

142. Thermische Umlagerungen von halogensubstituierten Aryl-propargyläthern¹⁾

von Nada Šarčević²⁾, Janos Zsindely und Hans Schmid

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

(3. IV. 73)

Summary. 7-Chloro-2-chloromethyl-benzofuran (**13**) and 3,8-dichloro-2*H*-1-benzopyran (**12**) are the main products from the thermal rearrangement (230–260°) of 2,6-dichlorophenyl propargyl ether (**7**). Compounds **17**, **18** and **19** are also formed, but in much smaller amounts (scheme 2 and table 1). However, in the case of the bromo-compounds **8** and **9** the rearrangement products are the benzofuran derivatives **21** and **22**, containing one bromine atom less per molecule (scheme 4).

The corresponding naphthyl propargyl ethers **10** and **11** can be rearranged much more easily (180°) to the halogeno-naphthofurans **24** and **26** respectively. In the case of the bromo-ether **11**, 2-methyl-naphtho[2,1-*b*]furan (**25**) is also formed (scheme 5).

If the propargylic hydrogen atoms in **7** and **11** are replaced by deuterium atoms, then after rearrangement the deuterium atoms in the products **d-13** and **d-26** are found in the β -positions to the oxygen atom of the furan ring (schemes 3 and 5).

It is suggested that initially a [3*s*,3*s*]-sigmatropic rearrangement of the aryl propargyl ethers to the 6-allenyl-6-halogeno-cyclohexa-2,4-dien-1-ones (*e.g.* **a**) occurs and that from these the isolated products are formed *via* radical pathways (scheme 6).

Under neutral conditions aryl propargyl ethers containing a free *ortho*-position give on heating benzopyran derivatives [2]. When this thermal reaction is carried out in sulfolane in the presence of powdered potassium carbonate, 2-methyl-benzofuran derivatives are formed (table 2). This leads to the possibility of preparing, depending on the conditions, either benzopyran or benzofuran derivatives by the *Claisen* rearrangement of aryl propargyl ethers. The mechanism for the formation of the benzofurans is given in scheme 9.

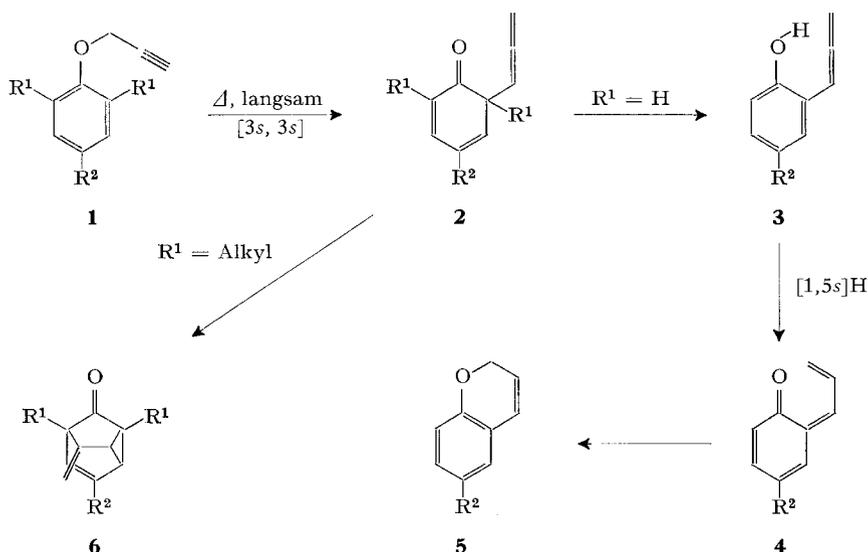
1. Einleitung. – Nach *Iwai & Ide* [2] gehen Phenyl-propargyläther (**1**) sowie Naphthyl-propargyläther beim Erhitzen auf 210–220° in 2*H*-1-Benzopyrane (**5**) bzw. Naphthopyrane (Chromene (**5**) bzw. Benzochromene) über. Die Bildung der 2*H*-1-Benzopyrane (**5**) erfolgt nicht, wie früher angenommen, durch direkte Cyclisierung, sondern, wie wir gezeigt haben [3], nach dem in Schema 1 wiedergegebenen Mechanismus (**1** ($R^1 = H$) \rightarrow **2** ($R^1 = H$) \rightarrow **3** \rightarrow **4** \rightarrow **5**). In der Zwischenzeit sind zahlreiche weitere Aryl-propargyläther \rightarrow 2*H*-1-Benzopyran-Umlagerungen beschrieben worden [4]. Unter Umständen etwas anders verhalten sich heterocyclische Propargyläther beim Erhitzen [5], indem sie in Furanderivate übergehen; Tropolon-propargyläther liefert Furanotropon [1] (s. auch später).

Sind (im Schema 1) die Reste $R^1 = \text{Alkyl}$, so ist der Benzopyran-Ringschluss unmöglich; ausgehend von den primär gebildeten 2,6-Dialkyl-6-allenyl-cyclohexa-2,4-dien-1-onen **2** ($R^1 = \text{Alkyl}$), entstehen nun durch intramolekulare *Diels-Alder*-Reak-

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen am XXIII. Internationalen Kongress für Reine und Angewandte Chemie am 26.–30. 7. 1971 in Boston (USA) [1].

²⁾ Aus der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

Schema 1



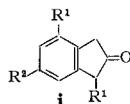
tion 1,5-Dialkyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on-Derivate (**6**; R¹ = Alkyl) [3]³).

In diesem Zusammenhang interessierte uns das thermische Verhalten von in 2,6-Stellung durch Halogene (Chlor, Brom) substituierten Phenyl-propargyläthern (z. B. **7**, **8** und **9**, Schema 2).

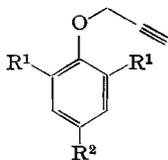
2. Thermische Umlagerung von halogensubstituierten Aryl-propargyl-äthern. – Die im Kern halogenierten Phenyl-propargyläther **7**, **8** und **9** wurden aus den entsprechenden Phenolen und Propargylbromid in wässrigem Dimethylformamid/Natriumhydroxid hergestellt. Auf dieselbe Weise wurden die halogenierten 2-Naphthyl-propargyläther **10** und **11** synthetisiert.

Beim 100min. Erhitzen von **7** in Decan ($c = 0,5\text{M}$) im unter Hochvakuum abgeschmolzenen Bombenrohr auf 230° erhielt man nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches 6,4% 3,8-Dichlor-2H-1-benzopyran (**12**) und 33%

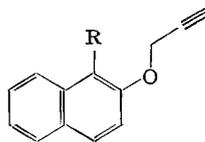
³) Die gebildeten Tricyclen **6** werden beim längeren Erhitzen in 1,4-Dialkyl-2-indanone **i** (R¹ = Alkyl) umgelagert [3] [6]; der Mechanismus dieser Umlagerung ist in [1] und [6] formuliert.



Kürzlich haben *Trahanowsky & Mullen* [7] gezeigt, dass bei der Gasphasen-Pyrolyse (460°/10⁻⁴ Torr) von Phenyl-propargyläther (**1**; R¹ = R² = H) neben Benzocyclobuten 2-Indanon resultiert; in diesem Fall ist die heterolytische Enolisierung von **2** (R¹ = R² = H) zu **3** (R² = H) erschwert und die interne *Diels-Alder*-Reaktion zu **6** (R¹ = R² = H) läuft ihr den Rang ab. Aus **6** (R¹ = R² = H) entsteht dann das thermostabile Endprodukt, 2-Indanon. – Die Umwandlung von **6** (R¹ = Alkyl) in **i** (R¹ = Alkyl) lässt sich auch photochemisch verwirklichen [1] [8].



- 7 R¹ = Cl; R² = H
 8 R¹ = Br; R² = CH₃
 9 R¹ = R² = Br



- 10 R = Cl
 11 R = Br

7-Chlor-2-chlormethyl-1-benzofuran (**13**). Die Konstitution des Pyrans **12** ergab sich aus der Elementaranalyse und dem für 2*H*-1-Benzopyrane typischen UV.-Spektrum mit λ_{\max} 226 (4,4), 271 (4,0), 282 (3,9) und 310 (3,5) nm ($\log \epsilon$). Vergleichsweise liegen die Maxima von 8-Chlor-2*H*-1-benzopyran (**14**) (Tabelle 2), das durch thermische Umlagerung von (2-Chlorphenyl)-propargyläther (**15**) [2] erhalten wurde, bei 225 (4,3), 267 (3,7), 274 (Schulter, 3,6) und 310 (3,4) nm ($\log \epsilon$). Die katalytische Hydrierung von **12** gab unter Aufnahme von 2 mol Wasserstoff 8-Chlorchroman (**16**). Diese Verbindung wurde auch durch Hydrierung von **14** (Aufnahme 1 mol Wasserstoff) erhalten. Die Stellung des zweiten Chloratoms in **12** folgt aus dem NMR.-Spektrum⁴⁾ (CCl₄). Dieses zeigt das Vinylproton als schmales *m* bei 6,48 ppm und die Methylenprotonen bei 4,90 ppm als schmales *d* ($J = 1$ Hz).

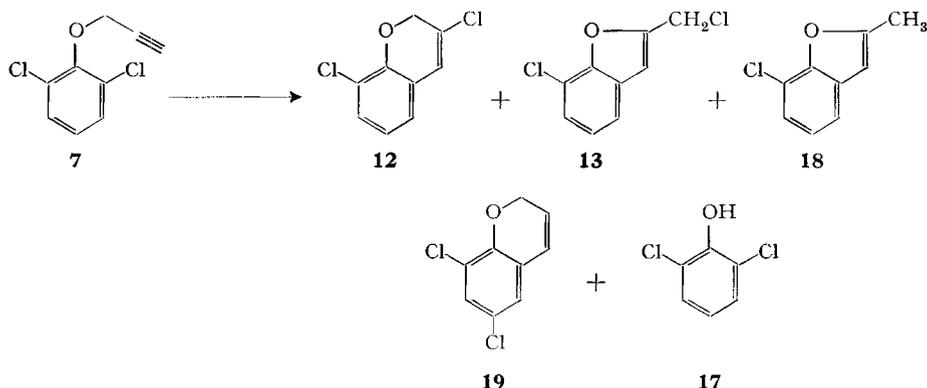
Dieses Spektrum ist nur mit der Stellung 3 des zweiten Chloratoms in **12** vereinbar. 3-Brom-2*H*-1-benzopyran zeigt vergleichsweise im NMR.-Spektrum (CDCl₃) die Absorption des vinyllischen Protons bei 6,70 ppm als schmales *t* ($J = 1,3$ Hz) und der Methylenprotonen als *d* ($J = 1,3$ Hz) bei 4,82 ppm. In den Spektren von 4-Chlor- bzw. 4-Brom-2*H*-1-benzopyran liegt das *t* ($J = 4,5$ bzw. 3,5 Hz) des vinyllischen Protons bei 5,65 bzw. 5,95 ppm, während die Methylenprotonen bei 4,65 ppm absorbieren [9].

Beweisend für die Struktur von **13** sind die folgenden Daten: UV.-Spektrum mit Maxima bei 253 (4,2) und 287 (3,3) nm ($\log \epsilon$) und Schulter bei 274 (3,5) nm ($\log \epsilon$) (bei 7-Chlor-2-methyl-benzofuran (**18**) liegen die Maxima bei 249 (4,2), 273–276 (3,3) und 283 (3,4) nm ($\log \epsilon$)). Das NMR.-Spektrum ist ähnlich demjenigen von **12**. Katalytische Hydrierung von **13** lieferte 7-Chlor-2-methyl-benzofuran (**18**), das auch durch thermische Umlagerung von (2-Chlorphenyl)-propargyläther (**15**) in Gegenwart von Kaliumcarbonat neben 8-Chlor-2*H*-1-benzopyran (**14**) erhalten wurde (s. später).

Die quantitative Verfolgung der Umlagerungsreaktion von **7** ist in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, dass bei der Umlagerung in Decanlösung neben den erwähnten Hauptprodukten **12** und **13** in kleinen Mengen 6,8-Dichlor-2*H*-1-benzopyran (**19**), 7-Chlor-2-methyl-benzofuran (**18**) und als Spaltstück 2,6-Dichlorphenol (**17**) resultieren. Das Benzopyranderivat **19** wurde durch thermische Umlagerung von (2,4-Dichlorphenyl)-propargyläther (**20**) erhalten und spektroskopisch charakterisiert. Als Kontrollversuch wurden **12** bzw. **13** 90 Min. in Decan auf 230° erhitzt; **12** wurde dabei überhaupt nicht verändert, **13** gab 0,3% **18**.

⁴⁾ NMR.-Spektren bei 100 oder 60 MHz. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan = 0 als internem Standard; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qu* = Quartett, *qi* = Quintett und *m* = Multiplett.

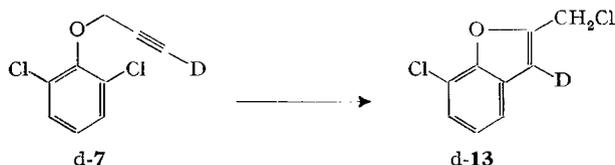
Schema 2



Während Zusatz von Lithiumchlorid (heterogene Mischung) das Reaktionsbild bei der Umlagerung von **7** nicht wesentlich veränderte, führte Zusatz von Kaliumcarbonat zu einer empfindlichen Verringerung der Ausbeuten an Umlagerungsprodukten. Ein Zusatz von Jod oder Glaspulver hatte denselben Effekt. Beim Arbeiten im offenen System mit siedendem Kerosen (Sdp. 230–240°) oder in Sulfolanlösung ist die Ausbeute an Umlagerungsprodukten geringer, namentlich die von **13**.

Durch Erhitzen von **7** in D₂O/Dioxan in Gegenwart von Kaliumcarbonat auf 100° resultierte d-**7**, das in Decan nach 90min. Erhitzen auf 235° in 32,4proz. Ausbeute in 7-Chlor-2-chlormethyl-(3-d)-benzofuran (d-**13**) übergeführt wurde. In etwa 30proz. Ausbeute bildete sich d-**13** auch bei 60min. Erhitzen von d-**7** in siedendem Kerosen unter Durchleiten von Salzsäuregas. Beim ersten Versuch fand praktisch kein D-Verlust, beim zweiten ein solcher von 0,14 D statt. Die Lokalisierung des Deuteriums folgte aus den NMR.-Spektren der d-**13**-Präparate.

Schema 3



Die thermische Umlagerung von (2,6-Dibrom-4-methyl-phenyl)-propargyläther (**8**) (235°; 90 Min.) gab neben viel polymerem Material in ca. 21proz. Ausbeute das um ein Bromatom ärmere 7-Brom-2,5-dimethyl-benzofuran (**21**) (Schema 4). Die Konstitution der Verbindung folgte aus Analysen, Spektren und aus der Analogie der Bildung von **18** beim Erhitzen von **7**. Beim kürzeren Erhitzen von **8** war die Umlagerung noch nicht vollständig.

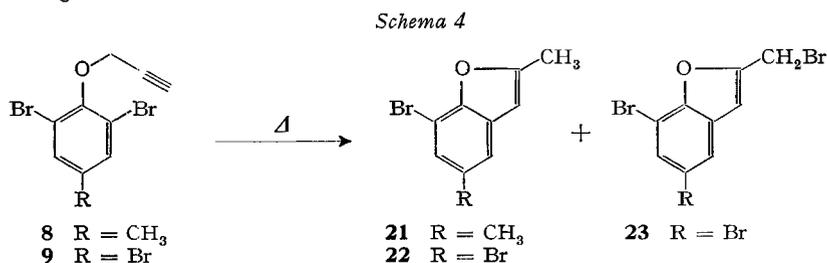
Auch beim Erhitzen von (2,4,6-Tribromphenyl)-propargyläther (**9**) entstanden niedrigmolekulare Produkte nur in schlechter Ausbeute (Schema 4): Das um ein Bromatom ärmere 5,7-Dibrom-2-methyl-benzofuran (**22**) wurde in 18proz., das 5,7-Dibrom-2-brommethyl-benzofuran (**23**) in 1- bis 2proz. Ausbeute erhalten; da-

Tabelle 1. Thermische Umlagerungen von (2,6-Dichlorphenyl)-propargyläther (7) (*c* = 0,3 M, Pyrex-Bombenrohr, Hochvakuum)^{a)}

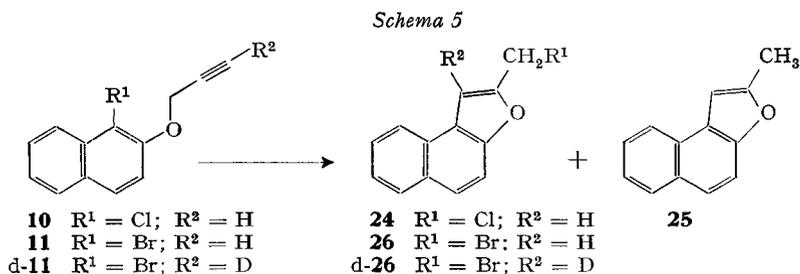
Serie	Temp. (°C)	Dauer (Min.)	Lösungsmittel	Produktgemisch %	Produktzusammensetzung (%)						Unbekannte Produkte
					7	12	13	19	18	17	
1	230	100	Decan	69	4,5	30,5	42	8	2,5	9	3,5
	230	100	Decan ^{b)}	73	1	5	67	6,5		16	4,5
	260	100	Decan	69	2	30	50,5	5,5	1,5	7,5	3
	230	120	Decan	81	3,5	24,5	57,5		2,5		12
	230	120	Decan ^{e)}	87	7	24	54	1,5		1	12,5
	230	120	Decan ^{d)}	24	12	4,5	71,5	3	6		3
2	230	100	Decan	62		18	71	3,5	7,5		
	230	100	Decan ^{e)}	22					100		
	230	100	Decan ^{f)}	34		38	46	5	11		
	230	100	Sulfolan	38		26	44	10	20		
	230	100	Sulfolan ^{e)}	16	6	55	3	15	21		

a) Die Auswertungen erfolgten gas-chromatographisch unter Verwendung der halben Gewichtsmenge Fluoren, bezogen auf den eingesetzten Äther, als internem Standard. b) *c* = 0,03 M. e) Zusatz von 1 mol gepulvertem LiCl. d) Zusatz von 1 mol gepulvertem K₂CO₃. e) Zusatz von 5 mol-% J₂. f) Zusatz von ca. 2/3 des Vol. pulverisiertes Pyrexglas.

neben entstanden noch etwa 7% 2,4,6-Tribromphenol. 2*H*-1-Benzopyrane konnten nicht nachgewiesen werden.



Erwartungsgemäss werden die halogenhaltigen 2-Naphthyl-propargyläther schon bei tieferen Temperaturen umgelagert (Schema 5). So gab (1-Chlor-2-naphthyl)-propargyläther (**10**) bei 180° während 20 Std. in 90proz. Ausbeute 2-Chlormethyl-naphtho[2,1-*b*]furan (**24**) neben wenig Ausgangsmaterial und Spuren von 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (**25**). Die Konstitution von **24** folgte aus analytischen Daten und seiner katalytischen Hydrierung zu dem bekannten 2-Methyl-naphtho[2,1-*b*]furan (**25**) [10]. (1-Brom-2-naphthyl)-propargyläther (**11**) lieferte beim Erhitzen (180°, 20 Std.) 48% 2-Brommethyl-naphtho[2,1-*b*]furan (**26**) neben 11,5% 2-Methylnaphtho[2,1-*b*]furan (**25**). Durch katalytische Reduktion ging **26** in **25** über. In einem analytischen Ansatz (*c* = 0,15M) wurde unter denselben Reaktionsbedingungen das Auftreten von **25** beobachtet. Erhitzen von **26**, wiederum unter den gleichen Reaktionsbedingungen, führte zu 13% **25**. **26** ist also bei 180° nicht thermostabil.

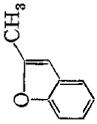
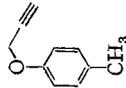
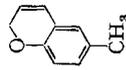
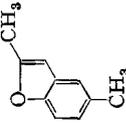
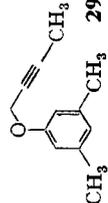
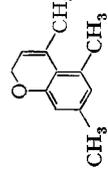
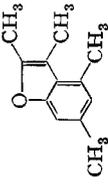
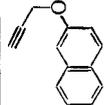
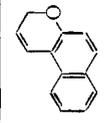
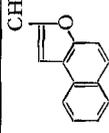
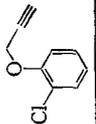
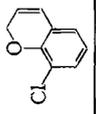
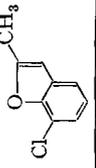
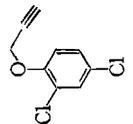
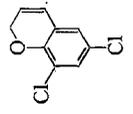
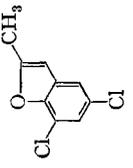


Bei der thermischen Umlagerung von **d-11** erhielt man unter vollständiger Retention des Isotopes in 51proz. Ausbeute 2-Brommethyl-(1-d)-naphtho[2,1-*b*]furan (**d-26**) (Schema 5).

3. Thermische Umlagerung von Aryl-propargyläthern in Gegenwart von Basen. – In Zusammenhang mit Beobachtungen bei der Umlagerung von 4-Chinolinyl-propargylsulfiden [11], Phenyl-propargylsulfiden [12] und 2- und 3-Thienyl-propargylsulfiden in Gegenwart von Basen [13], wobei zumindest teilweise neben 2*H*-1-Benzothiopyran- auch 2-Methylthiophen-Derivate entstehen (siehe auch Abschnitt 4.2.), haben wir auch die thermischen Umlagerungen von Phenyl-propargyläthern mit einer freien *ortho*-Stellung in Gegenwart von Basen untersucht.

Eingesetzt wurden die in der Tabelle 2 aufgeführten Äther. Die Umlagerungen wurden rein thermisch in Decan (Bedingung a), in Kerosen in Gegenwart von 1 mol

Tabelle 2. Thermische Umlagerung von Aryl-propargyläthern

Äther	Bedingungen	Benzopyran	%	Benzofuran	%
	a)		24 [2]		—
	b)		4		32
	c)		—		40
	a)		72		—
	c)		—		58
	b)		—		61
	c)		—		ca. 25
	a)		54 (vgl. [2])		—
	b)		d)		—
	c)		—		44
	a)		42 (vgl. [2])		—
	b)		12		52
	c)		—		67
	a)		46		—
	b)		—		57

a) In Decan oder Kerosen; c = 0,5–0,6 m; 200–235°; 1–6 Std.; Bombenrohr.

b) In Kerosen; c = 0,3–0,8 m; Zusatz von 1 mol Kaliumcarbonat; 200–240°; 1–24 Std.; Rühren unter Stickstoff.

c) In Sulfolan; c = 0,5 m; Zusatz von 1 mol Kaliumcarbonat; 200–230°; 1–24 Std.; Rühren unter Stickstoff.

d) Ausbeute nicht bestimmt.

pulverisiertem Kaliumcarbonat (Bedingung b) und in Sulfolan unter Zusatz von 1 mol pulverisiertem Kaliumcarbonat (Bedingung c) durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man erkennt, dass unter Bedingung a ausschliesslich 2*H*-1-Benzopyran-Derivate entstehen, unter Bedingung b 2*H*-1-Benzopyran- und 1-Benzofuran-Derivate, wobei letztere überwiegen, und unter Bedingung c, also im polaren Lösungsmittel, ausschliesslich die letzteren. Die Identifizierung der Produkte geschah aufgrund der analytischen Daten oder durch direkten Vergleich mit authentischen Präparaten. Erwähnt sei noch, dass **30** beim Erhitzen in Decan bei Anwesenheit von Tri-*n*-butylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan oder beim Erhitzen in N,N-Diäthylanilin mit Kaliumcarbonat ebenfalls nur das Pyrandervat **37** lieferte. (2-Naphthyl)-allenyläther **39** wurde beim Erhitzen in Decan in 2-Naphthol gespalten; weder **25** noch **37** wurden gebildet. Beim Erhitzen von (2,4-Dichlorphenyl)-propargyläther **20** in Decan in Gegenwart von 0,2–2 mol Diisopropylamin (vgl. *Brandsma* [13]) resultierte neben 2,4-Dichlorphenol vor allem das Benzopyran **19**.

4. Diskussion. – 4.1. Die bei der Umlagerung von (2,6-Dichlorphenyl)-propargyläther (**7**) auftretenden Produkte lassen sich am einfachsten gemäss dem im Schema 6 wiedergegebenen Mechanismus erklären: Nach einer [3s,3s]-Umlagerung resultiert zunächst 6-Allelyl-2,6-dichlor-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**a**), das nun durch homolytische Spaltung in das mesomere 2-Allelyl-6-chlor-phenoxyl-Radikal (**b**) und das Chloratom (als Käfigpaar) zerfällt. Ringschluss von **b** führt zum benzylartigen Radikal **c**, das durch Rekombination mit dem Chloratom 7-Chlor-2-chlormethylbenzofuran (**13**) gibt. Die thermische Umwandlung von d-**7** in d-**13** steht mit dem vorgeschlagenen Bildungsmechanismus im Einklang.

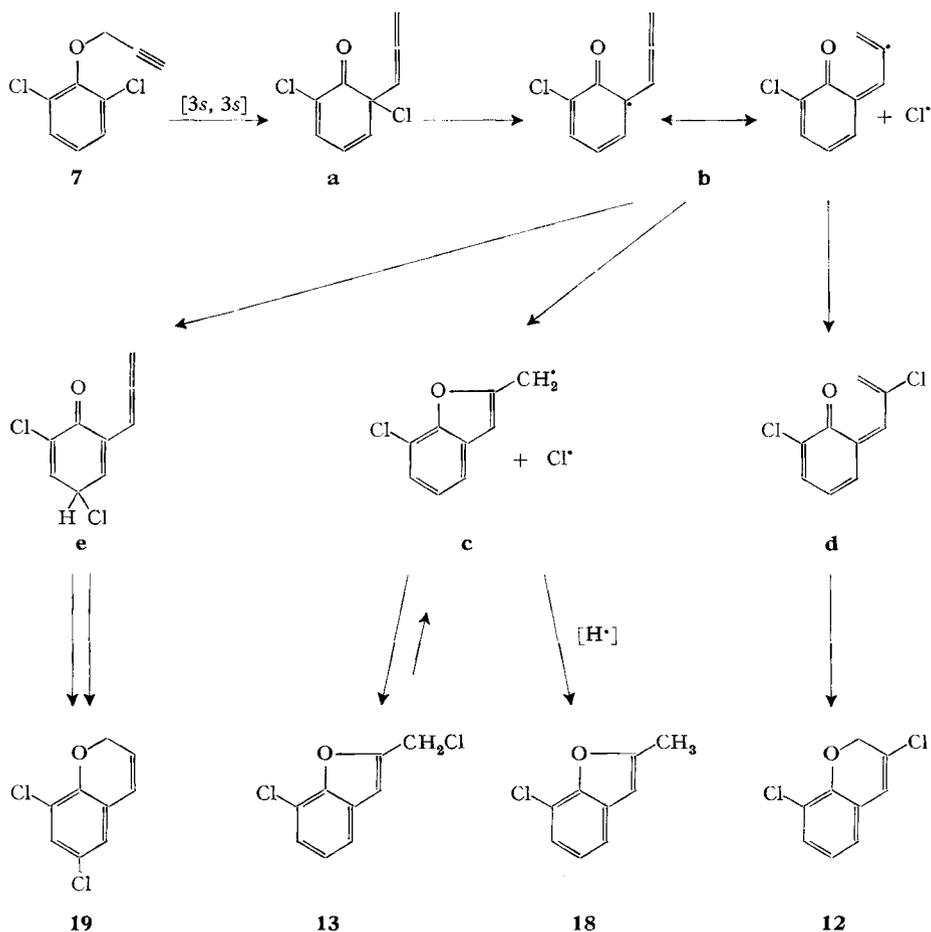
13 ist nicht ganz thermostabil und zerfällt langsam in **c** und das Chlorradikal. H-Abstraktion durch **c**, wahrscheinlich vom Lösungsmittel Decan oder Kerosen, führt zum Nebenprodukt **18**. Radikalrekombination von **b** und dem Chloratom gibt **d**, das durch Elektrocyclisierung in das zweite Hauptprodukt 3,8-Dichlor-2*H*-1-benzopyran (**12**) übergeht. Die alternative Radikalkombination von **b** und Cl[•] gibt **e**, aus dem schliesslich das Nebenprodukt **19** resultiert. Die Bildung der Intermediärprodukte **d** und **e** könnte auch durch eine sigmatropische [1a,3s]-artige Chlorverschiebung in **a** erklärt werden.

Anstelle der Radikal-Käfig-Reaktionen könnte auch eine Radikal-Ketten-Reaktion mit z.B. Cl[•] als Ketten-Träger in Betracht gezogen werden. Reaktion von Cl[•] mit dem *o*-Allenyldienon **a** würde unter Freisetzung eines neuen Cl[•] die Produkte **12**, **13** und **19** liefern. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Stationärkonzentration von **a** sicher sehr gering ist. Ein Radikal-Kettenmechanismus wurde kürzlich für die Semibenzol-Benzol-Umlagerung von 4,4-Dialkyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-dienen vorgeschlagen [14], vgl. auch [8b].

Die thermischen Umwandlungen der anderen halogenierten Phenyl-propargyläther (Schema 4) und der 2-Naphthyl-propargyläther (Schema 5) entsprechen in mechanistischer Hinsicht zweifellos denjenigen des (2,6-Dichlorphenyl)-propargyläthers (**7**) (Schema 6).

1,3-Wanderungen von Halogen in Allyl-chloriden und besonders -bromiden sind schon lange bekannt. Sie werden offenbar durch Licht und von verschiedensten

Schema 6



Reagenzien katalysiert und sind deshalb sehr wahrscheinlich dissoziativer Natur (vgl. [15]). Die Beobachtung, wonach 3- ^{14}C -Allyl-bromid in Benzollösung nach 144stdg. Erwärmen auf 50° unter Luft- und Licht-Ausschluss keine Isomerisierung erleidet [16], spricht gegen die Möglichkeit einer glatt verlaufenden, orbitalsymmetriekontrollierten $[1a, 3s]$ -Reaktion von offenkettigen Allylhalogeniden.

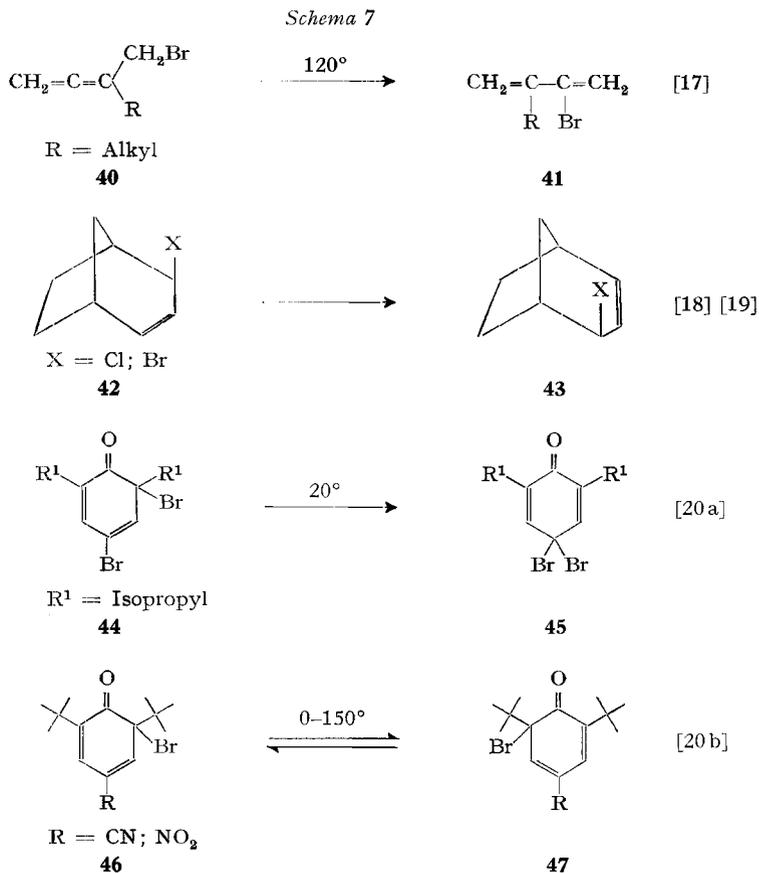
Für die bei 120° erfolgende Umwandlung des Brommethyl-allens 40 in das Brombutadien 41 (Schema 7) wird ein Radikalmechanismus vorgeschlagen.

Sigmatropische $[1a, 3s]$ -Halogenverschiebungen in Allylhalogeniden und für die leicht⁵⁾ erfolgende Umwandlung von Bicyclen des Typs 42 in 43 (Schema 7) sind von *Dewar* [18] sowie *Jefford* [19] in Betracht gezogen worden.

Ein Radikalmechanismus wird für die bei 20° verlaufende $[1, 3]$ -Halogenverschiebung von 4,6-Dibrom-2,6-diisopropyl-cyclohexa-2,4-dienon (44) in 4,4-Di-

⁵⁾ Reaktionsbedingungen sind in den Publikationen nicht angegeben.

brom-2,6-diisopropyl-cyclohexa-2,5-dienon (**45**) postuliert; dasselbe gilt für die entartete Umwandlung von **46** in **47** (Schema 7).

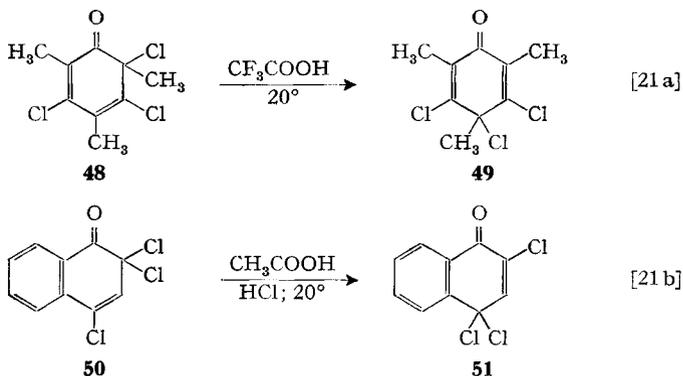


Nichtsigmatropischen Charakters sind zweifellos die säurekatalysierten Umwandlungen von 6-Chlor-cyclohexa-2,4-dienonen (**48**, **50**) in 4-Chlor-cyclohexa-2,5-dienone (**49** bzw. **51**) (Schema 8). Dasselbe gilt für die Bildung von 2-Allyl-4,6-dichlor-phenolen bei der *Claisen*-Umlagerung von (2,6-Dichlorphenyl)-allyläther, die besonders durch Zusatz von Zinkchlorid gefördert wird. Zwischenprodukt ist hier das 6-Allyl-2,6-dichlor-cyclohexa-2,4-dienon [22].

Aufgrund der oben angeführten Beobachtungen halten wir die Möglichkeit sigmatropischer [1,3]-Halogenverschiebungen in unseren Systemen (z.B. **a** → **d**, **e**, Schema 6) für unwahrscheinlich.

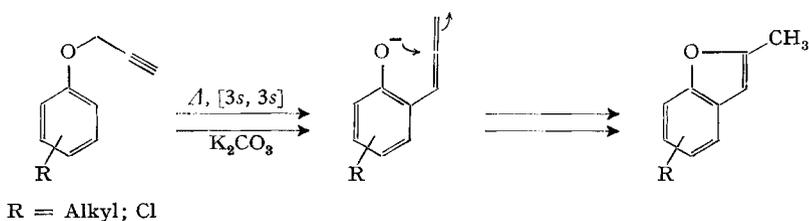
4.2. Bei der Umlagerung von Aryl-propargyläthern in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Kerosen oder Sulfolan entstehen, wie erwartet, praktisch ausschliesslich Benzofuranerivate (Tab. 2). Auch unter diesen Bedingungen bilden sich durch eine thermische [3s,3s]-Umlagerung zunächst die 6-Allyl-cyclohexa-2,4-dienone, die durch die Base rasch in die 2-Allyl-phenolate umgewandelt werden. Durch den

Schema 8



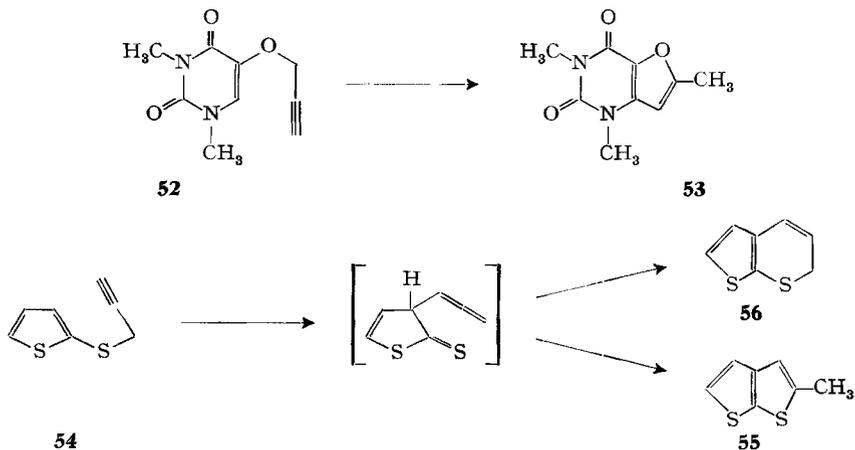
bekanntenen nucleophilen Angriff des Sauerstoffs auf das mittlere C-Atom der Allenylgruppe resultieren die Benzofuranabkömmlinge (Schema 9). Soweit untersucht, erwies sich Kaliumcarbonat als geeignetste Base und Sulfolan als bestes Lösungsmittel.

Schema 9



Cyclisierungen von *o*-Allenyl-phenolen bzw. seinen Verwandten zu Furanderivaten sind schon wiederholt beobachtet worden. (Vgl. die durch Basen promovierte Cyclisierung von *o*-Allenyl-phenol [23] [6b] und die Umwandlung von **52** in **53** [5b] (Schema 10).) Furanabkömmlinge entstehen auch durch thermische Umlagerung von

Schema 10



2-Hydroxymethyl-5-propargyloxy-4-*H*-pyran-4-on [5a] und von Tropolon-propargyläther [1] [24].

Schon in der Einleitung des Kapitels 3 wurde erwähnt, dass auch geeignet substituierte Propargylsulfide eine Ringschlussreaktion zu Thiophenderivaten eingehen [11] [12]. So gibt 2-Propargylthio-thiophen **54** beim Erhitzen in Dimethylsulfoxid mit Diisopropylamin zur Hauptsache 2-Methyl-thieno[2,3-*b*]thiophen (**55**) (Schema 10) [13]. Schliesslich kann auch Stickstoff in dieser Cyclisierung als Nucleophil dienen, wie es die Umlagerung von *N*-Methyl-*N*-propargyl-1-naphthylamin zu 1,2-Dimethyl-1-*H*-benz[*g*]indol demonstriert [25].

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* für Hilfe und Ratschläge bei NMR.-spektroskopischen Problemen, Herrn Prof. *K. Grob* für die Beratung bei der Gas-Chromatographie und der mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren. – Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen – Vgl. [26]. IR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff, Kaliumbromid oder als Film. Für die Chromatographie wurde Kieselgel *Merck* 0,05–0,2 mm., verwendet. Gas-Chromatogramme an *C.-Erbä*-Geräten P-AID/2f (FID) und C-AID (FID) mit XE-60 und Emulphor beladenen Glaskapillarkolonnen (KGC.) nach *Grob* [27] (17 bis 26 m × 0,35 mm) mit Wasserstoff als Trägergas. Retentionszeiten (Rt) bezogen auf Fluoren (Rt = 1). D-Analysen nach *Frohofer* [28].

1. Herstellung der Aryl-propargyläther. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift* [29]: Eine Mischung aus 0,3 mol des entsprechenden Phenols, 0,33 mol Natriumhydroxid in 30 ml Wasser und 270 ml *N,N*-Dimethylformamid wurde bis zur klaren Lösung gerührt. Zu dieser Lösung gab man unter Rühren bei 50–60° 0,3 mol Propargylbromid. Nach mindestens 4 Std. Rühren liess man abkühlen und versetzte das Reaktionsgemisch mit 300 ml Wasser. Der gebildete Propargyläther wurde mit Pentan ausgeschüttelt. Nicht reagiertes Phenol entfernte man durch mehrfaches Ausschütteln des Pentanauszuges mit *Claisen*-Lauge. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser trocknete man über Natriumsulfat. Die rohen Äther wurden durch Umkristallisieren aus Methanol oder durch fraktionierte Destillation bei 12–24 Torr gereinigt.

1.1. (2,6-Dichlorphenyl)-propargyläther (**7**). Nach Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Smp. 43,8–43,9°; Ausbeute 66,5%. IR. (CCl₄): 3305 (≡C–H), 2125 (–C≡C–), 1230 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CDCl₃): 7,50–6,75 (*m*; 3 aromat. H), 4,77 (*d*, *J*_{1',3'} = 2,5 Hz; 2H an C(1')), 2,54 (*t*, *J*_{1',3'} = 2,5 Hz; H an C(3')).

C₉H₆Cl₂O (201,05) Ber. C 53,76 H 3,01 Cl 35,27% Gef. C 53,58 H 2,87 Cl 35,27%

1.2. (2,6-Dibrom-4-methyl-phenyl)-propargyläther (**8**). Reaktionsdauer 12 Std. Aus Methanol farblose Nadeln vom Smp. 90–90,8°; Ausbeute 60%. IR. (CCl₄): 3310 (≡C–H), 2128 (–C≡C–), 1258, 1240 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,27 (*s*, 2 aromat. H), 4,67 (*d*; *J*_{1',3'} = 2,5 Hz; 2H an C(1')), 2,38 (*t*, *J*_{1',3'} = 2,5 Hz; H an C(3')), 2,29 (*s*; CH₃ an C(4)).

C₁₀H₈Br₂O (304,00) Ber. C 39,51 H 2,65 Br 52,57% Gef. C 39,34 H 2,87 Br 52,53%

1.3. (2,4,6-Tribromphenyl)-propargyläther (**9**). Aus Methanol Nadeln vom Smp. 135,4–135,5°; Ausbeute 71%. IR. (CCl₄): 3310 (≡C–H), 2130 (–C≡C–), 1228 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,64 (*s*; 2 aromat. H); 4,75 (*d*, *J*_{1',3'} = 2,5 Hz; 2H an C(1')), 2,42 (*t*, *J*_{1',3'} = 2,5 Hz; H an C(3')).

C₉H₅Br₃O (368,87) Ber. C 29,31 H 1,37 Br 65,00% Gef. C 29,51 H 1,34 Br 65,74%

1.4. (1-Chlor-2-naphthyl)-propargyläther (**10**). Reaktionsdauer 10 Std. Aus Methanol Prismen vom Smp. 55,8–56,2°; Ausbeute 78%. UV. λ_{max}: 229 (4,57), 280 (3,33), 292 (3,26); λ_{min}: 250 (2,79), 287 (3,18). IR. (CCl₄): 3300 (≡C–H), 2120 (–C≡C–), 1228 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz;

CCl_4); 8,30–8,00 (*m*; 1 arom. H), 7,80–7,15 (*m*; 5 arom. H), 4,80 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,40 (*t*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; H an C(3')).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}$ (216,67) Ber. C 72,07 H 4,19 Cl 16,36% Gef. C 72,25 H 4,30 Cl 16,11%

1.5. (1-Brom-2-naphthyl)-propargyläther (11). Reaktionsdauer 10 Std. Aus Methanol Nadeln vom Smp. 64,7–65°; Ausbeute 69%. UV. λ_{max} : 230 (4,86), 281 (3,66), 293 (3,61); λ_{min} : 254 (3,18), 287 (3,54). IR. (CCl_4): 3305 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2125 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1228 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 8,30–8,00 (*m*; 1 arom. H), 7,80–7,15 (*m*; 5 arom. H), 4,80 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,40 (*t*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; H an C(3')).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrO}$ (261,12) Ber. C 59,80 H 3,47 Br 30,60% Gef. C 60,06 H 3,77 Br 30,28%

1.6. (2-Chlorphenyl)-propargyläther (15). Farbloses Öl vom Sdp. 120°/24 Torr (Lit.: Sdp. 74–76°/3 Torr [2]); Ausbeute 72%. IR. (Film): 3300 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2122 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1234 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CDCl_3): 7,50–6,50 (*m*; 4 arom. H), 4,67 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,49 (*t*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; H an C(3')).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}$ (166,60) Ber. C 64,88 H 4,24 Cl 21,28% Gef. C 65,09 H 4,37 Cl 21,24%

1.7. (2,4-Dichlorphenyl)-propargyläther (20). Nach Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Smp. 47,2° (Lit.: Smp. 53–54° [30]); Ausbeute 82%. UV. λ_{max} : 228 (3,96), 281,5 (3,31), 290 (3,62); λ_{min} : 250 (2,32), 287 (3,22); $\lambda_{\text{schulter}}$: 278 (3,17). IR. (CCl_4): 3310 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2130 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1234 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CDCl_3): 7,50–6,75 (*m*; 3 arom. H), 4,73 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,55 (*t*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz, H an C(3')).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (201,05) Ber. C 53,77 H 3,01 Cl 35,27% Gef. C 53,59 H 2,95 Cl 35,19%

1.8. Phenyl-propargyläther (27). Farbloses Öl vom Sdp. 96°/22 Torr (Lit.: Sdp. 50–51°/4 Torr [2]). Ausbeute 78%. IR. (CCl_4): 3305 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2118 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1215 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,50–6,65 (*m*; 5 arom. H), 4,65 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,38 (*t*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; H an C(3')).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ (132,16) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,80 H 6,23%

1.9. (4-Methylphenyl)-propargyläther (28). Farbloses Öl. Kugelrohrdestillation bei 100–110°/13 Torr (Lit.: Sdp. 54–56°/0,2 Torr [31]). IR. (CCl_4): 1220, 1180 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,20–6,60 (*m*; 4 arom. H), 4,53 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,30 (*t*, teilweise verdeckt, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; H an C(3')), 2,27 (*s*; CH_3 an C(4)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146,18) Ber. C 82,16 H 6,89% Gef. C 82,42 H 7,18%

1.10. (2'-Butinyl)-(3,5-dimethylphenyl)-äther (29). Farbloses Öl. Kugelrohrdestillation bei 125–130°/12 Torr (Lit.: Sdp. 85°/0,05 Torr [32]). IR. (CCl_4): 1180, 1170, 1159 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 6,45 (br. *s*; 3 arom. H), 4,60 (*q*, $J_{1',\text{CH}_3} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,25 (*s*; 2 arom. CH_3), 1,81 (*t*, $J_{1',\text{CH}_3} = 2,5$ Hz; CH_3 an C(3')).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,24) Ber. C 82,71 H 8,09% Gef. C 82,95 H 8,14%

1.11. (2-Naphthyl)-propargyläther (30). Reaktionsdauer 10 Std. Nach Umkristallisieren aus Methanol, farblose Prismen vom Smp. 58,8–58,9° (Lit.: Smp. 62° [33]); Ausbeute 65%. UV. λ_{max} : 225 (4,88), 260 (3,74), 268 (3,73), 280 (3,61); λ_{min} : 243 (3,62), 263 (3,68), 276 (3,60). IR. (CCl_4): 3312 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2123 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1218 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,85–6,80 (*m*; 7 arom. H), 4,63 (*d*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1')), 2,35 (*t*, $J_{1',3'} = 2,5$ Hz; 1H an C(3')).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ (182,22) Ber. C 85,69 H 5,53% Gef. C 85,71 H 5,53%

2. Herstellung der Aryl-(3'-d)-propargyläther. – Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1,5 g Aryl-propargyläther wurden in 3 g Deuteriumoxid und 3 ml Dioxan gelöst und die Lösung mit 0,15 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 12 Std. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Pentan ausgeschüttelt. Den Pentanauszug dampfte man nach dem Trocknen ein und kristallisierte den Rückstand aus Hexan um.

2.1. (2,6-Dichlorphenyl)-(3'-d)-propargyläther (d-7). Ausbeute 93%. Farblose Nadeln vom Smp. 43,8°. IR. (CCl_4): 2600 ($\equiv\text{C}-\text{D}$); kein Signal bei 3300 ($\equiv\text{C}-\text{H}$). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,40–6,70 (*m*; 3 arom. H), 4,72 (*s*; 2H an C(1')); kein Signal bei 2,54 ppm (Signal des Protons an C(3')). Verbrennungsanalyse: 0,965 D/Molekel.

2.2. (1-Brom-2-naphthyl)-(3'-d)-propargyläther (d-11). Ausbeute 82%. Farblose Prismen, Smp. 64,6–64,7°. IR. (CCl_4): 2600 ($\equiv\text{C}-\text{D}$); kein Signal bei 3300 ($\equiv\text{C}-\text{H}$). NMR. (60 MHz; CDCl_3): 8,25–7,95 (m; 1 arom. H), 7,80–7,10 (m; 5 arom. H), 4,70 (s; 2H an C(1')); kein Signal bei 2,40 (Signal des Protons an C(3')). MS.: 263 (M^+ ; 33), 261 (M^+ , 33), 223 (30), 221 (29), 195 (97), 193 (100), 182 (89), 153 (25), 114 (89), 63 (51). Verbrennungsanalyse: 1,02 D/Molekel.

3. Thermische Umlagerung der Äther 7, 8, 9, 10, 11, d-7 und d-11. – Sofern bei der Umlagerung Bombenrohre verwendet wurden, wurden diese stets unter Kühlung im Hochvakuum abgeschmolzen (vgl. [26]). Die Resultate von analytischen, mit Hilfe der Gas-Chromatographie analysierten Umlagerungen von **7** sind in Tab. 1 wiedergegeben.

3.1. Umlagerung von (2,6-Dichlorphenyl)-propargyläther (**7**). – 3.1.1. 5 g **7** in 50 ml Decan ($c = 0,50\text{M}$) wurden während 100 Min. im Bombenrohr auf 230° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde dieses auf eine Kieselsäule (100 g) aufgetragen und die Säule mit Hexan eluiert. Man erhielt zwei Hauptprodukte, die nach der Umkristallisation aus Methanol rein erhalten wurden.

1) 0,32 g (6,4%) 3,8-Dichlor-2H-1-benzopyran (**12**) ($R_f = 0,28$). Farblose Nadeln vom Smp. 67,1–67,5°. UV. λ_{max} : 226 (4,41), 271 (3,94), 282 (3,87), 310 (3,54); λ_{min} : 244 (3,36), 277,5 (3,84), 292 (3,33); $\lambda_{\text{schuiter}}$: 232 (4,30). IR. (KBr): 1250, 1225, 1192 (aromat. Äther). NMR. (100 MHz; CCl_4): 7,10 (t, $J_{\text{ortho}} = 5$ Hz; H an C(6)), 6,75 (d, $J_{\text{ortho}} = 5$ Hz; H an C(5) und H an C(7)), 6,48 (schm. m mit Feinstruktur; H an C(4)), 4,90 (d, $J \sim 1$ Hz; 2H an C(2)). MS.: 204 (M^+ ; 3,0); 203 (6); 202 (M^+ ; 23), 201 (17), 200 (M^+ , 36), 199 (18), 167 (33), 165 (100), 137 (8), 136 (7), 102 (20), 101 (18), 82,5 (7), 75 (20), 51 (18), 50 (18).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (201,05) Ber. C 53,76 H 3,01 Cl 35,27% Gef. C 53,48 H 2,81 Cl 34,43%

2) 1,65 g (33%) 7-Chlor-2-chlormethyl-benzofuran (**13**) ($R_f = 0,20$). Farblose Prismen vom Smp. 86,1–86,3°. UV. λ_{max} : 253 (4,21), 287 (3,27); λ_{min} : 285 (3,25); $\lambda_{\text{schuiter}}$: 274 (3,50). IR. (CCl_4): 1280, 1185 (aromat. Äther). NMR. (100 MHz; CCl_4): 7,36 ($d \times d$, $J_{\text{ortho}} = 7,5$ Hz, $J_{\text{meta}} = 2$ Hz; H an C(4) oder C(6)), 7,25 ($d \times d$, $J_{\text{ortho}} = 7,5$ Hz, $J_{\text{meta}} = 2$ Hz; H an C(6) oder C(4)), 7,08 (t, $J_{\text{ortho}} = 7,5$ Hz, H an C(5)), 6,72 (s mit Feinstruktur; H an C(3)), 4,68 (s; 2H der CH_2Cl -Gruppe). MS.: 204 (M^+ ; 3), 202 (M^+ ; 17), 200 (M^+ ; 26), 167 (33), 165 (100), 136 (2), 102 (11), 101 (12), 82,5 (7), 75 (12), 68 (5), 63 (6), 51 (15).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (201,05) Ber. C 53,76 H 3,01 Cl 35,27% Gef. C 53,86 H 2,85 Cl 35,38%

3.1.2. 8-Chlorchroman (**16**) aus 3,8-Dichlor-2H-1-benzopyran (**12**). 0,040 g (0,2 mmol) **12** in 10 ml abs. Äthanol wurden mit 0,050 g 10proz. Pd/C bei Zimmertemperatur hydriert. Es wurden rasch 2 Mol-Äqu. Wasserstoff aufgenommen. Man erhielt **16**, das im Kugelrohr bei 135–140°/12 Torr destilliert wurde. Ausbeute 0,025 g (74,5%). IR. (CCl_4): 1238, 1178 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 6,98 ($d \times d$, $J_{\text{ortho}} = 8$ Hz, $J_{\text{meta}} = 3$ Hz; H an C(5) oder C(7)), 6,73 ($d \times d$, $J_{\text{ortho}} = 8$ Hz, $J_{\text{meta}} = 3$ Hz; H an C(7) oder C(5)), 6,51 (t, $J_{\text{ortho}} = 8$ Hz, H an C(6)), 4,12 (t, $J = 5$ Hz; 2H an C(2)), 2,73 (t, $J = 7$ Hz; 2H an C(4)), 1,96 (qi-artiges m; 2H an C(3)). MS.: 170 (M^+ ; 38), 168 (M^+ ; 100), 153 (8), 140 (25), 133 (42), 125 (16), 112 (25), 105 (35), 77 (57), 63 (21), 51 (58), 39 (24).

3.1.3. 8-Chlorchroman (**16**) aus 8-Chlor-2H-1-benzopyran (**14**). 0,166 g (1 mmol) **14** in 10 ml abs. Äthanol wurde mit 0,100 g 10proz. Pd/C bei Zimmertemp. hydriert. Es erfolgte glatte Aufnahme von 1 Mol-Äqu. Wasserstoff. Nach der Kugelrohrdestillation (135–140°/12 Torr) wurde 0,120 g (70%) 8-Chlorchroman (**16**) erhalten. (Lit.: Sdp. 93°/2 Torr [34]). IR. (CCl_4): 1236, 1175 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 6,98 ($d \times d$, $J_{\text{ortho}} = 8$ Hz, $J_{\text{meta}} = 3$ Hz; H an C(5) oder C(7)), 6,71 ($d \times d$, $J_{\text{ortho}} = 8$ Hz, $J_{\text{meta}} = 3$ Hz; H an C(7) oder C(5)), 6,51 (t, $J_{\text{ortho}} = 8$ Hz; H an C(6)), 4,10 (t, $J = 5$ Hz; 2H an C(2)), 2,71 (t, $J = 6,5$ Hz; 2H an C(4)), 1,96 (qi-artiges m; 2H an C(3)). MS.: 170 (M^+ ; 38), 168 (M^+ ; 100), 153 (8), 140 (25), 133 (42), 125 (16), 112 (25), 105 (35), 77 (57), 63 (21), 51 (58), 39 (24). Auf Grund der spektralen Daten und der GC-Analysen erwiesen sich die Hydrierungsprodukte aus **12** und **14** als identisch.

3.1.4. 7-Chlor-2-methyl-benzofuran (**18**) aus 7-Chlor-2-chlormethyl-benzofuran (**13**). 0,10 g (0,5 mmol) **13** in 10 ml abs. Äthanol wurde mit 0,050 g 10proz. Pd/C bei Zimmertemperatur hydriert. Dabei wurde rasch 1 Mol-Äqu. Wasserstoff aufgenommen. Das erhaltene Produkt destillierte man im Kugelrohr (105–110°/12 Torr). Ausbeute 71 mg (86%). Auf Grund von IR. (CCl_4) und GC-Analyse erwies sich das Produkt als identisch mit dem nach 5.4. synthetisierten 7-Chlor-2-

methyl-benzofuran (**18**). UV. λ_{\max} : 249 (4,23), 272 (3,35), 275 (3,35), 283 (3,38); λ_{\min} : 270 (3,32), 274 (3,33), 280,5 (3,07). IR. (CCl_4): 1230, 1180 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,20–6,70 (*m*; 3 aromat. H), 6,20 (schm. *m*; H an C(3)), 2,20 (*d*, $J_{\text{CH}_3,3} = 1$ Hz; CH_3 an C(2)). MS.: 168 (M^+ ; 34), 167 (34), 166 (M^+ ; 100), 165 (71), 131 (30), 103 (22), 77 (18), 51 (30).

3.2. Umlagerung von (2,6-Dichlorphenyl)-(3'-*d*)-propargyläther (**d-7**). – 3.2.1. 1,1 g **d-7** in 12 ml Decan ($c = 0,45$ m) wurden 90 Min. im Bombenrohr auf 235° erhitzt. Nach dem teilweisen Abdestillieren des Decans wurde der Rest an 60 g Kieselgel mit Hexan/Benzol 5:1 chromatographiert. Es wurden 0,356 g (32,4%) 7-Chlor-2-chlormethyl-(3'-*d*)-benzofuran (**d-13**) erhalten. Smp. (Hexan) 85,9–86,2°. UV. λ_{\max} : 253 (4,21), 287,5 (3,26); λ_{\min} : 285 (3,24); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 275 (3,49). IR. (CCl_4): 1232, 1180 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,50–6,80 (*m*; 3 aromat. H), 4,65 (*s*; 2 H der CH_2Cl -Gruppe); kein Signal bei 6,68 (Signal des Protons an C(3) bei der nicht-deutierten Verbindung **13**). MS.: 205 (M^+ ; 3), 203 (M^+ ; 13), 201 (M^+ ; 21), 168 (32), 166 (100), 103 (11), 102 (9), 83 (6), 75 (9), 63 (6), 51 (11). Verbrennungsanalyse: 0,934 D/Molekel.

3.2.2. 0,340 g **d-7** in 3 ml Kerosen ($c = 0,56$ m) wurden 1 Std. (Fraktion 230–240°) unter Rückfluss und gleichzeitigem Durchleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde an 50 g Kieselgel mit Hexan chromatographiert; man erhielt neben hochmolekularem Material 0,094 g (28%) **d-13**, Smp. 85,8–86°. NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,50–6,80 (*m*), 4,65 (*s*). MS.: 205 (M^+ ; 3), 203 (M^+ ; 16), 201 (M^+ ; 25), 168 (33), 166 (100), 103 (10), 83 (7), 75 (8), 63 (5), 51 (9). Verbrennungsanalyse: 0,856 D/Molekel.

3.3. Umlagerung von (2,6-Dibrom-4-methyl-phenyl)-propargyläther (**8**). 1 g **8** in 10 ml Decan ($c = 0,3$ m) wurde während 1,5 Std. im Bombenrohr auf 235° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde an 50 g Kieselgel mit Hexan chromatographiert. Man erhielt nach Kugelrohrdestillation bei 120–125°/12 Torr 0,160 g (21,5%) 7-Brom-2,5-dimethyl-benzofuran (**21**) als farbloses Öl. UV. λ_{\max} : 252 (4,03), 277 (3,44), 290 (3,48); λ_{\min} : 275 (3,37), 286,5 (3,32). IR. (CCl_4): 1228, 1200 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,13 (br. *s*; 2 aromat. H), 6,28 (schm. *m* mit Feinstruktur; H an C(3)), 2,48 (*d*, $J = 1$ Hz; CH_3 an C(2)), 2,39 (*s*; CH_3 an C(5)). MS.: 226 (M^+ ; 97), 224 (M^+ ; 100), 211 (4), 209 (4), 145 (60), 115 (57), 102 (11), 91 (20), 63 (23), 51 (29).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}$ (225,09) Ber. C 53,36 H 4,03 Br 35,50% Gef. C 53,12 H 4,01 Br 34,67%

3.4. Umlagerung von (2,4,6-Tribromphenyl)-propargyläther (**9**). 1,5 g **9** in 15 ml Decan ($c = 0,3$ m) wurden 1,5 Std. im Bombenrohr auf 235° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde an einer Kieselgelsäule (60 g) mit Hexan/Äther 10:1 aufgetrennt und dabei folgende Produkte isoliert:

1) 0,21 g (18%) 5,7-Dibrom-2-methyl-benzofuran (**22**) ($R_f = 0,37$). Umkristallisation aus Hexan lieferte farblose Nadeln vom Smp. 89,2–89,9°. UV. λ_{\max} : 255 (4,11), 283 (3,50), 294 (3,33); λ_{\min} : 276 (3,33), 290 (3,02). IR. (CCl_4): 1260, 1170 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,45 (*s*; 2 aromat. H), 6,31 (schm. *m* mit Feinstruktur; H an C(3)), 2,50 (*d*, $J_3, \text{CH}_3 = 1$ Hz; CH_3 an C(2)). MS.: 292 (M^+ ; 50), 290 (M^+ ; 100), 288 (M^+ ; 56), 211 (9), 209 (9), 145 (4), 130 (9), 102 (47), 75 (18), 51 (32).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ (289,96) Ber. C 37,28 H 2,09 Br 55,12% Gef. C 37,31 H 2,18 Br 55,18%

2) 0,025 g (1,7%) 5,7-Dibrom-2-brommethyl-benzofuran (**23**) ($R_f = 0,24$), das nach Umkristallisation aus Hexan bei 91–92° schmolz. UV. λ_{\max} : 262 (3,83); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 283 (3,41). IR. (CCl_4): 1210, 1178 (aromat. Äther). NMR. (100 MHz; CCl_4): 7,58 (*s*; aromat. H), 6,75 (*s*; H an C(3)), 4,54 (*s*; 2 H der CH_2Br -Gruppe). MS.: 372 (M^+ ; 4), 370 (M^+ ; 13); 368 (M^+ ; 13), 366 (M^+ ; 5), 291 (51), 289 (100), 287 (53), 210 (8), 208 (8), 182 (8), 180 (9), 145,5 (5), 144,5 (10), 143,5 (5), 129 (9), 101 (2), 75 (26), 50 (32).

3) 0,094 g (7,0%) 2,4,6-Tribromphenol. NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,60 (*s*; 2 aromat. H), 5,76 (br. *s*; OH-Gruppe). Das Produkt erwies sich als identisch (Misch-Smp., GC.-Analyse) mit authentischem 2,4,6-Tribromphenol.

3.5. Umlagerung von (1-Chlor-2-naphthyl)-propargyläther (**10**). 3.5.1. 0,020 g (0,09 mmol) **10** und 0,010 g (0,06 mmol) Fluoren als interner Standard in 0,5 ml Decan wurden 20 Std. bei 180° im Bombenrohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde gas-chromatographisch untersucht. Es konnte nur die Bildung von 0,7% 2-Methyl-naphthol[2,1-*b*]furan (**25**) nachgewiesen werden, da das Hauptprodukt der Umlagerung, **24**, nicht gas-chromatographiert werden konnte.

3.5.2. 0,5 g (1-Chlor-2-naphthyl)-propargyläther (**10**) in 10 ml Decan ($c = 0,2$ m) wurden im Bombenrohr 20 Std. auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf –10° kristallisierten 0,45 g (90%)

2-Chlormethyl-naphtho[2,1-b]furan (24) aus (Nachwaschen mit kaltem Pentan). Nach Abdestillieren des Decans verblieben 0,040 g (8%) eines Gemisches, das nach NMR.-Analyse aus **24** und **10** im Verhältnis 4:1 bestand. **24** wurde aus Petroläther (Sdp. 30–60°) umkristallisiert. Farblose Prismen vom Smp. 102,5–103°. UV. λ_{\max} : 224 (4,57), 232 (4,55), 239,5 (4,50), 293 (4,05), 310,5 (3,86), 318 (3,68), 325 (3,96); λ_{\min} : 228,5 (4,52), 237 (4,48), 251 (3,96), 307 (3,71), 315 (3,62), 321 (3,54). IR. (CCl₄): 1275 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CDCl₃): 8,20–7,30 (*m*; 6 aromat. H), 7,15 (*s*; H an C(1)), 4,75 (*s*; 2H der CH₂Cl-Gruppe). MS.: 218 (*M*⁺; 8), 216 (*M*⁺; 22), 181 (100), 152 (28), 127 (4), 126 (4), 108 (3), 90,5 (8), 76 (15).

C₁₃H₉ClO (216,67) Ber. C 72,07 H 4,19 Cl 16,36% Gef. C 71,92 H 3,94 Cl 16,00%

3.5.3. 2-Methyl-naphtho[2,1-b]furan (25) aus 2-Chlormethyl-naphtho[2,1-b]furan (24). 0,043 g (0,2 mmol) **24** in 10 ml abs. Äthanol wurden mit 0,020 g 10proz. Pd/C bei Zimmertemperatur hydriert. Nach rascher Aufnahme von 1 Mol-Äqu. Wasserstoff resultierte **25**, das bei 50°/0,01 Torr sublimiert wurde. Ausbeute 0,028 g (77,5%). Nach Umkristallisation aus Äther/Petroläther Prismen vom Smp. 55–55,3° (Lit. Smp. 55° [35]). Misch-Smp. mit 2-Methyl-naphtho[2,1-b]furan aus 5.6. keine Erniedrigung. Auch die GC.-Analyse und IR.-Spektren zeigten Identität an. UV. λ_{\max} : 223 (4,51), 230 (4,49), 241 (4,49), 295 (3,88), 310 (3,79), 317 (3,65), 324 (3,79); λ_{\min} : 228 (4,48), 235 (4,44), 265 (3,46), 307 (3,72), 314,5 (3,64), 320,5 (3,52); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 258 (3,72), 301 (3,71). IR. (CCl₄): 1268, 1248 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 8,00–7,10 (*m*; 6 aromat. H), 6,68 (*br. s*; 1H an C(1)), 2,50 (*s*; CH₃ an C(2)). MS.: 182 (*M*⁺; 100), 181 (58), 165 (3), 152 (25), 139 (5), 127 (4), 126 (4), 115 (3), 98 (2), 91 (9), 76 (13), 63 (10), 51 (7).

3.6. Umlagerung von (1-Brom-2-naphthyl)-propargyläther (11). – **3.6.1.** 1,0 g **11** in 50 ml Decan (*c* = 0,08 M) wurde im Bombenrohr 20 Std. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend auf ein Volumen von ca. 5 ml eingedampft. Nach dem Abkühlen des Rückstandes auf –10° kristallisierten 0,48 g (48%) **2-Brommethyl-naphtho[2,1-b]furan (26)** aus (Nachwaschen mit kaltem Pentan). Aus Petroläther (Sdp. 30–60°) umkristallisiert Smp. 95,6–96°. UV. λ_{\max} : 223 (4,61), 291 (4,17), 309 (4,00), 315 (3,98), 323 (4,00), 328 (3,98); λ_{\min} : 259 (4,02), 306 (3,98), 311 (3,97), 320 (3,91), 326 (3,93); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 227 (4,59), 230 (4,53). IR. (CCl₄): 1275 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CDCl₃): 8,20–7,30 (*m*; 6 aromat. H); 7,20 (*s*; H an C(1)), 4,68 (*s*; 2H der CH₂Br-Gruppe). MS.: 262 (*M*⁺; 6), 260 (*M*⁺; 6), 181 (100), 152 (29), 127 (4), 126 (5), 91 (9), 76 (14), 63 (7), 50 (4).

C₁₃H₉BrO (261,12) Ber. C 59,80 H 3,47 Br 30,60% Gef. C 60,05 H 3,44 Br 29,02%

Die Mutterlauge wurde an 20 g Kieselgel mit Hexan aufgetrennt; man erhielt 0,080 g (11,5%) **2-Methyl-naphtho[2,1-b]furan (25)**, das aufgrund von GC.-Analysen und IR.-Spektren identifiziert wurde.

3.6.2. 2-Methyl-naphtho[2,1-b]furan (25) aus 2-Brommethyl-naphtho[2,1-b]furan (26). 0,086 g (0,3 mmol) **26** in 10 ml abs. Äthanol wurden wie unter 3.5.3. angegeben behandelt. Nach Kugelrohrsublimation bei 50°/0,01 Torr erhielt man 0,050 g (83%) **25**. Nach Umkristallisation aus Äther/Petroläther Prismen vom Smp. 55–55,1°. Das Hydrierungsprodukt erwies sich als identisch (Mischprobe, Spektren, GC.-Analyse) mit der Verbindung aus Versuch 5.6.

3.7. Umlagerung von (1-Brom-2-naphthyl)-(3'-d)-propargyläther (d-11). 1 g **d-11** in 50 ml Decan (*c* = 0,08 M) wurde im Bombenrohr 20 Std. auf 180° erhitzt. Die Decan-Lösung wurde auf ein Volumen von 5 ml eingengt. Aus dem Rückstand kristallisierten 0,510 g (51%) **2-Brommethyl-(1-d)-naphtho[2,1-b]furan (d-26)** aus; Smp. 95,5–95,9° (aus Petroläther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 8,20–7,30 (*m*; 6 aromat. H); 4,65 (*s*; 2H der CH₂Br-Gruppe). MS.: 263 (*M*⁺; 7), 261 (*M*⁺; 7), 182 (100), 153 (25), 127 (4), 91 (12), 76,5 (13). Verbrennungsanalyse: 0,99 D/Molekel.

4. Thermische Umlagerungen der Äther 15, 20, 28 und 30 unter neutralen Reaktionsbedingungen (Zusammenstellung Tab. 2). – **4.1. 8-Chlor-2H-1-benzopyran 14 aus 15**. 5 g **15** in 50 ml Decan (*c* = 0,6 M) wurden in einem unter Hochvakuum abgeschmolzenen Bombenrohr 3 Std. auf 235° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Filtration über Kieselgel (60 g) und Nachwaschen mit Hexan vom Decan befreit. Nach Kugelrohrdestillation bei 130–135°/12 Torr (Lit.: Sdp. 100–110°/2 Torr [2]) erhielt man 2,1 g (42%) **14**. UV. λ_{\max} : 224,5 (4,34), 267 (3,66), 310 (3,38); λ_{\min} : 242 (3,26), 288 (3,09); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 231 (4,22), 273 (3,57). IR. (CCl₄): 1245, 1228, 1195 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,20–6,50 (*m*; 3 aromat. H), 6,28 (*d* × *t*, *J*_{3,4} = 10 Hz; *J*_{2,4} = 2 Hz; H an C(4)); 5,66 (*d* × *t*, *J*_{2,3} = 3,5 Hz; *J*_{3,4} = 10 Hz; H an C(3)), 4,82 (*d* × *d*, *J*_{2,4} =

2 Hz; $J_{2,3} = 3,5$ Hz; 2H an C(2)). MS.: 168 (M^+ ; 20), 167 (35), 166 (M^+ ; 62), 165 (100), 131 (24), 103 (21), 77 (17), 51 (31).

C_9H_7ClO (166,60) Ber. C 64,88 H 4,24 Cl 21,28% Gef. C 64,93 H 4,23 Cl 20,87%

4.2. 6,8-Dichlor-2H-1-benzopyran (19) aus (20). 1,8 g 20 in 18 ml Kerosen (Fraktion 230–240°) ($c = 0,5$ m) wurden 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde wie unter 2.1. aufgearbeitet. Die Verbindung 19 erhielt man nach Umkristallisation aus Hexan in einer Ausbeute von 0,83 g (46%). Farblose (luftempfindliche) Prismen vom Smp. 55,7–56,1°. UV. λ_{max} : 225 (4,27), 256 (3,54), 265 (3,54), 320 (3,13); λ_{min} : 249 (3,47), 260 (3,52), 305 (3,09); $\lambda_{Schulter}$: 271 (3,39). IR. (CCl_4): 1200, 1160 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,05 (d , $J_{5,7} = 2,5$ Hz; 1 arom. H an C(5) oder C(7)), 6,71 (d , $J_{5,7} = 2,5$ Hz; 1 arom. H an C(7) oder C(5)), 6,25 ($d \times t$, $J_{2,4} = 2,0$ Hz; $J_{3,4} = 10$ Hz; H an C(4)), 5,75 ($d \times t$, $J_{3,4} = 10$ Hz, $J_{2,3} = 3,5$ Hz; H an C(3)), 4,85 ($d \times d$, $J_{2,3} = 3,5$ Hz, $J_{2,4} = 2$ Hz; 2H an C(2)). MS.: 204 (M^+ , 12), 202 (M^+ , 72), 200 (M^+ , 100), 167 (8), 165 (14), 137 (25), 125 (11), 123 (20), 102 (39), 75 (36), 51 (28).

$C_9H_6Cl_2O$ (201,05) Ber. C 53,77 H 3,01 Cl 35,27% Gef. C 53,54 H 3,05 Cl 35,66%

4.3. 6-Methyl-2H-1-benzopyran (33) aus 28. 28 wurde gemäss 4.1. umgelagert und aufgearbeitet. Nach Kugelrohrdestillation bei 110–115°/12 Torr (Lit.: Sdp. 104°/11 Torr [36]) erhielt man 72% 33. UV. λ_{max} : 221 (4,31), 265 (3,72), 315 (3,33); λ_{min} : 244 (3,26), 285 (2,78). IR. (Film): 1240 arom. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 7,00–6,33 (m ; 3 arom. H), 6,15 ($d \times t$, $J_{3,4} = 10$ Hz; $J_{2,4} = 2$ Hz; H an C(4)), 5,50 ($d \times t$, $J_{2,3} = 3,5$ Hz; $J_{3,4} = 10$ Hz; H an C(3)), 4,58 ($d \times d$, $J_{2,4} = 2$ Hz; $J_{2,3} = 3,5$ Hz; 2H an C(2)), 2,17 (s ; CH_3 an C(6)).

$C_{10}H_{10}O$ (146,18) Ber. C 82,16 H 6,89% Gef. C 82,28 H 6,99%

4.4. 3H-Naphthol[2,1-b]pyran 37 aus 30. 1,1 g 30 in 10 ml Decan ($c = 0,6$ m) wurden während einer Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung gemäss 4.1. Nach Kugelrohrdestillation bei 110°/0,25 Torr erhielt man 0,59 g (54%) 37 vom Smp. 38–41° (Lit.: Smp. 41–41,5° [2]). Die Substanz ist sehr luftempfindlich. UV. λ_{max} : 241 (4,59), 300 (3,63), 312,5 (3,65), 347 (3,60); λ_{min} : 271 (3,38), 305 (3,54), 321 (3,38); $\lambda_{Schulter}$: 256 (3,65). IR. (CCl_4): 1233, 1195 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl_4): 8,00–6,80 (m ; 6 arom. H und H an C(1)), 5,73 ($d \times t$, $J_{1,2} = 10$ Hz; $J_{2,3} = 4$ Hz; H an C(2)), 4,75 ($d \times d$, $J_{2,3} = 4$ Hz; $J_{1,3} = 2$ Hz; 2H an C(3)). MS.: 182 (M^+ ; 81), 181 (100), 165 (3), 152 (30), 127 (6,5), 115 (25), 91 (9), 90,5 (3), 76 (15), 63 (13), 51 (10), 39 (13).

$C_{13}H_{10}O$ (182,22) Ber. C 85,69 H 5,53% Gef. C 85,98 H 5,59%

5. Thermische Umlagerungen der Äther 27, 28, 29, 30, 15 und 20 unter basischen Reaktionsbedingungen – 5.1. 2-Methylbenzofuran (32) und 2H-1-Benzopyran (31) aus (27). – 5.1.1. 2,5 g (0,02 mol) Phenyl-propargyläther (27) und 2,7 g (0,02 mol) Kaliumcarbonat in 25 ml Kerosen (Fraktion 230–240°) wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren 3,5 Std. zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde über 100 g Kieselgel filtriert und mit Hexan nachgewaschen. Nach Abtrennung des Kerosens erhielt man zwei Fraktionen. Aus der rascher wandernden ($R_f = 0,28$) resultierten nach Abdestillation des Hexans über eine Vigreux-Kolonnen und Kugelrohrdestillation bei 80°/12 Torr 0,8 g (32%) 2-Methylbenzofuran (32) ($R_t = 0,18$). Die Verbindung 32 erwies sich auf Grund des IR.-Spektrums (Film) und des Gas-Chromatogramms als identisch mit authentischem 2-Methylbenzofuran. (Lit.: Sdp. 93–94°/20 Torr [37]). IR. (CCl_4): 1250, 1185 (aromat. Äther). NMR. (100 MHz; CCl_4): 7,60–7,00 (m ; 4 arom. Protonen), 6,27, (br. s ; H an C(3)), 2,46 (s ; CH_3 an C(2)).

C_9H_8O (132,16) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,57 H 6,00%

Die zweite Fraktion ($R_f = 0,13$) erwies sich als ein Gemisch von 2H-1-Benzopyran (31) und Phenyl-propargyläther (27). Nach Kugelrohrdestillation bei 90–95°/12 Torr (Lit.: Sdp. 90–91°/14 Torr [2]) erhielt man 0,55 g (22%) eines Gemisches, das auf Grund der GC.-Analyse zu 20,8% aus 31 ($R_t = 0,25$) und zu 79,2% aus 27 ($R_t = 0,26$) bestand. IR. (CCl_4): 3310 ($\equiv C-H$), 2120 ($-C\equiv C-$), 1215 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; $CDCl_3$): 7,40–6,40 (m ; arom. Protonen), 6,20 (br. d mit Feinstruktur; H an C(4) in 31), 5,53 ($d \times t$, $J_{3,4} = 10$ Hz, $J_{2,3} = 3,5$ Hz; H an C(3) in 31), 4,63 ($d \times d$, $J_{2,3} = 3,5$ Hz, $J_{2,4} = 2$ Hz; 2H an C(2) in 31), 4,49 (d , $J_{1,3'} = 2,5$ Hz; 2H an C(1') in 27), 2,28 (t , $J_{1,3'} = 2,5$ Hz; H an C(3') in 27).

5.1.2. 2,5 g (0,02 mol) Phenyl-propargyläther (27) und 2,7 g (0,02 mol) Kaliumcarbonat in 40 ml Sulfolan wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren 24 Std. bei 210–215° gekocht.

Nach dem Abkühlen versetzte man mit dem dreifachen Volumen Wasser und schüttelte mit Hexan aus. Die Hexanphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Es resultierte 1,0 g (40%) 2-Methylbenzofuran (32).

5.2. 2,5-Dimethylbenzofuran (34) aus 28. 1,5 g (0,01 mol) 28 und 1,3 g (0,01 mol) Kaliumcarbonat wurden 3 Std. unter Stickstoff bei 230° in Sulfolan unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man die Reaktionslösung mit dem dreifachen Volumen Wasser und schüttelte sie mit Hexan aus. Die Hexanphase wurde eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 80–85°/12 Torr (Lit. Sdp. 211–213° [38]) destilliert. Man erhielt 0,87 g (58%) 2,5-Dimethylbenzofuran (34). UV. λ_{\max} : 240 (4,07), 275 (3,54), 281,5 (3,49); λ_{\min} : 263 (3,45), 279 (3,14). IR. (Film): 1218 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,20–6,60 (m; 3 aromat. H), 6,03 (br. s; H an C(3)), 2,34 (s; CH₃ an C(2) und C(5)).

C₁₀H₁₀O (146,18) Ber. C 82,16 H 6,89% Gef. C 82,41 H 6,89%

5.3. 2,3,4,6-Tetramethylbenzofuran (36) aus 29. 0,7 g (0,004 mol) 29 und 0,52 g (0,004 mol) Kaliumcarbonat wurden 24 Std. unter Stickstoff bei 230–240° in Kerosen unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch Filtration über Kieselgel (60 g) und Nachwaschen mit Hexan vom Kerosen befreit. Nach Kugelrohrdestillation bei 135–145°/12 Torr (Lit.: Sdp. 142–143°/18 Torr; Smp. 58° [39]) erhielt man aus Äthanol 0,43 g (61%) farblose Prismen vom Smp. 57,8–58,1°. UV. λ_{\max} : 254 (4,11), 279 (3,34), 289 (3,23); λ_{\min} : 276 (3,31), 286 (3,13). IR.: 1211 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 6,82 (br. s; H an C(5) oder C(7)), 6,55 (br. s; H an C(7) oder C(5)), 2,50 (s; 1 CH₃), 2,32 (s; 1 CH₃), 2,24 (br. s; 2 CH₃).

C₁₂H₁₄O (174,24) Ber. C 82,71 H 8,09% Gef. C 82,73 H 7,82%

5.4. 7-Chlor-2-methyl-benzofuran (18) und 8-Chlor-2H-1-benzopyran (14) aus 15. – 5.4.1. 15 wurde gemäss 5.1.1. umgelagert und aufgearbeitet. Dabei erhielt man zwei Fraktionen; die erste Fraktion (Rf = 0,25; Rt = 0,44) lieferte nach Kugelrohrdestillation bei 105–110°/12 Torr 1,7 g (52%) 7-Chlor-2-methyl-benzofuran (18). UV. λ_{\max} : 249 (4,15), 272,5 (3,34), 275,5 (3,35), 283 (3,35); λ_{\min} : 270 (3,33), 273,5 (3,33), 280 (3,07). IR. (CCl₄): 1230, 1178 (aromat. Äther); NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,30–6,70 (m; 3 aromat. H), 6,20 (q, J_{3, CH_3} = 1 Hz; H an C(3)), 2,41 (d, J_{3, CH_3} = 1 Hz; CH₃ an C(2)). MS.: 168 (M⁺; 32), 167 (33), 166 (M⁺, 100), 165 (74), 131 (38), 103 (23), 77 (20), 51 (33).

C₉H₇ClO (166,60) Ber. C 64,88 H 4,24 Cl 21,28% Gef. C 64,81 H 4,24 Cl 21,04%

Die zweite Fraktion (Rf = 0,12; Rt = 0,63) gab nach Kugelrohrdestillation bei 130°/12 Torr 0,40 g (12%) Benzopyran 14. IR. (CCl₄): 1245, 1228, 1198 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,20–6,50 (m; 3 aromat. H), 6,28 (d × t, $J_{2,4}$ = 2 Hz; $J_{3,4}$ = 10 Hz; H an C(4)), 5,66 (d × t, $J_{2,3}$ = 3,5 Hz; $J_{3,4}$ = 10 Hz; H an C(3)), 4,82 (d × d, $J_{2,3}$ = 3,5 Hz; $J_{2,4}$ = 2 Hz; 2H an C(2)). MS.: 168 (M⁺; 18), 167 (38), 166 (M⁺; 53), 165 (100), 131 (24), 103 (18), 77 (16), 51 (38).

5.4.2. 15 wurde gemäss 5.2. umgelagert und aufgearbeitet. Nach Kugelrohrdestillation bei 105–110°/12 Torr erhielt man 67% 7-Chlor-2-methyl-benzofuran (18).

5.5. 5,7-Dichlor-2-methyl-benzofuran (38) aus 20. – 5.5.1. 1,8 g (0,009 mol) 20 und 1,3 g (0,009 mol) Kaliumcarbonat in 18 ml Kerosen (Fraktion 230–240°) wurden 6 Std. unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde an Kieselgelsäule (40 g) mit Hexan chromatographiert. Man erhielt nach Umkristallisation aus Hexan 1,03 g (57%) 5,7-Dichlor-2-methyl-benzofuran (38) vom Smp. 73,6° (Lit.: Smp. 66,2° [40]). (Rt = 0,575). UV. λ_{\max} : 253 (4,09), 284 (3,32), 292,5 (3,38); λ_{\min} : 277 (3,23), 289 (3,09). IR. (CCl₄): 1175 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,20 (d, $J_{4,6}$ = 2 Hz; H an C(6)), 7,11 (d, $J_{4,6}$ = 2 Hz; H an C(4)), 6,23 (q, J_{3, CH_3} = 1 Hz; H an C(3)), 2,46 (d, J_{3, CH_3} = 1 Hz; CH₃ an C(2)). MS.: 204 (M⁺; 10), 202 (M⁺; 64), 201 (63), 200 (M⁺; 100), 199 (82), 165 (33), 137 (31), 102 (55), 75 (54), 74 (55), 51 (39), 50 (58).

C₉H₆Cl₂O (201,05) Ber. C 53,77 H 3,01 Cl 35,27% Gef. C 54,06 H 2,81 Cl 35,13%

5.5.2. Nach 2,5stdg. Erhitzen (230°) einer Lösung von (2,4-Dichlorphenyl)-propargyläther (20) in Decan (c = 0,3 M) mit Fluoren als internem Standard unter Zusatz von 2 mol Diisopropylamin entstand ein Produktgemisch, das gemäss GC. die folgende Zusammensetzung zeigte: 43,2% 6,8-Dichlor-2H-1-benzopyran (19), 11,2% 5,7-Dichlor-2-methyl-benzofuran (38), 20,0% 2,4-Dichlorphenol und 0,4% Äther 20; Gesamtausbeute 74,8%.

Die Umlagerung unter Zusatz von nur 0,2 mol Diisopropylamin gab das folgende Produktgemisch: 81,0% Benzopyran **19**, 1,8% Benzofuran **38** 4,3% 2,4-Dichlorphenol und 1,0% Ausgangsäther **20**; Gesamtausbeute 88,1%.

5.6. 2-Methyl-naphtho[2,1-b]furan (**25**) aus **30**. 0,5 g (0,003 mol) **30** und 1,4 g (0,01 mol) Kaliumcarbonat in 10 ml Sulfolan wurden 1,5 Std. bei 200° in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen versetzte man die Reaktionslösung mit dem dreifachen Volumen Wasser und schüttelte sie mit Pentan/Äther im Verhältnis 1:1 aus. Die Pentan/Ätherphase wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (15 g) mit Hexan chromatographiert. Man erhielt 0,220 g (44%) **25**; aus Äthanol farblose Prismen vom Smp. 55–55,2°, (Lit.: Smp. 55° [35]). UV. λ_{\max} : 223 (4,55), 230 (4,50), 240,5 (4,51), 295 (3,86), 310 (3,77), 324 (3,78); λ_{\min} : 228 (4,49), 235 (4,45), 265 (3,41), 307 (3,67), 320,5 (3,47); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 314 (3,58). IR. (CCl₄): 1270, 1185 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 8,10–7,05 (*m*; 6 aromat. H), 6,72 (br. *s*; H an C(1)), 2,49 (*d*, $J_{1,CH_3} = 1$ Hz; CH₃ an C(2)). MS.: 182 (*M*⁺; 100), 181 (50), 152 (23), 139 (4), 127 (4), 91 (11), 76 (18), 63 (11), 51 (6).

C₁₃H₁₀O (182,22) Ber. C 85,69 H 5,53% Gef. C 85,52 H 5,52%

6. Herstellung von (2-Naphthyl)-allenyläther (**39**). 1 g (0,005 mol) (2-Naphthyl)-propargyläther (**30**) wurde in 15 ml 25proz. Kaliumhydroxid-Lösung in Äthanol unter Rückfluss gekocht. Nach 2 Std. verdünnte man mit Wasser und schüttelte mit Pentan aus. Nach dem Eindampfen chromatographierte man den Rückstand mit Hexan an Kieselgel (20 g). Es wurden 0,39 g (39%) Äther **39** erhalten. Nach Umkristallisieren aus Methanol, farblose Nadeln vom Smp. 60,2–60,4°. UV. λ_{\max} : 229 (4,80), 261,5 (3,85), 272 (3,82); λ_{\min} : 256 (3,82), 268 (3,79). IR. (CCl₄): 1963 (CH₂=C=C), 1220, 1184 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz; CCl₄): 7,90–7,05 (*m*; 7 aromat. H), 6,91 (*t*, $J_{1,3'} = 6$ Hz; H an C(1')), 5,42 (*d*, $J_{1,3'} = 6$ Hz; 2H an C(3')).

C₁₃H₁₀O (182,22) Ber. C 85,69 H 5,53% Gef. C 85,59 H 5,53%

Nach 4stdg. Erhitzen einer 1proz. Lösung von **39** in Decan mit Fluoren als Standard auf 180° liess sich mittels GC. nur die Bildung von 2-Naphthol nachweisen. Unter gleichen Bedingungen wurde **25** unverändert zurückerhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA, 1971, Vol. 1, S. 251, Butterworths, London 1971.
- [2] I. Iwai & J. Ide, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 10, 926 (1962); 11, 1042 (1963).
- [3] J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 51, 1510 (1968).
- [4] a) J. Hlubucek, E. Ritchie & W. C. Taylor, Chemistry & Ind. 1969, 1809; J. Hlubucek, E. Ritchie & W. C. Taylor, Austral. J. Chemistry 23, 1881 (1970); J. Hlubucek, E. Ritchie & W. C. Taylor, *ibid.* 24, 2347 (1971); J. Hlubucek, E. Ritchie & W. C. Taylor, Tetrahedron Letters 1969, 1369. b) S. K. Mukerjee, S. C. Sarkar & T. R. Seshadri, Indian J. Chemistry 8, 861 (1970), *cf.* Chem. Informationsdienst 1971, 4-270. c) B.S. Bajwa, P. Lal & T. R. Seshadri, Indian J. Chemistry 9, 17 (1971); *cf.* Chem. Informationsdienst 1971, 18-279. d) P. S. Sampath Kumar, V. V. S. Murli & T. R. Seshadri, Indian J. Chemistry 9, 1319 (1971), *cf.* Chem. Informationsdienst 1972, 21-300. e) Y. Besace, I. Marszak & J. Maisse, Bull. Soc. chim. France 1971, 2275; f) J. Schneider, E. L. Evans, E. Grunberg & R. I. Fryer, J. med. Chemistry 15, 266 (1972). g) F. Bohmann & U. Bühmann, Chem. Ber. 105, 863 (1972). h) A. J. Quillinan & F. Scheinmann, Perkin I. 1972, 1382. i) M. Harfenist & E. Thom, J. org. Chemistry 37, 841 (1972).
- [5] a) G. R. Brown, N. F. Elmore & G. M. O'Donnell, Chem. Commun. 1972, 896; b) B. A. Otter, S. S. Saluja & J. J. Fox, J. org. Chemistry 37, 2858 (1972).
- [6] a) H.-J. Hansen & H. Schmid, Chimia 24, 89 (1970); b) J. Zsindely, Dissertation Zürich 1971.
- [7] W. S. Trahanovsky & P. W. Mullen, J. Amer. chem. Soc. 94, 5911 (1972).
- [8] a) P. Gilgen, Diplomarbeit Zürich 1971; b) P. Gilgen, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 681 (1973).
- [9] H. Hofmann & G. Salbeck, Chem. Ber. 104, 168 (1971).
- [10] J. R. Collier, M. K. M. Dirania & J. Hill, J. chem. Soc. (C) 1970, 155.
- [11] Y. Mahisumi & A. Murabayashi, Tetrahedron Letters 1969, 1971.

- [12] *H. Kwart & T. J. George*, Chem. Commun. 1970, 433.
- [13] a) *L. Brandsma & D. Schuijl-Laros*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 89, 110 (1970); b) *D. Schuijl-Laros, P. J. W. Schuijl & L. Brandsma*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 91, 785 (1972).
- [14] a) *H. Hart & J. D. DeVrieze*, Tetrahedron Letters 1968, 4257; b) *B. Miller & K. H. Lai*, *ibid.* 1971, 1617; *J. Amer. chem. Soc.* 94, 3472 (1972).
- [15] *R. H. DeWolfe & W. G. Young* in *S. Patai*, «The chemistry of alkenes», S. 720, Interscience Publishers, 1964.
- [16] *R. Barner & H. Schmid*, Helv. 43, 1393 (1960).
- [17] *S. Combrisson, E. Michel & C. Troyanowaky*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. C 269, 555 (1968).
- [18] *M. J. S. Dewar*, Angew. Chem. 83, 859 (1971).
- [19] a) *C. W. Jefford & U. Burger*, Chimia 25, 297 (1971); b) *C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn & B. Waegell*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2183 (1965).
- [20] a) *V. V. Ershov & A. A. Volodkin*, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1965, 336, *cf.* Chem. Abstr. 62, 14520 (1965); b) *A. Rieker, N. Zeller & H. Kessler*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 6566 (1968).
- [21] a) *G. Antinori, E. Baciocchi & G. Illuminati*, *J. chem. Soc. (B)* 1969, 373; b) *P. B. D. de la Mare & H. Suzuki*, *J. chem. Soc. (C)* 1968, 648.
- [22] a) *C. D. Hurd & C. N. Webb*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 2190 (1936); b) *D. S. Tarbell & J. W. Wilson*, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 1066 (1942); c) *E. Piers & R. K. Brown*, *Canad. J. Chemistry* 41, 329 (1963).
- [23] *R. Gaertner*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4400 (1951).
- [24] *A. Pryde, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv., in Vorbereitung.
- [25] *H. Scheurer, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. 56, 478 (1973).
- [26] *E. Schmid, Gy. Fräter, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 55, 1625 (1972).
- [27] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965).
- [28] *H. Frohofer*, *Z. analyt. Chem.* 253, 97 (1971).
- [29] *H.-J. Hansen*, Dissertation, Zürich 1967.
- [30] *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, Neth. Appl. Pat. 6614925/1967, Chem. Abstr. 68, 12688 (1968).
- [31] *A. Habich, R. Barner, R. M. Roberts & H. Schmid*, Helv. 45, 1943 (1962).
- [32] *Gy. Fräter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 52, 335 (1969).
- [33] *Y. Okajima*, Yakugaku Zasshi 80, 318 (1960), *cf.* Chem. Abstr. 54, 18487 (1960).
- [34] *L. W. Deady, R. D. Topsom & J. Vaughan*, *J. chem. Soc.* 1965, 5718.
- [35] *R. Adams & R. E. Rindfusz*, *J. Amer. chem. Soc.* 41, 663 (1919).
- [36] *H. Normant & P. Maitte*, C.r. hebd. Seance Acad. Sci. C 234, 1787 (1952).
- [37] *R. Adams & R. E. Rindfusz*, *J. Amer. chem. Soc.* 41, 655 (1919).
- [38] *R. Stoermer*, Liebigs Ann. Chem. 312, 286 (1900).
- [39] *R. Royer, M. Hubert-Habart, L. Rene & A. Cheutin*, Bull. Soc. chim. France 1964, 1259.
- [40] *G. H. Coleman & R. H. Rigterink*, Chem. Abstr. 46, 3084 (1952).

143. The Preparation of Merrifield-Resins Through Total Esterification With Cesium Salts

by **B. F. Gisin**¹⁾

Dept. of Physiology, Duke University Medical Center, Durham, N.C. 27710, USA

(26. II. 73)

Summary. The reaction of chloromethylated polystyrene-co-1% -divinylbenzene resin with the cesium salts of N-protected amino acids proceeds fast and without side reactions to give N-protected amino acyl resin esters free of quaternary ammonium sites or reactive chloride.

¹⁾ Present address: The Rockefeller University, New York, N.Y. 10021, USA.