

39. Bemerkung zur vorstehenden Notiz [1] von H. REMBOLDvon **M. Viscontini**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(21. XII. 68)

Der von Herrn Dr. REMBOLD beanstandete Satz aus meiner Veröffentlichung mit PROVENZALE [2] ist tatsächlich nicht glücklich formuliert. Ich wollte keinesfalls eine polemische Mitteilung schreiben, sondern nur eine günstige Synthese von analysenreinen und stereospezifisch einheitlichen 6-Polyhydroxyalkyl-pterinen bekanntgeben. Da ich bis dahin auf viele Schwierigkeiten bei der chromatographischen Reinigung dieser synthetisch hergestellten Substanzen stiess, fasste ich meine Erfahrungen in diesem zu allgemein formulierten Satz zusammen, ohne auf irgendeinen bestimmten Kollegen bezugnehmen zu wollen. Ich habe keinerlei Grund zu bezweifeln, dass Herr Dr. REMBOLD seine biologischen Experimente immer mit ganz reinen Pterinen durchgeführt hat.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. REMBOLD, *Helv.* 52, 333 (1969).[2] M. VISCONTINI & R. PROVENZALE, *Helv.* 51, 1495 (1968).**40. Zur Stereochemie der aromatischen CLAISEN-Umlagerung**von **Gy. Fráter [1], A. Habich, H.-J. Hansen [2] und H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(9. XI. 68)

Summary. The possible transition state conformations (chair (*S*), boat (*W*), and twist (*T*), respectively cross (*K*) forms) and methods for their determination in the thermal *ortho*-CLAISEN rearrangement of allyl aryl ethers are discussed.

Crotyl 3,5-dimethylphenyl ether (**11**) gives a mixture of 2-(α -methylallyl)-3,5-dimethyl-phenol (**12**) and 4-crotyl-3,5-dimethyl-phenol (**13**) on heating in *N,N*-diethylaniline. Values of 3 and 31 were obtained for the ratio of **12/13** for *trans*-**11** and *cis*-**11**, respectively. It therefore follows that both ethers rearrange stereoselectively (>90%) by the *S* or *W* forms of the activated complex.

α -Methylallyl 6-alkylphenyl ethers rearrange on heating in various solvents to a mixture of *trans*- and *cis*-2-crotyl-6-alkyl-phenols. The amount of the *cis*-phenols in the rearrangement products decreases with the increasing bulk of the 6-alkyl substituent. This result is only obvious if the chair form of the transition state during the rearrangement of these ethers is highly favoured.

trans-Crotyl 2,6-dimethylphenyl ether (*trans*-**33**) rearranges highly stereoselectively (94%) on heating to *trans*-4-crotyl-2,6-dimethyl-phenol (*trans*-**34**). In the case of the corresponding *cis*-ether **33**, the rapid *cis*→*trans* isomerisation of this ether and the *cis/trans* ratio of the phenol **34** indicate that the reverse rearrangement of the intermediate *ortho*-dienone to the ether **33** and the further rearrangement to 4-crotyl-2,6-dimethyl-phenol (**34**) has little stereoselective character.

I. Einleitung. - Die thermische CLAISEN-Umlagerung von Allyl-aryläthern (1) liefert zunächst durch Wanderung des Allylrestes 2-Allyl-cyclohexa-3,5-dien-1-one (2), die sich in rascher Reaktion zu den entsprechenden *o*-Allyl-phenolen (3) enolisieren (*ortho*-CLAISEN-Umlagerung), falls R = H ist (Schema 1). Zahlreiche Untersuchun-