pentan/Äther 9:1) aufgetrennt. Der Äther **12** wurde zuerst eluiert. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan erhielt man 8,04 g (34%) reines **12** vom Smp. 131,5°. Die anderen Produkte wurden nicht charakterisiert. – IR. (CHCl₃): 3060–2860 (CH₂-Valenzschwingungen), 1230–1035 (arom. Äther). – NMR. (CDCl₃): 7,40–7,05 (*m*; 8 arom. H); 4,65–4,10 (*m*; je 2 H an C(7) und C(10)). – MS.: 236 (*M*⁺, 74), 235 (64), 207 (62), 156 (47), 128 (100), 102 (82).

C₁₆H₁₂O₂ (236,27) Ber. C 81,34 H 5,12% Gef. C 81,15 H 5,20%

1.2. *Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther (6)* vgl. [28]. 18,0 g (0,114 mol) 1-Methyl-2-naphthol und 10,1 g (0,085 mol) Propargyl-bromid wurden zusammen mit 50 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 56 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.1 beschrieben. Umkristallisation aus Cyclohexan lieferte 15,4 g (70%) farblose Nadeln von Smp. 56°. Die spektralen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein [28].

1.3. *2'-Butinyl-1-methyl-2-naphthyläther (7)*. Der Äther **7** wurde durch Methylierung aus **6** mit Natriumamid/Methyljodid in flüssigem Ammoniak hergestellt (vgl. [28]). Mehrmaliges Umkristal-

lisieren aus Hexan lieferte **7** in 82% Ausbeute vom Smp. 46,8–47,5. Laut GC. enthielt **7** noch 6% **6**. - IR. (CCl_4): 2115 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1600 (Aromat), 1240 (arom. Äther). - NMR. (CCl_4): 7,95–7,00 (m ; 6 arom. H); 4,60 (q ; $J_{1',\text{CH}_3} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')); 2,50 (s ; CH_3 an C(1)); 1,75 (t ; $J_{\text{CH}_3,1'} = 2,5$ Hz; CH_3 an C(3')). - MS.: 210 (M^+ , 100), 195 (16), 157 (71), 120 (77).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210,28) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,80 H 6,69%

1.4. *Propargyl-mesityläther* (**8**). Der Äther wurde nach Vorschrift [14] aus Mesityl und Propargylbromid bereitet. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 85% gewonnen werden und stimmte in allen Eigenschaften mit den Angaben unter [14] [20] überein. - NMR. (CDCl_3): 6,70 (b s ; 2 arom. H); 4,38 (d ; $J_{1',3'} = 2,2$ Hz; 2H an C(1')); 2,37 (t ; $J_{3',1'} = 2,2$ Hz; H an C(3')); 2,22 (s ; 2 CH_3 am Aromat); 2,18 (s ; CH_3 am Aromat).

1.5. *2'-Butinyl-mesityläther* (**9**). Der Äther **9** stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [20].

1.6. *Propargyl-2,6-dimethylphenyläther* (**10**) (vgl. [30]). Zu 2,44 g (0,02 mol) 2,6-Dimethylphenol in 20 ml Dimethylformamid wurde eine Lösung von 0,8 g (0,02 mol) Natriumhydroxid in 2 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wurde auf 60° gebracht und unter Durchleitung von Stickstoff 2,4 g (0,02 mol) Propargylbromid zugegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 4 Std. wurde wie unter 1.1 aufgearbeitet und der Rückstand an einer Kieselsäule (Pentan/Äther 9:1) chromatographiert. Der Äther **10** wurde zuerst eluiert und bei 55–56°/0,02 Torr destilliert; Ausbeute: 2,32 g (72,5%). - IR. (Film): 3300 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2140 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1200/1095 (arom. Äther). - NMR. (CDCl_3): 6,88 (b s ; 3 arom. H); 4,40 (d ; $J_{1',3'} = 2,2$ Hz; 2H an C(1')); 2,38 (t ; $J_{3',1'} = 2,2$ Hz; H an C(3')); 2,24 (s ; 2 CH_3 am Aromat). - MS.: 160 (M^+ , 48), 145 (45), 121 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160,22) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,30 H 7,50%

1.7. *1'-Methylpropargyl-2,6-dimethylphenyläther* (**11**). Der Äther **11** wurde wie beschrieben hergestellt [14]. Das Produkt, welches in einer Ausbeute von 29% erhalten wurde, stimmte in allen Eigenschaften mit den Angaben unter [14] überein. - NMR. (CDCl_3): 6,90 (s ; 3 arom. H); 4,62 ($q \times d$; $J_{1',\text{CH}_3} = 7$ Hz; $J_{1',3'} = 2,2$ Hz; H an C(1')); 2,32 (teilweise unter dem s der CH_3 -Gruppen; H an C(3')); 2,30 (s ; 2 CH_3 am Aromat); 1,60 (d ; $J_{\text{CH}_3,1'} = 7$ Hz; CH_3 an C(1')).

1.8. *Propargyl-phenyläther* (**3**). Der Äther **3** wurde nach 1.2 in 83% Ausbeute gewonnen. - IR. (Film): 3300 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2138 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1600 (Aromat), 1240/1040 (arom. Äther). - NMR. (CCl_4): 7,40–6,70 (m ; 5 arom. H); 4,63 (d ; $J_{1',3'} = 2,2$ Hz; 2H an C(1')); 2,42 (t ; $J_{3',1'} = 2,2$ Hz; H an C(3')). - MS.: 132 (M^+ , 100), 104 (50), 95 (10).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132,16) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,88 H 6,21%

1.9. *1'-Methylpropargyl-phenyläther* (**4**). Der Äther **4** wurde aus 9,4 g (0,1 mol) Phenol und 19 g (0,085 mol) But-1-in-3-yl-tosylat in reinem Aceton nach [14] hergestellt. Der Äther **4** konnte in einer Ausbeute von 3,5 g (25% bezogen auf eingesetztes Tosylat) isoliert werden. Sdp.: 45°/0,05 Torr. - IR. (Film): 3290 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2120 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1600 (Aromat), 1230/1040 (arom. Äther). - NMR. (CDCl_3): 7,45–6,75 (m ; 5 arom. H); 5,00–4,60 ($q \times d$; $J_{1',\text{CH}_3} = 7$ Hz, $J_{1',3'} = 2$ Hz; H an C(1')); 2,20 (d ; $J_{3',1'} = 2$ Hz; H an C(3')); 1,62 (d ; $J_{\text{CH}_3,1'} = 7$ Hz; CH_3 an C(1')). - MS.: 146 (M^+ , 48), 131 (100), 115 (18), 94 (90).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146,19) Ber. C 82,16 H 6,89% Gef. C 81,97 H 6,75%

1.10. *2'-Butinyl-3,5-dimethyl-phenyläther* (**5**). Der Äther **5** stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [30].

1.11. *2-Methylcumaron* (**14**). Die Verbindung wurde nach Angaben der Literatur [31] hergestellt. Das Produkt, welches in einer Ausbeute von 44% erhalten wurde, destillierte bei 46°/0,01 Torr. - IR. (Film): 1240 (arom. Äther), 745 (4 benachbarte H). - NMR. (CDCl_3): 7,50–6,80 (m ; 4 arom. H); 6,22 (s mit Feinstr.; H an C(3')); 2,37 (s mit Feinstr.; CH_3 an C(2)). - MS.: 132 (M^+ , 95), 131 (100), 103 (30), 77 (45).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132,16) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 82,14 H 6,39%

1.12. *2-Allenylphenol* (**15**) (vgl. [14] [24]). Das Phenol **15** wurde aus 2-Chlormethyl-cumaron mit einem Überschuss Magnesium in Äther und Aufarbeitung des Ansatzes bei 0° gewonnen [24]. Das in 81% Ausbeute erhaltene Rohprodukt (4,0 g) wurde in 100 ml Äther aufgenommen und diese Lösung bei 0° als Stammlösung stehen gelassen. Zur Gewinnung des reinen **15** wurden vor Gebrauch jeweils 10 ml Lösung eingeengt und der Rückstand bei 46°/0,01 Torr rasch destilliert. Man erhielt auf diese Weise 100–130 mg Portionen **15**, die laut GC. ca. 5–8% 2H-Chromen **13**

und 2-4% 2-Methylcumaron **14** enthielten. - NMR. (d_6 -Benzol): 7,20-6,70 (*m*; 4 arom. H); 6,32 (*t*; $J_{1',3'}$ = 7 Hz; H an C(1')); 5,80 (*b s*; OH); 4,75 (*d*; $J_{3',1'}$ = 7 Hz; 2H an C(3')).

2. Umlagerung der Äther mit Ag⁺-Ionen. - 2.1. *Dibenzo-1,6-dioxacyclodeca-2,4-dien-8-in* (**12**). 250 mg (1,06 mmol) des Äthers **12** wurden in 100 ml Chloroform gelöst, mit 100 mg (0,45 mmol) Silbertrifluoracetat versetzt und die Reaktionslösung unter Rühren 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde auf 20 ml eingengt und über eine Kieselsäure mit Chloroform filtriert. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhielt man 230 mg (92%) DC.-reines 5-Äthenyliden-1,2-benzo-3-oxa-spiro[5,5]undeca-1,8,10-trien-7-on (**28**), das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 95,0-95,3° schmolz. - UV.: λ_{\max} 282 (6950), 275,5 (6810), 217 (12900), $\lambda_{\text{Schulter}}$ 300 (4680) λ_{\min} 279 (6600), 247 (3690). - IR. (CHCl_3): 3080-2820 (CH-Schwingungen), 1960 (>C=C<), 1665 (>C=O , Dienon), 1010 (arom. Äther). - NMR. (d_6 -Benzol): 7,10-6,55 (*m*; 4 arom. H); 6,32 ($d \times d \times d$; $J_{9,11}$ = 2 Hz, $J_{9,10}$ = 5,5 Hz, $J_{9,8}$ = 9,5 Hz; H an C(9)); 5,96 ($d \times d$; $J_{11,10}$ = 10,5 Hz, $J_{11,9}$ = 2 Hz; H an C(11)); 5,76 (*t*-artiges *m*; H an C(8) und C(10)); 5,40-5,18 ($d \times t$; J_{gem} = 12 Hz, $J_{4,2'}$ = 3,3 Hz; H an C(4)); 4,70-4,35 (*m*; H an C(4) und 2H an C(2')). - MS.: 236 (M^+ , 100), 207 (70), 181 (55), 165 (32), 152 (33).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236,27) Ber. C 81,34 H 5,12% Gef. C 81,57 H 5,32%

6 stdg. Erhitzen des Spirodienons **28** in Decan (*ca.* 1proz. Lösung bei 120° lieferte als einziges Produkt die tricyclische Verbindung **29** (vgl. Abschnitt 2) [16]. - UV.: λ_{\max} 273 (5600), 118 (14600), $\lambda_{\text{Schulter}}$ 279 (5380), λ_{\min} 253 (4860). - IR. (CHCl_3): 1740 (>C=O), 1663 (>C=C<), 886 (>C=CH_2). - NMR. (CDCl_3): 8,15-8,00 ($d \times d$ mit Feinstr.; J_{ortho} = 7,5 Hz, J_{meta} = 2 Hz; 1 arom. H); 6,45-6,85 (*m*; 3 arom. H); 6,30-6,00 (*m*; je ein H an C(3) und C(4)); 5,04 und 4,82 (2*s*; 2H an C(9)); 4,68 und 4,30 (2*d*; J_{gem} = 11 Hz; 2H an C(1')); 3,30 ($d \times d$; $J_{5,4}$ = 6 Hz, $J_{5,3}$ = 2,5 Hz; H an C(5)); 3,14 (*t*; $J_{2,3}$ = $J_{2,4}$ = 4 Hz; H an C(2)). - MS.: 236 (M^+ , 16), 208 (100), 207 (92), 189 (19), 178 (35), 178 (33), 165 (30), 152 (22).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236,27) Ber. C 81,34 H 5,12% Gef. C 81,21 H 5,40%

2.2 Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther (6). - 2.2.1. *Umlagerung mit Silbertetrafluoroborat*: 305 mg (1,55 mmol) des Äthers **6** wurden in 15 ml Benzol gelöst und mit 833 mg (4,4 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt und das Gemisch unter Rühren 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand sofort durch präp. DC. aufgetrennt. Man erhielt nach Trocknen im Hochvacuum 49,2 mg (15%) Ausgangsäther **6** [16] und 216 mg (66%) 1-Allenyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**18**). - UV.: λ_{\max} 297 (10470), 230 (17300), λ_{\min} 265 (3660). - IR. (CCl_4): 1965 (>C=C<), 1621 (>C=C<), 1675 (>C=O). - NMR. (CCl_4): 7,50-7,20 (*m*; H an C(4), C(5), C(6), C(7), C(8)); 6,16 (*d*; $J_{3,4}$ = 10 Hz; H an C(3)); 5,30 (*t*; $J_{1',3'}$ = 7 Hz; H an C(1')); 4,88 (*d* mit Feinstr.; $J_{3',1'}$ = 7 Hz; 2H an C(3')), 1,57 (*s*; CH_3 an C(1)). - MS.: 196 (M^+ , 4), 181 (100), 168 (24), 153 (21), 152 (19), 128 (14).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ (196,25) Ber. C 85,68 H 6,16% Gef. C 86,06 H 5,85%

2.2.2. *Versuch der Umlagerung mit Silbertetrafluoroborat/Silbercarbonat*: 50 mg (0,25 mmol) **6** wurden in 5 ml Chloroform gelöst und mit 39 mg (0,14 mmol) Silbercarbonat und 27 mg (0,14 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Man liess das Gemisch 4 Std. unter Rühren unter Rückfluss kochen. Hierauf konnte im DC. nur **6** und kein Umlagerungsprodukt beobachtet werden.

2.3 2'-Butinyl-1-methyl-2-naphthyläther (7). - 2.3.1. *Umlagerung mit Silbertetrafluoroborat*: 200 mg (0,95 mmol) **7** wurden in 15 ml Benzol gelöst und mit 616 mg (3,18 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach 2.2 lieferte 43 mg (22,5%) Ausgangsmaterial, 62 mg (31%) 1-(1'-Methylallenyl)-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydro-naphthalin (**19**) und 38 mg (18%) 1,3a-Dimethyl-3aH-benzo[g]indan-2-on (**20**). Wurde das Dienon **19** unter denselben Reaktionsbedingungen wieder eingesetzt, so entstand neben polymerem Material nur das Produkt **20** in einer Ausbeute von 53%. **20** erwies sich als sehr wenig beständig.

Dienon **19**: IR. (Film): 1965 (>C=C<), 1665 (>C=O), 1621 (>C=C<). - NMR. (CDCl_3): 7,50-7,15 (*m*; 4 arom. H und ein Dienon-H an C(4)); 6,14 (*d*; $J_{3,4}$ = 10 Hz; H an C(3)); 4,90 (*q*; J_{3',CH_3} = 3 Hz; 2H an C(3')); 1,44 (*s*; CH_3 an C(1)), 1,36 (*t*; $J_{\text{CH}_3,3'}$ = 3 Hz, CH_3 an C(1')). - MS.: 210 (M^+ , 6), 195 (100), 182 (15), 167 (25), 165 (22), 152 (18), 128 (29).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210,28) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,44 H 6,76%

Indanon **20**: IR. (CHCl_3): 1635 (>C=C<), 1620 (>C=C<), 1687 (>C=O); Fünfring, α, β -unge-sättigt). – NMR. (CDCl_3): 7,58 (d mit Feinstr.; $J_{ortho} = 6$ Hz; 1 H an C(9)); 7,50–7,10 (m ; 3 arom. H), 6,40 (d ; $J_{5,4} = 10$ Hz; H an C(5)); 6,16 (d ; $J_{4,5} = 10$ Hz; H an C(4)); 2,65 und 2,54 (AB -System; $J_{gem} = 18$ Hz; 2 H an C(3)); 1,96 (s ; CH_3 an C(1)); 1,26 (s ; CH_3 an C(3a)).

2.3.2. Umlagerung mit Silbertetrafluoroborat/Silbercarbonat. 52 mg **7** (0,248 mmol) wurden in 5 ml Chloroform gelöst, mit 31,5 mg (0,162 mmol) Silbertetrafluoroborat und 44,7 mg (0,162 mmol) Silbercarbonat versetzt und das Reaktionsgemisch unter Rückfluss und Rühren gekocht. Nach 4 Std. hatten sich laut DC. etwa gleich viel **19** gebildet wie unter 2.3.1; **20** trat nicht auf.

2.4. Propargyl-mesityläther (**8**). 505 mg (2,90 mmol) des Äthers **8** wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 661 mg (3,40 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde 17 Std. bei 22–24° gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit einer 10proz. wässrigen KCN-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch präp. DC. aufgetrennt. Nach Sublimation bei 72–76°/0,6 Torr erhielt man 324,5 mg (64%) 3-Allenyl-2,4,6-trimethylphenol (**21**) von Smp.: 78,3°–78,6°. **21** war identisch mit dem bei der säurekatalysierten Umlagerung von 6-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on erhaltenen Allenylphenol [15]. – IR. (CHCl_3): 3620 (OH; frei), 3440 (OH; gebunden), 1910 (>C=C<). – NMR. (CDCl_3): 6,73 (s ; ein arom. H); 6,13 (t ; $J_{1',3'} = 7$ Hz; H an C(1')); 4,82 (d ; $J_{3',1'} = 7$ Hz; 2 H an C(3')); 4,43 (s ; OH); 2,22 (s ; 2 CH_3 am Aromat); 2,18 (s ; CH_3 am Aromat). – MS.: 174 (M^+ , 76), 159 (100), 144 (26), 128 (24), 115 (33).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,24) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 83,08 H 8,37%

2.5. 2'-Butinyl-mesityläther (**9**). 601 mg (3,19 mmol) des Äthers **9** wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 720 mg (3,71 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde 29 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach 2.2 lieferte 396 mg (55%) Ausgangsmaterial und nach Destillation bei 68°/0,6 Torr 56 mg (18% bezogen auf umgesetztes **9**) 3-(1'-Methylallenyl)-2,4,6-trimethylphenol (**22**). – IR. (Film): 3580 (OH; frei), 3500 (OH; gebunden), 1965 (>C=C<). – NMR. (CDCl_3): 6,80 (s ; 1 arom. H); 4,62 (g ; $J_{3',\text{CH}_3} = 3$ Hz; 2 H an C(3')); 4,42 (b s ; OH); 2,24 (s ; 2 CH_3 am Aromat); 2,22 (s ; CH_3 am Aromat); 1,90 (t ; $J_{\text{CH}_3,3'} = 3$ Hz; CH_3 an C(1')). – MS.: 188 (M^+ , 15), 173 (31), 158 (15), 145 (13), 128 (28), 115 (33), 91 (28), 77 (30), 27 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188,27) Ber. C 82,94 H 8,57% Gef. C 83,23 H 8,73%

Durch Umsetzung von **22** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhielt man das Acetat **23**, das in seinen spektralen Eigenschaften identisch war mit den bei der Umlagerung von 6-(3'-Methyl-propargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure erhaltenen Verbindungen [15]. – IR. (Film): 1965 (>C=C<), 1770 (>C=O , Acetat). – NMR. (CDCl_3): 6,95 (s ; 1 arom. H); 4,62 (g ; $J_{3',\text{CH}_3} = 3$ Hz; 2 H an C(3')); 2,25 (s ; 2 CH_3 am Aromat); 2,22 (s ; CH_3 am Aromat); 2,10 (s ; CH_3 , Acetyl); 1,83 (t ; $J_{\text{CH}_3,3'} = 3$ Hz; CH_3 an C(1')). – MS.: 230 (M^+ , 22), 208 (5), 188 (60), 173 (100), 158 (10), 136 (28).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230,30) Ber. C 78,28 H 7,88% Gef. C 78,00 H 7,72%

2.6. Propargyl-2,6-dimethylphenyläther (**10**). 596 mg (3,73 mmol) des Äthers **10** wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 741 mg (3,83 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde 12,5 Std. bei 22–24° gerührt. Aufarbeitung nach 2.4 lieferte 179 mg (30,5%) Ausgangsmaterial **10** und 152 mg (36% bezogen auf umgesetztes **10**) 3-Allenyl-2,6-dimethylphenol (**24**), das bei 60–65°/0,05 Torr destilliert wurde. – IR. (CHCl_3): 3615 (OH; frei), 3420 (OH; gebunden), 1950 (>C=C<). – NMR. (CDCl_3): 6,82 (s ; arom. H); 6,22 (t ; $J_{1',3'} = 7$ Hz; H an C(1')); 4,98 (d ; $J_{3',1'} = 7$ Hz; 2 H an C(3')); 4,52 (s ; OH); 2,19 (s ; 2 CH_3 an C(2) und C(6)).

Einen zweiten, mit gleichen Molmengen ausgeführten Versuch liess man 25 Std. reagieren und gab vor der Aufarbeitung 15 ml Essigsäureanhydrid dazu. Nach wenigen Min. (im DC. war kein freies Phenol **24** mehr nachweisbar) arbeitete man auf (vgl. 2.2) und isolierte durch präp. DC. 256 mg (43%) 3-Allenyl-2,6-dimethyl-phenylacetat (**26**) das bei 72–75°/0,1 Torr destilliert wurde. Es erwies sich in allen spektralen Eigenschaften als identisch mit dem Allenyl-acetat, das bei der Umlagerung von 6-Propargyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure erhalten worden war [15]. – IR. (Film): 1945 (>C=C<), 1765 (>C=O). – NMR. (CCl_4): 7,08 (d ; $J_{4,5} = 7$ Hz; H an C(4)); 6,82 (d ; $J_{5,4} = 7$ Hz; H an C(5)); 6,20 (t ; $J_{1',3'} = 7$ Hz; H an C(1')); 4,99 (d ; $J_{3',1'} = 7$ Hz; 2 H an C(3')); 2,22 (s ; CH_3 in Acetatgr.); 2,08 (s ; je 1 CH_3 an C(2) und C(6)). – MS.: 202 (M^+ , 43), 160 (82), 145 (100), 128 (21), 115 (50), 99 (23), 91 (37).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202,25) Ber. C 77,20 H 6,98% Gef. C 77,17 H 6,94%

2.7. *1'-Methylpropargyl-2,6-dimethylphenyläther (11)*. 365,3 mg (2,10 mmol) des Äthers **11** und 644 mg (3,32 mmol) Silbertetrafluoroborat wurden in 10 ml Benzol gelöst und 29 Std. bei 22–24° gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Essigsäureanhydrid und Aufarbeitung nach 2.2 konnten 98,5 mg (27%) 3-(3'-Methylallyl)-2,6-dimethylphenylacetat (**27**) isoliert werden, das bei 42–47°/0,01 Torr destilliert wurde. - IR. (Film): 1965 (>C=C=C<), 1770 (>C=O). - NMR. (CCl_4): 7,00 und 6,82 (*AB*-System; $J_{AB} = 8$ Hz; je 1 H an C(4) und C(5)); 6,10 (*m*; 1 H an C(1')); 5,33 (*qi*; $J_{3,1'} = J_{3',\text{CH}_3} = 7$ Hz; H an C(3')); 2,16 (*s*; CH_3 in Acetylgr.); 2,04 (*s*; je 1 CH_3 an C(2) und C(6)); 1,70 ($\delta \times \delta$); $J_{\text{CH}_3,3'} = 7$ Hz, $J_{\text{CH}_3,1'} = 3$ Hz; CH_3 an (3')). - MS.: 216 (M^+ , 28), 174 (46), 159 (100), 145 (20), 128 (26), 122 (27), 115 (34).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216,28) Ber. C 77,75 H 7,46% Gef. C 77,81 H 7,40%

2.8. *Propargyl-phenyläther (3)*. - 2.8.1. *Umlagerung in Chloroform bei 61°*: 1,00 g (7,75 mmol) des Äthers **3** wurden in 50 ml Chloroform gelöst und mit 1,47 g (7,57 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach 2.4 lieferte ein dunkel gefärbtes Öl, das bei 36°/0,02 Torr destilliert wurde. Man erhielt 584 mg (58%) eines Gemisches, das laut GC. aus 85% 2*H*-Chromen (**13**) und 15% Ausgangsäther **3** bestand. Der Rückstand bestand aus nicht destillierbarem Material und geringen Mengen Phenol (DC-Evidenz). - IR. (Film): 3300 ($\text{-C}\equiv\text{C-H}$), 2140 ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) in **3**), 1650 (>C=C< in **13**), 1230/1050 (arom. Äther in **13**). - NMR. (CDCl_3): 7,40–6,70 (*m*; arom. H von **13** und **3**); 6,40 (δ mit *t*-artiger Feinstr.; $J_{4,3} = 10$ Hz; H an C(4) von **13**); 5,75 ($\delta \times t$; $J_{3,4} = 10$ Hz; $J_{3,2} = 3$ Hz; H an C(3) von **13**); 4,80 ($\delta \times \delta$); $J_{2,3} = 3$ Hz; $J_{2,4} = 1,7$ Hz; 2H an C(2) von **13**); 4,68 (δ); $J_{1',3'} = 3$ Hz; 2H an C(1') von **3**); 2,50 (*t*); $J_{3',1'} = 3$ Hz; H an C(3') von **3**). - MS.: 132 (M^+ , 90) 131 (100), 103 (16), 77 (27).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132,16) Ber. C 81,89 H 6,10% Gef. C 82,14 H 6,39%

2.8.2. *Umlagerung in Chloroform bei 61° mit Standard*. 146,6 mg (1,11 mmol) des Äthers **3** wurden zusammen mit 282 mg (1,45 mmol) Silbertetrafluoroborat und 77 mg Hexadecan als Standard in 10 ml Chloroform gelöst und wie unter 2.8.1 umgelagert und die Reaktion gas-chromatographisch verfolgt (vgl. Tab. 1 und Fig. 1, theor. Teil, Abschnitt 2).

2.8.3. *Umlagerung in Benzol bei 80°*. 1,00 g (7,57 mmol) des Äthers **3** wurde in 100 ml Benzol gelöst und mit 1,00 g (5,9 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt und 48 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach 2.8.1 lieferte nach Destillation bei 36°/0,02 Torr 480 mg (48%) eines Gemisches, das laut GC. zu 75% aus 2-Methyl-cumaron (**14**) und zu 25% aus 2*H*-Chromen (**13**) bestand. **14** wurde durch GC.-Vergleich mit dem auf unabhängigem Weg synthetisierten 2-Methyl-cumaron (**14**) identifiziert. - NMR. (CDCl_3): 7,50–6,64 (*m*; arom. H in **13** und **14**); 6,27 (*s* mit Feinstr.; H an C(3) von **14** und H an C(4) von **13**); 5,63 ($\delta \times t$); $J_{3,4} = 10$ Hz; $J_{3,2} = 3$ Hz; H an C(3) von **13**); 2,40 (*s*; mit Feinstr.; CH_3 an C(2) von **14**); 4,70 ($\delta \times \delta$); $J_{2,3} = 3$ Hz, $J_{2,4} = 1,7$ Hz; 2H an C(2) von **13**).

Durch präp. DC. liess sich **14** in reiner Form erhalten. Es zeigte ein mit dem unabhängig synthetisierten 2-Methyl-cumaron (**14**) identisches IR.-Spektrum.

2.8.4. *Umlagerung in Benzol bei 80° mit Standard*. 213 mg (1,61 mmol) des Äthers **3** und 168 mg (0,87 mmol) Silbertetrafluoroborat wurden zusammen mit 104,5 mg Hexadecan als Standard in 15 ml Benzol gelöst und unter Rühren unter Rückfluss gekocht. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe entnommen und die Produktzusammensetzung im GC. bestimmt (vgl. Tab. 1 und Fig. 2a, theor. Teil).

In einem zweiten Ansatz wurde ein Gemisch von 146,3 mg (1,11 mmol) des Äthers **3** und von 280 mg (1,44 mmol) Silbertetrafluoroborat in 10 ml Benzol gelöst, mit 72 mg Hexadecan als Standard versetzt und bei 80° unter Rühren unter Rückfluss gekocht. Die Reaktion wurde durch GC. verfolgt (vgl. Tab. 1 und Fig. 2b, theor. Teil, Abschnitt 2).

2.8.5. *Umlagerung in Benzol bei Raumtemperatur*. Ein Gemisch von 500 mg (3,78 mmol) des Äthers **3** und 732 mg (3,78 mmol) Silbertetrafluoroborat wurden in 50 ml Benzol gelöst und bei 22–24° stehen gelassen. In Tabelle 2 sind die gas-chromatographisch bestimmten Mengen an **3** und 2*H*-Chromen (**13**) angegeben. Nach 172 Tagen wurde der Ansatz wie üblich (2.5) aufgearbeitet. Man erhielt nach Destillation bei 36°/0,02 Torr 110 mg (22%) eines Gemisches, das laut GC. aus 82% 2*H*-Chromen (**13**), 10% Äther **3** und 8% Phenol bestand. 2-Methyl-cumaron (**14**) konnte nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 1. Umlagerung von Propargyl-phenyläther (**3**) in Benzol (80°) und Chloroform (61°) bei verschiedenen AgBF₄-Konzentrationen

Reaktions- dauer/Min.	Lösungsmittel (Molverhältnisse 3 : AgBF ₄)										
	Benzol (1,00:0,54)			Benzol (1,00:1,30)			Chloroform (1,00:1,31)				
	3 (%)	14 (%)	13 (%)	Summe Produkte Standard (%)	3 (%)	14 (%)	13 (%)	Summe Produkte Standard (%)	3 (%)	13 (%)	Summe Produkte Standard (%)
0	100,0	--	--	100,0	100,0	--	--	100,0	100,0	--	100,0
5					70,0	22,0	8,0	100,0	66,5	22,0	88,5
10					45,5	25,0	18,0	88,5	39,0	43,0	82,0
15	87,0	2,5	--	89,5	40,0	26,5	19,0	85,5			
20					35,0	24,0	17,5	76,5	19,0	40,0	59,0
30	82,0	5,5	1,5	89,0	26,5	18,0	15,0	59,5	15,0	36,5	51,5
40					17,0	11,0	10,0	38,5	14,5	32,0	46,5
50					6,0	3,0	5,5	14,5	13,5	28,0	41,5
60	74,0	10,0	2,5	86,5							
90	67,0	13,0	4,0	84,0							
120	61,5	17,5	5,5	84,0							
180	49,0	25,0	9,0	83,0							
240	40,0	30,5	11,0	81,5							
300	31,0	35,0	12,5	78,5							
360	21,5	36,0	12,5	71,5							
420	18,0	34,0	16,0	68,0							

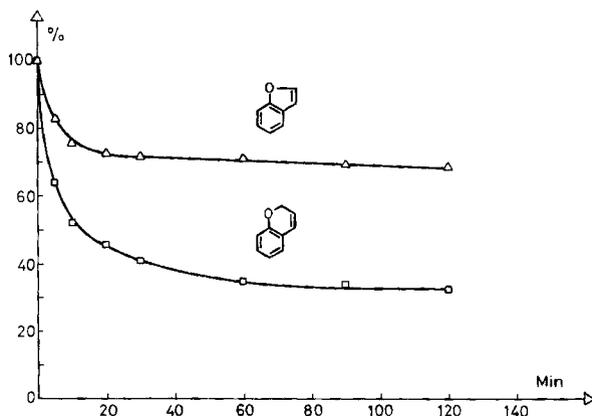
Tabelle 2. Umlagerung von Propargyl-phenyläther (**3**) mit Silbertetrafluoroborat in Benzol bei 22–24°

Dauer (Tage)	3 (%)	13 (%)
2	78,8	21,2
5	73,2	26,8
24	49,5	50,5
53	32,3	67,7
82	24,7	75,3

2.8.6. Behandlung von 2-Methyl-cumaron (**14**) und 2H-Chromen (**13**) in Chloroform bei 22–24° mit Silbertetrafluoroborat. 42,6 mg (0,323 mmol) 2-Methylcumaron (**14**) und 40,2 mg (0,305 mmol) 2H-Chromen (**13**) wurden zusammen mit 138 mg (0,71 mmol) Silbertetrafluoroborat und 25 mg Hexadecan als Standard in 5 ml Chloroform gelöst und bei 22–24° geführt. Die Produktzusammensetzung wurde in GC. verfolgt (vgl. Tab. 3 und Fig. 3).

Tabelle 3

Reaktionsdauer (Min.)	Gehalt von 13 (%) in Bezug auf Hexadecan	Gehalt von 14 (%) in Bezug auf Hexadecan
0	100	100
5	64	83
10	52,5	75,5
20	46	73
30	41	72
60	34	71
90	32,5	69,5
120	29,5	65

Fig. 3. Abnahme von 2-Methyl-cumaron (**14**) und 2H-Chromen (**13**) in bezug auf Hexadecan als Standard bei der Einwirkung von $AgBF_4$ in Chloroform bei Raumtemperatur

2.9. 1'-Methylpropargyl-phenyläther (**4**). – 2.9.1. Umlagerung mit Silbertetrafluoroborat. 1,13 g (8,2 mmol) des Äthers **4** wurden in 100 ml Benzol gelöst und mit 705 mg (3,64 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren unter Rückfluss gekocht und die Reaktion am GC. verfolgt. Nach 48 Std. wurde wie unter 2.8.1 aufgearbeitet. Es konnten 305 mg (27%) 2-Methyl-2H-chromen (**16**) gewonnen werden, welches bei 56°/0,02 Torr destilliert wurde. **16** war

mit dem durch thermische Umlagerung von **4** (vgl. [6]) gewonnen Produkt in allen spektralen Eigenschaften identisch. – IR. (Film): 1645 (>C=C<), 1235/1040 (arom. Äther). – NMR. (CDCl_3): 7,20–6,00 (*m*; 4 arom. H); 6,30 ($d \times d$: $J_{4,3} = 10$ Hz, $J_{4,2} = 2$ Hz; H an C(4)); 5,60 ($d \times d$; $J_{3,4} = 10$ Hz, $J_{3,2} = 4$ Hz; H an C(3)); 4,98 (*q* mit Feinstr.; $J_{2, \text{CH}_3} = 7$ Hz; H an C(2)); 1,22 (*d*; $J_{\text{CH}_3, 2} = 7$ Hz; CH_3 an C(2)). – MS.: 146 (M^+ , 33), 145 (18), 131 (100), 115 (8).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$ (146,19) Ber. C 82,16 H 6,88% Gef. C 81,97 H 6,75%

Man erhielt **16** auch als einziges Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 25%, wenn man die Umlagerung von **4** in Chloroform bei 61° (50 Std.) mit 56 mol-% AgBF_4 durchführte.

2.9.2. Umlagerung mit μ -Dichlor-dirhodium(I)-tetracarbonyl. 205 mg (1,41 mmol) des Äthers **4** und 10 mg ($2,75 \cdot 10^{-2}$ mmol) des Katalysators wurden in 5 ml Benzol gelöst und 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach 2.2 lieferte neben Phenol (110 mg, 53%) 52 mg (25,4%) 2-Methyl-2*H*-chromen (**16**).

2.10. 2'-Butinyl-3,5-dimethylphenyläther (**5**). 4,79 mg (2,76 mmol) des Äthers **5** und 250 mg (1,29 mmol) Silbertetrafluoroborat wurden in 50 ml Chloroform gelöst und eine Std. bei 22–24° gerührt. Nach Aufarbeitung nach 2.4 wurde bei 85°/0,1 Torr destilliert. Man erhielt 273 mg (54%) eines Gemisches, das laut GC. zu 86% aus 4,5,7-Trimethyl-2*H*-chromen (**17**), zu 12% aus dem Ausgangsäther **5** und zu 1,3% aus einem nicht identifizierten Produkt bestand. Das Gemisch (180 mg) wurde in 30 ml Chloroform gelöst, mit 35 mg (0,18 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt und 2,5 Std. zur Entfernung des Äthers **5** unter Rückfluss gekocht. Vom Chromen **17** konnten so nach Destillation bei 85°/0,1 Torr 87 mg (18%) rein erhalten werden. Chromen **17** war mit dem durch thermische Umlagerung von **5** erhaltenen Produkt identisch (GC.-Evidenz). – IR. (CHCl_3): 1620 (>C=C<), 840 (isolierte arom. H). – NMR. (CDCl_3): 6,50 (*b s*; je ein H an C(6) und C(8)); 5,50 (*t \times q*, teilweise überlagert; $J_{3,2} = 4$ Hz; $J_{3, \text{CH}_3} = 2$ Hz; H an C(3)); 4,32 ($d \times q$; $J_{2,3} = 4$ Hz, $J_{2, \text{CH}_3} = 2$ Hz; 2H an C(2)); 2,38 (*s*; CH_3 am Aromat); 2,18 (*s*; CH_3 am Aromat); 2,10 (*q*; $J_{\text{CH}_3, 2} = 7$ Hz; CH_3 an C(4)). – MS.: 174 (M^+ , 79), 173 (24), 159 (100), 145 (7), 131 (43), 122 (53), 115 (15), 107 (26), 91 (64).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,24) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 83,08 H 8,23%

3. Umlagerung von 2-Allenylphenol (15). – 3.1. Umlagerung bei Raumtemperatur ohne Katalysator. 127 mg (0,96 mmol) des Phenols **15** wurden in 1 ml d_6 -Benzol gelöst und bei 22–24° stehen gelassen. Die Reaktion wurde im NMR. und DC. verfolgt. Nach 24 Std. hatte sich **15** zu etwa 65% in 2*H*-Chromen (**13**) umgelagert; nach 48 Std. waren nur noch geringe Mengen **15** neben **13** zu sehen; nach 72 Std. lag das reine Spektrum von **13** vor. Bei dieser Reaktion entstand kein 2-Methyl-cumaron (**14**).

3.2. Umlagerung bei Raumtemperatur in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat. Parallel zu 3.1 wurden 131 mg (0,99 mmol) des Phenols **15** in 5 ml Benzol gelöst und mit 146 mg (0,75 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde ebenfalls bei 22–24° stehen gelassen. Beide Reaktionen wurden am DC. verfolgt. Aufgrund der DC.-Abschätzung lagerte sich das Edukt **15** in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat etwa 2mal rascher um und lieferte zu ca. 75% das 2-Methyl-cumaron (**14**) und zu 25% das 2*H*-Chromen (**13**). Die relativen Anteile an **13** und **14** wurden nach 72 Std. durch GC. ermittelt.

3.3. Umlagerung in Chloroform bei Raumtemperatur ohne Katalysator. 116 mg (0,88 mmol) des Phenols **15** wurden in 1 ml CDCl_3 gelöst und bei 22–24° stehen gelassen. Die Reaktion wurde im NMR. und DC. verfolgt. Nach 24 Std. hatte sich **15** zu ca. 60–65% in **13** umgelagert; nach 51 Std. waren noch ca. 10% **15** neben **13** zu erkennen; nach 72 Std. lag das reine Spektrum von **13** vor. Es entstand kein 2-Methyl-cumaron (**14**).

3.4. Umlagerung in Chloroform bei Raumtemperatur in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat. 128 mg (0,97 mmol) des Phenols **15** wurden in 5 ml CHCl_3 gelöst und mit 146 mg (0,75 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Das Gemisch wurde zusammen mit der Reaktion 3.3 im DC. verfolgt. Nach DC.-Abschätzung lagerte sich **15** in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat etwa 2mal rascher um und lieferte nur das 2*H*-Chromen (**13**).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Iwai & J. Ide, Chem. Pharm. Bull. (Jap.) 10, 926 (1962); 77, 1042 (1963).
 [2] J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 51, 1510 (1968).
 [3] J. Hlubucek, E. Ritschie & W. C. Taylor, Tetrahedron Letters 1969, 1369.

- [4] a) *H.-J. Hansen & H. Schmid*, Chem. Britain 5, 111 (1969); b) *H.-J. Hansen & H. Schmid*, Chimia 24, 89 (1970); c) *H.-J. Hansen in B. S. Thyagarajan's*, Mechanisms of Molecular Migrations, Interscience New York 1971, Vol. III, p. 177.
- [5] *H. Schlossarczyk, W. Sieber, M. Hesse, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 875 (1973).
- [6] *R. Hug, Gy. Frdter, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 54, 306 (1971).
- [7] *M. Harfenist & E. Thom*, J. org. Chemistry 37, 841 (1972).
- [8] *H. Pauling*, Chimia 27, 383 (1973).
- [9] *U. Koch-Pomeranz*, Diplomarbeit, Universität Zürich 1970.
- [10] *M. Müllly*, Diplomarbeit, Universität Zürich 1971.
- [11] *H. J. Hediger*, Infrarotspektroskopie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1971.
- [12] *H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 54, 2313 (1971); *W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 55, 3005 (1972).
- [13] *H.-J. Hansen*, unveröffentlichte Resultate.
- [14] *J. Zsindely*, Dissertation Universität Zürich 1971.
- [15] *U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 1895 (1973).
- [16] *U. Koch-Pomeranz, J. Zsindely & H. Schmid*, Publikation in Vorbereitung.
- [17] *U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 75 (1973).
- [18] *C. D. M. Beverijk, G. J. M. van der Kerk, A. J. Leusink & J. G. Noltes*, Organometallic Chemistry Rev. A5, 215 (1970).
- [19] *D. Gray, R. A. Wies & W. D. Closson*, Tetrahedron Letters 1968, 5639.
- [20] *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 55, 1113 (1972).
- [21] *R. S. Bly, A. R. Ballentine & S. U. Kooch*, J. Amer. chem. Soc. 89, 6993 (1967); *R. S. Bly & S. U. Kooch*, *ibid.* 91, 3292, 3299 (1969).
- [22] *U. Koch-Pomeranz, M. Müllly, J. Zsindely & H. Schmid*, in Vorbereitung.
- [23] *L. A. Paquette & L. M. Leichter*, J. Amer. chem. Soc. 94, 3653 (1972).
- [24] *R. Gaertner*, J. Amer. chem. Soc. 73, 4400 (1951).
- [25] *N. Sarčević, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. 56, 1457 (1973).
- [26] *N. R. Easton & D. R. Cassidy*, J. org. Chemistry 27, 4713 (1962).
- [27] *G. F. Hennion & R. S. Hanzel*, J. Amer. chem. Soc. 82, 4908 (1960).
- [28] *R. Barner, J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 14 (1973).
- [29] *J. W. Cornforth, R. H. Cornforth & R. Robinson*, J. chem. Soc. 1942, 682.
- [30] *Gy. Frdter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 52, 335 (1969).
- [31] *R. Adams & R. E. Rindfus*, J. Amer. chem. Soc. 41, 648 (1919).

312. [4+2]-Cycloadditionen von 1,2-Dicyanocyclobuten und seine thermische Ringöffnung zum 2,3-Dicyanobutadien-1,3¹)²)

von Daniel Belluš, Klaus von Bredow, Hanspeter Sauter und Claus D. Weis

Zentrale Forschung der CIBA-GEIGY A.G., Basel

(1. X. 73)

Summary. Facile synthetic routes to 1,2-dicyanocyclobutene (**3**), cyclobutene-1,2-dicarboxylic acid (**56**) and derivatives thereof are presented, starting from 1,2-dicyanocyclobutane (**1**), a commercially available acrylonitrile cyclodimer.

The favored mode of [4+2]-cycloadditions of **3** to cyclic dienes with sp³-carbon atoms is the *endo*-addition (above 90% relative yields of adducts with *endo*-cyclobutane ring). *Exo*-cycloadd-

¹) 2. Mitt. über Synthese und Reaktivität von Vierring-Verbindungen. 1. Mitteilung: [1].

²) Auszugsweise vorgetragen am 3rd. International Symposium on Synthesis in Organic Chemistry am 10.–13. Juli 1973 in Oxford und an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19./20. Oktober 1973 in Lugano.