

32. Thermische Umwandlung von Penta-2,4-dienyl-phenyläthern in 4-(Penta-2,4-dienyl)-phenole; [5s, 5s]-sigmatropische Umlagerungen

von Gy. Fráter und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(5. XI. 69)

Summary. *trans*-Penta-2,4-dienyl phenyl ether (*trans*-1), on heating at 186° in a five-fold excess of N,N-diethylaniline, gave via a [3s,3s] rearrangement 23% of 2-(1-vinyl-allyl)-phenol (2) and via a [5s,5s] rearrangement 37% of *trans*-4-(penta-2,4-dienyl)-phenol (*trans*-3). The dimeric residue was formed from *trans*-1 by diene synthesis. By working at high dilution, the formation of dimeric products was kept to a minimum. The inversion of the migrating pentadienyl residue during the rearrangement of *trans*-1 to *trans*-3 was proved by rearrangement of the methyl labelled ether *trans,trans*-4 to the *p*-dienyl-phenol 8 (93%) (accompanied by only 7% of 9). *trans*-5 gave the *p*-phenol 9 quantitatively.

cis-Penta-2,4-dienyl phenyl ether (*cis*-1) was converted to 10 on heating, by a fast [1,5s]H-migration.

The above mentioned reactions of the type *trans*-1 → *trans*-3 show first order kinetics and are the first examples of [5s,5s] sigmatropic rearrangements shown to go through a ten-membered transition state. The conformation of the activated complex is discussed in the light of the stereochemistry of the migrating penta-2,4-dienyl group.

In einer vorläufigen Mitteilung [1] (siehe auch [2] [3]) wurde gezeigt, dass Penta-2,4-dienyl-phenyläther beim Erhitzen auf 170–185° neben der *ortho*-Claisen-Umlagerung (einer [3s,3s]-sigmatropischen Reaktion) eine intramolekulare Umlagerung zu 4-(Penta-2,4-dienyl)-phenolen eingehen.

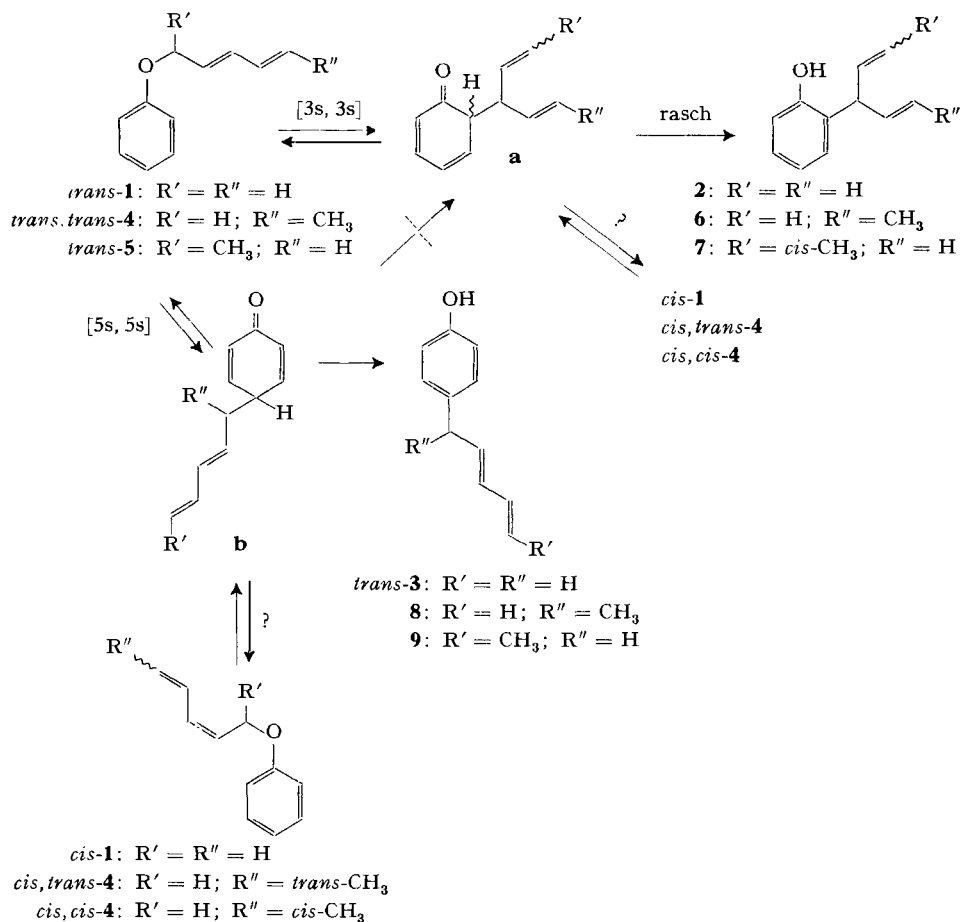
Die vorliegende Arbeit bringt eine ausführliche Diskussion der letztgenannten Umlagerung, ergänzende Experimente und den vollständigen experimentellen Teil. Die für die Strukturzuteilung der verschiedenen Verbindungen wichtigen spektroskopischen Daten wurden zum grossen Teil bereits in [1] diskutiert. Auf eine Wiederholung der Argumente wird hier verzichtet¹⁾.

I. Herstellung der Äther. – Umsetzung von Natriumphenolat mit *trans*-Penta-2,4-dienyl-chlorid [4] in Wasser/N,N-Dimethylformamid (vgl. [5]) gab in 68% Ausbeute den öligen, einheitlichen (Apiezon-Glaskapillarkolonne nach Grob [6]; spektroskopische Daten) *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*trans*-1)²⁾.

Reduktion von *trans,trans*-Sorbinsäure-äthylester mit LiAlH₄, gefolgt von Umsetzung des kristallisierten *trans,trans*-Hexa-2,4-dien-1-ols mit PCl₃/Pyridin, gab ein ca. 1:1-Gemisch aus *trans,trans*-Hexa-2,4-dienyl-chlorid und *trans*-1-Methylpenta-2,4-dienyl-chlorid (NMR.-Evidenz). Dieses Gemisch lieferte mit Natriumphenolat den *trans,trans*-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*trans,trans*-4) (Smp. 41–43°; Ausbeute ca. 40%), daneben den öligen *trans*-(1-Methylpenta-2,4-dienyl)-phenyläther

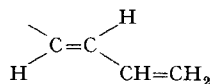
¹⁾ Um Konfusionen zu vermeiden, haben wir die Formelnummern von [1] unverändert übernommen, nur werden statt der römischen Ziffern arabische verwendet.

²⁾ Das Präparat enthielt kein *cis*-Isomeres in nachweisbarer Menge (<0,5%).



(*trans-5*) in ca. 18% Ausbeute. Der Äther *trans-5* enthielt noch 4,5% des korrespondierenden *cis*-Äthers. Katalytische Hydrierung dieses Gemisches führte zum einheitlichen (1-Methyl-pentyl)-phenyläther.

Versuche zur Herstellung von reinem *cis*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*cis-1*) verliefen wenig erfolgreich. Umsetzung von Phenoxy-acetaldehyd mit Triphenyl-vinylmethylene-phosphoran in Dimethylformamid in Gegenwart von Lithiumbromid (vgl. [7]) gab in ca. 5% Ausbeute³⁾ ein Gemisch aus 70% *cis-1* und 30% *trans-1*. Das Gemisch zeigte im IR.-Spektrum nur eine schwache Bande für die Gruppierung



bei 950 cm^{-1} ; im NMR.-Spektrum⁴⁾ liess sich das Quartett der Methylengruppe von

³⁾ Die geringe Ausbeute ist mindestens zum Teil durch die Unbeständigkeit des Phenoxy-acetaldehyds bedingt.

⁴⁾ NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 und 100 MHz; chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan = 0.

H-Verschiebung in *cis*-**1** oder auf eine vorangegangene Acetylen \rightarrow Allen-Isomerisierung zurückzuführen⁵⁾.

Ein 1:2,7-Gemisch aus *cis*-2,*trans*-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*cis,trans*-**4**) und *cis*-2,*cis*-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*cis,cis*-**4**) wurde wie folgt gewonnen: Reaktion der Magnesiumverbindung von Propargyl-phenyläther mit Propionaldehyd führte zum 1-Phenoxy-4-hydroxy-hex-2-in (**13**), dessen Tosylat **14** durch Erhitzen mit Collidin ein Gemisch aus 30% *trans*-Hex-2-in-4-en-yl-phenyläther (*trans*-**16**) und 70% des entsprechenden *cis*-Äthers (*cis*-**16**) lieferte⁶⁾. Das 100-MHz-NMR.-Spektrum des Gemisches zeigte zwischen 6,2 und 5,7 ppm zweimal zwei Quartette des H(C(5)) von *trans*-**16** und *cis*-**16**. Die zwei weniger intensiven Quartette sind durch $J_{\text{H(C(5))}-\text{H(C(4))}} = 15 \text{ Hz}$ (*trans*-**16**), die zwei intensiveren durch $J_{\text{H(C(5))}-\text{H(C(4))}} = 10,5 \text{ Hz}$ (*cis*-**16**) charakterisiert.

Die bevorzugte Bildung von *cis*-**16** findet eine Parallele in der durch Erhitzen mit KOH bewirkten hauptsächlichlichen Bildung von *cis*-Pent-2-en-4-in aus 2-Tosyloxy-pent-4-in [8]. Falls es sich bei den zwei erwähnten Reaktionen um E_2 -Eliminationen handelt, stellt das bevorzugte Entstehen der konjugierten *cis*-Verbindungen (durch *anti*-Elimination) keinen Spezialfall dar (vgl. [9]).

Durch Lindlar-Hydrierung wurde das *cis,trans*-**16**-Präparat in das Gemisch von *cis,trans*-**4** und *cis,cis*-**4** umgewandelt⁷⁾.

II. Thermische Umlagerungen. – Erhitzen von *trans*-**1** in der fünffachen Menge (g/ml) N,N-Diäthylanilin während 5 Std. im Hochvakuum auf 186° gab neben 36% Neutralprodukten 23% 2-(1-Vinylallyl)-phenol (**2**) und 37% *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-phenol (*trans*-**3**). Das Auftreten von Phenol wurde nicht beobachtet. Die Neutralfraktion war aus ca. 4% *trans*-1,*cis*-3-Penta-1,3-dienyl-phenyläther (**10**)⁸⁾, ca. 3% unverändertem *trans*-**1** und ca. 70% Diels-Alder-Produkten ($M^+ = 320$; aus 2 Mol. *trans*-**1**) zusammengesetzt.

Auch bei langem Erhitzen wurden **2** und *trans*-**3** nicht wechselseitig ineinander umgewandelt. Aus **2** resultierten dabei in langsamer Reaktion zwei Neutralstoffe, bei denen es sich um 5-Methyl-2,5-dihydro-benz[b]oxepin und 2-Vinyl-3-methyl-cumaran handelt [10].

Die Bildung der Diels-Alder-Addukte lässt sich durch Erniedrigung der Konzentration von *trans*-**1** herabsetzen: Bei 186° und Verdünnungen von 1:10 und 1:100 nehmen die Dien-Produkte auf 20 bzw. 5% ab. Auf der andern Seite treten bei der Verdünnung 1:1 ca. 50% Dimere auf. Das Verhältnis **2**/*trans*-**3** beträgt bei 186° unabhängig von der Verdünnung $0,23 \pm 0,03$ ⁹⁾, bei 170° 0,38. Die Umlagerungen **1** \rightarrow **2** und

⁵⁾ Diese Reaktion wird zurzeit näher studiert (vgl. auch [7a]).

⁶⁾ Eine gas-chromatographische Trennung dieses Gemisches scheint möglich, wurde aber nicht vorgenommen.

⁷⁾ *trans,trans*-**4** entstand bei der Hydrierung nicht; bei einem zu etwa 8% gebildeten Nebenprodukt könnte es sich um *trans*-1,*cis*-3-Hexa-1,3-dienyl-phenyläther handeln.

⁸⁾ Die Bildung von **10** könnte darauf beruhen, dass das aus *trans*-**1** zunächst gebildete *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**b**) konkurrierend zur Enolisierung zu **3** eine nicht mehr stereospezifisch verlaufende Rückumlagerung zu einem Gemisch aus *trans*-**1** und *cis*-**1** erleidet, vgl. S. 276. *cis*-**1** gibt durch [1,5s]-H-Verschiebung den Äther **10** (vgl. S. 274 sowie [10]). Über die Umlagerungen von 4-Alkyl-4-(penta-2,4-dienyl)-cyclohexa-2,5-dien-1-onen wird später berichtet.

⁹⁾ Die in [1] angegebenen Werte waren unkorrigiert.

1 → *trans*-**3** besitzen somit dieselbe kinetische Ordnung, die für die *ortho*-Claisen-Umlagerung **1** beträgt.

Nach 4- und 8-stdg. Erhitzen von *trans*-**1** mit molaren Mengen 3,5- oder 2,6-Dimethylphenol in der fünffachen Menge *N,N*-Dimethylanilin auf 186° liessen sich gaschromatographisch keine Kreuzprodukte nachweisen. Von den möglichen Kreuzprodukten wurden *trans*-2-(Penta-2,4-dienyl)-3,5-dimethylphenol (**17**) durch direkte Alkylierung des Natriumsalzes von 3,5-Dimethylphenol mit *trans*-Penta-2,4-dienylchlorid, und *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-2,6-dimethylphenol (**19**) durch thermische Umlagerung von *trans*-Penta-2,4-dienyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther (**18**) hergestellt.

trans,trans-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*trans,trans*-**4**) gab beim Erhitzen in der fünffachen Menge Diäthylanilin während 3,5 Std. auf 186° nach präparativer Aufarbeitung ca. 6% hauptsächlich dimere Produkte, 27% *trans*-2-(1-Vinylcrotyl)-phenol (**6**), und in 56% Ausbeute ein Gemisch, das aus 88% *trans*-4-(1-Methylpenta-2,4-dienyl)-phenol (**8**)¹⁰ und 12% 4-(Hexa-2,4-dienyl)-phenol (**9**) bestand. Das gaschromatographisch ermittelte Verhältnis **6/8** beträgt bei 170° 0,4₅. Bei dieser Temperatur enthielt das *para*-Phenol-Gemisch nur 6,7% an Phenol **9**.

Erhitzen von *trans*-**5** in der fünffachen Menge Diäthylanilin während 1½ Std. auf 186° gab nach präparativer Aufarbeitung 4,5% Nebenprodukte, zu 18% ein aus 85% **6** und 14% **7** bestehendes Gemisch, sowie zu 58% ein Gemisch aus *para*-Phenolen. Letzteres war aus 97% **9** und 3% **8** zusammengesetzt. **9** wurde durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt (Smp. 60–61°) und damit von allfälligen Stereoisomeren abgetrennt. Die kristalline Verbindung (vgl. [11]) stellt auf Grund des IR.-Spektrums das *trans,trans*-Isomere dar. Herabsetzen der Umlagerungstemperatur auf 170° bewirkt, dass praktisch keine Verbindung **8** mehr gebildet wird. Bei dieser Temperatur beträgt das **6** + **7/9**-Verhältnis 0,4.

Das *ortho*-Phenol **7** wurde nicht in reiner Form isoliert. Hydrierung des **6** + **7**-Gemisches gab jedoch einheitliches 2-(3-Hexyl)-phenol, so dass an der Struktur von **7** nicht gezweifelt werden kann. Dass bei der *ortho*-Umlagerung von α -substituierten Allyl-phenyläthern ein Gemisch von stereoisomeren γ -substituierten *ortho*-Allylphenolen resultiert, ist gut bekannt (vgl. [5] und die dort angegebene Literatur).

Die Beobachtung, wonach das sowohl aus *trans,trans*-**4** als auch aus *trans*-**5** gebildete *o*-Umlagerungsprodukt zur Hauptsache aus *trans*-2-(1-Vinylcrotyl)-phenol (**6**) besteht, schliesst eine essentielle Beteiligung von *ortho*-Dienonen des Typs **a** als Zwischenprodukte für die Bildung der *para*-Dienone vom Typ **b** aus¹¹). Andernfalls müsste nämlich aus *trans,trans*-**4** und aus *trans*-**5** ein sehr ähnlich zusammengesetztes Gemisch aus **8** und **9** resultieren, was aber nicht der Fall ist.

¹⁰) Die *trans*-Konfiguration folgt aus dem IR.-Spektrum.

¹¹) Im Hinblick auf die vergleichsweise rasche, bereits unter 0° ablaufende Claisen-Umlagerung von α -Vinylallyl-vinyläther [12] erscheint es denkbar, dass die *ortho* → *para*-Umlagerung von **a** mit der Enolisierung zu den *ortho*- α -Vinylallyl-phenolen konkurrieren könnte. Es ist möglich, dass das Auftreten der wenigen Procente **9** bzw. **8** bei der Umlagerung von *trans,trans*-**4** bzw. *trans*-**5** teilweise auf diesen Effekt zurückzuführen ist. – Im experimentellen Teil ist die Synthese des 1-Methyl-*trans*-1-(penta-2,4-dienyl)-2-oxo-1,2-dihydronaphtalins (**27**) beschrieben. Beim Erhitzen des Dienons in Diäthylanilin auf Temperaturen von 100–180° wird kein Äther **28** gebildet; das Dienon → Äther-Gleichgewicht liegt somit vollständig auf Seite des ersteren. Bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung unter Bildung von 1-Methyl-2-naphtol ein. Beim 1-

trans-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*trans*-**1**) zeigt in Diäthylanilin (1:100) eine Umlagerungskinetik erster Ordnung (s. auch Tab.2 im exp. Teil). Bei 170° beträgt $2k_0 + k_p$ $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Allyl-phenyläther weist bei 170° einen k -Wert von $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ auf¹²⁾. Die [5s,5s]-sigmatropische *para*-Umlagerung ist somit deutlich rascher als die [3s,3s]-sigmatropische *ortho*-Umlagerung. Das Verhältnis ist ferner abhängig von der Temperatur. k_0/k_p beträgt für 186°, 178° und 170° 0,12, 0,16 bzw. 0,19. Da die Geschwindigkeitskonstanten k_0 und k_p nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt worden sind, lassen sich keine verlässlichen Aktivierungsparameter erhalten.

Es scheint, dass die *ortho*-Umlagerung eine relativ kleine Aktivierungsenthalpie ($\approx 20 \text{ kcal/Mol}$), dagegen aber eine stark negative Aktivierungsentropie ($\approx -40 \text{ e.u.}$) aufweist. Die *para*-Umlagerung ist hingegen durch eine «normale» Aktivierungsenthalpie (ca. 30 kcal/Mol) und Aktivierungsentropie (ca. -10 e.u.) gekennzeichnet. Diese Werte sind zu vergleichen mit denjenigen von Allyl-phenyläther: $\Delta H^\ddagger = 31 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -12 \text{ e.u.}$ [15] und *trans*-Cinnamyl-phenyläther $\Delta H^\ddagger = 24 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^\ddagger = -28 \text{ e.u.}$ [16]. Auffällig ist, dass die *ortho*-Umlagerung des Cinnamyläthers, wie diejenige von *trans*-**1**, eine relativ kleine Aktivierungsenthalpie, dafür aber eine stark negative Aktivierungsentropie zeigt.

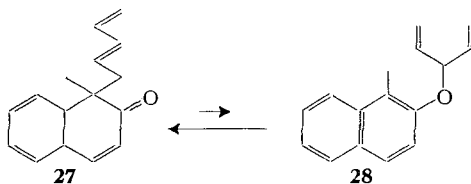
Tabelle 1. Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeiten von Pentadienyl-phenyläthern bei 170° (*N,N*-Diäthylanilin)

Verbindungen	bei Wanderung des Pentadienyls	
	in die <i>ortho</i> -Stellung	in die <i>para</i> -Stellung
<i>trans</i> -5/ <i>trans</i> - 1	26,4	23,3
<i>trans,trans</i> -4/ <i>trans</i> - 1	4,8	3,4
<i>trans</i> -5/ <i>trans,trans</i> -4	5,5	7,5

In Tabelle 1 sind die Verhältnisse der Umlagerungsgeschwindigkeiten der drei Äther *trans*-**1**, *trans,trans*-4 und *trans*-5 einander gegenübergestellt. Erwartungsgemäss ist der Äther mit α -ständiger Methylgruppe, nämlich *trans*-5, der reaktionsfähigste. Erwähnt sei, dass bei 185° das Verhältnis der *ortho*-Umlagerungsgeschwindigkeiten von α -Methylallyl-phenyläther und Allyl-phenyläther (14¹²⁾) beträgt.

Beim Erhitzen des voranstehend erwähnten Gemisches aus 70% *cis*-**1** und 30% *trans*-**1** auf 170° resultierte neben **2** und **3** das [1,5s]-H-Umlagerungsprodukt **10**, dessen Struktur aus den IR.- und NMR.-Daten folgt (s. auch exp. Teil sowie Vergleichswerte in [17] und [18]). Selbstverständlich kann aus sterischen Gründen nur *cis*-**1** diese H-Verschiebung zeigen. Ihre spezifische Geschwindigkeit beträgt bei 170° $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die [1,5s]-H-Verschiebung ist somit rascher als die [3s,3s]- und die [5s,5s]-Umlagerungen: $2k_0 + k_p$ von *trans*-**1** beträgt $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Da sich *trans*-Cinnamyl-4-methoxyphenyläther bei 184° zweimal rascher als das *cis*-Isomere um-

Methyl-1-allyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin stellt sich beim Erhitzen auf 200° ein aus 69% Dienon und 31% Äther bestehendes Gleichgewicht ein ([13], vgl. auch [14]).



¹²⁾ Berechnet aus den in [15] angegebenen Werten.

lagert [19], ist wohl anzunehmen, dass *cis*-1 die [3s,3s]- und die [5s,5s]-Umlagerung nicht wesentlich rascher als *trans*-1 eingeht.

Erwähnt sei noch, dass die H-Verschiebung in *cis*-1 um den Faktor 750 rascher ist als die H-Verschiebung in *cis*-Penta-1,3-dien [20].

Beim Erhitzen des 1:2,7 (= 27:73)-Gemisches aus *cis,trans*-4 und *cis,cis*-4 auf 170° wurde folgendes beobachtet (s. auch Tab.5 im exp. Teil):

1. *cis,trans*-4 wird schneller umgelagert als *trans,trans*-4, das seinerseits etwas rascher reagiert als *cis,cis*-4.

2. Die Produkte sind 6, 7 und 8. Das Verhältnis 7/6 nimmt mit steigendem Umsatz von ca. 1,4 auf 2,4 zu.

3. Das Verhältnis (6 + 7)/8 liegt bei 2,5–3,3 und ist somit wesentlich grösser als das Verhältnis 2/*trans*-3 (= 0,38) bzw. 6/8 (= 0,45) (s. auch Seite 273).

4. Das *para*-Phenolgemisch besteht aus 63% 4-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenol (8) und 37% 4-(Hexa-2,4-dienyl)-phenol (9).

Zu Punkt 4 sei folgendes bemerkt: Während *trans,trans*-4 beim Erhitzen auf 170° invertiertes *para*-Phenol 8 mit nur 6,7% an nichtinvertiertem 9 als Begleiter liefert, enthält das *para*-Phenol-Gemisch aus dem *cis,trans*-4- und *cis,cis*-4-Gemisch wie erwähnt ca. 37% an nichtinvertiertem Produkt 9. Drei Deutungsmöglichkeiten lassen sich hierfür zur Diskussion stellen:

a) Teilweise homolytische Spaltung von *cis,trans*-4 und *cis,cis*-4 liefert Phenoxy- und Hexa-2,4-dienyl-Radikale, die sich unter bevorzugter Bildung von 9 (vor 8) rekombinieren (cf. [21]). Freies Phenol, das aus dem Phenoxyradikal durch H-Einfang entstehen könnte, hat man unter den Umlagerungsprodukten nicht nachgewiesen. Zu 8% entstand allerdings ein bisher nicht identifiziertes Nebenprodukt X¹³).

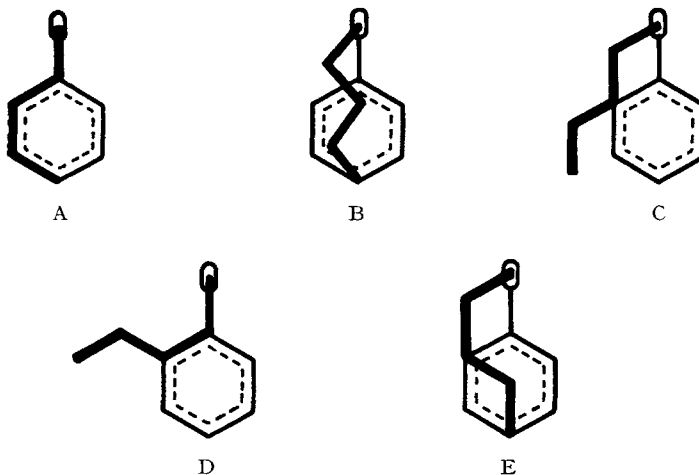
b) Orbitalsymmetrie-erlaubt wäre eine die [5s,5s]-Wanderung konkurrierende [1s,5s]-Wanderung des Hexa-2,4-dienyl-Restes an die *para*-Stellung ohne Inversion. Wegen des grossen Abstandes zwischen Sauerstoff und der *para*-Stellung scheint diese Umlagerung aber wenig wahrscheinlich. Ferner wurde für die thermische 1,5-Umlagerung der Trichlormethyl-Gruppe in (4-Trichlormethyl-2,4,5-trimethyl-2,5-cyclohexadienyliden)-essigsäure-äthylester [22] und einer Methylgruppe in Hexamethyl-3-methylen-1,4-cyclohexadien [23] eine radikalische Natur des Umlagerungsvorganges nachgewiesen. Ausserdem müsste 9 die Stereochemie der Ausgangsäther besitzen, was aber nicht der Fall ist.

c) Eine Orbitalsymmetrie-erlaubte [1s,5s]-Phenoxy- (d.h. O-) Verschiebung führt zur Bildung von c, das nun durch schnelle [5s,5s]-Umlagerung in 9 übergeht. Gut bekannt sind neben thermischen [1,5s]-H-Verschiebungen (vgl. [24]) und [1s,5s]-C-Verschiebungen in Form von Alkyl [25], Phenyl [26] und Nitril [27] auch [1s,5s]-N-Umlagerungen in Form von N-Dimethyl [28]. Sehr wahrscheinlich ist auch schon eine [1,5]-sigmatropische Chlorverschiebung beobachtet worden [29]¹⁴⁾15).

¹³) Im Hinblick auf die an *cis*-1 nachgewiesene [1,5]-H-Verschiebung zu 10 könnte es sich bei X um das analoge H-Verschiebungsprodukt handeln.

¹⁴) Bei der von Roedig *et al.* [29] aufgefundenen Umlagerung von Perchlor-penta-2,4-dien-1-al in siedendem Tetrachlorkohlenstoff in 5-H-Tetrachlor-penta-2,4-dien-1-säurechlorid wird vermutlich durch Elektrocyclisierung zunächst 3,4,5,6,6-Pentachlor-6*H*-pyran gebildet, das durch thermische [1s,5s]-Umlagerung in 2,3,4,5,6-Pentachlor-2*H*-pyran, und weiter durch orbitalsymmetrie-erlaubte Entcyclisierung in das Säurechlorid übergeht.

¹⁵) Mögliche sigmatropische O-Verschiebungen werden zur Zeit studiert.



Von Interesse erscheint noch eine kurze Diskussion der Konformation der aktivierten Komplexe für die [5s,5s]-Umlagerungen. Für die *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*trans*-1, *trans,trans*-4, *trans*-5) lassen sich die drei Konformationen A, B, C schreiben¹⁶⁾. Die Anordnung A (ein «doppeltes Boot») würde zu *cis*-4-(Penta-2,4-dienyl)-phenolen führen, scheidet aber auf Grund der experimentellen Befunde aus. C repräsentiert die günstigste Anordnung der Seitenkette für die Bildung der *ortho*-Phenole **2**, **6** und **7** (vgl. [3] und [5]). Für die Bildung von *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-phenolen kommt einzig die Konformation B in Frage. Im Gegensatz zu den die [3s,3s]-Umlagerung eingehenden Allyl-aryläthern ([3] [5]) kann hier aus der stereochemischen Reaktant-Produkt-Beziehung direkt ein Rückschluss auf die Konformation des aktivierten Komplexes gezogen werden.

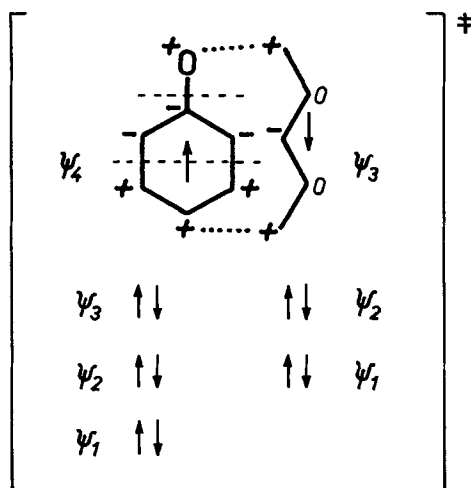
Für die [3s,3s]- bzw. die [5s,5s]-Umlagerungen der *cis*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*cis*-1, *cis,cis*-4, *cis,trans*-4) können die Konformationen D und E bzw. E in Betracht gezogen werden¹⁷⁾. Die für die Bildung der *ortho*-Phenole **2**, **6** und **7** günstigste Konformation des aktivierten Komplexes ist E (vgl. [3] und [5]). E repräsentiert zugleich auch die einzig mögliche Konformation für den aktivierten Komplex der [5s,5s]-Umlagerung. Dies mag mit dafür verantwortlich sein, dass bei *cis,cis*-4 und *cis,trans*-4 das Verhältnis (**6** + **7**)/**8** ca. 3 beträgt, d. h. etwa zehnmal grösser ist als bei den *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläthern (s. Seite 275).

E stellt neben B eine mögliche Konformation des aktivierten Komplexes für die Rückumlagerung von *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-cyclohexa-2,5-dien-1-onen (vgl. ⁸⁾) zu den Äthern dar, wobei E zum *cis*-, B zum *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther führt.

Die in dieser Arbeit besprochenen Reaktionen stellen die ersten bewiesenen [5s,5s]-sigmatropischen Umlagerungen dar; die für die einfache Beschreibung des aktivierten Komplexes wichtigen (einfach besetzten) obersten Molekelorbitale der beiden Pseudoradikalhälften sind nachstehend wiedergegeben (vgl. [3]).

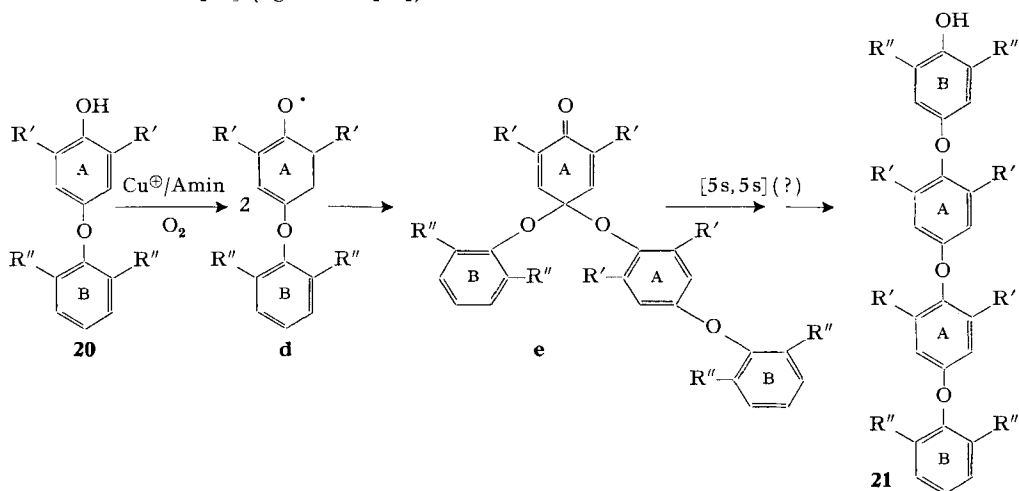
¹⁶⁾ Wir verwenden die schematische Darstellungsweise von *White et al.* [19].

¹⁷⁾ Wie auf Seite 274 erwähnt, werden im Falle von *cis*-1 diese Umlagerungen von einer [1,5s]-H-Verschiebung überspielt.



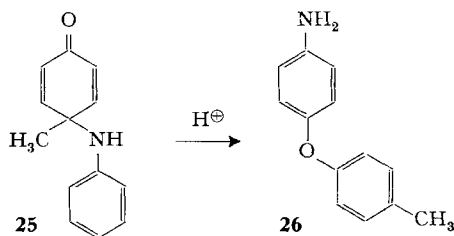
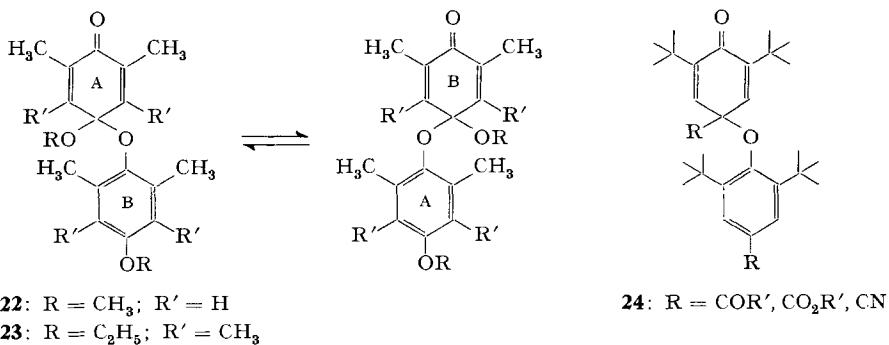
Vereinfachtes HMO-Diagramm für den aktivierten Komplex der [5s,5s]-Umlagerung

Versuche, thermische [5s,5s]-Umlagerungen bei 1,3,7,9-Decatetraenen nachzuweisen, schlugen fehl: Beim Erhitzen (375°, 1 s) von *rac.*- und *meso*-5,6-Dimethyl-1,3,7,9-decatetraen wurden Produkte erhalten, die auf homolytische Spaltung der Molekeln in zwei Dimethyl-pentadienyl-Radikale und deren Rekombination zurückzuführen sind [21] (vgl. auch [30]).



Rein «aromatische» [3] thermische [5s,5s]-Verschiebungen stellen sehr wahrscheinlich gewisse Chinonketal-Umlagerungen dar: So liefern dimere Phenole vom Typ **20** bei der durch Cu/N,N-Tetraäthylendiamin katalysierten Oxydation vermutlich *via* das Radikal **d** (nicht isolierte) Chinonketale **e**, welche sich schon bei Zimmertemperatur in Tetramere **21** umlagern [31].

Auf Grund von NMR.-Untersuchungen ergibt sich, dass die Chinonketale **22** und **23** bei Temperaturen von -60° bis -20° bzw. von -20° bis +40° sehr wahrschein-



lich eine [5s,5s]-Umlagerung eingehen, bei der der Chinon-Ring in den aromatischen Ring und *vice versa* übergeht [32]; bei höheren Temperaturen tritt Spaltung in die freien Radikale ein. Für das Chinonketal **22** aus 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenol wurden für die Reaktionen erster Ordnung¹⁸⁾ die folgenden Aktivierungsparameter gefunden: [5s,5s]-Umlagerung: $\Delta H^\ddagger = 8,6$ kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = -6,5$ e. u.; Dissoziation in freie Radikale $\Delta H^\ddagger = 17,7$ kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = +16,7$ e. u. [33]. Die niedrige Aktivierungsenergie für diese entartete [5s,5s]-Chinonketal-Umlagerung könnte zum Teil auf eine «charge transfer»-Beziehung zwischen den beiden Hälften des Aktivierungskomplexes zurückzuführen sein.

Ein ähnlicher, nicht über *freie* Radikale verlaufender chinoider Ring- \rightleftharpoons aromatischer Ring-Austausch wurde in Chinonketalen **24** beobachtet [34]. Die *t*-Butyl-Gruppen könnten allerdings in diesem Fall aus sterischen Gründen die Ausbildung des aktivierten Komplexes für eine echte sigmatropische Reaktion erschweren oder verhindern.

Beispiele für [5s,5s]-Umlagerungen in positiv geladenen Systemen sind vermutlich im Komplex der Benzidin-Umlagerungen zu finden [35]. Der Chinonketal-Umlagerung nahe verwandt ist die durch Säure katalysierte Umlagerung von *para*-Chinaminen **25** in 4-Amino-diphenyläther **26** [36].

Herrn Prof. Dr. *K. Grob* danken wir für viele Ratschläge und die Hilfe bei den gas-chromatographischen Untersuchungen, Prof. Dr. *W. von Philipsborn* für NMR.- und PD Dr. *M. Hesse* für Massenspektren. Zu danken haben wir ferner Herrn *H. Frohoyer* für Analysen und IR.-Spektren und besonders Herrn *R. Schärer* für experimentelle Mithilfe.

Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweiz. Nationalfonds* unterstützt.

¹⁸⁾ Die Kinetik erster Ordnung schliesst einen aktivierten «charge transfer»-Komplex aus zwei Molekeln Chinonketal aus.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – *NMR.-Spektren* in CCl_4 bei 60 oder 100 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0; S = Singulett; D = Dublett; T = Triplett; Q = Quartett; Qi = Quintett; M = Multiplett. *IR.-Spektren*: Angaben in cm^{-1} . – Die *Schmelzpunkte* wurden auf dem *Kofler-Block* sowie auf dem Schmelzpunktapparat *Mettler FP-2* bestimmt. Die *Destillation* kleiner Substanzmengen erfolgte im Kugelrohr (Luftbad). – *Dünnschichtchromatogramme* (DC.) an Kieselgel G (*Merck*) und Kieselgel HF_{254} (*Merck*). Sprühreagenzien: 1-proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10-proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. Analytische *Gas-Chromatogramme* an den C.-*Erba*-Geräten PAID/2f (FID) und C-AID (FID) mit 4% XE-60 auf silanisiertem Chromosorb G (80–100 mesh). RT = relative Retentionszeiten. Quantitative Auswertung mit Disc-Integrator; die angegebenen Werte stellen die Mittel aus drei Chromatogrammen dar; besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. Es wurden ferner Glaskapillaren nach *Grob* [6] verwendet. Präparative Gas-Chromatogramme an einem F. + M.-Gerät, Modell 770, mit 16% XE-60 auf Chromosorb W, 60 bis 80 mesh, 2,44-m-x-19-mm-Kolonnen. – *Massenspektren* (MS.) an *Atlas-CH-4*-Spektrometer bei 70 eV (TO4; Spektralkohle SEV). Angabe der Pike in *m/e* (%).

1. trans-Penta-2, 4-dienyl-chlorid. – Die nach der Literatur [37] hergestellte Vinylacrylsäure wurde mit Äthanol/Schwefelsäure zum Vinylacrylsäure-äthylester verestert. Den in Äther gelösten Ester hat man mit 1 Formelgewicht LiAlH_4 bei -20° in 72% Ausbeute in *trans*-Penta-2, 4-dien-1-ol übergeführt [4]. Der Alkohol gab mit PCl_3 /Pyridin [4] [38] in 72-proz. Rohausbeute das *trans*-Penta-2, 4-dienyl-chlorid, Sdp. $52^\circ/80$ Torr.

2. Herstellung des Gemisches aus trans, trans-Hexa-2, 4-dienyl-chlorid und trans-1-Methyl-penta-2, 4-dienyl-chlorid. – 2.1. *trans, trans-Hexa-2, 4-dien-1-ol*: *trans, trans*-Sorbin-säure-äthylester wurde bei -20° mit 1 Formelgewicht LiAlH_4 in Äther reduziert. Das Reaktionsgemisch wurde darauf mit Äthylacetat und unter Kühlung mit 20-proz. H_2SO_4 versetzt. Die Ätherphase wurde getrocknet, eingengt und der zurückbleibende Sorbylalkohol bei $76\text{--}79^\circ/19$ Torr über eine Kolonne destilliert. Bei Zimmertemperatur war der Alkohol kristallin [39]. Ausbeute 87%.

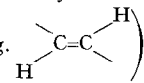
2.2. *trans, trans-Hexa-2, 4-dienyl-chlorid* [40] und *trans-1-Methyl-penta-2, 4-dienyl-chlorid*: 12 g des obigen Alkohols wurden in 4 ml abs. Pyridin gelöst und auf -10° gekühlt. Unter Rühren wurden 6 g PCl_3 zugetropft. Aus dem Reaktionsgemisch wurden die Chloride direkt über eine Brücke bei $54^\circ/41$ Torr abdestilliert. Die Rohausbeute betrug 10,8 g (75%). Aus dem NMR.-Spektrum war ersichtlich, dass es sich um ein ca. 1:1-Gemisch der im Titel genannten Chloride handelt. Das *trans, trans-Hexa-2, 4-dienyl-chlorid* lässt im NMR.-Spektrum u. a. folgende separierten Signale erkennen: 4,04 (breites D; J = 7 Hz; $-\text{CH}_2-$), 1,78 (breites D; J = 5,5 Hz; $-\text{CH}_3$); die isomere Verbindung gibt u. a. Signale bei 4,53 (M mit Qi-Charakter; $\geq\text{CH}$), 1,60 (D; J = 7 Hz; $-\text{CH}_3$).

3. trans-Penta-2, 4-dienyl-phenyläther (trans-1). – Zu einem Gemisch von 5,5 g Phenol, 2,5 g Natriumhydroxid in 6 ml Wasser und 48 ml Dimethylformamid liess man unter Rühren bei 25° innerhalb $1/2$ Std. 5,6 g *trans*-Penta-2, 4-dienyl-chlorid tropfen. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasser und Pentan aufgearbeitet und der Neutralteil bei $85\text{--}90^\circ/0,03$ Torr im Kugelrohr destilliert. Ausbeute: 5,8 g (68%). IR. (CCl_4 , CS_2): 1241 (aromatischer Äther), 999 und 905

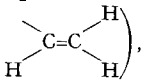
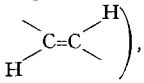
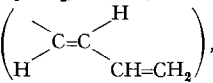
(konjug. $\begin{matrix} & \text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}=\text{C} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$), 990 (konjug. $\begin{matrix} & \text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}=\text{C} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$), 950 ($\begin{matrix} & \text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}=\text{C} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$), 750 und 689 (monosubstit. Benzol). NMR.: 7,35–6,63 (M; 5 arom. H), 6,52–5,5 (M; 3 Vinylprotonen an den C-Atomen 2, 3 und 4), 5,45–4,89 (M; 2 Vinylprotonen an C(5)), 4,43 (D; J \approx 5 Hz; $-\text{CH}_2-$). MS.: 160 (M+, 18), 94 (31), 67 (100), 41 (31).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,39 H 7,81%

4. Herstellung von trans, trans-Hexa-2, 4-dienyl-phenyläther (trans, trans-4) und von trans-(1-Methyl-penta-2, 4-dienyl)-phenyläther (trans-5). – Eine dem Versuch 3. analoge Alkylierung von Phenol mit einem ca. 1:1-Gemisch aus Hexa-2, 4-dienyl-chlorid und 1-Methyl-penta-2, 4-dienyl-chlorid ergab in 60-proz. Ausbeute ein Gemisch aus ca. 70% *trans, trans-Hexa-2, 4-dienyl-phenyläther* und ca. 30% *trans*-(1-Methyl-penta-2, 4-dienyl)-phenyläther. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol konnte der *trans, trans-Hexa-2, 4-dienyl-phenyläther* rein

gewonnen werden. Weisse, schimmernde Blättchen, Smp. 41–43°. Zur Analyse wurde bei 80–85°/0,02 Torr destilliert. IR. (CCl₄, CS₂): 1238 (aromat. Äther), 985 (konjug. )¹, 749 und 687 (monosubstit. Benzol). NMR.: 7,36–6,6 (M; 5 aromat. H), 6,43–5,26 (M; 4 Vinylprotonen), 4,47 (breites D; J = 5 Hz; –CH₂–), 1,75 (breites D; J = 6 Hz; –CH₃).

C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,96 H 8,11%

In einem anderen Ansatz hat man durch präparative Gas-Chromatographie die isomeren Äther aufgetrennt. Der *trans*-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenyläther (*trans*-5) mit der kleineren Retentionszeit wurde bei 80–85°/0,02 Torr destilliert. Dieses Präparat enthielt ca. 4,5% *cis*-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenyläther; 29,4 mg nahmen bei der Hydrierung in 3 ml Eisessig mit 3,5 mg Palladiumoxid bei 25° 1,99 Mol.-Äqu. H₂ auf. Das Hydrierungsprodukt zeigte im Gas-Chromatogramm (Kapillarkolonnen) nur einen einzigen Pik. IR. (CCl₄, CS₂): 1236 (aromat. Äther), 1003, 906 (konjug. )¹, 990 (konjug. )¹, 948 ()¹, 750 und 689 (monosubstit. Benzol). NMR.: 7,35–4,48 (M; 5 aromat. H), 6,48–4,48 (M; 5 Vinyl H und 1 Methin H), 4,72 (Q; J ≈ 6 Hz; 1 Methinproton), 1,40 (D; J = 6 Hz; –CH₃). MS.: 174 (M⁺, 4), 159 (2), 94 (8), 81 (100), 65 (20), 41 (24), 39 (27).

C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,75 H 8,10% Gef. C 82,59 H 7,96%

5. Herstellung eines Gemisches aus *cis*- und *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*cis*-1 und *trans*-1), – 5.1. 1,2-Dihydroxy-3-phenoxy-propan: Allylphenyläther wurde, wie in Literatur [41] beschrieben, mit Ameisensäure und Wasserstoffperoxid zum 1,2-Dihydroxy-3-phenoxy-propan oxydiert (43%). Das Rohprodukt wurde bei 130–140°/0,03 Torr destilliert und anschliessend aus Äther umkristallisiert: Smp. 62–64° [42].

5.2. *Phenoxyacetaldehyd*: Das unter 5.1. beschriebene Glykol wurde entsprechend der Literatur [43], aber ohne Zusatz von CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, in den Phenoxyacetaldehyd übergeführt und bei 110–115°/12 Torr destilliert (80%) [44]. Die NMR.- und IR.-Spektren waren im Einklang mit der Struktur. Der Phenoxyacetaldehyd ist bei 0° nur beschränkte Zeit haltbar. Von Polymeren lässt sich das Monomere durch Destillation gut abtrennen.

5.3. *Gemisch aus cis- und trans-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (cis-1 und trans-1)*: 1,92 g (5 m-Formelgewichte) Allyl-triphenyl-phosphoniumbromid [45] wurden in 2 ml unter Argon destilliertem Hexan suspendiert und mit 1,81 g (ca. 5 mMol) Butyllithium in Hexan (20–25%) versetzt. Nach 30-min. Rühren bei 20° wurde die gelb-orange gefärbte Suspension unter Feuchtigkeitsabschluss eingengt und mit 10 ml unter Argon destilliertem N,N-Dimethylformamid aufgenommen. Zu diesem unter trockenem Stickstoff gehaltenen und auf –5° gekühlten Gemisch hat man 700 mg (5,1 mMol) Phenoxyacetaldehyd in 10 ml N,N-Dimethylformamid gegeben. Nach 3stdg. Rühren bei –5° wurde mit Wasser und Äther aufgearbeitet, die Ätherphase getrocknet, eingengt und an Kieselgel mit Pentan/Methylenchlorid = 95/5 chromatographiert. Zuerst wurde ein Gemisch aus nichtidentifizierten Stoffen eluiert. Als zweite Fraktion folgte ein Gemisch aus 73,7% *cis*-1 und 26,3% *trans*-1, bei anderen Versuchen 73,2–76 bzw. 26,3–24%, welche an XE-60-Glaskapillarkolonnen gut getrennt wurden mit RT (*cis/trans*) < 1. Das Präparat wurde bei 60°/0,001 Torr destilliert. Ausbeute: 45 mg (5,2%). IR. (CCl₄, CS₂): 1241, 995, 950, 912, 750, 689, ähnlich wie im Spektrum von reinem *trans*-1; die Bande bei 950 war aber bedeutend schwächer. NMR.: 7,32–6,70 (M; 5 aromat. H), 6,6–5,48 (M; 3 nicht endständige Vinylprotonen), 5,37–4,96 (M; 2 endständige Vinylprotonen), 4,61 (Q; J₁ = 6 Hz, J₂ = 1,25 Hz; 1,5 H, –CH₂-Gruppe von *cis*-1), 4,43 (D mit Feinstruktur; J = 5 Hz; 0,5 H, –CH₂-Gruppe von *trans*-1).

5.4. *Versuch der Synthese von cis-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (cis-1) über Pent-2-in-4-en-yl-phenyläther (15)*. – 5.4.1. 1-Phenoxy-4-hydroxy-2-pentin (11): Die Herstellung erfolgte genau nach 6.1., nur wurde an Stelle von Propionaldehyd 5,35 g Acetaldehyd eingesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Carbinol bei 95–100°/0,01 Torr als schwach gelbliches, viskoses Öl destilliert. Ausbeute 39% bzw. 50% bezogen auf eingesetzten bzw. verbrauchten Propargyl-phenyläther. IR. (Film): 3340 (OH), 1235 (aromat. Äther), 754, 688 (monosubstit. Benzol). NMR.: 7,36–6,63 (M;

5 arom. H), 4,55 (*D*; *J* = 1,5 Hz; $-\text{CH}_2-$), 4,40 (breites *S*; OH), 3,67–3,42 (*M*; $-\text{CH}$), 1,33 (*D*; *J* = 6,5 Hz; $-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176,21) Ber. C 74,97 H 6,86% Gef. C 74,71 H 7,11%

5.4.2. *1-Phenoxy-4-p-toluolsulfonyloxy-2-pentin* (**12**): Das Tosylat wurde wie unter [46] beschrieben hergestellt und an Kieselgel mit Pentan/Äther = 6/1 chromatographiert. Zuerst wurde *1-Phenoxy-2-chlor-2,3-pentadien* eluiert (ca. 25%). Dieses Allen wurde bei 90–95°/0,03 Torr als farbloses Öl destilliert. IR. (Film): 1988, 1923 (schwach, Allen), 752, 687 (monosubstit. Benzol).

NMR.: 7,40–6,65 (*M*; 5 arom. H), 4,59 (breites *S*; $-\text{CH}_2-$), 4,65–4,30 ($\text{M} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \end{array}$), 1,65 (*D*; *J* = 6,5 Hz; $-\text{CH}_3$). MS.: 196 (5), 194 (*M*⁺; 15), 159 (60), 131 (12), 103 (22), 94 (96), 65 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}$ (194,76) Ber. C 67,84 H 5,69 Cl 18,10% Gef. C 67,85 H 6,15 Cl 16,56%

Als zweite Fraktion wurde das gesuchte *Tosylat 12* eluiert, worauf unverändertes Carbinol folgte.

5.4.3. Das Tosylat **12** (6,7 g) wurde ohne weitere Reinigung mit 30 g 2,4,6-Trimethylpyridin 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung (siehe 6.3.) erhielt man nach Destillation bei 90–95°/0,02 Torr 2,2 g (60%) farblosen *Pent-2-in-4-en-yl-phenyläther* (**15**). IR. (CCl_4 , CS_2): 1008, 990, 969, 922, 881 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 750, 686 (monosubstit. Benzol). NMR.: 7,36–6,68 (*M*; 5 arom. H), 5,85–5,38 (*M*; 3 Vinylprotonen), 4,69 (*D*; *J* ≈ 1 Hz; $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158,19) Ber. C 83,51 H 6,37% Gef. C 83,31 H 6,29%

Der Äther wurde, wie bei 6.4. beschrieben, in Äthanol mit Raney-Nickel behandelt und im Vakuum destilliert. – Eine Probe nahm mit Platinoxid in Äthanol 3,0 Mol.-Äqu. H_2 auf.

5.4.4. *Versuche zur Partialhydrierung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung*: 27,7 mg des In-ens in 2 ml Decan hat man mit 10 mg Lindlar-Katalysator und 5 mg Chinolin bei 20° hydriert. Die H_2 -Aufnahme war schleppend. Nach der Aufnahme von 0,2 Mol.-Äqu. H_2 wurde abgebrochen und das Produkt an einer XE-60 Glaskapillarkolonne untersucht. Mehrere Verbindungen mit kleinster RT stellen vermutlich Monoolefine dar. An der nächsten Gruppe von Verbindungen liessen sich nach der Zuzusammensetzung das Vorhandensein von *cis-Penta-2,4-dienyl-phenyläther* (**cis-1**), *trans-Penta-2,4-dienyl-phenyläther* (**trans-1**) und *trans-1, cis-3-Penta-1,3-dienyl-phenyläther* (**10**) als relatives Hauptprodukt nachweisen. Als letztes folgte unverändertes Ausgangsmaterial. Bei der Hydrierung des In-ens ohne Chinolin wurde nach Aufnahme von 1 Mol.-Äqu. H_2 abgebrochen. Abgesehen davon, dass weniger Ausgangsmaterial vorhanden war, blieb die Produktzusammensetzung qualitativ dieselbe. Die genannten drei Äther, **cis-1**, **trans-1** und **10**, von denen der erstere als Primärprodukt der Hydrierung zu erwarten ist, sind unter den Aufarbeitungs- und Gas-Chromatographie-Bedingungen stabil. Die Bildung von **10** ist vielleicht auf eine in einem Pd-Komplex von **cis-1** vor sich gehende antarafaciale [1,5]-H-Verschiebung zurückzuführen, oder sie läuft über den durch [1,3]-H-Verschiebung intermediär entstandenen *Penta-1,4-dienyl-phenyläther* ab.

6. Herstellung eines Gemisches aus *cis-2, trans-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther* (cis, trans-4**) und *cis-2, cis-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther* (**cis, cis-4**).** – 6.1. *1-Phenoxy-4-hydroxy-2-hexin* (**13**): Zu der Grignard-Lösung, hergestellt aus 2,9 g Magnesium (0,12 Gramm-atom) und 18,3 g Äthyljodid (0,12 Mol) in 20 ml Äther, wurde unter ständigem Rühren bei 0° während 30 Min. eine Lösung von 14 g (0,12 Mol) Phenylpropargyläther in 20 ml Äther getropft und anschliessend 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Bei 0° wurde nun eine Lösung von 6,9 g (0,12 Mol) Propionaldehyd in 10 ml Äther langsam zutropft und darauf 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch an 120 g Kieselgel mit Pentan/Äther = 95/5 und reinem Äther chromatographiert. Nach Elution des nicht umgesetzten Phenylpropargyläthers und von Phenol, wurde das Carbinol eluiert und anschliessend bei 95–100°/0,01 Torr als leicht gelbliches Öl destilliert. Ausbeute 33% bezogen auf eingesetzten, bzw. 75% bezogen auf umgesetzten Phenylpropargyläther. IR. (Film): 3340 (breit, OH), 1233 (aromat. Äther), 754 und 688 (monosubstit. Benzol). NMR.: 7,41–6,67 (*M*; 5 arom. H), 4,62 (*D*; *J* = 1,5 Hz; $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 4,23 (*T* × *T*; $J_1 \approx 6,5$ Hz, $J_2 \approx 1,5$ Hz; 1 Methinproton), 3,0 (breites *S*; OH), 1,94–1,36 (*M* mit *Qi*-Struktur; Methylenprotonen an C(5)), 0,92 (*T*; *J* = 7 Hz, $-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190,23) Ber. C 75,76 H 7,12% Gef. C 75,52 H 7,51%

6.2. *1-Phenoxy-4-p-toluolsulfonyloxy-2-hexin (14)*: Herstellung in Analogie zu der Arbeit [46]. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt (70%) an Kieselgel mit Pentan/Äther = 2/1 chromatographiert.

6.3. *cis- und trans-Hex-2-in-4-en-yl-phenyläther (cis- und trans-16)*: Das ölige Tosylat aus 6.2. wurde in der 6fachen Gewichtsmenge 2,4,6-Trimethylpyridin ca. 1 Std. auf 150° und ca. 30 Min. auf 175° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und die Ätherphase mehrmals mit 2N H₂SO₄ und dann mit ges. NaHCO₃-Lösung geschüttelt. Nach dem Trocknen wurde eingengt und der Rückstand bei 90–95°/0,02 Torr destilliert (75%). Das Produkt stellt ein Gemisch aus ca. 70% *cis*-Hex-2-in-4-en-yl-phenyläther und ca. 30% *trans*-Hex-2-in-4-en-yl-phenyläther (RT (*cis/trans*) < 1) dar. IR. (CCl₄, CS₂): 1237 (aromat. Äther), 990 (schwach; konjug.

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$), 749, 686 (monosubstit. Benzol), 718 (stark; konjug. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$). NMR.: 7,33–6,64 (*M*; 5 aromat. H), 6,2–5,68 (*M*; 1 Vinylproton an C(5)), ca. 6,05 (*D* × *Q*; Vinylproton an C(5) von *trans*-16), ca. 5,9 (*D* × *Q*; Vinylproton an C(5) von *cis*-16), 5,55–5,25 (*M*; 1 Vinylproton an C(4)) (siehe unten), 4,70 und 4,63 (nicht ganz aufgelöst, je ein *D*; *J* = 2 Hz; –CH₂–, wobei das intensivere Dublett bei 4,70 dem *cis*-Isomeren zuzuschreiben ist), 1,78 (*Q*; *J*₁ = 6,5 Hz, *J*₂ = 1,5 Hz; –CH₃ des *cis*-Isomeren), ca. 1,64 rechte, breite Hälfte des Dubletts, das von der Methylgruppe der *trans*-Verbindung stammt. Die Signale bei 6,2–5,68 bestehen aus 4 *Q*. Für die zwei weniger intensiven *Q* ergibt sich $J_{\text{H(C(5))H(C(4))}}^{\text{trans}} = 15$ Hz, für die zwei intensiven *Q* $J_{\text{H(C(5))H(C(4))}}^{\text{cis}} = 10,5$ Hz. MS.: 174 (*M*⁺, 6), 159 (1), 145 (0,5), 105 (1,5), 94 (10), 81 (100), 80 (34), 65 (8).

C₁₂H₁₂O (172,22) Ber. C 83,73 H 6,77% Gef. C 83,69 H 7,02%

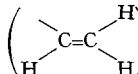
6.4. *Gemisch aus cis-2,trans-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (cis,trans-4) und cis-2,cis-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (cis,cis-4)*: Das in Äthanol gelöste *cis,trans*-Gemisch aus Versuch 6.3. wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Raney-Nickel 5 Std. bei 20° geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Präparat im Vakuum destilliert. 782 mg davon wurden in 40 ml Hexan mit 227 mg Lindlar-Katalysator und 91 mg Chinolin bei 20° hydriert. Nach 2½ Std. betrug die Aufnahme 0,94 Mol.-Äqu. H₂; es wurde wie üblich aufgearbeitet. Gas-Chromatographie des Produktes an Glaskapillaren zeigte die Anwesenheit von 2 Hauptkomponenten im Verhältnis von ca. 3:1 (ca. 60%) und von 3 anderen Komponenten (ca. 40%) an. Durch präparative Gas-Chromatographie und Destillation bei 75–80°/0,02 Torr konnte das Gemisch der beiden Hauptkomponenten in 92,5-proz. Reinheit isoliert werden; es bestand aus 67,0% *cis-2,cis-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (cis,cis-4)* und 24,5% *cis-2,trans-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (cis,trans-4)*; die restliche Substanz (7–9%), ein Gemisch aus zwei Substanzen kürzerer Retentionszeit, enthält vielleicht *trans-1,cis-3-Hexa-1,3-dienyl-phenyläther*. Analyse des Gemisches aus *cis,trans-4* und *cis,cis-4*.

IR.: (CCl₄, CS₂): 1239 (aromat. Äther), 984 (schwach; konjug. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$), 751, 688 (monosubstit. Benzol), 700 (konjug. $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$). NMR.: 7,15–6,64 (*M*; 5 aromat. H), 6,46–5,31 (*M*; 4 Vinylprotonen), 4,6 (*D* mit Feinstruktur; *J* = 6 Hz; –CH₂–), 1,75 (*D* mit Feinstruktur; *J* = 7 Hz; –CH₃). C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,89 H 8,36%



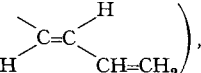
7. **Thermische Umlagerung des *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläthers (*trans*-1) und Isolierung der Umlagerungsprodukte, d. s. das 2-(1-Vinylallyl)-phenol (2) und das 4-(Penta-2,4-dienyl)-phenol (*trans*-3).** – Die thermischen Umlagerungen erfolgten in unter Hochvakuum abgeschmolzenen Glasbomben bei 186° in N,N-Diäthylanilin als Lösungsmittel. Je nach Verdünnung (g/ml) von 1:1, 1:5, 1:10 und 1:100 entstanden bei vollständiger Umlagerung neben den zwei obengenannten Umlagerungsprodukten ca. 50%, ca. 35%, ca. 20% bzw. ca. 3% neutrale Dienaddukte aus dem Äther.

7.1. 1,0 g *trans-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (trans-1)* wurde in 5 ml N,N-Diäthylanilin 5 Std., d. h. bis zum nahezu vollständigen Verschwinden des Ausgangsäthers, auf 186° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde in Pentan aufgenommen und das N,N-Diäthylanilin mit 2N H₂SO₄ ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Pentanphase wurde die Lösung eingengt und die Produkte an 40 g Kieselgel chromatographiert. Mit reinem Pentan wurden zuerst 360 mg neutrale, zum grössten Teil dimere Verbindungen eluiert. Darauf wurde mit einem Gemisch aus 98% Pentan und 2%

Äther (*v/v*) 230 mg 2-(1-Vinylallyl)-phenol (**2**) eluiert. Nach Erhöhung des Äthergehaltes im Elutionsmittel auf 10–20% erhielt man 370 mg 4-(Penta-2,4-dienyl)-phenol (*trans*-**3**).

Das gas-chromatographisch einheitliche 2-(1-Vinylallyl)-phenol (**2**) wurde bei 70–75°/0,01 Torr destilliert. Farbloses Öl. IR. (CCl₄, CS₂): 3600, 3510 (OH), 994 und 919, , 750 (*ortho*-disubstit. Benzol). NMR.: 7,14–6,55 (*M*; 4 arom. H), 6,36–5,73 (*M*; 2 nicht endständige Vinylprotonen), 5,33–4,83 (*M*; 4 endständige Vinylprotonen und 1 OH), 4,25 (*T* mit Feinstruktur; *J* ≈ 5 Hz; 1 Methinproton). Die beiden endständigen, zu C(1') *cis*-stehenden Vinylprotonen erscheinen als *D* × *T* mit Zentrum bei 5,07 mit $J_{\text{H(C(3))H(C(2))}}^{\text{trans}} \approx J_{\text{H(C(2')H(C(1'))}}^{\text{trans}} \approx 16,5$ Hz. Die Konstanten der geminalen und allylischen Kupplungen sind gleich und betragen ca. 1,5 Hz. Für die entsprechenden *trans*-ständigen endständigen Vinylprotonen findet man für das *D* × *T*-Signal mit dem Zentrum bei 5,13 $J_{\text{H(C(3))H(C(2))}}^{\text{cis}} \approx J_{\text{H(C(2')H(C(1'))}}^{\text{cis}} \approx 8$ Hz; die kleine Kupplung beträgt 1,5 Hz [47].

C₁₁H₁₂O (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,23 H 7,73%

4-(*trans*-Penta-2,4-dienyl)-phenol (*trans*-**3**): Das Präparat wurde zur Analyse bei 85–90°/0,01 Torr destilliert. IR. (CCl₄, CS₂): 3600, 3500, 3100 (OH), 1000, 899 , ca. 990 , 948 , 820 (*para*-disubstit. Benzol). NMR.: 6,89 und 6,66 (*AB*-Q; *J* = 8 Hz, 4 arom. H), 6,53–5,27 (*M*; 3 nicht endständige Vinylprotonen und 1 OH), 5,26–4,77 (*M*; 2 endständige Vinylprotonen), 3,27 (breites *D*; *J* = 5,5 Hz; –CH₂–). MS.: 160 (*M*⁺, 100), 145 (67), 131 (23), 107 (30), 77 (29).

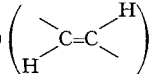


C₁₁H₁₂O (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,41 H 7,70%

Untersuchung der Neutral-Fraktion: Durch mehrfache präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit Pentan/Methylenchlorid = 5/1 wurde diese Fraktion in 4 weitere Fraktionen aufgetrennt (nach fallendem Rf-Wert benannt):

I. ca. 15 mg *trans*-1, *cis*-3-Penta-1,3-dienyl-phenyläther (**10**) (4% der Neutralfraktion) (Identifikation durch NMR. und Gas-Chromatographie).

II. ca. 10 mg nicht umgelagerter *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*trans*-**1**) (3%).

III. ca. 42 mg eines Gemisches dimerer Verbindungen aus *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (12%). Dieses Gemisch wurde zur Analyse bei 140–150°/0,01 Torr destilliert. *M*⁺ = 320. Nach gas-chromatographischer Analyse bestand Fraktion III aus 78% einer Hauptkomponente und 22% eines Gemisches dreier Nebenprodukte.

IV. 240 mg (66%) eines Gemisches weiterer dimerer Verbindungen aus *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther. Das ölige, bei 150–155°/0,01 Torr destillierte Produkt bestand aus 90% einer Hauptkomponente und aus je ca. 3% dreier Nebenprodukte, wovon das eine identisch mit dem Hauptprodukt der Fraktion III war. (Anhand des NMR.- und des IR.-Spektrums handelt es sich sowohl bei Fraktion III als auch bei Fraktion IV um *Diels-Alder*-Additionsprodukte des Penta-2,4-dienyl-phenyläthers mit sich selbst.) IR. (Film): kein OH, 1238 (aromat. Äther), 969 , 750, 688 (monosubstit. Benzol), 702 . NMR.: 7,32–6,58 (*M*; 10 arom. H), 5,85–5,51 (*M*; 4 Vinylprotonen), 4,45–4,23  (breites *D*; =C–CH₂–O–), 3,86–3,50 (*M*), 2,85–1,6 (*M*; 6 H). MS.: 320 (*M*⁺).

C₂₂H₂₄O₂ (320,42) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,35 H 7,55%

7.2. *Derivate des 4-(trans-Penta-2,4-dienyl)-phenols (trans-3)*. – *O*-Acetylderivat: Das mit Pyridin/Essigsäureanhydrid in üblicher Weise bereitete Derivat wurde bei 75–80°/0,05 Torr als farbloses Öl destilliert. Bei der gas-chromatographischen Prüfung an Glaskapillarkolonnen (mit Carbowax, Apiezon und XE-60 beschichtet) zeigte sich zu 3% ein Nebenprodukt etwas grösserer

Retentionszeit an, bei dem es sich vielleicht um das *cis*-Isomere handelt; spektroskopisch liess sich diese Verbindung nicht nachweisen.

Trimethylsilyläther: 60 mg des Phenols *trans*-**3** in 2 ml Benzol hat man mit 83 mg Bis-N-Trimethylsilyl-acetamid 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdampfen wurde im Kugelrohr bei 35–40°/0,02 Torr zunächst das Mono-N-trimethylsilyl-acetamid abdestilliert und hierauf bei 60–70° der gewünschte Trimethylsilyläther destilliert. Gas-chromatographisch war die Verbindung einheitlich. Ausbeute 70 mg (83%). IR. (Film): kein OH; 1253, 844, 755 (Si(CH₃)₃), 915

(O-Si), 1000 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 948 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \right)$. NMR.: 6,78 und 6,48 (*AB*-*Q*; *J* = 8 Hz; 4 arom. H), 6,30–5,40 (*M*; 3 nicht endständige Vinylprotonen), 5,12–4,6 (*M*; 2 endständige Vinylprotonen), 3,12 (breites *D*; *J* = 5,5 Hz; –CH₂–). Die (CH₃)₃Si-Gruppe erscheint bei ca. 0 ppm. C₁₄H₂₀O_{Si} (232,36) Ber. C 72,36 H 8,67% Gef. C 72,22 H 8,94%

Auch in dem in üblicher Weise bereiteten *Methyläther* liess sich gas-chromatographisch kein Nebenprodukt nachweisen.

8. Thermische Umlagerung des *trans,trans*-Hexa-2,4-dienyl-phenyläthers (*trans,trans*-4**) und Isolierung der Umlagerungsprodukte, d. s. *trans*-2-(1-Vinyl-crotyl)-phenol (**6**) und 4-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenol (**8**).** – 353,4 mg *trans,trans*-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*trans,trans*-**4**) wurden in 2,06 ml N,N-Diäthylanilin im Hochvakuum abgeschmolzen und 3,5 Std. auf 186° erhitzt. Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgte analog 7. Bei der Chromatographie wurden in der nachfolgenden Reihe eluiert: 21 mg neutrale, zum grossen Teil dimere Produkte (6%); 95 mg *trans*-2-(1-Vinyl-crotyl)-phenol (27%); 200 mg 4-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenol (56%).

trans-2-(1-Vinyl-crotyl)-phenol (**6**) wurde zur Analyse bei 70–75°/0,01 Torr destilliert. IR. (CCl₄, CS₂): 3570, 3490 (OH), 995, 918 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 970 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 750 (*ortho*-disubstit. Benzol). NMR.: 7,18–6,52 (*M*; 4 arom. H), 6,33–5,33 (*M*; 3 nicht endständige Vinylprotonen), 5,33–4,82 (*M*; 2 endständige Vinylprotonen und 1 OH), 4,32–3,93 (*M*; 1 Methinproton), 1,70 (*Q*; *J*₁ = 5 Hz, *J*₂ ≈ 1 Hz; –CH₃). Das endständige, *cis*-angeordnete Vinylproton erscheint, wie bei **2**, als *D* × *T* bei 5,04 mit $J_{\text{H}(\text{C}(2))\text{H}(\text{C}(1))}^{\text{trans}} \approx 18$ Hz, das endständige, *trans*-angeordnete Proton als *D* × *T* bei 5,10 mit $J_{\text{H}(\text{C}(2))\text{H}(\text{C}(1))}^{\text{trans}} \approx 9,5$ Hz. Die kleine Aufspaltung beträgt ca. 1,5 Hz. *Gibbs*-Test [48]: positiv.

C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,88 H 8,28%

4-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenol (**8**): Das erhaltene Präparat wurde bei 85–90°/0,01 Torr destilliert; es bestand gemäss gas-chromatographischer Analyse zu 88% aus **8** und zu 12% aus dem Isomeren **9** (siehe 9.). Die nachfolgenden Daten stammen vom Gemisch. IR. (CCl₄, CS₂): 3590

3500–3100 (OH), 999, 895 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 986 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 948 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 826 (*para*-disubstit. Benzol). NMR.: 6,89 und 6,63 (*AB*-*Q*; *J* = 8 Hz, 4 arom. H), 6,48–5,41 (*M*; 3 nicht endständige Vinylprotonen und 1 OH), 5,19–4,76 (*M*; C=CH₂), 3,35 (*M* mit *Qi*-Struktur; *J* ≈ 7 Hz; 1 Methinproton), 1,28 (*D*; *J* = 7 Hz; –CH₃). Bei 3,25 bzw. 1,70 sind die *D* der –CH₂– bzw. der CH₃-Gruppe des beigemengten **9** sichtbar.

C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,86 H 8,13%

9. Thermische Umlagerung des *trans*-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenyläthers (*trans*-5**) und Isolierung der Umlagerungsprodukte, d. s. *cis/trans*-2-(1-Vinyl-crotyl)-phenol (**6** + **7**) und 4-(Hexa-2,4-dienyl)-phenol (**9**).** – 449,4 mg *trans*-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenyläther (*trans*-**5**) wurden in 4,49 ml N,N-Diäthylanilin im Hochvakuum abgeschmolzen und 1,5 Std. auf 186° erhitzt. Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgte analog zu 7. Bei der Chromatographie wurden in der nachfolgenden Reihe eluiert: 20 mg neutrale, zum Teil dimere

Produkte (4,5%); 80,7 mg (18%) eines Gemisches, bestehend aus 14% *cis*- und 86% *trans*-2-(1-Vinyl-crotyl)-phenol (**6+7**); 262,6 mg (58%) 4-(Hexa-2,4-dienyl)-phenol (**9**) mit 3% 4-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenol (**8**) verunreinigt.

Die *cis*- und *trans*-2-(1-Vinyl-crotyl)-phenole wurden nicht aufgetrennt. Gas-chromatographische und NMR.-Evidenzen, ferner die Hydrierung des Gemisches zum einheitlichen 2-(3-Hexyl)-phenol bewiesen die Struktur des *cis*-Isomeren. Im Sdp. und IR.-Spektrum konnte kein Unterschied gegenüber dem reinen *trans*-2-(1-Vinyl-crotyl)-phenol aus Versuch 8. festgestellt werden. Das Gemisch der *ortho*-Phenole (14,28 mg) nahm bei der Hydrierung in 3 ml Eisessig mit 2,6 mg Palladiumoxid bei 25° 2,05 Mol.-Aqu. H₂ auf. Das Hydrierungsprodukt, das 2-(3-Hexyl)-phenol, zeigte im Gas-Chromatogramm (Kapillarkolonne) nur *einen* Pik. NMR.: 7,11–6,52 (*M*; 5 aromat. H), 4,46 (*S*; OH), 2,83 (*Q*_i; *J* ≈ 7 Hz; $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$), 1,83–0,69 (*M*; 12 Protonen). Bei 0,84 ppm erkennt man die Tripletstruktur der Methylgruppen.

4-(Hexa-2,4-dienyl)-phenol (**9**) wurde bei 85–90°/0,01 Torr destilliert und aus Pentan umkristallisiert; Smp. 60–61° [11]. IR. (CCl₄, CS₂): 3570, 3500–3100 (OH), 985 (konjug. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 822 (*para*-disubstit. Benzol). NMR.: 6,89 und 6,67 (*AB*-*Q*; *J* = 7 Hz, 4 aromat. H), 6,53 (*S*; –OH), 6,25–5,26 (*M*; 4 Vinylprotonen), 3,25 (breites *D*; *J* = 5 Hz; –CH₂–), 1,7 (breites *D*; *J* = 6 Hz; –CH₃). C₁₂H₁₄O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,45 H 8,33%

10. *trans*-2-(Penta-2,4-dienyl)-3,5-dimethyl-phenol (17). – Molare Mengen von Natrium-3,5-dimethylphenolat (0,85 g) und *trans*-Penta-2,4-dienyl-chlorid (0,68 g) wurden in 15 ml Toluol 6 Std. auf 70–80° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther-Gemischen gereinigt. Das gewünschte Produkt wurde bei 85–90°/0,01 Torr destilliert und aus Hexan umkristallisiert: Smp. 68–68,5°. IR. (CCl₄, CS₂): 3580,

3500 (OH), 999, 895 (konjug. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 990 (Schulter; konjug. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 948 ($\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$). NMR.: 6,48, 6,28 (je ein breites *S*; 2 aromat. H), 6,28–5,56 (*M*; 3 nicht endständige Vinylprotonen), 5,06 (*S*; OH), 5,00–4,72 (*M*; 2 endständige Vinylprotonen), 3,31 (*D* mit Feinstruktur; *J* = 4,5 Hz; –CH₂–), 2,18, 2,15 (je ein scharfes *S*; 2 aromat. CH₃).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 83,27 H 8,70%

11. *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-2,6-dimethyl-phenol (19). – 11.1. *trans*-Penta-2,4-dienyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther (**18**): Dieser Äther wurde in 60% Ausbeute analog dem Versuch 3. hergestellt und bei 80–85°/0,02 Torr destilliert. IR. (Film): 1200 (aromat. Äther), 1000, 901 (konjug.

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 975–1000 (breite Schulter; konjug. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 950 ($\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$), 765 (1,2,3-trisubstit. Benzol). NMR.: 6,85 (*S*; 3 aromat. H), 6,68–5,55 (*M*; 3 nicht endständige Vinylprotonen), 5,33–4,88 (*M*; 2 endständige Vinylprotonen), 4,25 (breites *D*; *J* = 5 Hz; –CH₂–), 2,20 (*S*; 2 aromat. CH₃).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 83,06 H 8,59%

11.2. *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-2,6-dimethyl-phenol (**19**): 1,0 g **18** wurde in der 10fachen Menge N,N-Diäthylanilin in einem Glasbombenrohr im Vakuum 4 Std. auf 170° erhitzt. Nach dieser Zeit war der Ausgangsäther vollständig umgelagert. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach der üblichen Aufarbeitung 700 mg (70%) des gesuchten Phenols isoliert und bei 90°/0,03 Torr (Luftbad) destilliert. (Es verblieb ein höher siedender Rückstand.) Smp. nach Umlösen aus Hexan 57–58°.

IR. (CCl₄, CS₂): 3600 (OH), 1000, 895 (konjug. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 950 ($\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$), 862 (1,2,4,6-tetrasubstit. Benzol). NMR.: 6,60 (*S*; 2 aromat. H), 6,57–5,44 (*M*; 3 nicht endständige

Vinylprotonen), 5,2–4,73 (*M*; 2 endständige Vinylprotonen), 4,20 (*S*; OH), 3,18 (breites *D*; $J = 5$ Hz; $-\text{CH}_2-$), 2,15 (*S*; 2 arom.- CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,95 H 8,38%

12. Thermische Umlagerung des Gemisches von *cis*- und *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*cis*-1 und *trans*-1). – 50 mg des Gemisches, bestehend aus ca. 70% *cis*-1 und ca. 30% *trans*-1 (vgl. 5.3.) wurden in der 10fachen Menge *N,N*-Diäthylanilin in einem Bombenrohr 4 Std. auf 186° erhitzt. Glaskapillarkolonnen-Gas-Chromatographie zeigte danach das Verschwinden der isomeren Ausgangsäther und die Bildung von drei neuen Produkten an. Zwei dieser Produkte mit grösserer RT. liessen sich als 2-(1-Vinylallyl)-phenol (2) und *trans*-4-(Penta-2,4-dienyl)-phenol (*trans*-3) identifizieren. Das mit Äther verdünnte Umlagerungsgemisch wurde mit 2*N* H_2SO_4 ausgeschüttelt und nach dem Abdampfen an der 30fachen Menge Kieselgel mit Pentan + 1% Äther chromatographiert. Es wurden als erste Fraktion¹⁹⁾ 18 mg *trans*-1, *cis*-3-Penta-1,3-dienyl-phenyläther (10) isoliert, der bei 70°/0,02 Torr destilliert wurde. IR. (CCl_4 , CS_2): 1225 (aromat. Äther), 751 und 686 (monosubstit. Benzol), 714 (konjug. $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$). NMR.: 7,36–6,8 (*M*; 5 arom. H); 6,63 (*D*; $J = 11,2$ Hz; 1 Vinylproton an C(1)), 6,16 (*T*; $J = 11$ Hz; 1 Vinylproton an C(2)), 5,88 ($T \times Q$; $J_1 = 11$ Hz, $J_2 \approx 1$ Hz; 1 Vinylproton an C(3)), 5,5–5,12 ($D \times Q$; $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 6,5$ Hz; 1 Vinylproton an C(4)), 1,70 (*Q*; $J_1 = 6,5$ Hz, $J_2 \approx 1$ Hz; $-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,26 H 7,70%

13. Kinetische Untersuchungen. – 13.1. Umlagerung von *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*trans*-1): Es wurde eine 1-proz. Stammlösung des Äthers in Octan bereitet, der man als internen Standard Diphenyläther im Molverhältnis (Äther/Standard) von 1,88 setzte. Quote Teile der Stammlösung hat man in sorgfältig gereinigte Pyrexröhrchen unter Hochvakuum eingeschmolzen und anschliessend im Thermostaten ($\pm 0,1^\circ$) erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde direkt an einer XE-60-Kolonne analysiert. Quantitative Auswertung mittels Disc-Integrator, unter Verwendung der mit Hilfe der Reinprodukte ermittelten Korrekturfaktoren 1,13 für den Äther, 1,14 für das *ortho*-Phenol und 1,55 für das *para*-Phenol. Es wurden jeweils zwei Proben analysiert und pro Probe drei Gas-Chromatogramme ausgeführt. Die Begleitsubstanz X konnte nicht identifiziert werden. Bezüglich der Retentionszeit gilt $\text{RT}_X < \text{RT}_{\text{Äther}} < \text{RT}_{\text{Standard}} < \text{RT}_{o\text{-Phenol}} < \text{RT}_{p\text{-Phenol}}$. Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeiten entsprechend $k = 2,303 \times \log A_0/A(t)$. Die Resultate sind in der Tabelle 2 dargestellt.

13.2. Umlagerung von *trans,trans*-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*trans,trans*-4) (in der 10fachen Menge *N,N*-Diäthylanilin mit Diphenyläther (Molverhältnis Äther/Standard = 1,5) als internem Standard): Die gas-chromatographischen Analysen erfolgten wie unter 13.1. angegeben. Es wurden dieselben Korrekturfaktoren wie beim *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther verwendet. Resultate siehe Tabelle 3.

13.3. Umlagerung von *trans*-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenyläther (*trans*-5): Die Umlagerungsbedingungen und die Analysenverfahren entsprachen den unter 13.2. angegebenen (Molverhältnis Äther/Standard = 2,7). Resultate siehe Tabelle 4.

13.4. Umlagerung des Gemisches von *cis*-2,*cis*-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*cis,cis*-4) und *cis*-2,*trans*-4-Hexa-2,4-dienyl-phenyläther (*cis,trans*-4): Das aus den beiden Komponenten + 8,5% «Y» (sehr wahrscheinlich *cis*-1,*cis*-3-Hexa-1,3-dienyl-phenyläther) bestehende Gemisch wurde in der 10fachen Menge *N,N*-Diäthylanilin umgelagert. Resultate siehe Tabelle 5; diese sind halbquantitativer Natur.

13.5. Umlagerung von *cis*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*cis*-1) zu *cis,cis*-Penta-1,3-dienyl-phenyläther (10): Eingesetzt wurde ein Gemisch (siehe Versuch 5.3.) aus 73,2% *cis*-Äther (*cis*-1) und 26,8% *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläther (*trans*-1). Verdünnung 1:10 mit Diäthylanilin. Unter den Versuchsbedingungen ist die Umlagerung von *cis*-1 zu Phenolen vernachlässigbar klein. Die Resultate sind in Tabelle 6 aufgeführt.

¹⁹⁾ Bezüglich der Phenole vgl. Experiment 7.

Tabelle 2. Umlagerung des *trans*-Penta-2,4-dienyl-phenyläthers (*trans*-1)

<i>t</i> = 169,8°							
Zeit (h)	% Äther <i>trans</i> -1	% <i>o</i> -Phenol 2	% <i>p</i> -Phenol <i>trans</i> -3	% «X»	Σ Verbindg./ Standard	$2 k_0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$k_p \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
5	79,7	5,18	14,0	1,12	1,76	0,34	0,94
15	50,4	12,0	34,7	2,9	1,70	0,33	0,94
29,25	23,7	20,3	52,4	3,6	1,59	0,38	0,99
45	10,56	23,9	62,5	3,0	1,54	0,39	1,00
im Mittel						0,36	0,96
<i>t</i> = 177,9°							
2,28	84,8	3,59	11,61	–	1,77	0,48	1,55
3,25	77,0	5,14	17,86	–	1,78	0,50	1,73
5,03	63,95	7,15	26,05	2,85	1,74	0,63	1,85
7	53,8	9,7	33,5	3,0	1,67	0,55	1,91
im Mittel						0,57 ₅	1,76
<i>t</i> = 185,8°							
1,63	78,7	3,77	16,55	0,98	1,84	0,77	3,33
2,21	72,0	4,75	22,0	1,25	1,75	0,73	3,41
3,13	62,3	6,7	28,6	2,40	1,71	0,78	3,42
4,83	46,3	9,98	40,3	3,42	1,69	0,89	3,53
im Mittel						0,79 ₂	3,42

Tabelle 3. Umlagerung des *trans,trans*-Hexa-2,4-dienyl-phenyläthers (*trans,trans*-4)

<i>t</i> = 170°							
Zeit (h)	% Äther <i>trans,trans</i> -4	% <i>o</i> -Phenol 6	% <i>p</i> -Phenol 8	% <i>p</i> -Phenol 9	Σ Verbindg./ Standard	$2 k_0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$k_p \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
1,5	76,8	7,26	14,98	0,96	1,46	1,55	3,10
2,5	60,7	11,45	25,8	2,05	1,49	1,90	3,3 ₇
im Mittel						1,7 ₂	3,2 ₃

Tabelle 4. Umlagerung des *trans*-(1-Methyl-penta-2,4-dienyl)-phenyläthers (*trans*-5)

<i>t</i> = 170°							
Zeit (h)	% Äther <i>trans</i> -5	% <i>o</i> -Phenol 6 und 7	% <i>p</i> -Phenol 9	% «X»	Σ Verbindg./ Standard	$2 k_0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_p \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
1,5	15,43	24,5	60,07	–	2,71	1,00	2,45
2,5	2,06	25,6	71,04	1,30	3,03	0,91 ₂	2,4 ₂
im Mittel						0,9 ₅	2,4 ₃

Tabelle 5. Umlagerung des Gemisches aus cis-2, cis-4-Hexa-2, 4-dienyl-phenyläther (cis, cis-4) und cis-2, trans-4-Hexa-2, 4-dienyl-phenyläther (cis, trans-4)

$t = 169,8^\circ$							
Zeit (h)	% cis, cis-4	% cis, trans-4	% «Y»	% 7	% 6	% 8	% 9
0	67,7	24,8	7,5	–	–	–	–
5	42,2	4,1	11,35	15,0	10,8 ₅	10,3	6,2 ₅
9	26,9 ₂	1,9 ₂	14,2 ₈	24,5	13,6	11,6 ₅	7,1 ₅
15	12,7	–	14,0	33,2	15,1	16,9	8,1
20	7,1	–	16,6	35,5	14,7	16,5	9,6

Zeit (h)	Σ Verbindg./ Standard	$k^{cis, cis-4} \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k^{cis, trans-4} \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	7 $2 k_0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	6 $2 k_0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
0		–	–	–	–
5	1,77	2,63	9,98	1,55	$\approx 4-5$
9	1,73	3,13	5,26	1,95	–
15	1,72	3,47	–	2,12	–
20	1,79	3,22	–	1,33	–
	im Mittel	3,1 ₃	$\approx 7-8$	1,7 ₃	

Tabelle 6. Umlagerung von cis-Penta-2, 4-dienyl-phenyläther (cis-1) in trans-1, cis-3-Penta-1, 3-dienyl-phenyläther (10)

$t = 170,1^\circ$			
Zeit (s)	% Äther cis-1	% Äther 10	$k \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
0	100	–	–
620	83,3	16,7	2,72
1220	72,82	27,18	2,69
1762	63,73	36,27	2,58
2644	50,35	49,65	2,66
		Mittel	2,66

14. Kreuzversuche. – Im ersten Versuch wurden 100 mg *trans*-Penta-2, 4-dienyl-phenyläther (*trans*-1) (0,62 mMol.) mit 76,2 mg 3, 5-Dimethylphenol (0,68 mMol) in 500 mg N, N-Diäthylanilin 5 Std. und 9 Std. auf 186° erhitzt. Gas-chromatographisch konnte in den Umlagerungsprodukten kein Phenol und kein (<1%) Kreuzprodukt (*trans*-2-(Penta-2, 4-dienyl)-3, 5-dimethyl-phenol (17)) nachgewiesen werden.

Im zweiten Versuch wurde anstelle von 3, 5-Dimethylphenol das 2, 6-Dimethylphenol als Kreuzungspartner eingesetzt. Wiederum konnte in den Umlagerungsprodukten kein (<1%) *trans*-4-(Penta-2, 4-dienyl)-2, 6-dimethyl-phenol (19) und kein Phenol nachgewiesen werden.

15. 1-Methyl-*trans*-1-(penta-2, 4-dienyl)-2-oxo-1, 2-dihydro-naphtalin (27). – Das Gemisch aus 0,6 g 1-Methyl-2-naphtol, 0,4 g *trans*-Penta-2, 4-dienyl-chlorid und 0,2 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser wurde 4 Std. bei 20° mit dem Vibromischer gerührt. Nach Abtrennung der phenolischen Teile hat man die Neutralfraktion an Kieselgel (*Merck* 0,05–0,2) mit Pentan, dem 1 bis 25% Äther zugesetzt wurden, chromatographiert. Zuerst wurden 150 mg Penta-2, 4-dienyl-(1-methyl-2-naphtyl)-äther und dann 562 mg (64%) des Dienons 27 erhalten, das im Hochvakuum

destilliert wurde. IR. (CCl_4): 1668 (>C=O), 1001, 900 (konjug. >C=C), 948 (>C=C-CH=CH_2).

NMR.: 7,4–7,1 (*M*; 4 arom. H + H(C(4)), 5,98 (*D*; $J = 10$ Hz; H(C(3))), 6,1–5,58 (*M*; 3 Vinylprotonen), 5,26–4,66 (*M*; 2 Vinylprotonen), 2,9–2,3 (aufgespaltenes *AB*-Signal $-\text{CH}_2-$), 1,39 (*S*; $-\text{CH}_3$). MS.: 224 (*M*⁺, 37), 158 (47), 128 (61), 67 (100).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 51, 190 (1968).
- [2] A. Jefferson & F. Scheinmann, *Quart. Rev.* 22, 391 (1968).
- [3] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chemistry in Britain*, 5, 111 (1969).
- [4] L. Crombie, S. H. Harper & D. Thompson, *J. chem. Soc.* 1951, 2906.
- [5] Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 52, 335 (1969).
- [6] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [7] L. D. Bergelson, L. I. Barsukov & M. M. Shemyakin, *Tetrahedron* 23, 2709 (1967).
- [7a] T. J. Katz & S. A. Cerejice, *Tetrahedron Letters* 1969, 2561.
- [8] J. L. H. Allan & M. C. Whiting, *J. chem. Soc.* 1953, 3314.
- [9] J. Sacher, J. Závada & M. Pánková, *Chem. Commun.* 1968, 1147; D. S. Bailey & W. H. Saunders, *jun.*, *ibid.* 1968, 1598.
- [10] E. Schmid, Diplomarbeit Universität Zürich, Juni 1969; E. Schmid, Gy. Fráter & H. Schmid, Publikation in Vorbereitung.
- [11] A. I. Kakhniashvili & D. Ya. Bugianishvili, *Zh. organ. Khim.* 1, 1043 (1965); cf. *Chem. Abstr.* 63, 11406g (1965).
- [12] S. F. Reed, jr., *J. org. Chemistry* 30, 1663 (1965).
- [13] R. Barner, unveröffentlichte Versuche.
- [14] J. Green & D. McHale, *Chemistry & Ind.* 1964, 1801.
- [15] H. L. Goering & R. R. Jacobson, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 3277 (1958).
- [16] L. D. Huestis & L. J. Andrews, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1963 (1961).
- [17] P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 51, 1457 (1968).
- [18] G.-J. Martin, G. Lavielle, J.-P. Dorie, G. Sturtz & M.-L. Martin, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci., Sér. C*, 268, 1004 (1969).
- [19] W. N. White & B. E. Norcross, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1968 (1961).
- [20] W. R. Roth & J. König, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 24 (1966).
- [21] D. H. Gibson & R. Pettit, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2620 (1965).
- [22] M. S. Newman & R. M. Layton, *J. org. Chemistry* 33, 2338 (1968).
- [23] H. Hart & J. D. De Vrieze, *Tetrahedron Letters* 1968, 4257.
- [24] W. R. Roth, *Chimia* 20, 229 (1966).
- [25] J. W. DeHaan & H. Kloosterveil, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 87, 298 (1968); V. Boekelheide & E. Sturm, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 902 (1969); J. A. Berson, *Accounts chem. Res.* 1, 152 (1968).
- [26] L. L. Miller, R. Greisinger & R. F. Boyer, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1578 (1969).
- [27] E. Ciganek, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1458 (1967).
- [28] H. W. Bersch & D. Schon, *Arch. Pharmaz.* 300, 82 (1967); *Tetrahedron Letters* 1966, 1141.
- [29] A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt & M. Schlosser, *Chem. Ber.* 100, 2730 (1967); vgl. A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl & M. Schlosser, *ibid.* 102, 1610 (1969).
- [30] R. Hoffmann & R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4389 (1965).
- [31] W. J. Mijs, O. E. van Lohuizen, J. Bussink & L. Vollbracht, *Tetrahedron* 23, 2253 (1967).
- [32] W. G. B. Huysmans, W. J. Mijs, J. G. Westra, W. J. van den Hoek, H. Angad Gaur & J. Smidt, *Tetrahedron* 25, 2249 (1969).
- [33] W. G. B. Huysmans (AKU Research and Engineering N. V., Arnhem-Holland), Privatmitteilung – wird nächstens publiziert.
- [34] D. J. Williams & R. Kreilick, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2775 (1968).
- [35] H. J. Shine, in B. S. Thyagarajan's «Mechanisms of molecular migrations», Interscience Publishers, New York 1969, Bd. 2, p. 191.
- [36] B. Miller, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1127 (1964).
- [37] I. E. Muskat, B. C. Becker & J. S. Lowenstein, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 326 (1930).
- [38] L. F. Hatch & S. S. Nesbitt, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 727 (1950).
- [39] T. Reichstein, C. Ammann & G. Trivelli, *Helv.* 15, 261 (1932).
- [40] T. Reichstein & G. Trielli, *Helv.* 15, 254 (1932).

- [41] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967, p. 249.
 [42] R. Barner, Dissertation Zürich 1962, p. 58.
 [43] L. Palfray & S. Sabetay, Bull. Soc. chim. France 1937, 950.
 [44] A. N. Dey, J. chem. Soc. 1937, 1057.
 [45] G. Wittig & U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).
 [46] G. Eglinton & M. C. Whiting, J. chem. Soc. 1950, 3650.
 [47] H. Suhr, «Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», Springer-Verlag 1965, p. 146–147.
 [48] F. E. King, T. J. King & L. C. Manning, J. chem. Soc. 1957, 563.

33. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate

4. Mitteilung [1]

Potentiometrische Untersuchungen am System Mn^{2+} – CO_2 – H_2O

von H. Gamsjäger, W. Kraft und P. Schindler

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

(30. IX. 69)

Summary. The solubility and the complex equilibria in the system Mn^{2+} – CO_2 – H_2O have been investigated at 25°C in solutions of the constant ionic strength 3M (Na)ClO₄. From experimental data the following values for equilibrium constants and Gibbs free energies of formation are deduced:

$$\text{MnCO}_3(\text{ppt.}): \log[\text{Mn}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 7,97 \pm 0,04 \quad (I = 3\text{M})$$

$$\Delta G_f^0_{298,2} = -194,11 \pm 0,034 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{MnHCO}_3^+: \log[\text{MnHCO}_3^+] [\text{Mn}^{2+}]^{-1} [\text{HCO}_3^-]^{-1} = 0,45 \pm 0,05 \quad (I = 3\text{M})$$

A predominance area diagram for the system Mn^{2+} – H_2O – $\text{CO}_2(\text{g})$ – $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ including $\text{MnCO}_3(\text{ppt.})$, α - MnS and Mn^{2+} is given.

1. Einleitung. – Die homogenen und heterogenen Gleichgewichte im System Mn^{2+} – CO_2 – H_2O spielen in der Geochemie und Lagerstättenkunde des Mangans eine wichtige Rolle. MnCO_3 (Rhodochrosit) kommt in verhältnismässig reiner Form als hydrothermale oder marin-sedimentäre Bildung in der Natur vor [2]. Viele oxidische Manganerze entstanden aus MnCO_3 -haltigem Ausgangsgestein [3]. Bei der Verwitterung wird Mangan aus Gesteinen und Mineralien wohl in erster Linie durch kohlen-säurehaltige Wässer gelöst und transportiert. Man vermutet neuerdings, dass Mangan einen verhältnismässig stabilen Hydrogencarbonato-Komplex MnHCO_3^+ bildet, der erheblich zur Löslichkeit beiträgt [2] [4]. Diese Ansicht stützt sich auf einen Hinweis von Näsänen [5], wonach der Einfluss des Carbonates bei der Titration von Carbonat-haltiger Alkalilauge mit MnCl_2 -Lösung erklärt werden kann, wenn man voraussetzt, dass MnHCO_3^+ entsteht.

Ein einwandfreier Nachweis für die Existenz und eine zuverlässige Bestimmung der Stabilität von MnHCO_3^+ scheint aber bisher nicht vorzuliegen¹⁾. So wurde auch

¹⁾ Die kürzlich von Hem [6] publizierten Angaben über die Stabilität von MnHCO_3^+ beruhen u. E. auf einem Irrtum. Beim Vergleich eigener Löslichkeitsmessungen mit Literaturwerten [7] ist es Hem entgangen, dass diese nach genau derselben Methode ermittelt wurden wie seine eigene Messung. Die festgestellte kleine Differenz ($\Delta\text{pH} \approx 0,01$) kann deshalb keinesfalls als Beweis für die Bildung von MnHCO_3^+ gelten.