

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-

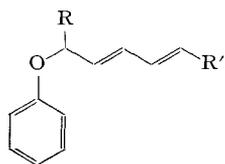
¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

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.

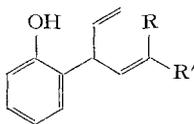
ALDER-Addukte⁵⁾, 24% 2-(2-Vinyl-allyl)-phenol (II) und 37% 4-(Penta-2,4-dienyl)-phenol (III); Phenol entstand < 0,1%. Das normale CLAISEN-Umlagerungsprodukt II



I R = R' = H

IV R = H; R' = CH₃

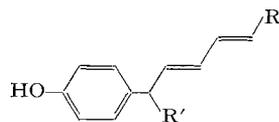
V R = CH₃; R' = H



II R = R' = H

VI R = H; R' = CH₃

VII R = CH₃; R' = H



III R = R' = H

VIII R = H; R' = CH₃

IX R = CH₃; R' = H

zeigt u. a. folgende Daten: IR.: 3600, 3510 cm⁻¹ (OH), 994 und 914 cm⁻¹ ($\text{H} > \text{C} = \text{CH}_2$), 750 cm⁻¹ (1,2-disubst. Benzol). NMR.: 4 arom. H, 5,35–4,85 ppm (*M*; 2 =CH₂ + 1 OH), 6,35–5,75 ppm (*M*; 2 $\text{H} > \text{C} =$), 4,25 ppm (*T*; *J* = 5 Hz; $\geq \text{CH}$). Für das Phenol III findet man: IR.: 3600 cm⁻¹ (OH), 1000 und 899 cm⁻¹ (konjug. $\text{H} > \text{C} = \text{CH}_2$) 990 cm⁻¹ (konjug. $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$), 948 cm⁻¹ ($\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ $\text{CH} = \text{CH}_2$) sowie 820 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzol). NMR.: *AB*-System bei 6,89, und 6,66 ppm (*J* = 8 Hz; 2 H an C(2) und C(6) bzw. 2 H an C(3) und C(5)); 6,55–5,25 (*M* der Vinylprotonen an den C-Atomen 2, 3 und 4 sowie von OH), 5,25–4,75 ppm (*M* der zwei Vinylprotonen an C(5)). Die zwei Methylenprotonen geben ein Dublett (*J* = 5,5 Hz) mit Feinaufspaltung bei 3,27 ppm. Diese Daten bestätigen die Struktur des Umlagerungsproduktes III.

Eine genaue Kinetik der Umlagerung von I wurde noch nicht erstellt. Praktisch unabhängig von der Verdünnung (1:1, 1:5, 1:10, 1:100) und dem Umsatz wurde für [II]/[III] Werte von 0,5–0,65 gefunden. Bei der grossen Verdünnung beobachtete man < 3% Dienaddukte⁶⁾. Die Reaktionen I → II und I → III besitzen deshalb dieselbe kinetische Ordnung, die für die *ortho*-CLAISEN-Umlagerung I → II eins betragen sollte.

Auch beim langen Erhitzen wurde II nicht in III (und *vice versa*) umgewandelt.⁷⁾

Nach 4- oder 8stdg. Erhitzen von I mit molaren Mengen von 3,5- oder 2,6-Dimethylphenol in der fünffachen Menge *N,N*-Diäthylanilin liessen sich gas-chromatographisch keine «Kreuzprodukte» nachweisen.

Reduktion von *trans,trans*-Sorbinsäure-äthylester mit LiAlH₄ und Umsatz des gebildeten Alkohols mit PCl₃/Pyridin gab ein Gemisch von Hexa-2,4-dienyl-chlorid und 1-Methyl-penta-2,4-dienyl-chlorid im Verhältnis von ca. 1:1 (NMR.-Evidenz) [6]. Mit Phenol resultierten daraus nach gas-chromatographischer Trennung *trans,trans*-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (IV) vom Smp. 41–43° (ca. 36%) und der ölige *trans*-1-Methyl-penta-2,4-dienyl-phenyläther (V) (4,5% des *cis*-Isomeren enthaltend⁸⁾) in einer Ausbeute von ca. 18%. IV zeigt im IR. Banden bei 1238 cm⁻¹ (aromat.

⁵⁾ Vgl. die später erscheinende ausführliche Mitteilung.

⁶⁾ Grössenordnungsmässig wurde für die verdünnte Lösung $2k_{II} \approx 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_{III} \approx 4\text{--}6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. $2k_0$ für 4-Methylphenyl-allyläther in *N,N* Dimethylanilin bei 185° beträgt $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [5].

⁷⁾ Über das aus II dabei entstehende Produkt wird später berichtet werden.

⁸⁾ Durch katalytische Hydrierung entstand aus dem Gemisch ein gas-chromatographisch (Kapillarkolonne) einheitlicher Stoff (1-Methyl-pentyl-phenyl-äther).

Äther) und 985 cm^{-1} (konjug. $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$). NMR.-Spektrum: 6,45–5,25 ppm (4 Vinylprotonen), 4,47 (D ; $J = 5\text{ Hz}$; $-\text{CH}_2-$), 1,75 ppm (D ; $J = 6\text{ Hz}$; mit geringer Feinaufspaltung; $=\text{CH}-\text{CH}_3$). Im Äther V werden IR.-Banden bei 1236 cm^{-1} 1003 und 906 cm^{-1} (konjug. $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$), 990 cm^{-1} (konjug. $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$) und 948 cm^{-1} ($\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$) beobachtet. NMR.-Spektrum: 6,5–4,5 (5 Vinylprotonen), 4,72 (Zentrum eines Q mit $J = 6\text{ Hz}$; $-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$), 1,40 (D ; $J = 6\text{ Hz}$; $\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array}$).

3,5stdg. Erhitzen von IV in der fünffachen Menge Diäthylanilin auf 185° gab präparativ ca. 6% hauptsächlich dimerer Produkte, 27% *trans*-2-[1-Vinylcrotyl]-phenol (VI) und in 56,5% Ausbeute ein Gemisch, das aus 88% 4-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenol (VIII) und 12% 4-[Hexa-2,4-dienyl]-phenol (IX) bestand. Das gas-chromatographisch ermittelte Verhältnis [VI]/[VIII] beträgt 0,55–0,6.

Erhitzen von V ($1\frac{1}{2}$ Std.) führte zu 7% Nebenprodukten, 22% eines aus 86% VI und 14% des *cis*-Phenols VII bestehenden Gemisches sowie in 61% zu einem Gemisch aus *p*-Phenolen; letzteres war aus 97% IX und 3% VIII zusammengesetzt. ([VI] + [VII])/[IX] beträgt 0,4. Anschliessend sind die neuen Produkte charakterisiert.

VI: IR.: 995 und 918 cm^{-1} (nicht konjug. $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$), 970 cm^{-1} (*trans* $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$), 750 cm^{-1} (1,2-disubst. Benzol). Die Verbindung gab einen positiven GIBBS-Test [7]; NMR.: 4 arom. H, 6,35–5,35 (M ; nicht endständige Vinylprotonen), 5,35–4,8 (M ; $=\text{CH}_2 + \text{OH}$), 4,3–3,95 (M ; $\geq\text{CH}$), 1,70 (Q ; $J_1 = 4\text{ Hz}$; $J_2 \approx 1\text{ Hz}$; CH_3).

Der bei der Umlagerung von V die Verbindung VI begleitende Stoff wurde nicht isoliert; er wird als *cis*-Isomeres VII formuliert, da α -Methylallyl-phenyl-äther bei der CLAISEN-Umlagerung ein Gemisch von *trans*- und *cis*-2-Crotylphenolen liefert [8] und weil das aus VI und VII zusammengesetzte Gemisch nach der katalytischen Hydrierung ein gas-chromatographisch einheitliches Phenol (2-(3-Hexyl)-phenol) lieferte.

IX wurde durch Umlösen aus Pentan gereinigt (Smp. $60\text{--}61^\circ$) und damit von (wahrscheinlich stereoisomeren) Verunreinigungen befreit.

Die bekannte [9] (aus Phenol und 1,3-Hexadien-5-ol hergestellte) Verbindung zeigt folgende Daten: IR.: 985 cm^{-1} (konjug. $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$), 822 cm^{-1} (1,4-disubst. Benzol); GIBBS-Test negativ; NMR.: AB -System der 4 arom. H bei 6,88 und 6,67 ppm ($J = 8\text{ Hz}$), 6,25–5,2 (4 Vinylprotonen + OH), 3,25 (D ; $J = 5\text{ Hz}$; $-\text{CH}_2-$), 1,70 (D ; $J = 6\text{ Hz}$ CH_3-). Vermutlich handelt es sich bei IX um das reine *trans,trans*-Isomere.

Das Phenol VIII konnte bisher nur im Gemisch mit 12% IX erhalten werden (gas-chromatographische und NMR.-Evidenz). Trotzdem liessen sich die Spektren von VIII deuten: IR.: 999 und 895 cm^{-1} (konjug. $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$), 986 cm^{-1} (konjug. $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$)⁹⁾, 948 cm^{-1} ($\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$), 826 cm^{-1} (1,4-disubst. Benzol);

⁹⁾ Kleine Beimengungen des *cis*-Isomeren hätten sich dem Nachweis entzogen.

GIBBS-Test negativ. NMR.: *AB*-System bei 6,89 und 6,63 ppm ($J = 8$ Hz; 4 aromat. H), 6,5–5,4 (M ; 3 nicht endständige Vinylprotonen + OH), 5,2–4,75 (M ; $\text{H} > \text{C}=\text{CH}_2$), 3,35 ppm (Q ; $J = 7$ Hz; $\geq \text{CH}$)¹⁰, 1,28 (D ; $J = 7$ Hz; $-\text{CH}_3$)¹¹.

Durch Erhitzen lassen sich VI oder VII nicht in VIII oder IX (bzw. *vice versa*) umwandeln.

Die Umlagerung von IV bei $165 \pm 2^\circ$ gab ein [VI]/[VIII]-Verhältnis von 0,6; die *p*-Phenole bestanden aus 94% VIII und 6% IX. Mit V resultierte ein ([VI] + [VII])/[IX]-Verhältnis von 0,5; VIII war < 1% vorhanden.

Die Penta-dienyläther I, IV und V gehen somit beim Erhitzen auf 165–185° neben der normalen *ortho*-CLAISEN-Umlagerung im Ausmass von mindestens 86% (185°) bzw. 92% (165°) eine intramolekulare, direkt zu III, VIII und IX führende Reaktion ein, mit den entsprechenden *p*-Dienonen als einzige Zwischenprodukte. II, VI oder VII fallen als weitere mögliche Zwischenprodukte weg; das gilt auch für die sich hier von ableitenden *p*-Dienone. Das *o*-Phenol aus IV besteht ausschliesslich aus VI, dasjenige aus V zu 86% auch aus VI und nur zu 14% aus VII, während die *p*-Phenole aus IV und V essentiell voneinander verschieden sind (VIII bzw. IX). Homolytische Spaltung und Radikalrekombination, wie sie für die thermische Umlagerung von *rac*- und *meso*-5,6-Dimethyl-1,3,7,9-decatetraen beobachtet wurde [4], kann in unserem Fall nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die beobachteten intramolekularen thermischen Umwandlungen von I, IV und V in III, VIII bzw. IX stellen unseres Wissens die ersten [5,5]-sigmatropischen Umlagerungen dar (cf. HOFFMANN & WOODWARD [10]). Der im Vergleich zur Sauerstoff \rightarrow *ortho*-Umlagerung raschere Ablauf der Sauerstoff \rightarrow *para*-Umlagerung mag u. a. auf die höhere Ordnung der letzteren [10] und die Erhaltung der Konjugation im wandernden Pentadienylrest zurückzuführen sein.

Weitere Aspekte der Reaktion sind in Arbeit.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. CROMBIE, S. H. HARPER & D. THOMPSON, J. chem. Soc. 1951, 2906.
- [2] K. GROB, Helv. 48, 1362 (1965).
- [3] W. J. POTTS & R. A. NYQUIST, Spectrochim. Acta 9, 679 (1959); K. NAKANISHI, «Infrared Absorption Spectroscopy – Practical» Holden-Day, San Francisco 1962, p. 24–25.
- [4] D. H. GIBSON & R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. 87, 2620 (1965).
- [5] H. L. GOERING & R. R. JACOBSON, J. Amer. chem. Soc. 80, 3277 (1958).
- [6] T. REICHSTEIN & G. TRIVELLI, Helv. 15, 254 (1932); T. REICHSTEIN, C. AMMANN & G. TRIVELLI, Helv. 15, 261 (1932); I. N. NAZAROV & L. B. FISHER, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk 1948, 427, cf. Chem. Abstr. 43, 112f (1949).
- [7] F. E. KING, T. J. KING & L. C. MANNING, J. chem. Soc. 1957, 563.
- [8] E. N. MARVELL, J. L. STEPHENSON & J. ONG, J. Amer. chem. Soc. 87, 1267 (1965); GY. FRÁTER & H. SCHMID, Helv. 49, 1957 (1966).
- [9] A. I. KAKHNIASHVILI & D. YA. BUGIANISHVILI, Zh. organ. Khim. 7, 1043 (1965), cf. Chem. Abstr. 63, 11406h (1966).
- [10] R. B. WOODWARD & R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 87, 2511, 4389 (1965).
- [11] H. SCHMID, Gazz. chim. ital. 92, 968 (1962).

¹⁰) An der Flanke des Signals lässt sich bei 3,25 ppm das Dublett von $-\text{CH}_2-$ in IX erkennen.

¹¹) Bei 1,70 ppm lässt sich das Methyl-dublett von IX erkennen.