

18. Lösungsmittelleffekte in Kernresonanzspektren gesättigter Kohlenwasserstoffe¹⁾

von T. Winkler²⁾ und W. von Philipsborn

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(6. XII. 67)

Summary. Proton NMR solvent effects $\nu(\text{CCl}_4) - \nu(\text{C}_6\text{H}_6)$ have been measured for the methyl groups in 25 saturated cycloalkanes. Magnitude and sign of the $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ values are correlated with the molecular shape. The results are discussed with particular respect to stereochemistry, and they provide a new method for distinguishing between geometrical isomers.

Die Protonenresonanz-Signale gesättigter Kohlenwasserstoffe liegen in einem Bereich von ca. 2 ppm, was einem Frequenzumfang von 200 Hz bei einer Messfrequenz von 100 MHz entspricht. Der wichtigste Parameter eines NMR.-Spektrums, die chemische Verschiebung, erlaubt hier nicht ohne weiteres eindeutige Strukturaussagen, wie es bei polaren organischen Molekeln der Fall ist. Die Analyse der Spektren von Kohlenwasserstoffen wird ferner dadurch weiter erschwert, dass eine Vielzahl von Spinkopplungen komplizierte Multipllettstrukturen bedingt, die zu den typischen breiten Banden dieser Stoffklasse führt. Die chemischen Verschiebungen der Methylresonanzen gesättigter Kohlenwasserstoffe liegen in einem Bereich von nur ca. 40 Hz und zeigen keine oder eine nur schwer erkennbare Struktursignifikanz.

Bei der Ableitung der Stereochemie der Thujane (**22** und **23**) wurden ausgedehnte Doppelresonanzexperimente und Lösungsmittelleffekte für die Zuordnung der Resonanzlinien eingesetzt [2]. Insbesondere liess sich aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Methylresonanzen eine Unterscheidung der *sek*-Methyl- und Isopropyl-Gruppen treffen.

Lösungsmittelleffekte der Protonenresonanzspektren polarer Substanzen sind bereits ausführlich untersucht worden. Aus den Verschiebungen $\Delta = \nu(\text{CCl}_4) - \nu(\text{C}_6\text{H}_6)$ lassen sich auf Grund von empirischen Regeln sterische Zuordnungen treffen [3]. Bei cyclischen Ketonen können axiale und äquatoriale Protonen bzw. Methylgruppen unterschieden werden [4]. Diese Lösungsmittelverschiebungen liegen meist zwischen 10 und 50 Hz (100 MHz) und werden in allen Fällen polaren Wechselwirkungen zwischen Substrat und Lösungsmittel zugeschrieben. Insbesondere wird für die stereospezifische Abschirmung die Bildung gerichteter Kollisionskomplexe postuliert [3].

Die Beobachtung von Lösungsmittelleffekten bei dem nahezu gesättigten Kohlenwasserstoff *cis*-Thujan (**22**) liess die Frage aufkommen, ob diese Effekte einer allgemeinen Eigenschaft gesättigter Kohlenwasserstoffe entsprechen, oder ob der Cyclopropanring, infolge seiner Anisotropie wie eine polare Gruppe wirkend, die Ursache hierfür ist. Systematische Messungen an einfachen Kohlenwasserstoffen sind bisher nur bei der Untersuchung der Medium-abhängigen Komponenten der Abschirmungs-

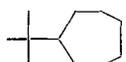
¹⁾ Bzgl. einer vorläufigen Mitteilung vgl. [1].

²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit T. WINKLER, Universität Zürich 1967.

Lösungsmittelleffekte in den NMR.-Spektren gesättigter monocyclischer Kohlenwasserstoffe

Nr.	Substanz	ν_{CCl_4} [Hz]	$\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ [Hz]	$R[\text{Å}]^b$	Herkunft	
1		104,4	+ 5,2	5,4	c)	
2		104,1	+ 4,4	6,2	f)	
3		109,3	+ 4,1	6,2	g)	
4		97,3	+ 1,5	6,8	a)	
5		98,0	+ 1,3	6,8	c)	
6		88,7	- 0,8	8,2	c)	
7		86,2	- 0,2	7,6	a)	
8		88,0	- 0,2	7,6	a)	
9		86,0	- 1,0	7,6	b)	
10		89,7	+ 0,4	7,6	b)	
11		90,8	+ 0,4	7,6	a)	
12		86,6	- 0,8	8,3	a)	
13		84,6	- 1,1	8,8	f)	
14		83,3	- 1,2	8,8	f)	
15		Methyl Isoprop.	91,1 86,2	- 1,1 - 0,8	8,8	d)
16		Methyl Isoprop.	85,8 84,9	- 3,7 - 1,6	10,0	d)
17			86,2	- 2,2	9,8	f)
18			84,7	- 3,7	11,2	f)

Lösungsmittelleffekte in den NMR.-Spektren gesättigter monocyclischer Kohlenwasserstoffe

Nr.	Substanz	ν_{CCl_4} [Hz]	$\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ [Hz]	$R[\text{Å}]^b)$	Herkunft
19		89,7	-0,2	7,7	f)
20		84,0	-1,5	9,0	e)
21		<i>endo</i> -Methyl 82,2 <i>exo</i> -Methyl 113,9	+1,0 +0,7	7,5	e)
22		Methyl an C-7 89,9 C-7 93,8 C-4 88,7	-3,4 -1,6 +0,2		d)
23		Methyl an C-7 91,9 C-7 93,2 C-4 85,2	-2,5 -5,5 -2,8		d)

a) FLUKA AG

b) ALDRICH CHEM. CO. INC.

c) KONINKLIJKE SHELL LAB.

d) E. SZ. KOVÁTS & H. FISCHER, ETH Zürich

e) A. S. DREIDING & M. REY, Universität Zürich

f) durch katalyt. Hydrierung ungesättigter Verbindungen bereitet

g) nach J. H. CONIA *et al.*, Bull. Soc. chim. France 1964, 1957, und WOLFF-KISHNER-Reduktion der Ketone

h) Molekelausdehnung, Ablesegenauigkeit aus DREIDING-Modellen ca. $\pm 0,2 \text{ Å}$

konstante ausgeführt worden [5]. Ferner liegen vereinzelte Ergebnisse über Steroid- und Triterpen-Kohlenwasserstoffe [6] vor.

Es wurde nun eine grosse Zahl einfacher gesättigter Kohlenwasserstoffe auf ihre Lösungsmittelverschiebung in dem System $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ untersucht. Um diese Messungen mit einer hinreichenden Genauigkeit ausführen zu können, beschränkten wir uns vorläufig auf die Messung von Methylsignalen. Es wurden die Substanzen in 0,2M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Benzol vermessen und die Lösungsmittelverschiebungen der Methylprotonen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2 \text{ Hz}$ erhalten (s. exp. Teil). $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ ist positiv, wenn das Signal beim Übergang von CCl_4 zu C_6H_6 nach höherem Feld, und negativ, wenn es nach tieferem Feld verschoben wird. Die Ergebnisse an monocyclischen Kohlenwasserstoffen sind in vorstehender Tabelle zusammengefasst.

Die beobachteten $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ -Werte liegen zwischen +5,2 und -3,7 Hz. Wenn, wie in der vorliegenden Messreihe, Tetramethylsilan als interner Standard verwendet wird, zeigt Methylcyclohexan mit $\Delta = -0,2 \text{ Hz}$ die kleinste absolute Lösungsmittelverschiebung. In der Reihe der 1,1-Dimethylcycloalkane beobachtet man mit abnehmender Ringgrösse eine stetige Zunahme des Lösungsmittelleffektes nach positiven Werten. Andererseits bewirkt eine Vergrösserung des Alkylsubstituenten eine Vergrösserung des Δ -Wertes auf der negativen Seite (vgl. **4** und **6**; **7**, **13** und **14**; **19** und **20**). Mono- und *gem*-Dimethyl-Derivate zeigen bei gleicher Ringgrösse gleich grosse Δ -Werte

(**2** und **3**; **4** und **5**; **7** und **8**). Bei der Einführung eines zweiten Alkylsubstituenten wird gleichfalls eine Vergrößerung des Δ -Wertes in negativer Richtung festgestellt. So wird der Wert von Methylcyclohexan [(**7**), $-0,2$ Hz] in *trans*-1,4-Dimethylcyclohexan (**12**) auf $-0,8$ Hz und in *trans*-1-Isopropyl-4-methyl-cyclohexan (**16**) auf $-3,7$ Hz vergrößert. Die entsprechenden *cis*-Isomeren zeigen stets positivere Δ -Werte als die *trans*-Verbindungen (**11** und **12**; **15** und **16**; **17** und **18**). 1,3-Dimethylcyclohexan dagegen weist den negativeren Δ -Wert für die *cis*-Verbindung (**9**) und den positiveren für die *trans*-Verbindung (**10**) auf.

Durch Vermessen der Methylresonanzen gegen Cyclohexan als internen Standard werden die $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ -Werte um einen konstanten Betrag $d\Delta = -(2,8 \pm 0,2)$ Hz verschoben. Hieraus folgt, dass die gemessenen Effekte die relative Lösungsmittelverschiebung von Substrat und Standard beschreiben und ein Mass für die relative Abschirmung ihrer Methylgruppen durch das anisotrope Benzol sind. Cyclohexan wird in Benzol um einen Betrag von 2,8 Hz besser abgeschirmt als Tetramethylsilan.

Für einige Kohlenwasserstoffe haben wir die Form der Lösungsmittelkurven, d. h. die Abhängigkeit der Δ -Werte vom Molenbruch des Benzols in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt (vgl. Fig. 1). Hierdurch wird die Signifikanz der gemessenen Lösungsmittelleffekte verschiedener Methylgruppen in der gleichen Molekel weiter erhärtet. Die zu erwartende Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsmittelleffekte ist bei Substratkonzentrationen $< 0,2\text{M}$ gering und wird im exp. Teil diskutiert.

Die für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe beobachteten $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ -Werte zeigen eine auffällige Abhängigkeit von der Molekelgrösse. Da wir es bei mono- und disubstituierten Cycloalkanen überwiegend mit gestreckten Molekeln zu tun haben, kann ihre «Grösse» in erster Näherung durch die Ausdehnung in der Hauptachse beschrieben werden. Diese Grösse R [Å] wurde an DREIDING-Modellen unter Berücksichtigung der VAN-DER-WAALS'-Radien der Wasserstoffatome ermittelt und ist in der Tabelle aufgeführt. Eine graphische Darstellung der $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ -Werte und Molekelradien (Fig. 2) zeigt eine gute lineare Abhängigkeit (Bestimmtheitsmass 0,91). Eine Verbesserung der Korrelation durch Berechnung geeigneterer Molekelgrössenparameter (Trägheitsradien) wird angestrebt. Aus dieser Darstellung geht aber eindeutig hervor, dass Molekeln, die «kleiner» als Methylcyclohexan ($R = 7,6$ Å, $\Delta = -0,2$ Hz) sind, *positive*, und solche, welche grösser sind, *negative* $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ -Werte zeigen.

Im Einklang mit der angestrebten Korrelation von Δ -Werten und Molekelausdehnung in der grössten Achse steht der Befund, dass bei Einführung einer zweiten Methylgruppe am gleichen C-Atom der Δ -Wert nicht beeinflusst wird. Mono- und *gem*-Di-methylderivate zeigen in unserer Approximation gleiche Molekelgrössen. Ferner beobachtet man bei *cis*-1,4-Dimethylcyclohexan und *trans*-1,3-Dimethylcyclohexan mit axial/äquatorialen Methylgruppen keine Vergrößerung des Lösungsmittelleffektes nach negativen Werten. Führt man hingegen in der Längsachse der Molekel eine weitere Methylgruppe ein (äquat./äquat.), so vergrößert sich der Effekt auf $-0,8$ Hz im Falle vom *trans*-1,4-Dimethylderivat **12** und beim *cis*-1,3-Derivat **9** auf $-1,0$ Hz. Einen gleichartigen Anstieg der Lösungsmittelleffekte findet man bei Einführung einer Isopropylgruppe in 4-Stellung des Methylcyclohexans. Wiederum weist sich das *trans*-Isomere durch den grösseren Δ -Wert aus. *Cis*- und *trans*- β -Menthan zeigen zudem verschiedene $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ -Werte für die Protonen der Methylgruppe und die

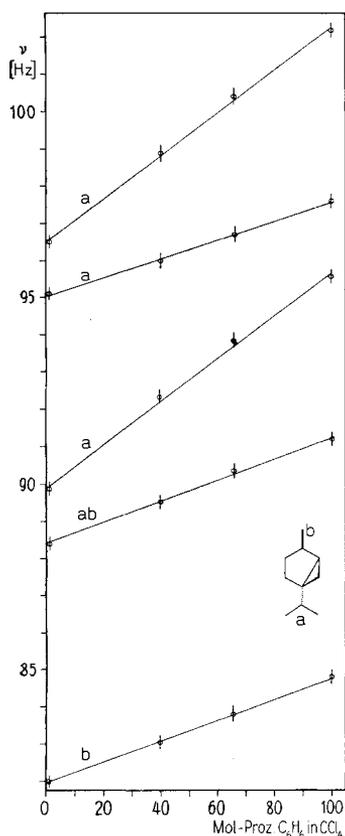


Fig. 1. Lösungsmittelleffekt-Kurven der Methylgruppen von (+)-trans-Thujan (**23**)

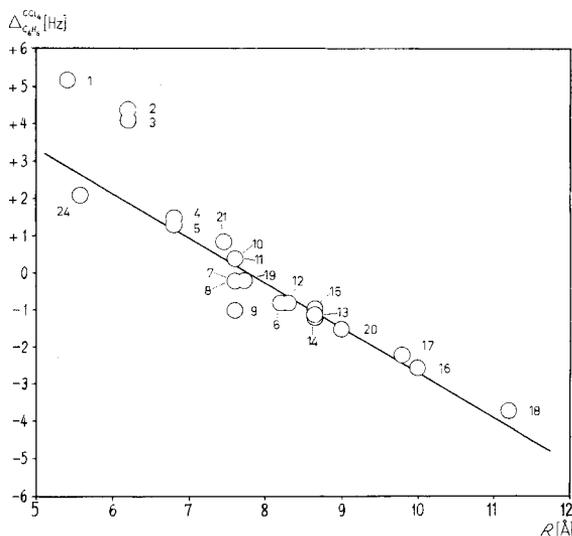


Fig. 2. Korrelation von Lösungsmittelleffekt (Δ) und Molekelausdehnung (R) (**1**), (**2**), (**3**) und Tetramethylmethan (**24**) wurden nicht in die Regression einbezogen.

Methylprotonen der Isopropylgruppe, welche für die Korrelation gemittelt wurden. Gegenüber Methylcyclohexan ($-0,2$ Hz) verschiebt sich der $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Wert in *trans*-Menthan auf $-3,7$ Hz, während der Wert für die Isopropylgruppe sich von $-1,1$ Hz in Isopropylcyclohexan nur auf $-1,6$ Hz in **16** vergrößert. Dieser Befund lässt sich qualitativ deuten wenn man bedenkt, dass die Einführung der Isopropylgruppe die Methylcyclohexan-Molekel vergleichsweise viel stärker vergrößert ($\Delta R = 2,4$ Å), als eine zusätzliche Methylgruppe das Isopropylcyclohexan verändert ($\Delta R = 1,2$ Å).

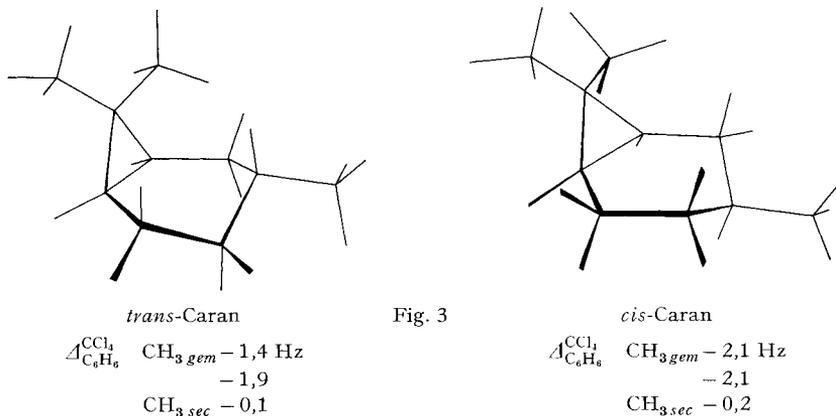
Durch die voranstehenden Beispiele ist gezeigt worden, dass die Lösungsmittelleffekte bei gesättigten Kohlenwasserstoffen vor allem durch die Raumerfüllung der Molekel bestimmt werden. Hierbei spielen stereochemische Faktoren, z.B. *cis/trans*-Isomerie und konformationelle Gleichgewichte, eine wesentliche Rolle. Bei den 1,3- und 1,4-disubstituierten Cyclohexanen wurden bei der Bestimmung der Molekelradien R nur die thermodynamisch stabileren Konformationen berücksichtigt. Während die Lösungsmittelverschiebungen und ihre Stereospezifität bei polaren Substanzen auf die Ausbildung gerichteter Lösungsmittel-Substrat-Komplexe vom Kollisionstyp

zurückgeführt werden, muss man im Falle der Kohlenwasserstoffe annehmen, dass die Abschirmungseffekte durch die erste Solvatationssphäre von der Raumstruktur des Kohlenwasserstoffes in signifikanter Weise bestimmt werden.

Die bisher besprochenen Lösungsmittelleffekte monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffe lassen erkennen, dass die früher an dem bicyclischen *cis*-Thujan beobachteten Effekte auf ein allgemeines Verhalten gesättigter Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden können. Falls ein besonderer Effekt des Dreiringes eine Rolle spielt, so dürfte man eher eine Verschiebung der Δ -Werte nach positiveren Werten erwarten. Ein Blick auf Fig. 2 zeigt, dass Kohlenwasserstoffe mit drei- und viergliedrigen Ringen einen bzgl. ihrer Molekülgrösse zu grossen positiven $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Wert liefern. Die Ursache dieser Abweichung ist zur Zeit noch unbekannt, könnte aber in der Anisotropie dieser Ringsysteme begründet liegen.

Die Interpretation der Lösungsmittelverschiebungen der beiden stereoisomeren 1-Isopropyl-4-methyl-bicyclo[3.1.0]hexane (**22**, **23**) wird weiter dadurch erschwert, dass die Methylgruppen der Isopropylgruppe, welche an einem chiralen C-Atom haften, sehr verschiedene $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Werte zeigen (Tabelle). Die Nichtäquivalenz der Lösungsmittelleffekte kann also ebenso wie diejenige der chemischen Verschiebung einen wichtigen Hinweis auf vorhandene Molekül-Dissymmetrie (Chiralität) liefern. Mittelt man die für *cis*- bzw. *trans*-Thujan gemessenen Δ -Werte der beiden Isopropyl-Methylgruppen, so erhält man Werte [*cis*-Thujan (**22**) – 2,5 Hz; *trans*-Thujan (**23**) – 4,0 Hz], welche zusammen mit der molekularen Ausdehnung dieser Verbindungen (9,0–9,5 Å) in dem aus Fig. 2 zu erwartenden Bereich liegen. Eine weitere bicyclische Verbindung, 7,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan (**21**) mit einem kondensierten, ebenen Cyclobutanring, ordnet sich gut in die Korrelation in Fig. 2 ein.

Ein Beispiel für ein *cis*-/*trans*-Isomerenpaar mit praktisch gleicher molekularer Ausdehnung liegt in den 3,7,7-Trimethyl-bicyclo[4.1.0]heptanen *cis*- und *trans*-Caran vor. Beide Verbindungen zeigen ähnliche Lösungsmittelverschiebungen für die entsprechenden Methylgruppen.



Diese Befunde sind eine weitere Stütze für unser Modell, dass Lösungsmittelleffekte von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch die räumliche Ausdehnung der Substrate bestimmt werden. Die Messungen wurden auf eine Reihe weiterer bicycli-

scher Kohlenwasserstoffe ausgedehnt. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse erlauben es bisher noch nicht, eine allgemeine Beziehung zwischen der Grösse der Lösungsmittelleffekte und der molekularen Struktur aufzustellen. Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Für die grosszügige Unterstützung mit Substanzen danken wir den Herren Dres. E. sz. KOVÁTS und H. FISCHER, ETH Zürich, Dr. A. F. BICKEL, KONINKLIJKE SHELL LAB., Amsterdam, Dr. E. KLEIN, DRAGOCO, Holzminden, Prof. G. SCHENCK und Dr. K. GOLLNICK, MPI für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr, Prof. J. M. CONIA, Université de Caën, sowie Prof. A. S. DREIDING und M. REY, Universität Zürich. Herrn R. WAGNER verdanken wir die Synthese von 1,1-Dimethylcyclobutan.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 4338) und die STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH.

Experimentelles. – Die meisten gemessenen *Substanzen* sind im Handel erhältlich (s. Tabelle). Die Verbindungen **2**, **13**, **14**, **17**, **18** und **19** wurden durch katalytische Hydrierung von ungesättigten Derivaten erhalten. Die Herkunft der übrigen Substanzen ist gleichfalls in der Tabelle vermerkt. Alle Kohlenwasserstoffe wurden gas-chromatographisch und NMR.-spektroskopisch auf ihre Reinheit geprüft, und etwaige Verunreinigungen überstiegen nicht die 2%-Grenze. Die einzige Ausnahme bilden *cis*-Thujan (mit 2,5% *trans*-Isomerem) und *trans*-Thujan (mit 11% *cis*-Isomerem). *Cis*- und *trans*-1,4-Di-isopropylcyclohexan konnten bisher präparativ-gas-chromatographisch noch nicht getrennt werden. Die Lösungsmittelleffekte der beiden Isomeren wurden deshalb an dem 1:1-Gemisch bestimmt¹⁾. Die verwendeten Lösungsmittel waren Tetrachlorkohlenstoff und Benzol der Firma MERCK AG, Darmstadt, Uvasol-Qualität. Das als Standard verwandte Tetramethylsilan war *puriss.*-Qualität der FLUKA AG, Buchs.

Die *Protonenresonanzspektren* wurden mit einem VARIAN-Spektrometer HR-100 (MHz) bei einer Messtemperatur von 27° aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte nach der Seitenbanden-Methode, wobei das Modulationssignal mit einem Audiooscillator 200 CD der Firma HEWLETT-PACKARD erzeugt und die Frequenz mit einem Frequenzzähler 5512 A der gleichen Firma gemessen wurde. Die Substrate hat man in 0,2M Lösungen ausgemessen und ihre Methylsignale gegen internes Tetramethylsilan kalibriert. Die Konzentration an Standard war $0,02 \pm 0,01M$. Die chemischen Verschiebungen und Lösungsmittelleffekte $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ sind in [Hz] bezogen auf $\nu_0 = 100$ MHz angegeben. $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ bedeutet $\nu_{CCl_4} - \nu_{C_6H_6}$, d. h. das Vorzeichen von Δ ist positiv, wenn die Methylresonanz in Benzol nach höherem Magnetfeld, und negativ, wenn sie nach tieferem Feld verschoben wird.

Bei der Anwendung der Seitenbanden-Kalibrierung wurde das Modulationssignal auf die zu kalibrierende Linie gesetzt und die optimale Koizidenz durch dreimalige Messung mit steigender und fallender Magnetfeldänderung ermittelt. Hierbei hat man die Modulationsfrequenz in 0,1-Hz-Intervallen über einen Bereich von 1,5 Hz variiert. Die angegebene Signalposition wurde durch Mittelwertbildung gewonnen, wobei im Falle von Methyldoubletten beide Linien vermessen wurden. In einigen Fällen hat man die Ergebnisse mit einem Feld-Frequenz-stabilisierten Spektrometer HA-100 überprüft. Auf diese Weise konnten die Lösungsmittelleffekte der Methylgruppen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ Hz bestimmt werden.

Die für *trans*-Thujan angegebenen Kurven des Lösungsmittelleffektes (Fig. 1) wurden wie folgt erhalten: Die Substanzen hat man in reinem Benzol gelöst, die Methylresonanz vermessen, das Lösungsmittel anschliessend teilweise verdampft und durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt. Die jeweilige Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches wurde mit dem Brechungsindex bestimmt. Je nach der Neigung dieser Kurven muss eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit des $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Wertes von der Substratkonzentration erwartet werden, da höhere Konzentrationen an unpolarem Kohlenwasserstoff den Molenbruch des Benzols herabsetzen. An den Verbindungen **1** und **20** konnte gezeigt werden, dass in dem Konzentrationsbereich von $6 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-1}M$ die Abweichungen des Δ -Wertes innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0,2$ Hz) liegen.

¹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen wurden die Lösungsmittelleffekte der reinen Isomeren gemessen: $\Delta_{cis} = -2,0$ Hz; $\Delta_{trans} = -3,3$ Hz.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. v. PHILIPSBORN & T. WINKLER, *Z. analyt. Chem.* 1968, im Druck.
 [2] A. DIEFFENBACHER & W. v. PHILIPSBORN, *Helv.* 49, 897 (1966).
 [3] J. RONAYNE & D. H. WILLIAMS, *J. chem. Soc. [B]* 1967, 540.
 [4] S. BORY, M. FETIZON, P. LAZSLO & D. H. WILLIAMS, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 2541.
 [5] H. SUHR, «Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», Kap. VII.3, Springer-Verlag 1965.
 [6] M. FETIZON & J. C. GRAMAIN, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 3444; M. HASHIMOTO & Y. TSUDA, Tagungsbericht über «International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance», Tokyo 1965.

19. Thermische Umwandlung von Phenyl-penta-2,4-dienyläthern in 4-[Penta-2,4-dienyl]-phenole als Beispiel für [5,5]-sigmatropische Umlagerungen

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Gy. Fráter und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(6. X. 67)

Summary. The reaction between phenol and *trans* penta-2,4-dienyl chloride gave *trans* penta-2,4-dienyl phenyl ether (I), whereas with a mixture of sorbyl chloride and 1-methylpenta-2,4-dienyl chloride, pure *trans*, *trans* hexa-2,4-dienyl phenyl ether (IV) and *trans* 1-methylpenta-2,4-dienyl phenyl ether (V) were obtained. The ether I gave, on heating in dilute solution at 185°, 4-(penta-2,4-dienyl)-phenol (III) as the main product, and also some 2-(2-vinylallyl)-phenol (II). The ether IV provided, on heating at 165°, in addition to the *ortho* CLAISEN rearrangement product VI, mainly a mixture consisting of 94% 4-(1-methylpenta-2,4-dienyl)-phenol (VIII) and only 6% 4-(hexa-2,4-dienyl)-phenol (IX). The latter product (IX) was the only *para* isomer produced on heating ether V, but in addition 22% of the *ortho* rearrangement product VII was formed.

The migrations I → III, IV → VIII, and V → IX, proceeding through a ten membered transition state, are the first [5,5] sigmatropic rearrangements described.

trans-Penta-2,4-dienyl-chlorid [1] (aus *trans*-β-Vinylacrylsäure-äthylester bereitet) gab mit Phenol den öligen, gas-chromatographisch (Apiezon-Glaskapillarkolonnen nach GROB [2]) einheitlichen *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (I)²⁾ IR.-Banden³⁾: 1241 cm⁻¹ (aromat. Äther), 999 und 905 cm⁻¹ (konjug. $\begin{array}{c} \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$), 990 cm⁻¹ (konjug. $\begin{array}{c} \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$) und 950 cm⁻¹ ($\begin{array}{c} \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$) (vgl. [3] [4]); NMR.-Absorption⁴⁾: 7,35–6,65 ppm (5 arom. H), 6,5–5,5 ppm (*M* der Vinylprotonen an den C-Atomen 2, 3 und 4), 5,45–4,9 (*M* der zwei Vinylprotonen an C(5)), 4,43 ppm (*D*; *J* = 5 Hz; Methylenprotonen an C(1)). Erhitzen von I in der fünffachen Menge (g/ml) N,N-Diäthylanilin auf 185 ± 2° während 5 Std. gab 38% von I sich ableitende DIELS-

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Alle aufgeführten, neuen Verbindungen gaben korrekte Analysen und/oder Massenspektren.

³⁾ In CCl₄ und CS₂.

⁴⁾ In CCl₄ bei 60 MHz; chemische Verschiebungen relativ zu internem Tetramethylsilan; *D* = Dublett; *T* = Triplet; *Q* = Quintett; *M* = Multiplett.