

30. Über die photochemische Cyclisierung von 2-Allylphenolen¹⁾

von Gy. Fráter und H. Schmid

(3. XII. 66)

Anlässlich einer anderen Untersuchung haben wir festgestellt, dass 2-Allylphenole bei Belichtung in cyclische Äther umgewandelt werden. Bestrahlt wurden die Allylphenole **1** bis **7** in 5×10^{-2} M Lösung in Benzol unter Argon mit einer Hg-Hochdrucklampe während 16 Std. bei 20°. In der Tabelle sind Ausbeuten und Zusammensetzung der gebildeten Äthergemische angeführt. Parallel zu den photochemischen Cyclisierungen hat man die erwähnten Phenole in 0,6 M Lösung in Eisessig durch 2stündiges Erhitzen bei Gegenwart von 1 Mol-Äqu. HBr ringgeschlossen. Die Resultate dieser Experimente sind ebenfalls in der Tabelle enthalten. Die Zusammensetzung der jeweiligen Äthergemische hat man durch Gas-Chromatographie und NMR.-Spektroskopie ermittelt (siehe exper. Teil).

Die durch Säure- und Licht-Katalyse gewonnenen Äthergemische sind recht ähnlich zusammengesetzt; im Falle der Phenole **1**, **4**, **7** und **8** herrschen auch bei der photochemischen Cyclisierung die nach der MARKOWNIKOW-Regel zu erwartenden Äther vor. Erwähnt sei, dass unter den angeführten Bestrahlungsbedingungen die Cyclisierungsreaktion praktisch irreversibel ist, d. h. die Produkte sind kinetisch kontrolliert.

Ausser den 2-Allylphenolen ging auch das 2-Butenylphenol (**8**), wenn auch in deutlich schwächerer Ausbeute, die photochemische Cyclisierung ein; 2-Propenylphenol (als *cis/trans*-Gemisch) reagierte hingegen nicht.

In Vorversuchen ergab sich, dass bei Bestrahlung der Phenole in alkoholischer Lösung praktisch keine Äther gebildet werden, während in Dioxan- und Cyclohexan-Lösung die Ausbeuten an Äther kleiner sind als in Benzollösung.

Bestrahlung von 2-Allylphenol-O-d in absolutem Benzol lieferte den Äther **1a** (mit 4,5% **1b**), der $0,8 \pm 0,1$ Atom D enthielt. Der Äther bestand zur Hauptsache aus einer monodeutierten Verbindung, in der das Isotop zu ca. 80–90% in der Methyl-Gruppe und zu ca. 10–20% an C-2 lokalisiert ist. Dieses Experiment zeigt, dass bei der Cyclisierungsreaktion zumindest zur Hauptsache direkt das an O gebundene H auf die Seitenkette übertragen wird²⁾.

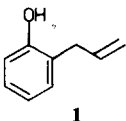
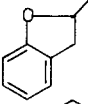
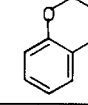
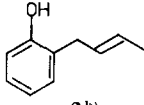
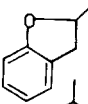
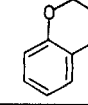
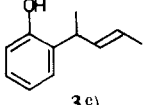
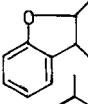
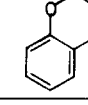
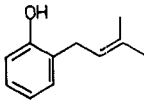
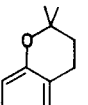
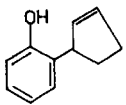
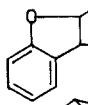
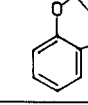
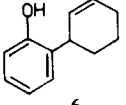
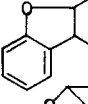
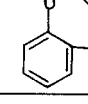
Für die photochemischen Cyclisierungen lassen sich zwei alternative Mechanismen diskutieren: a) Protonierung des Olefin-Tripletts gefolgt von Ringschluss³⁾; b) Anregung zum Phenol-Singlett und Weiterreaktion entsprechend dem nachfolgenden (vereinfacht geschriebenen) Schema (S. 257).

¹⁾ 7. Mitteilung über Photoreaktionen von Heterocyclen. 6. Mitteilung siehe [1].

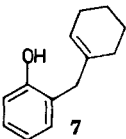
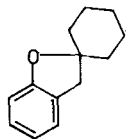
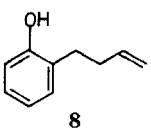
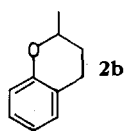
²⁾ Weitere Experimente mit Isotopenmarkierung werden noch ausgeführt.

³⁾ Kürzlich haben KROPP [2] sowie MARSHALL & CARROLL [3] die lichtinitiierte Anlagerung von Alkoholen an endocyclische Olefine beschrieben. Alicyclische und exocyclische Olefine reagieren nicht. Der spezifische, von den amerikanischen Autoren vorgeschlagene Mechanismus kann deshalb für unsere Cyclisierungen kaum zutreffen.

Säure- und Licht-katalysierte Ringschlussreaktionen von 2-Allylphenolen und 2-But-3'-enyl-phenol zu cyclischen Äthern

Edukte	Produkte ^{a)}	Säurekatalysiert		Lichtkatalysiert	
		Gesamt- ausbeute [%]	Zusammen- setzung [%]	Gesamt- ausbeute [%]	Zusammen- setzung [%]
 1	 1a  1b		100		90
		46		35	10
 2 ^{b)}	 2a  2b		58		30
		74		52	70
 3 ^{c)}	 3a ^{d)}  3b ^{e)}		41,5		36
		77	NB: 3	44	NB: 7
 4	 4b		84,5	100	90
				33	NB: 10
 5	 5a ^{f)}  5b		58,5		66,5
		60		30	33,5
 6	 6a ^{g)}  6b		68,3		51,7
		70	NB: 4	25	NB: 1
			27,7		47,3

Säure- und Licht-katalysierte Ringschlussreaktionen von 2-Allylphenolen und 2-But-3'-enyl-phenol zu cyclischen Äthern (Fortsetzung)

Edukte	Produkte ^{a)}	Säurekatalysiert		Lichtkatalysiert	
		Gesamt- ausbeute [%]	Zusammen- setzung [%]	Gesamt- ausbeute [%]	Zusammen- setzung [%]
		58	100	12	100
		48	100	31,5	80 NB: 20

a) NB = nicht identifizierte Nebenprodukte.

b) Das Präparat enthielt 9% an *cis*-Isomeren, das zurückisolierte Phenol 21%.

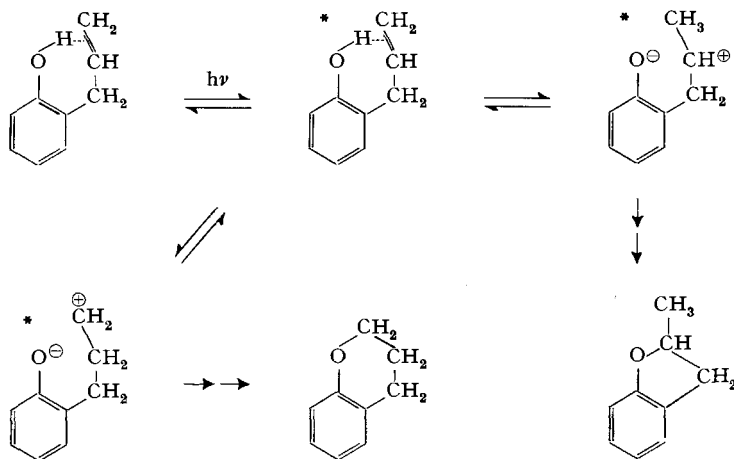
c) Das Präparat enthielt 10% an *cis*-Isomeren.

d) Es handelt sich um die *cis*-Verbindung (siehe exper. Teil).

e) Gemisch der *cis*- und *trans*-Verbindung (siehe exper. Teil).

f) Vermutlich handelt es sich um den *cis*-Äther.

g) Stereochemie nicht bekannt.



Aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen [4] hat sich ergeben, dass in α , β -, β , γ -, aber nicht γ , δ -ungesättigten 2-Alkylphenolen eine interne H-Brücke existiert.

Spektroskopische Studien haben ferner gezeigt, dass in wässriger Lösung die Aciditätskonstanten von Phenolen im ersten angeregten Singlett-Zustand um ca. den

Faktor 10^6 grösser sind⁴⁾ als von Phenolen im Grundzustand oder im ersten Triplett-Zustand [5].

Das mechanistische Konzept b vor allem soll uns als Leitlinie für weitere photochemische Studien dienen.

Wir danken Herrn J. BREITENMOSER für geschickte experimentelle Mithilfe und den Herren Prof. W. VON PHILIPSBORN für NMR., PD Dr. M. HESSE für MS.-Spektren und H. FROHOFER für Analysen. Ferner danken wir den Herren Prof. K. GROB und Dr. H. GÖTH für Diskussionen und Ratschläge, sowie den Studenten W. HUG und G. HUBER für die Bereitung von Ausgangsmaterialien. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. IR.-Spektren: Angaben in cm^{-1} . NMR.-Spektren in CCl_4 bei 60 oder 100 MHz. δ (Bereiche oder Signalzentren) in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan = 0; S = Singulett; D = Dublett; T = Triplett; M = Multiplett. Massenspektren (MS.) an ATLAS-CH-4-Spektrometer bei 70 eV (Ionenquelle TO4; SEV; Spektralkohle). Angaben der Pike in m/e (%). Destillation im Kugelrohr unter vermindertem Druck (Luftbad). Chromatographie an Alox (WOELM neutral; Akt. Stufe I) oder an Kieselgel MERCK 0,05–0,2 mm. Dünnschichtchromatogramme an Kieselgel G (MERCK) mit Pentan/Äther = 6,3/1. Sprühreagenzien: 1-proz. alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10-proz. alkoholische Phosphormolybdänsäure. Analytische Gas-Chromatogramme an den C. ERBA-Geräten P-AID/2f (FID) und C-AID (FID) mit 4% XE-60 auf silanisiertem Chromosorb W (100–120 mesh) oder an Glaskapillarkolonnen nach GROB [6] (Apiezon L, 50–100 m, $\varnothing = 0,4$ mm), $R_{\alpha/\gamma} =$ relative Retentionszeiten; quantitative Auswertungen mit Disc-Integrator oder nach der Dreiecksnäherung. Die quantitativen D-Bestimmungen erfolgten durch Verbrennung nach HORACEK [7]-FROHOFER mit infrarotspektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers. Bezüglich der D-Bestimmungen mit NMR. vgl. [8]; zugesetzter interner Standard: 3,5-Dimethylphenol.

Photoreaktionen in Quarzgefässen unter Argon; Hg-Hochdrucklampe PHILIPS Typ 93110 E. Eine 5×10^{-2} M Lösung des Phenols in reinem über Natrium frisch destilliertem Benzol hat man 16 Std. bei ca. 20° bestrahlt. Anschliessend wurde über eine Kolonne abdestilliert. Im Rückstand wurden die Äther von Phenolen und harzartigen Produkten chromatographisch abgetrennt. Die im Hochvakuum zwischen $40\text{--}60^\circ/0,03$ Torr destillierte Ätherfraktion wurde gas-chromatographisch und NMR.-spektroskopisch analysiert. Blindversuche waren negativ.

Zur säurekatalysierten Cyclisierung der Allylphenole hat man diese in 0,6 M Lösung in Eisessig mit 1 Mol-Äqu. HBr (als 48-proz. wässrige Lösung) 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, vgl. [9]. Nach dem starken Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und, wie bei den photochemischen Cyclisierungen angeführt, weiter verarbeitet.

Soweit nicht besonders erwähnt, wurden die eingesetzten Äther bzw. 2-Allylphenole nach den Angaben der Literatur hergestellt und anhand ihrer Spektren (IR.; NMR.) und Analysen charakterisiert.

1. 2-Cyclopent-2'-enyl-phenol (5) (vgl. [10] [11]). – 1.1. *Cyclopent-2-enyl-phenyl-äther*: Zu 10 g Phenol (0,1 Mol) und 4 g NaOH (0,1 Mol) in 10 ml Wasser und 90 ml Dimethylformamid liess man unter Rühren bei 0° während 30 Min. 10,8 g (0,1 Mol) 3-Chlorcyclopenten-(1) [12] zutropfen. Nach Stehen über Nacht wurde wie üblich aufgearbeitet. Der Neutralteil wog nach Destillation bei $80^\circ/0,03$ Torr 5,6 g; er enthielt noch ca. 12% einer Verunreinigung, die sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan entfernen liess. Zur Analyse wurde nochmals destilliert. IR. (Film): 1240 (aromat. Äther). NMR.: 7,35–6,58 (M; 5 aromat. H), 6,10–5,72 (M; 2 Vinylprotonen), 5,4–5,0 (M; 1 Methinproton), 2,7–1,8 (M; 2- CH_2 -).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,56 H 7,82%

⁴⁾ Der pK_A -Wert des ersten Singlett-Zustandes von 2-Äthylphenol z. B. beträgt 4,5 (statt 10,2 für den Grundzustand).

1.2. Der voranstehend beschriebene Äther in der zweifachen Menge N,N-Diäthylanilin wurde 1,5 Std. im Hochvakuum auf 183° erhitzt. $t_{1/2} \approx 4 \times 10^2$ s. Das rohe Umlagerungsprodukt enthielt ca. 2,5% Phenol, von dem durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan befreit wurde. Das bei 80°/0,01 Torr destillierte Phenol (80% d. Th.) zeigte folgende Daten: IR. (Film): 3440 (OH). NMR.: 7,2–6,5 (*M*; 4 arom. H), 6,16–5,68 (*M*; 2 Vinylprotonen), 5,22 (*S*; 1 OH), 4,30–3,80 (*M*; 1 Methinproton) 2,80–1,40 (*M*; 2 $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,21 H 7,66%

2. 2-Cyclohex-2'-enyl-phenol (6) (vgl. [13]). – 2.1. *Cyclohex-2-enyl-phenyläther* (vgl. [13]) wurde analog Versuch 1.1. aus Phenol und 3-Bromcyclohexen-(1) [14] dargestellt. Ausbeute an reinem Stoff nach Destillation bei 80°/0,03 Torr 70%. IR. (CCl_4 , CS_2): 1240 (aromat. Äther). NMR.: 7,35–6,60 (*M*; 5 arom. H), 5,82 (*AB*-artiges *M*; 2 Vinylprotonen), 4,87–4,50 (*M*; 1 Methinproton), 2,29–1,46 (*M*; 3 $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,50 H 8,39%

Die Umlagerung des Äthers erfolgte wie unter 1.2. beschrieben. $t_{1/2} \approx 2,5 \times 10^3$ s. Ausbeute an analysenreinem Phenol 80% nach Destillation bei 90°/0,03 Torr. IR. (CCl_4 , CS_2): 3480 (OH). NMR.: 7,16–6,48 (*M*; 4 arom. H), 5,92–5,63 (*M*; 2 Vinylprotonen), 5,60 (*S*; 1 OH), 3,81–3,33 (*M*; 1 Methinproton), 2,28–1,29 (*M*; 3 $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,47 H 8,10%

3. 2-Cyclohex-1'-enyl-methyl-phenol (7). – 3.1. *2-Phenoxy-cyclohexanon*: Zu 13 g Phenol und 20 g Kaliumcarbonat in 15 ml Alkohol liess man bei 20° langsam 25 g 2-Bromcyclohexanon [15] tropfen und erhitzte dann 15 Std. unter Rückfluss. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Neutralteil bei 160–165°/12 Torr destilliert und das Destillat aus Petroläther umkristallisiert: 5,2 g (20%), Smp. 64–65° [16]. IR. (CCl_4 , CS_2): 1733 (Carbonyl), 1238 (aromat. Äther). NMR.: 7,38–6,64 (*M*; 5 arom. H), 4,59–4,32 (*M*; 1 Methinproton), 2,75–1,55 (*M*; 4 $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190,23) Ber. C 75,76 H 7,42% Gef. C 75,37 H 7,43%

3.2. *2-Phenoxy-methylen-cyclohexan*: 4,7 g (0,025 Mol.) der voranstehend beschriebenen Verbindung wurden nach GREENWALD, CHAYKOVSKY & COREY [17] mit 0,025 Mol.-Äqu. Methyltriphenylphosphoran 3 Std. unter Stickstoff bei 50° umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde vom Triphenylphosphinoxid abfiltriert, mit Äther/Pentan nachgewaschen, das Filtrat eingedampft, vom Dimethylsulfoxid bei 70–80°/12 Torr befreit, der Rückstand in Pentan gelöst und diese Lösung mit 10-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der organischen Phase wurde der Neutralteil bei 70–75°/0,05 Torr destilliert; 1,9 g (45%). IR. (CCl_4 , CS_2): 1240 (aromat. Äther). NMR.: 7,33–6,58 (*M*; 5 arom. H), 4,9–4,67 (*M*; 2 Vinylprotonen), 4,62–4,33 (*M*; 1 Methinproton), 2,6–1,32 (*M*; 4 $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,97 H 8,53%

2-(Cyclohex-1-enyl-methyl)-phenol (7): 2 g des voranstehend beschriebenen Äthers wurden wie unter 1.2. beschrieben umgelagert (185°, 85 Min.). Nach Abtrennung von Phenol durch Ausschütteln des in Pentan gelösten Rohproduktes mit 10-proz. Kalilauge erhielt man nach Destillation bei 90°/0,05 Torr 1,6 g (80%) des im Titel genannten Phenols. IR. (CCl_4 , CS_2): 3490 (OH). NMR.: 7,17–6,5 (*M*; 4 arom. H), 5,7–5,43 (*M*; 1 Vinylproton), 4,9 (*S*; 1 OH), 3,27 (breites *S*;

$\text{Ar}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}=$), 2,26–1,45 (*M*; 4 $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,96 H 8,50%

4. Cyclisierungen (siehe auch Tab. 1). – 4.1. *Von 2-Allylphenol (I)*: Mit HBr entstand in 46-proz. Ausbeute nur 2-Methylcumaran (**1a**) [18] mit folgenden spektralen Daten: IR. (Film): 1232 (aromat. Äther). NMR.: 7,10–6,45 (*M*; 4 arom. H), 5,13–4,46 (*M*; 1 Methinproton), 3,5–2,45 (*M*; 1 $-\text{CH}_2-$), 1,40 (*D*; $J \approx 6$ Hz; $>\text{CH}-\text{CH}_3$). MS.-Spektrum: 134 (M^+ , 100%), 133 (42%), 119 (100%), 105 (48%), 91 (99%), 51 (56%), 39 (60%).

Bei der photochemischen Cyclisierung entstand in 35-proz. Ausbeute ein Gemisch von 2-Methylcumaran (**1a**) und Chroman (**1b**) im Verhältnis 9/1 (Gas-Chromatographie; R **1a/1b** < 1). Das nach [18] hergestellte Chroman **1b** zeigte folgende Daten: IR. (CS_2 , CCl_4): 1233 (aromat.

Äther). NMR.: 7,1–6,45 (*M*; 4 arom. H), 4,03 (*T*; $J \approx 5$ Hz; 2 Methylenprotonen an C-2), 2,68 (*T*; $J \approx 5$ Hz, 2 Methylenprotonen an C-4), 2,15–1,68 (*M*; 2 Methylenprotonen an C-3). MS.: 134 (M^+ ; 8%), 133 (3%), 115 (15%), 105 (28%), 78 (100%), 63 (32%), 51 (57%), 39 (57%), 27 (41%).

4.2. Von *trans*-2-Crotylphenol (**2**) (9% des *cis*-Isomeren enthaltend): Das bei der Photocyclisierung erhaltene Äthergemisch bestand gemäss Gas-Chromatographie zu 29,8% aus **2a** [19] und zu 70,2% aus **2b** [20] (R **2a/2b** > 1). Die Identifizierung erfolgte anhand des NMR.-Spektrums des Gemisches: 7,12–6,43 (*M*; 4 arom. H von **2a** und **2b**), 4,85–4,3 (*M*; Methinproton von **2a**, 0,3 H), 4,3–3,65 (*M*; Methinproton von **2b**, 0,7 H), 3,4–2,38 (*M*; Methylenprotonen an C-3 von **2a** und Methylenprotonen an C-4 von **2b**, 2 H), 1,33 (*D*; $J \approx 6,5$ Hz; $-\text{CH}_3$ von **2b**, 2,1 H), 0,98 (*T*; $J \approx 7,5$ Hz; $-\text{CH}_3$ von **2a**, 0,9 H). Das in ca. 40–45% Ausbeute zurückisolierte Phenol **2** bestand aus 79% *trans*- und 21% *cis*-Isomerem.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148,20) Ber. 81,04 H 8,16% Gef. 81,11 H 8,38%

Die Verbindung **2b** wurde in reinem Zustand aus dem Phenol **8** erhalten und gas-chromatographisch und NMR.-spektroskopisch mit der entsprechenden Komponente im Photolyseprodukt von **2** verglichen.

4.3. Von *trans*-2- α,γ -Dimethylallyl-phenol (**3**): Dieses Material bestand zu 90% aus dem *trans*- und zu 10% aus dem *cis*-Isomeren. Das photochemisch erhaltene Cyclisierungsgemisch wurde durch präparative Gas-Chromatographie in zwei Fraktionen aufgetrennt (R **3a/3b** < 1): die erste bestand zu 90% aus 2-Äthyl-3-methyl-cumaran (**3a**) [9] (neben 10% eines unbekanntem Begleitstoffs). IR. (CCl_4): 1232 (aromat. Äther). NMR.: 7,15–6,45 (*M*; 4,3 arom. H), 4,27–3,88 (*M*; 1 H an C-2), 3,32–2,74 (quintettartiges Signal; $J_{\text{H}(\text{C}2), \text{H}(\text{C}3)} \approx 7$ Hz; 1 H an C-3), 2,0–1,4 (*M*; $1-\text{CH}_2-$), 1,29 (*D*; $J \approx 6$ Hz; CH_3 an C-3), 1,04 (*T*; $J \approx 7$ Hz; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Die Region 2,0–0,88 entspricht 8,8 H. MS.: 162 (M^+ , 39%), 147 (47%), 133 (22%), 121 (18%), 105 (14%), 98 (100%), 91 (25%), 45 (55%), 44 (55%).

Es handelt sich bei dieser Fraktion um das *cis*-2-Äthyl-3-methyl-cumaran (vgl. [21]).

Die zweite Fraktion stellte nach gas-chromatographischer Analyse mittels Kapillarkolonne im wesentlichen ein Gemisch aus 65% einer ersten, 28% einer zweiten Verbindung und 7% Verunreinigungen, bestehend aus 3 Substanzen, dar. Bei den Hauptkomponenten muss es sich um die *cis*- bzw. *trans*-Form des 2,4-Dimethylchromans (**3b**) [9] handeln; welche Verbindung die *cis*- und welche die *trans*-Form darstellt, wurde nicht entschieden. Das als zweite Fraktion bei der säurekatalysierten Cyclisierung erhaltene Präparat enthielt die 3 Komponenten zu 67,5%, 27,5% und 5%. – Die Fraktion zeigt im IR. (CCl_4) bei 1232 eine Ätherbande und im NMR. folgende Signale: 7,15–6,45 (*M*; 4,3 arom. H), 4,68–3,88 (zwei *M*; Methinproton an C-1; 1 H), 3,52–2,5 (zwei *M*; Methinproton an C-4, 1 H), 2,16–0,84 (mehrere *M* der $-\text{CH}_2-$ und *D* der Methylgruppen; 8,3 H). MS.: 162 (M^+ , 71%), 147 (100%), 133 (86%), 121 (42%), 105 (68%), 91 (99%), 77 (57%), 43 (20%).

4.4. Von γ,γ -Dimethylallyl-phenol: Bei dem säurekatalysierten Ringschluss entstand reines 2,2-Dimethylchroman **4b** (vgl. [22]). IR.: (CCl_4 , CS_2): 1221 (aromat. Äther). NMR.: 7,10–6,50 (*M*; 4 arom. H), 2,70 (*T*; $J \approx 7$ Hz; 2 Methylenprotonen an C-4), 1,72 (*T*; $J \approx 7$ Hz; 2 Methylenprotonen an C-3), 1,29 (*S*; $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). MS.: 162 (M^+ , 36%), 147 (34%), 119 (11%), 107 (100%), 91 (24%). Bei der photochemischen Cyclisierung entstanden neben **4b** noch vier Verunreinigungen, die insgesamt 10% ausmachten.

4.5. Von 2-Cyclopent-2'-enyl-phenol (**5**): Die bei den Cyclisierungsreaktionen (vgl. [11]) gebildeten zwei Äther, *cis*-2,3-Propanocumaran (**5a**) und 2,5-Methanohomochroman (**5b**) wurden nur an Kapillarkolonnen getrennt. R **5a/5b** < 1. Analysiert wurde deshalb das Gemisch durch MS.- und NMR.-Spektroskopie. IR. (CCl_4): 1233 (aromat. Äther). NMR.: 7,06–6,48 (*M*; 4 arom. H), 5,27–5,06 (*M*; Methinproton *A* an C-2 von **5a**; 0,65 H), 4,83–4,68 (*M*; Methinproton *B* an C-2 von **5b**; 0,35 H), 3,92–3,70 (*M*; Methinproton *C* an C-3 von **5a**; 0,65 H), 3,06–2,92 (*M*; Methinproton *D* an C-4 von **5b**; 0,35 H), 2,29–1,30 (*M*; 3 $-\text{CH}_2-$; 6 H). Durch Doppelresonanz wurde gezeigt, dass das Proton *A*, nur mit dem Proton *C* und *vice versa* koppelt, *B* und *D* koppeln weder untereinander, noch mit *A* oder *C*. Die Protonen *A* und *C* stammen somit von **5a**, der Hauptkomponente. MS.: 160 (M^+ , 100%), 159 (39%), 145 (48%), 131 (90%).

4.6. Von 2-Cyclohex-2'-enyl-phenol (**6**). Das bei der säurekatalysierten Cyclisierung (vgl. [13]) in 70% Ausbeute entstandene Äthergemisch setzte sich aus 68,3% 2,3-Butanocumaran (**6a**),

27,7% 2,4-Propanochroman (**6b**) und 4% 2,3-Butanocumaron zusammen. R **6a/6b** > 1; die Dehydroverbindung von **6a** besitzt die grössere Retentionszeit als **6a**. Das photochemisch erhaltene Äthergemisch (25%) enthielt 51,7% **6a**, 47,3% **6b** und ca. 1% 2,3-Butanocumaron.

Das durch Säurekatalyse erhaltene Äthergemisch zeigte im IR. (CCl₄) die Ätherbande bei 1230 und im MS. Pike bei 174 (*M*⁺, 100%), 159 (37%), 145 (60%), 131 (87%), 120 (82%). NMR.: 7,18–6,50 (*M*; 4 arom. H), 4,7–4,3 (*M*; 1 –O–CH<), 3,35–2,75 (*M*; 1 Ar–CH<^C_C), 2,25–1,0 (*M*; 4 –CH₂–).

Das Gemisch hat man mit 3,3 Mol. Dichlor-dicyano-chinon 16 Std. in siedendem Toluol behandelt. Anschliessend wurde mit Äther verdünnt, die ätherische Lösung mit verd. Lauge gewaschen, nach dem Trocknen über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand gas-chromatographisch analysiert. Vom ursprünglichen Äthergemisch war danach der Hauptpik verschwunden, an seiner Stelle traten die Spitzen von 2,3-Butanocumaron und 2,3-Benzocumaron im Verhältnis 1:23,5 auf (Vergleich durch Gas- und Dünnschicht-Chromatogramme, sowie Massenspektren). Die Hauptkomponente der ursprünglichen Äthergemische stellt somit 2,3-Butanocumaron (**6a**) dar. Durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan + 5% Äther liessen sich die rascher wandernden Cumaron-Derivate von der bei der Dehydrierung unverändert gebliebenen zweiten Komponente **6b** abtrennen. Diese wurde durch Hochvakuumdestillation als farbloses Öl mit folgenden Daten erhalten: NMR.: 7,08–6,55 (*M*; 4 arom. H), 4,55–4,40 (*M*; 1 H an C-2), 3,00–2,85 (*M*; 1 H an C-4), 2,30–1,1 (*M*; 4 –CH₂–). MS.: 174 (*M*⁺, 85%), 159 (10%), 145 (18%), 131 (51%), 120 (100%), 91 (15%), 77 (18%).

C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,75 H 8,32%

Das bei den Cyclisierungsreaktionen erhaltene ölige Nebenprodukt 2,3-Butanocumaron wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan + 5% Äther isoliert, im Hochvakuum bei 70° destilliert und durch gas-chromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat [23], sowie anhand der folgenden Daten identifiziert: NMR.: 7,35–6,9 (*M*; 4 arom. H), 2,85–2,5 (*M*; 2 alkyliche –CH₂–; 4 H), 2,1–1,6 (*M*; 2 –CH₂–; 4 H). MS.: 172 (*M*⁺, 55%), 144 (100%), 115 (28%).

4.7. Von 2-Cyclohex-1'-enyl-methyl-phenol (**7**): Das sowohl unter Säure- wie unter Licht-Katalyse einzig gebildete ölige Cyclisierungsprodukt, das Grisan (vgl. [24]), zeigte folgende Daten: IR. (CCl₄): 1242 (aromat. Äther). NMR.: 7,12–6,46 (*M*; 4 arom. H), 2,85 (*S*; 2 Methylenprotonen an C-3), 2,08–1,09 (*M*; 5 –CH₂–). MS.: 188 (*M*⁺, 41%), 145 (17%), 131 (18%), 107 (100%), 81 (51%).

4.8. Von 2-(But-3-enyl)-phenol (**8**) [4]: Unter Säurekatalyse entstand in 47-proz. Ausbeute das reine 2-Methylchroman **2b**. IR. (CCl₄): 1235 (aromat. Äther). NMR.: 7,12–6,45 (*M*; 4 arom. H) 4,30–3,65 (*M*; 1 Methinproton an C-2), 2,95–2,56 (*M*; 2 Methylenprotonen an C-4), 2,0–1,58 (*M*; 2 Methylenprotonen an C-3), 1,33 (*D*; *J* ≈ 6,5 Hz; >CHCH₃). MS.: 148 (*M*⁺, 100%), 133 (88%), 119 (57%), 107 (99%), 91 (52%), 88 (69%).

Bei der photochemischen Cyclisierung in 8,4 × 10⁻³M Lösung resultierten nur 12% eines Äthergemisches, das nach gas-chromatographischer Analyse zu ca. 80% aus **2b** und 20% aus unbekanntem Begleitstoffen bestand.

4.9. Von 2-Allylphenol-O-d (O-deuteriertes **1**): Durch mehrmaliges Behandeln mit D₂O am Sauerstoff deuteriertes 2-Allylphenol wurde im Hochvakuum unter sorgfältigem Wasserausschluss destilliert. D ber. 10,00 At.-%, gef. 10,7 (Verbrennung) bzw. 9,6 At.-% (NMR.). 600 mg dieses Phenols hat man in 78 ml absolutem Benzol unter sorgfältigem Wasser- und Sauerstoff-Ausschluss wie üblich bestrahlt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 233 mg (39%) eines Äthergemisches, das aus 95,5% **1a** und 4,5% **1b** bestand. Dieses Gemisch enthielt 8,8 At.-% D (Verbrennung). Die NMR.-Analyse des Gemisches mit 3,5-Dimethylphenol als internem Standard ergab für die Komponente **1a** 9,3 At.-% D, wovon 0,86 D in der Methylgruppe und 0,07 D am C-2 lokalisiert waren. Die massenspektrometrische Analyse des Gemisches ergab Werte, die für die Anwesenheit von ca. 37% C₉H₁₀O₁-Molekeln, ca. 55% C₉H₈D₁O₁-Molekeln und ca. 7% C₉H₈D₂O₁-Molekeln sprechen⁵⁾.

⁵⁾ Genauere Deuterierungsexperimente werden noch an anderen Beispielen ausgeführt.

SUMMARY

A series of 2-allyl-phenols and 2-but-3'-enyl-phenol were photochemically rearranged to the corresponding cyclic ethers. The isomer distribution was shown to be similar to that observed for the acid catalysed cyclisation.

Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. GÖTH, A. R. GAGNEUX, C. H. EUGSTER & H. SCHMID, *Helv.* **50**, 137 (1967).
[2] P. J. KROPP, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4091 (1966).
[3] J. A. MARSHALL & R. D. CARROLL, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4092 (1966).
[4] M. OKI & H. IWAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 681 (1960).
[5] TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* **54**, 42 (1950); A. WELLER, "Progress in Reaction Kinetics", I, S. 187, Pergamon Press, Oxford 1961; G. JACKSON & G. PORTER, *Proc. Royal Soc.* **260A**, 13 (1961); W. BARTOK, R. B. HARTMANN & P. J. LUCCHESI, *Photochemistry & Photobiology* **4**, 499 (1965); E. L. WEHRY & L. B. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4234 (1965).
[6] K. GROB, *Helv.* **48**, 1362 (1965).
[7] J. HORÁČEK, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **26**, 772 (1961).
[8] A. HABICH, R. BARNER W. v. PHILIPSBORN & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 1297 (1965).
[9] L. CLAISEN, *Liebigs Ann. Chem.* **442**, 210 (1925).
[10] J. v. BRAUN & M. KÜHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **60**, 2551 (1927).
[11] A. R. BADER, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5967 (1953).
[12] *Organic Syntheses* **32**, 41 (1952).
[13] J. W. CORNFORTH, G. K. HUGHES & F. LIONS, J. & *Proc. Royal Soc. N. S. Wales* **71**, 323 (1938).
[14] *Organic Syntheses* **38**, 8 (1958).
[15] H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **29**, 573 (1946).
[16] F. EBEL, *Helv.* **12**, 3 (1929).
[17] R. GREENWALD, M. CHAYKOVSKY & E. J. COREY, *J. org. Chemistry* **28**, 1128 (1963).
[18] C. D. HURD & W. A. HOFFMAN, *J. org. Chemistry* **5**, 212 (1940).
[19] B. A. ARBUZOV & L. A. SHAPSHINSKAYA, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **110**, 991 (1956).
[20] W. BAKER & J. WALKER, *J. chem. Soc.* **1935**, 646.
[21] D. P. BRUST, D. S. TARBELL, S. M. HECHT, E. C. HAYWARD & L. D. COLEBROOK, *J. org. Chemistry* **31**, 2192 (1966).
[22] L. CLAISEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **54**, 200 (1921).
[23] Beilstein, E II 17, Seite 66.
[24] J. F. GROVE, J. MACMILLAN, T.P.C. MULHOLLAND & M. A. T. ROGERS, *J. chem. Soc.* **1952**, 3949.
-