

## 29. Thermisches Verhalten von Cyclopropa[*c*]chromenen

von R. Hug [1], Gy. Fráter, H.-J. Hansen und H. Schmid

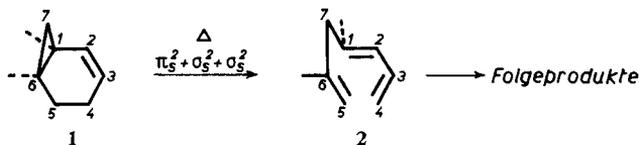
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Herrn Prof. Dr. H. H. Inhoffen zum 65. Geburtstag gewidmet

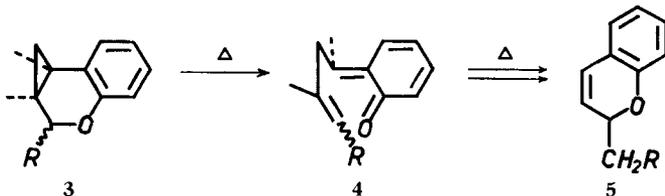
(30. XI. 70)

*Summary.* The Cyclopropa[*c*]chromenes **14**, *trans*- and *cis*-**15**, *trans*- and *cis*-**16** and **17** rearrange on heating  $>200^\circ$  in *N,N*-diethylaniline to give 2-alkyl-2*H*-chromenes **7**, **8**, **21**, **22**. The rate determining step of this rearrangement is the 'homoelectrocyclic' ring opening of the cyclopropa[*c*]chromenes to give  $\omega$ -allyl-quinomethanes of type **4**. These intermediates show fast [1,5*s*] and [1,7*a*] H-shifts, followed by electrocyclic ring closure. Deuterium labelling experiments are in agreement with this mechanism. The remarkable dependence of the rates of rearrangement with respect to the stereochemistry of the cyclopropa[*c*]chromenes (cf. table 2) suggests that in the first step only *one* of the two possible disrotatory modes of ring opening is involved.

**I. Einleitung.** – Über thermische pericyclische Reaktionen von 2-Norcaren-Systemen (**1**) ist noch wenig bekannt. Neben anderen möglichen Umlagerungen (vgl. [2] [3] [4]) sollten diese Verbindungen bei geeigneter Substitution «homoelektrocyclische» Ringöffnung zu Hepta-1,3,6-trienen (**2**) bzw. deren Folgeprodukten eingehen. Thermisch kann diese Umwandlung im Sinne einer ( $\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \sigma_s^2$ )-Reaktion erfolgen [5], was eine disrotatorische Öffnung der Dreiringbindung (C-1/C-6) und der Ringbindung C-4/C-5 erfordert.

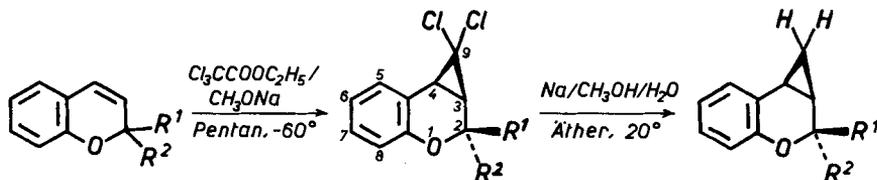


Im Rahmen unserer Untersuchungen über aromatische sigmatropische H-Ver-schiebungen (vgl. [6] [7]) konnten wir die Ringöffnungsreaktion **1**  $\rightarrow$  **2** am Beispiel des thermischen Verhaltens von «Benzo-4-oxa-2-norcarenen» = Cyclopropa[*c*]chromenen (**3**) näher untersuchen. Über die thermische Umlagerung von **3** *via* Allyl-*o*-chinomethane **4** in 2-alkylierte 2*H*-Chromene **5** soll im folgenden berichtet werden (vgl. [6b]).



**II. Herstellung der Cyclopropa[*c*]chromene.** – Zur Gewinnung der Cyclopropa[*c*]chromene **14**, *trans*- und *cis*-**15**, *trans*- und *cis*-**16** und **17** wurden die entsprechenden 2*H*-Chromene **6**, **7**, **8** bzw. **9** nach Parham & Huestis [8] mit Dichlorcarben, generiert

aus Trichloressigsäure-äthylester mit Natriummethylat in Pentan, in Ausbeuten von 50–80% cyclopropanisiert<sup>1)</sup>. Reduktion der erhaltenen 9,9-Dichlor-cyclopropa[*c*]-chromene **10**, *trans*- und *cis*-**11**, *trans*- und *cis*-**12** und **13** mit Natrium und wässrigem Methanol in Äther nach der Methode von *Winstein & Sonnenberg* [10] (vgl. auch [11]) lieferte die gewünschten Cyclopropa[*c*]chromene in Ausbeuten von 60–95%<sup>2)</sup>.



**6:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

**7:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**8:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**9:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**10:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

*trans*-**11:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

*cis*-**11:** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

*trans*-**12:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

*cis*-**12:** R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H

**13:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**14:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

*trans*-**15:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

*cis*-**15:** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

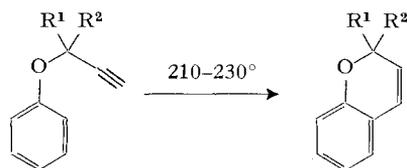
*trans*-**16:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

*cis*-**16:** R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H

**17:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

Durch Umsetzung von *trans*-**11** bzw. **13** mit Natrium und deuteriumoxidhaltigem O-d-Methanol in Äther wurden noch die in 9-Stellung quantitativ deuterierten Cyclopropa[*c*]chromene *trans*-9,9-d<sub>2</sub>-**15** bzw. 9,9-d<sub>2</sub>-**17** erhalten.

Die zur Synthese der Cyclopropa[*c*]chromene benötigten 2*H*-Chromene **6**, **7** und **9** wurden durch thermische Umlagerung der entsprechenden Propargyl-phenyläther **18**, **19** und **20** in *N,N*-Diäthylanilin gewonnen (vgl. exp. Teil) [12] [13]. 2-Äthyl-2*H*-chromen (**8**) stand aus der thermischen Umlagerung von *trans*-2-Methyl-cyclopropa[*c*]chromen (*trans*-**15**) zur Verfügung (vgl. exp. Teil und Abschnitt III).



**18:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

**19:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**20:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**6:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

**7:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

**9:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

Die Struktur der Cyclopropa[*c*]chromene und 2*H*-Chromene ist eindeutig bestimmt durch ihre NMR-, IR- und Massenspektren.

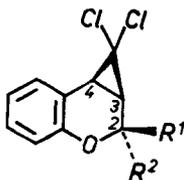
Die chemischen Verschiebungen und Kopplungen in den NMR.-Spektren der Cyclopropa[*c*]chromene und 2*H*-Chromene sind in den Tabellen 4 und 5 (exp. Teil) zusammengefasst. Wie erwartet, werden die Protonen an C-3 und C-4 in den 2*H*-Chromenen durch die Cyclopropanisierung stark nach höherem Feld verschoben, während die Protonen in 2-Stellung nur geringfügig beeinflusst werden. Chloratome

<sup>1)</sup> Nebenprodukte, die durch (C–H)-Einschiebungsreaktionen entstanden sein könnten, wurden nur in untergeordnetem Masse (<10%) beobachtet (vgl. [9]).

<sup>2)</sup> Wiederholte Reduktion der Dichlor-cyclopropa[*c*]chromene lieferte meist quantitative Ausbeuten der reduzierten Verbindungen (vgl. exp. Teil).

in 9-Stellung der Cyclopropa[*c*]chromene differenzieren im Vergleich zu H-Atomen in 9-Stellung die chemischen Verschiebungen von H an C-3 und C-4 stärker ( $\Delta\nu = 0,5\text{--}0,7$  ppm für Cl bzw.  $0,45\text{--}0,3$  ppm für H). Bei der Cyclopropanisierung von 2-Methyl- und 2-Äthyl-2*H*-chromen (**7** bzw. **8**) treten *trans*- und *cis*-isomere 9,9-Dichlor-cyclopropa[*c*]chromene im Verhältnis von ca. 5:1 auf. Im Falle der Methylverbindungen *trans*- und *cis*-**11** konnte das in geringerem Ausmass gebildete Isomere durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan rein erhalten werden (Smp.  $123^\circ$ ), während das andere Isomere in einer Reinheit von 92% gewonnen wurde (Smp.  $53^\circ$ ); 8% des Isomeren vom Smp.  $123^\circ$  konnten nicht davon abgetrennt werden (vgl. exp. Teil). Bei dem ölig anfallenden *trans*-/*cis*-Gemisch der Äthylverbindung **12** wurde keine Auftrennung vorgenommen. Auf Grund der Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und deren Lösungsmittelabhängigkeit beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Benzol (vgl. Tabelle 1) ordnen wir den in grösserem Ausmass entstan-

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der alicyclischen Protonen der 9,9-Dichlor-cyclopropa[*c*]chromene in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol<sup>a)</sup>



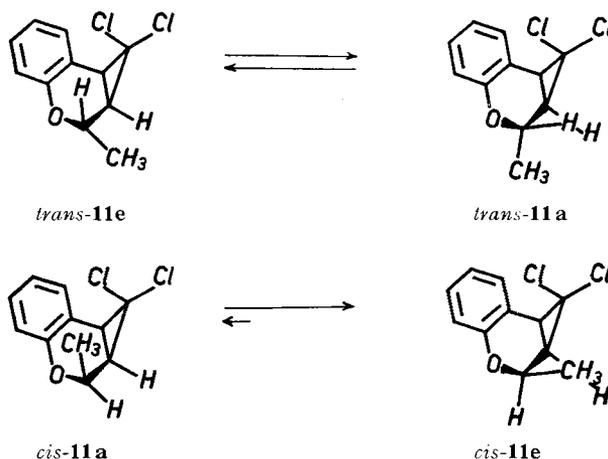
Verbindung	Lösungs- mittel	H an C-2	H an C-3	H an C-4	CH <sub>3</sub> bzw. CH <sub>2</sub> an C-2	CH <sub>3</sub> an C-1'
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H, <b>10</b>	CCl <sub>4</sub>	4,35/4,20	2,25	2,75	–	–
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,87/3,56	1,57	2,34	–	–
R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> , <i>trans</i> - <b>11</b>	CCl <sub>4</sub>	4,37	1,99	2,68	1,45	–
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4,15	1,58	2,40	1,01	–
R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H, <i>cis</i> - <b>11</b>	CCl <sub>4</sub>	4,07	2,20	2,78	1,65	–
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,57	1,66	2,46	1,35	–
R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , <i>trans</i> - <b>12</b>	CCl <sub>4</sub> <sup>b)</sup>	4,13	2,00	2,67	1,95–1,6	1,06
R <sup>1</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R <sup>2</sup> = H, <i>cis</i> - <b>12</b>	CCl <sub>4</sub> <sup>b)</sup>	3,80	2,22	2,77	1,95–1,6	1,16
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> , <b>13</b>	CCl <sub>4</sub>	–	2,08	2,77	1,67/1,21	–
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	–	1,68	2,44	1,44/0,85	–

<sup>a)</sup> Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard (vgl. auch Tabelle 4, exp. Teil).

<sup>b)</sup> Chemische Verschiebungen aus dem Gemisch-Spektrum entnommen.

denen Isomeren die *trans*-Konfiguration zu. Sowohl *trans*- als auch *cis*-**11** können nach Modellbetrachtungen in zwei Konformationen mit pseudoäquatorialer (*trans*- bzw. *cis*-**11e**) oder pseudoaxialer (*trans*- bzw. *cis*-**11a**) Lage der Methylgruppe an C-2 auftreten. Aus sterischen Gründen (nahezu ekliptische Lage der Methylgruppe und C-9

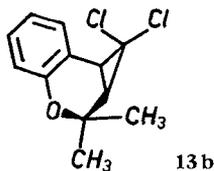
und der H-Atome an C-2 und C-3) sollte *cis*-**11a** im Vergleich zu *cis*-**11e** nur schwach vertreten sein, während bei *trans*-**11** beide Konformationen etwa gleich stark populiert sein sollten<sup>3)</sup>.



Bei *trans*-**11a** liegt die Methylgruppe im Anisotropiebereich des aromatischen Ringes. Sie sollte im Vergleich zur Methylgruppe in *cis*-**11e** bei höherem Feld erscheinen (gefunden  $\Delta\nu(\text{trans-cis-11}) = -0,20$  ppm für  $\text{CCl}_4$ ). Diese Differenz in den chemischen Verschiebungen wird beim Wechsel von  $\text{CCl}_4$  zu Benzol erwartungsgemäss erhöht ( $\Delta\nu(\text{trans-cis}) = -0,34$  ppm). Entsprechend den getroffenen Zuordnungen müssen umgekehrte Vorzeichen für die chemischen Verschiebungen des Protons an C-2 gelten. Man beobachtet  $\Delta\nu(\text{trans-cis}) = +0,30$  ppm in  $\text{CCl}_4$  und  $+0,58$  ppm in Benzol. Die getroffenen Zuordnungen werden bestätigt durch die chemischen Verschiebungen der beiden Methylgruppen in 9,9-Dichlor-2,2-dimethyl-cyclopropa[c]-chromen (**13**). Bei dieser Verbindung sollte aus sterischen Gründen nur **13b** populiert sein. Die beiden Methylgruppen erscheinen in  $\text{CCl}_4$  als Singulette bei 1,67 und 1,21 ppm. Beim Übergang zu Benzol werden sie nach 1,44 ( $\Delta_{\text{Benzol}}^{\text{CCl}_4} = 0,23$  ppm) bzw. 0,85 ppm

<sup>3)</sup> In *cis*-**11a** stehen die Methylgruppe an C-2 und das *endo*-Chloratom an C-9 annähernd 1,3-diaxial zueinander, während in *cis*-**11e** der Äthersauerstoff und das *endo*-Chloratom annähernd 1,3-diaxial stehen. Nimmt man diese Wechselwirkungen als vergleichbar an, so sollte der Unterschied in der Freien Konformationsenergie von *cis*-**11a** und *cis*-**11e**  $\geq 3$  kcal/Mol (eine ekliptische C/C- und H/H-Wechselwirkung, die nur in *cis*-**11a** vorhanden ist) betragen. Für *trans*-**11e** ergeben sich eine 1,3-diaxiale H/Cl-Wechselwirkung ( $\sim 0,2$  kcal/Mol [13a]) und zwei nahezu ekliptische H/C-Wechselwirkungen ( $\sim 1,6$  kcal/Mol). In *trans*-**11a** stehen  $\text{CH}_3$  an C-2 und H an C-2 mit C-9 bzw. H an C-3 gestaffelt, während der Äthersauerstoff und das *endo*-Chloratom an C-9 wiederum 1,3-diaxial zueinander stehen. Setzt man diese Wechselwirkung gleich einer 1,3-diaxialen OH/OH-Wechselwirkung (1,9 kcal/Mol [13a]), so ist die konformative Energiebilanz von *trans*-**11e** und *trans*-**11a** nahezu ausgeglichen (für Konformationsenergien vgl. [13a]). Diese Abschätzungen werden gestützt durch die beobachteten chemischen Verschiebungen der Methylgruppen in Tetrachlorkohlenstoff bei *trans*- und *cis*-**11** und **13**. Während die Position der pseudo-äquatorialen Methylgruppe in **13** mit der in *cis*-**11** übereinstimmt, stellt man für die Positionen der pseudoaxialen Methylgruppe in **13** und der Methylgruppe in *trans*-**11** eine Differenz von 0,24 ppm fest, was annähernd die Hälfte der Differenz in den chemischen Verschiebungen der Methylgruppen in **13** darstellt.

( $\Delta_{\text{Benzol}}^{\text{CCl}_4} = 0,36 \text{ ppm}$ ) verschoben. Auch hier erleidet die pseudo-axiale Methylgruppe die stärkere Verschiebung beim Wechsel des Lösungsmittels.



Über die bevorzugte Bildung von *trans*-Verbindungen bei der Umsetzung von 3-alkylsubstituierten Cycloalkenen mit Dichlorcarben ist noch wenig bekannt (vgl. [14]). Kürzlich wurde berichtet, dass 3-Methoxycyclohexen mit Dichlorcarben nahezu ausschliesslich zu *trans*-2-Methoxy-7,7-dichlor-norcaran (*cis*-Verbindung < 5%) reagiert [15].

**III. Thermische Umlagerung der Cyclopropa[*c*]chromene.** – Erhitzt man Cyclopropa[*c*]chromen (**14**) in *N,N*-Diäthylanilin (DÄA) auf 250°, so wandelt es sich mit einer Kinetik 1. Ordnung und einer Halbwertszeit von 260 Min. (vgl. Tabelle 2) in

Tabelle 2. Umlagerungsgeschwindigkeiten 1. Ordnung der Cyclopropa[*c*]chromene in *N,N*-Diäthylanilin<sup>a)</sup> bei 250,0° ± 0,5°

Verbindung	$k \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (min)	Verbindung	$k \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (min)
 <b>14</b>	2,67	260	 <i>trans</i> - <b>16</b>	24,2 <sup>b)</sup>	28,5
 <i>trans</i> - <b>15</b>	25,2	27,5	 <i>cis</i> - <b>16</b>	0,41 <sup>b)</sup>	1710
 <i>cis</i> - <b>15</b>	0,475	1460	 <b>17</b>	4,78	145

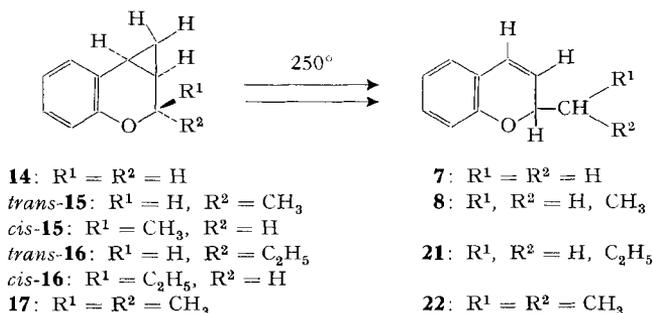
<sup>a)</sup> Verdünnung 1 : 100.

<sup>b)</sup>  $k$ -Werte bestimmt am Isomerengemisch.

2-Methyl-2*H*-chromen (**7**) als einziges Reaktionsprodukt um (vgl. [6b])<sup>4)</sup>. Bei 18-stdg. Erhitzen auf 250° ist **14** quantitativ umgelagert und man isoliert **7** in 56% Ausbeute. Der Rest ist polymeres Material, da sich **7** unter den Reaktionsbedingungen leicht polymerisiert. Aus *trans*-2-Methyl-cyclopropa[*c*]chromen (*trans*-**15**) entsteht schon beim Erhitzen auf 200° in *N,N*-Diäthylanilin 2-Äthyl-2*H*-chromen (**8**). Die Halbwerts-

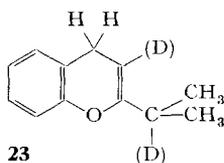
<sup>4)</sup> Cyclopropa[*c*]chromen wurde von französischen Autoren als thermisch stabil beschrieben [16].

zeit der Umwandlung bei 250° beträgt 27,5 Min. (Tabelle 2). *trans*-**15** wird unter den Reaktionsbedingungen nicht in *cis*-**15** umgewandelt. *cis*-**15** ist im Vergleich zu *trans*-**15** thermisch wesentlich stabiler und lagert sich bei 250° nur langsam (Tabelle 2) ebenfalls in **8** um. Dieselbe Beobachtung macht man bei *trans*- und *cis*-2-Äthyl-cyclopropa[*c*]-chromen (*trans*- und *cis*-**16**), die sich beide in N,N-Diäthylanilin bei 250° in 2-Propyl-2*H*-chromen (**21**) umlagern (vgl. Tabelle 2). Die Thermolyse von 2,2-Dimethyl-cyclopropa[*c*]chromen (**17**) bei 250° in N,N-Diäthylanilin liefert ebenfalls mit einer Kinetik 1. Ordnung und einer Halbwertszeit von 145 Min. als einziges Produkt 2-Isopropyl-2*H*-chromen (**22**). Die Ausbeute an isolierbaren Chromenen liegen wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit bei 50–60%. Die beobachteten thermischen Umlagerungen erfolgen nach dem Schema:



In dieses Reaktionsbild passt auch die kürzlich berichtete, thermische Umlagerung von 4-Äthoxy-cyclopropa[*c*]chromen in 4-Äthoxy-2-methyl-2*H*-chromen [17].

Um weiteren Aufschluss über den Reaktionsmechanismus dieser thermischen Isomerisierungen zu erhalten, wurden *trans*-9,9-d<sub>2</sub>-**15** und 9,9-d<sub>2</sub>-**17** umgelagert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sowohl *trans*-9,9-d<sub>2</sub>-**15** als auch 9,9-d<sub>2</sub>-**17** lieferten dabei die spezifisch an C-1' und C-3 deuterierten Chromene **8** bzw. **22**. Die Chromene aus Versuch 2 und 6 (vgl. Tabelle 3) enthielten ausserdem noch Deuterium im aromatischen Kern. Bei der Umlagerung von 9,9-d<sub>2</sub>-**17** in der Gasphase konnte als Nebenprodukt in 30% Ausbeute (bezogen auf destillierte Produkte) das an C-1' und C-3 deuterierte 1,3-H-Verschiebungsprodukt 2-Isopropyl-4*H*-chromen (**23**) isoliert werden. **23** zeigte im NMR.-Spektrum für 2 H an C-4 ein



breites Singulett bei 3,33 ppm, während das Proton an C-3 (Deuterierungsgrad ca. 50%) bei 4,57 ppm als triplettartiges Multipllett erschien. Die Resonanzpositionen für H an C-1' und für H an C-2' lagen bei 2,3 bzw. 1,1 ppm (vgl. exp. Teil). Die chemischen Verschiebungen für H an C-4 und C-3 stimmen gut mit den Werten für das 4*H*-Chromen (3,34 bzw. 4,83 ppm) überein [8].

Tabelle 3. Deuteriumverteilung in 2-Äthyl- (**8**) und 2-Isopropyl-2H-chromen (**22**) aus der thermischen Umlagerung von trans-9,9-Dideuterio-2-methyl- (trans-9,9-d<sub>2</sub>-**15**) bzw. 9,9-Dideuterio-2,2-dimethyl-cyclopropa[c]chromen (9,9-d<sub>2</sub>-**17**)<sup>a</sup>

Ver- such	Verbindung erhitzt	Lösungs- mittel (Verdün- nung)	Reaktions- bedin- gungen (°C/Std.)	Durch Integration des NMR.-Spektrums von <b>8</b> und <b>22</b> erhaltene Werte für:				Gesamt-D- Gehalt <sup>e</sup> )	
				H an C-2 <sup>b</sup> )	D an C-3	D an C-4	D an C-1'	NMR.	Verbr.
1	trans-9,9-d <sub>2</sub> - <b>15</b>	Octan (1:10)	230/24	1,00	0,62	0,0	0,85	1,47	1,54
2	trans-9,9-d <sub>2</sub> - <b>15</b>	DÄÄ-d <sub>3</sub> (1:23) <sup>d</sup>	230/26	1,00	0,78	0,0	0,71	3,26	3,08 <sup>e</sup> )
3	Chromen <b>8</b> aus Vers. 2	DÄÄ (1:20)	230/26	1,00	0,69	0,0	0,23	2,00	1,95 <sup>f</sup> )
4	9,9-d <sub>2</sub> - <b>17</b>	Gasphase (ca. 400 Torr)	255/46	1,00	0,48	0,0	0,31	–	–
5	9,9-d <sub>2</sub> - <b>17</b>	DÄÄ (1:18)	250/22	1,00	0,33	0,0	0,15	0,48	0,58
6	9,9-d <sub>2</sub> - <b>17</b>	DÄÄ-d <sub>3</sub> (1:20)	250/22	1,00	0,87	0,0	0,83	3,22	3,15 <sup>g</sup> )

a) Gesamt-D-Gehalt in den Edukten 2,00 D/Molekel.

b) Als Standard 1,00 H gesetzt.

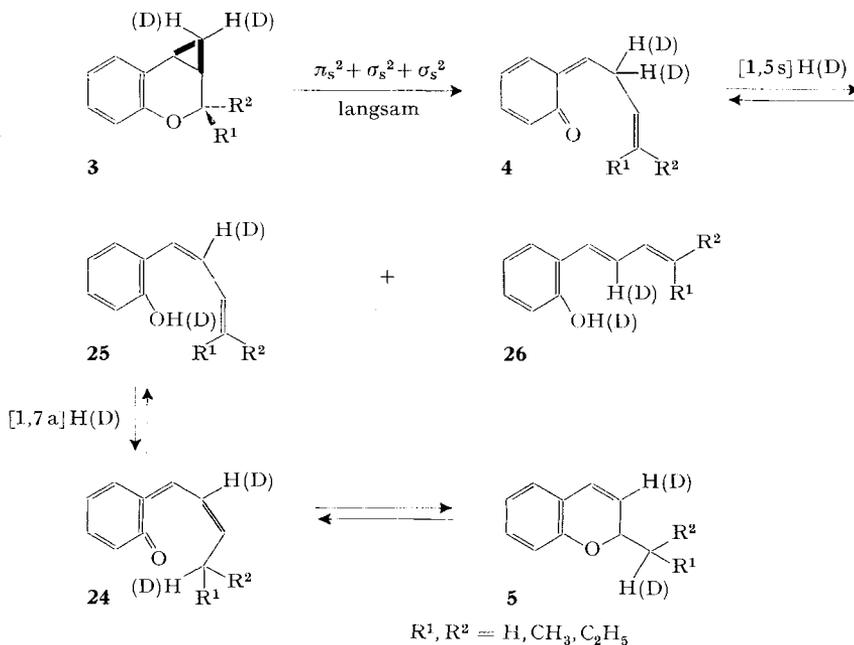
c) Verbr. = D-Gehalt aus Verbrennungsanalyse.

d) DÄÄ-d<sub>3</sub> = N,N-Diäthylanilin-2,4,6-d<sub>3</sub>.

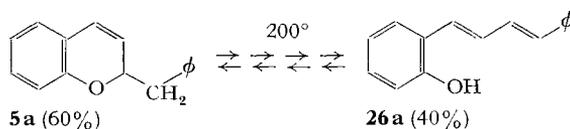
e) 1,00 D im Kern.

f) 0,70 D im Kern.

g) 1,52 D im Kern.

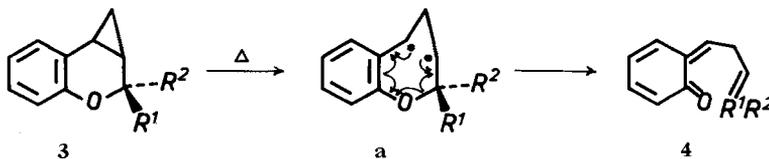


**IV. Diskussion.** – Die Umlagerung der Cyclopropa[*c*]chromene in 2-Alkyl-2*H*-chromene lässt sich durch das nachfolgende, detaillierte mechanistische Schema rationalisieren. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umlagerung **3** → **5** ist die unter den Versuchsbedingungen nicht reversible «homoelektrocyclische» Ringöffnung der Cyclopropa[*c*]chromene **3** unter Aufhebung der  $\sigma$ -Bindungen O/C-2 und C-3/C-4 und Bildung eines *cis*- $\omega$ -Allyl-*o*-chinomethans **4**. Dieses kann unter rascher [1,5*s*] H-Verschiebung in die 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenole **25** und **26** übergehen. Dass diese Phenole sich unter den Versuchsbedingungen quantitativ in 2-Alkyl-2*H*-chromene **5** umlagern, wurde kürzlich gezeigt [7a] [19] (vgl. auch [6b] [18]). Der Reaktionsmechanismus erklärt das ausschliessliche Auftreten von Deuterium an C-1' und C-3 bei der Umlagerung von 9,9-Dideutero-cyclopropa[*c*]chromenen (*trans*-9,9-d<sub>2</sub>-**15** und 9,9-d<sub>2</sub>-**17**, vgl. Tabelle 3). Der Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff an C-1' und C-3 (vgl. Versuche 1, 4 und 5, Tabelle 3) erfolgt in den phenolischen Zwischenstufen, die bei den angewendeten Reaktionstemperaturen im Gleichgewicht mit den 2*H*-Chromenen stehen [6b] [7a]. Das thermische Gleichgewicht **5** ⇌ **25** ⇌ **26** liegt bei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> fast ganz auf der Chromenseite. Bei der Einführung eines Benzylrestes in 2-Stellung der 2*H*-Chromene (**5a**) verschiebt sich dieses Gleichgewicht auf Grund des Gewinns von Resonanzenergie in Richtung der 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenole (**26a**) [6b].



Die phenolischen Zwischenstufen vom Typ **25** und **26** können durch reversible Protonierung von N,N-Diäthylanilin Deuterium aus den Stellungen 2, 4 und 6 des deuterierten Anilins aufnehmen und (sehr wahrscheinlich auch auf der Phenolstufe) in den aromatischen Kern der Chromene einbauen (vgl. Versuche 2 und 6, Tabelle 3). Andererseits kann über die reversible Ringöffnung der Chromene Deuterium aus den Stellungen 1' und 3 und dem aromatischen Kern beim Erhitzen in N,N-Diäthylanilin ausgewaschen werden (vgl. Versuch 3, Tabelle 3).

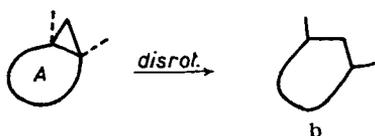
Von besonderem Interesse ist der erste, langsame Schritt der Umlagerung, d. h. die Ringöffnung der Cyclopropa[*c*]chromene. Eine geschwindigkeitsbestimmende radikalische Öffnung des Dreiringes zu einem Benzyl-Alkyl-Biradikal **a**, das sich dann rasch zum substituierten Chinomethan **4** umlagert, scheint auf Grund der beobachteten, beachtlichen Unterschiede in den Umlagerungsgeschwindigkeiten von *cis*- und



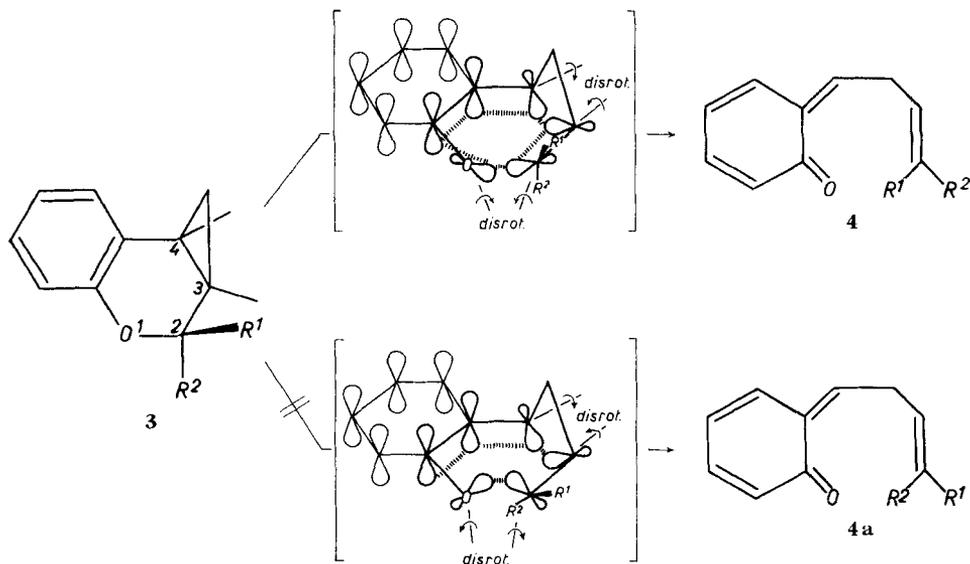
*trans*-**15** und *cis*- und *trans*-**16** ( $k_{cis}/k_{trans} \approx 55$ , vgl. Tabelle 2) unwahrscheinlich. Die sterische Wechselwirkung zwischen der Methylengruppe des Dreiringes und des *cis*-ständigen Alkylsubstituenten in 2-Stellung (Methyl, Äthyl) liesse beim Auftreten des Biradikals **a** für die Cyclopropa[*c*]chromene mit einem *cis*-2-Alkylsubstituenten **15**

und **16** eine im Vergleich zu den *trans*-Verbindungen grössere Reaktionsgeschwindigkeit erwarten, was aber nicht beobachtet wird. Auch eine geschwindigkeitsbestimmende radikalische Spaltung der (O/C-2)-Bindung scheint wenig wahrscheinlich, da die bei der Homolyse einer  $\sigma$ -Bindung in der Regel auftretende Reaktionsbeschleunigung bei erhöhter Alkylsubstitution am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (C-2 in den Cyclopropa[c]chromenen) nicht beobachtet wird (vgl. hierzu [20]).

Die beobachtete Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeiten von der Stereochemie der Cyclopropa[c]chromene scheint eher stereoelektronischer Natur zu sein. Verläuft die Ringöffnung der Cyclopropa[c]chromene im Sinne einer ( $\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \sigma_s^2$ )-Reaktion, so kann die Dreiringbindung (C-3/C-4) und die (O/C-2)-Bindung nur disrotatorisch geöffnet werden. Da die Dreiringbindung Teil eines sechsgliedrigen Ringes A ist, kann die Öffnung aus sterischen Gründen nur zu einem *cis,cis*-verknüpften System **b** führen<sup>5)</sup>, denn die Lösung der (O/C-2)-Bindung erfolgt synchron



zur Lösung der Dreiringbindung. Von den zwei möglichen Richtungen der disrotatorischen Öffnung der (O/C-2)-Bindung sollte jene stark bevorzugt sein, die schon im Übergangszustand der Ringöffnungen eine effektive Überlappung der an den Zentren 1, 2, 3 und 4 sich entwickelnden *p*-Orbitale zulässt. Dies erklärt die beobachteten

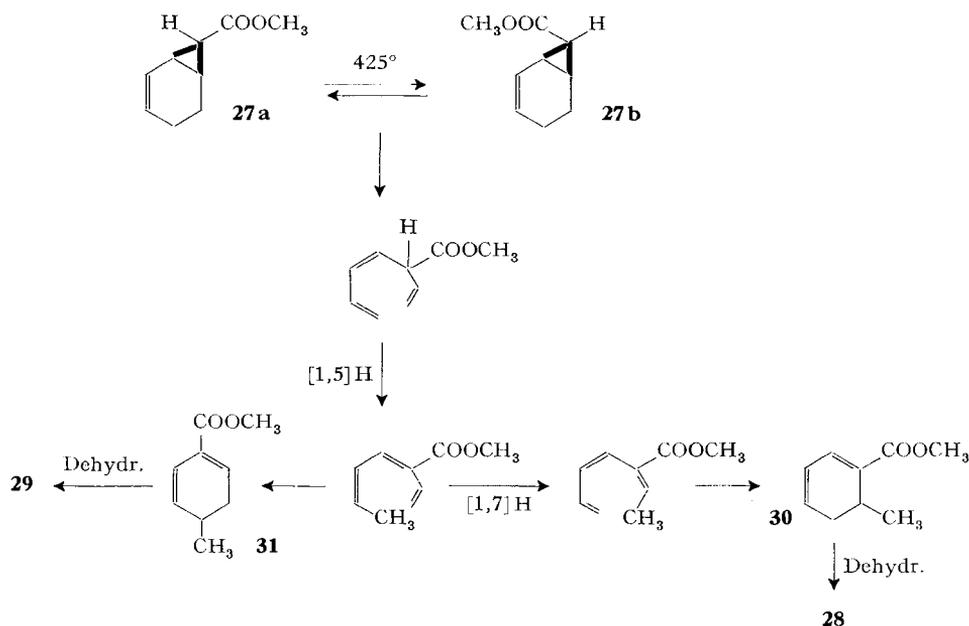


starken Unterschiede in den Umlagerungsgeschwindigkeiten von *cis*- und *trans*-**15** bzw. **16** (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = H, und *vice versa*). Im Falle der *cis*-Verbindungen

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu z. B. die Solvolysengeschwindigkeiten von Bicyclo[n.1.0]alkyl-tosylaten (n = 3, 4, ...) in Abhängigkeit von der Grösse des Ringes A [21].

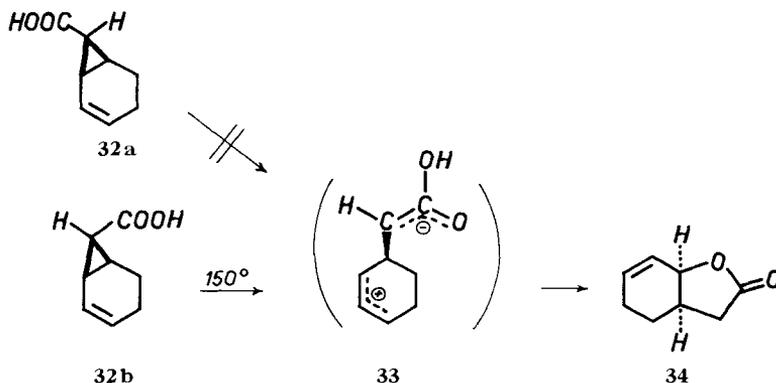
muss  $R^1$  bei der Ringöffnung obligatorisch gegen die Methylengruppe des Dreiringes bewegt werden, was zu einer *cis*-Stellung von  $R^1$  und der Methylengruppe (C-9) im Produkt führt. Bei den *trans*-Verbindungen ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ) ist eine solche Drehbewegung der Öffnung hemmende sterische Wechselwirkung nicht vorhanden. Im Produkt stehen  $R^2$  und die Methylengruppe (C-9 im Edukt) *trans* zueinander<sup>6)</sup>. Die gegebene Analyse sollte allgemein für die «homoelektrocyclische» Ringöffnung von 2-Norcaren-Systemen gelten. Hierüber liegen noch keine experimentellen Befunde vor.

*Berson & Hand* [2] beobachteten bei der Pyrolyse von *exo*- und *endo*-7-Methoxycarbonyl-2-norcaren (**27a** und **27b**) in der Gasphase bei 425° neben einer Zahl von Produkten auch das Auftreten von *o*- und *p*-Tolylsäure-methylester (**28** und **29**) und ihrer Dihydroprodukte **30** und **31** in einer Menge von 9 bzw. 18% der flüchtigen Anteile. Die Bildung von **30** und **31** bzw. deren Folgeprodukten **28** und **29** wurde von den Autoren im Sinne einer «homoelektrocyclischen» Ringöffnung des 2-Norcaren-Systems mit nachfolgenden [1,5]- und [1,7]-H-Verschiebungen und Elektrocyclisierung gedeutet.

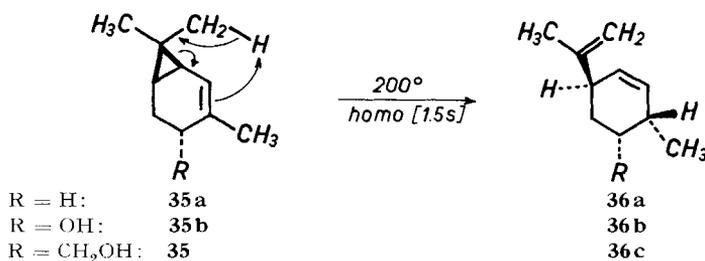


Anders verhalten sich die freien Säuren **32a** und **32b** beim Erhitzen. Während die *exo*-Säure **32a** bis 150° stabil ist, lagert sich die *endo*-Säure, wahrscheinlich über das Zwitterion **33**, in das *cis*-Lacton **34** um [3]. Ein ganz analoges Verhalten zeigt auch die 2-Norcaren-7,7-dicarbonsäure [3].

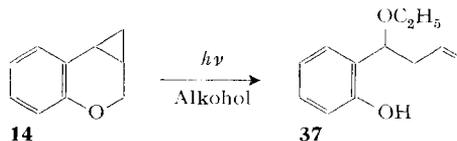
<sup>6)</sup> Es ist interessant, dass sich die Halbwertszeit der Umlagerung der Dimethylverbindung **17** aus den Halbwertszeiten der Umlagerung für den Grundkörper **14** und die beiden 2-Methylverbindungen *cis*- und *trans*-**15** abschätzen lässt:  $\tau_{1/2}$  für **17**: abgeschätzt 154 Min., gefunden 145 Min. (vgl. Tabelle 2). Dies deutet ebenfalls auf den überwiegenden Einfluss der stereoelektronischen Effekte bei der Ringöffnung hin.



2-Norcaren-Systeme mit Alkylsubstituenten in 7-Stellung erleiden beim Erhitzen keine «homoelektrocyclische» Ringöffnung, sondern gehen bevorzugt [1,5s]-homosigmatropische H-Verschiebungen ein. So lagern sich beim Erhitzen auf 200° (+)- $\Delta^4$ -Caren (**35a**) in (+)-Isolimonen (**36a**), und die entsprechenden 3-substituierten  $\Delta^4$ -Carene **35b** und **35c** in **36b** und **36c** um [4].



Neuerdings wurde von uns auch das photochemische Verhalten von Cyclopropa[*c*]-chromenen untersucht [22]. Bestrahlung von Cyclopropa[*c*]chromen (**14**) in Alkohol liefert dabei in guter Ausbeute das 2-(1'-Äthoxybut-3'-en-yl)-phenol (**37**). Über diese Reaktion wird noch ausführlich berichtet werden.



Wir danken Herrn Prof. *W.v. Philipsborn* und Herrn Dr. *T. Winkler* für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *M. Hesse* für Massenspektren, Herrn Prof. *K. Grob* für wertvolle Ratschläge bei der Gas-Chromatographie und Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren. Die vorliegende Arbeit wurde wieder in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** – *Smp.* mit dem Schmelzpunktsapparat *Mettler* FP-2. – *IR.-Spektren*, als Film oder in Tetrachlorkohlenstoff; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . – *NMR.-Spektren* in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 oder 100 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; *S* = Singulett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *Q* = Quartett, *Qi* = Quintett, *Sep* = Septett und *M* = Multiplett. –

*Massenspektren* (MS.) an einem CEC-21-110B-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). - *Abdampfoperationen* mit dem Rotationsverdampfer bei 20°-30°/12 Torr. *Destillation* kleiner Substanzmengen im Kugelrohr (Luftbad). Die verwendeten *Lösungsmittel* wurden über Molekularsieben oder Calciumhydrid getrocknet und unter Argon destilliert. Die *Chromene* wurden stets unter Argon gehalten. - Analytische *Dünnschichtchromatogramme* (DC.) erfolgten an Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck), präparative (präp. DC.) an Kieselgel PF<sub>254</sub> (Merck). Sprühreagenzien: 1-proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10-proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. - Analytische *Gas-Chromatogramme* (GC.) an den C. Erba Geräten, Modelle C, D und GI (FID). Verwendete Trennkolonnen: Glaskapillarkolonnen nach Grob [23] (20-30 m x 0,35 mm) beladen mit XE 60 und PG 400; Trägergas Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der GC. erfolgte durch Ausmessen der Höhen der Kapillarkolonnenpikie [24], mit einem Disc-Integrator, und zur Bestimmung der Kinetiken mit einem elektronischen Integrator (Infotronics CRS-101). Die angegebenen Werte stellten die Mittel aus drei GC. dar. Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. - Die quantitativen *D-Bestimmungen* erfolgten nach Horaček [25]-Frohofer mit infrarotspektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verbrennungswassers und NMR.-spektroskopisch (vgl. [26]). - Die präparativen *thermischen Umlagerungen* wurden im Hochvakuum (10<sup>-2</sup> Torr) in Pyrex-Bombenrohren (Volumen ca. 40 bzw. 140 ml), die ausgedämpft und mit bidest. Wasser gespült worden waren, vorgenommen. Die Temperaturkonstanz im Bombenofen betrug ± 2°. Die analytischen thermischen Umlagerungen erfolgten im Hochvakuum (10<sup>-2</sup> Torr) in Pyrex-Bömbchen (Volumen ca. 3 ml), die wie beschrieben behandelt worden waren. Die Temperaturkonstanz im Bombenofen betrug ± 0,5°.

## 1. Herstellung der 2H-Chromene

1.1. 2H-Chromen (6) (vgl. [8] [12]). - 1.1.1. *Propargyl-phenyläther* (18): Der Äther 18 wurde wie beschrieben [12] hergestellt. Das Produkt zeigte im GC. nur *einen* Pik und stimmte in allen spektralen Eigenschaften mit den Angaben der Literatur [12] überein. NMR. (60 MHz): 7,5-6,6 (*M*; 5 arom. H), 4,52 (*D*,  $J_{1',3'}$  = 2,5 Hz; 2 H an C-1'), 2,33 (*T*; H an C-3').

1.1.2. *Thermische Umlagerung des Propargyl-phenyläthers* (18): 25 g 18 wurden in 100 ml N,N-Diäthylanilin (DÄA) gelöst und in zwei Bombenrohren 13 Std. im HV. auf 230° erhitzt. Das Gemisch wurde in ca. 200 ml Pentan aufgenommen und das DÄA durch Ausschütteln mit 2N Schwefelsäure entfernt. Zur Neutralisation wurde die Pentanphase je zweimal mit Natriumhydrogencarbonat- und gesätt. Kochsalz-Lösung gewaschen. Das *Chromen* (6) wurde bei 54°/2 Torr destilliert und als farbloses, im GC. einheitliches Öl erhalten. Ausbeute 14,3 g (57%)<sup>7)</sup>. IR.: 1640 (konj. C=C), 1230, 1035 (aromat. Äther), 755 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 5.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O (132,15) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,86 H 6,01%

1.2. 2-Methyl-2H-chromen (7) (vgl. [27]). - 1.2.1. *1'-Methyl-propargyl-phenyläther* (19) (vgl. [28]): But-1-in-3-yl-tosylat (hergestellt nach [29]; Smp. 43°) wurde nach Literaturangaben [28] mit Natriumphenolat in Alkohol zu 19 umgesetzt. Ausbeute nach Destillation bei 48°/1 Torr 49%. IR.: 3300 (≡C-H), 1235, 1040 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz): 7,35-6,65 (*M*; 5 arom. H), 4,77 ( $Q \times D$ ,  $J_{CH_3,1'}$  = 6,5 Hz,  $J_{1',3'}$  = 2 Hz; H an C-1'), 2,30 (*D*; H an C-3'), 1,62 (*D*; CH<sub>3</sub> an C-1').

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O (146,18) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 81,83 H 6,78%

1.2.2. *Thermische Umlagerung des 1'-Methyl-propargyl-phenyläthers* (19): 28 g 19 wurden wie unter 1.1.2. beschrieben in der vierfachen Menge DÄA 2 Std. bei 230° gehalten und aufgearbeitet. Man erhielt nach Destillation bei 62°/2 Torr 24 g (85%) 7 als farbloses, im GC. einheitliches Öl. IR.: 1640 (konj. C=C), 1230, 1033 (aromat. Äther), 770, 745 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 5. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O (146,18) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 82,00 H 7,12%

1.3. 2,2-Dimethyl-2H-chromen (9) (vgl. [13] [27]). - 1.3.1. *1',1'-Dimethyl-propargyl-phenyläther* (20): 38 g 3-Chlor-3-methyl-but-1-in (0,36 Mol) (hergestellt nach [30] in 40% Ausbeute; Sdp. 28-34°/150 Torr), 37,5 g Phenol (0,40 Mol), 66 g Kaliumcarbonat (0,48 Formelgewicht) und 34 g Kaliumjodid (0,2 Formelgewicht) wurden in 120 ml Aceton während 24 Std. unter Rückfluss ge-

<sup>7)</sup> Die relativ hohe Ausbeute an 6 (57%) im Vergleich zur Literaturangabe (24% [12]) ist höchstwahrscheinlich auf den Ausschluss von Luftsauerstoff bei der Umlagerung zurückzuführen.

kocht. Man destillierte das Aceton ab, nahm in Wasser auf und schüttelte mit Pentan aus. Phenolische Bestandteile wurden durch Ausschütteln mit 10-proz. Natronlauge entfernt. Man erhielt nach Destillation bei 47°/1,5 Torr 22 g **20** (37%) als farbloses, im GC. einheitliches Öl. IR.: 3290 ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2105 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 1385, 1365 ( $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1235, 1220 (aromat. Äther), 755 (5 benachb. aromat. H). NMR. (60 MHz): 7,4–6,6 (*M*; 5 aromat. H), 2,40 (*S*; H an C-3'), 1,59 (*S*; 2  $\text{CH}_3$  an C-1').

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$  (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,58 H 7,69%

1.3.2. *Thermische Umlagerung des 1',1'-Dimethyl-propargyl-phenyläthers (20)*: 22 g **20** wurden wie unter 1.1.2. beschrieben in der vierfachen Menge DÄA 1,67 Std. auf 208° erhitzt und aufgearbeitet. Man erhielt nach Destillation bei 42°/0,5 Torr 17 g **9** (77%) als farbloses, im GC. einheitliches Öl. IR.: 1643 (konj. C=C), 1380, 1362 ( $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1262, 1123 (aromat. Äther), 771 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 5.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$  (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,75 H 7,60%

1.4. 2-Äthyl-2H-chromen (**8**): Siehe 3.2.1. - 1.4.1. 2-Äthyl-1',3-dideuterio-2H-chromen (1',3-d<sub>2</sub>-**8**): Siehe 3.2.2.

1.5. 2-Propyl-2H-chromen (**21**): Siehe 3.3.

1.6. 2-Isopropyl-2H-chromen (**22**): Siehe 3.4.1. - 1.6.1. 1',3-Dideuterio-2-isopropyl-2H-chromen (1',3-d<sub>2</sub>-**22**): Siehe 3.4.2.

## 2. Herstellung der Cyclopropa[c]chromene

2.1. *Cyclopropa[c]chromen (14)* (vgl. [16] [31]). - 2.1.1. 9,9-Dichlor-cyclopropa[c]chromen (**10**): Man bereitete **10** nach Angaben der Literatur [8] in 61% Ausbeute durch Addition von Dichlorcarben, generiert aus Trichloressigsäure-äthylester und Natriummethylat, an 2H-Chromen (**6**). **10** stimmte in allen spektralen Eigenschaften mit den Literaturangaben [8] überein. Smp. 47° (Pentan). NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 214/216 (*M*<sup>+</sup>, 26/17), 179/181 (100/34), 165/167 (3/2), 149/151 (10/3), 144 (28), 131 (18), 115 (56).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$  (215,08) Ber. C 55,81 H 3,72% Gef. C 56,01 H 3,69%

2.1.2. *Reduktion von 9,9-Dichlor-cyclopropa[c]chromen (10)* (vgl. [10] [11]): Zu einer Lösung von 6 g **10** (0,028 Mol) in 21 ml Äther wurden unter Rühren während 2 Std. 13 g Natrium in kleinen Kügelchen und gleichzeitig eine Mischung aus 70 ml Methanol und 14 ml Wasser gegeben. Dann wurde ca. 2 Std. gerührt und nochmals während einer Std. 6,5 g Natrium und gleichzeitig 27 ml Methanol gemischt mit 5 ml Wasser zugesetzt. Nach Rühren über Nacht wurde mit 100 ml Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Pentans wurde bei 47°/0,05 Torr destilliert. Man erhielt 2,94 g *Cyclopropa[c]chromen (14)* (66%) als farbloses, im GC. einheitliches Öl. Der Destillationsrückstand (1,8 g) bestand ausschliesslich aus unreaktiertem Edukt. Alle spektralen Eigenschaften von **14** stimmten mit den Angaben der Literatur [31] überein. NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 146 (*M*<sup>+</sup>, 98), 145 (78), 132 (12), 131 (100), 129 (12), 128 (10), 127 (16), 118 (19), 117 (19), 116 (10), 115 (28).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$  (146,18) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 81,90 H 6,70%

2.2. *trans- und cis-2-Methyl-cyclopropa[c]chromen (trans- und cis-15)*. - 2.2.1. *trans- und cis-9,9-Dichlor-2-methyl-cyclopropa[c]chromen (trans- und cis-11)*: Die Herstellung von *trans-* und *cis-11* erfolgte in Anlehnung an die beschriebene Herstellung von 9,9-Dichlor-cyclopropa[c]chromen (vgl. [8] und 2.1.1.). 114 g 2-Methyl-2H-chromen (**7**) (0,78 Mol) wurden in 600 ml trockenem Pentan gelöst und unter Rühren und Stickstoff mit 82 g pulverförmigem Natrium-methylat (1,52 Formelgewichte) versetzt. Man kühlte eine Std. mit einem Gemisch aus kleingehacktem Eis und festem Kohlendioxid und versetzte darauf mit 272 g Trichloressigsäure-äthylester (1,44 Mol). Die Apparatur war mit einem Kohlendioxidkühler ausgerüstet, um bei der leicht exothermen Reaktion Substanzverluste zu vermeiden (vgl. [8]). Man rührte 7 Std. unter Kühlung und liess über Nacht auftauen. Nach der Zugabe von Wasser wurde mit einem Pentan-Äther-Gemisch (2:1) extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Substanz fraktioniert. Man erhielt bei 84°/0,06 Torr 145 g (81%) *trans-cis-11*-Gemisch als Öl, das beim Stehen im Eisschrank erstarrte. Das Gemisch bestand laut GC. zu 83% aus *trans-11* und zu 17% aus *cis-11*. In geringen Mengen (<8%) traten nicht identifizierte Nebenprodukte auf. Die Trennung von *trans-* und *cis-11* erfolgte durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Pentan.

trans-9,9-Dichlor-2-methyl-cyclopropa[c]chromen (trans-**11**) konnte durch fraktionierte Kristallisation bei Raumtemperatur bis auf 92% angereichert werden. Die restlichen 8% an cis-**11** konnten weder durch weiteres Kristallisieren noch durch Zonenschmelzen entfernt werden (starke Sublimation). trans-**11** kristallisierte in weissen Drusen; Smp. 53°. IR.: 1223, 1068 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 228/230 ( $M^+$ , 30/17), 193/195 (100/30), 158 (30), 157 (25), 165/167 (12/4), 149/151 (40/10), 132 (30).

$C_{11}H_{10}Cl_2O$  (229,12) Ber. C 57,64 H 4,37 Cl 30,95% Gef. C 57,67 H 4,41 Cl 29,91%

cis-9,9-Dichlor-2-methyl-cyclopropa[c]chromen (cis-**11**) konnte rein erhalten werden (GC.) und kristallisierte aus Pentan in farblosen Prismen; Smp. 123°. IR.: 1232, 1040 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 228/230 ( $M^+$ , 30/17), 193/195 (100/30), 158 (30), 157 (25), 165/167 (6/2), 149/151 (35/10), 132 (30).

$C_{11}H_{10}Cl_2O$  (229,12) Ber. C 57,64 H 4,37 Cl 30,95% Gef. C 57,77 H 4,39 Cl 31,16%

2.2.2. Reduktion von trans-9,9-Dichlor-2-methyl-cyclopropa[c]chromen (trans-**11**): 6 g trans-**11** (cis-**11**-Gehalt 8%) wurden wie unter 2.1.2. beschrieben reduziert. Man erhielt nach Destillation bei 40°/0,02 Torr 2,43 g trans-2-Methyl-cyclopropa[c]chromen (trans-**15**) (58%), das 8% an cis-**15** enthielt (GC.). IR.: 1220, 1037 (aromat. Äther), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 160 ( $M^+$ , 66), 159 (23), 145 (100), 132 (10), 131 (60), 118 (18), 117 (15), 116 (10), 115 (34).

$C_{11}H_{12}O$  (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,45 H 7,61%

2.2.3. Reduktion von cis-9,9-Dichlor-2-methyl-cyclopropa[c]chromen (cis-**11**): 4 g cis-**11** wurden wie unter 2.1.2. beschrieben reduziert. Da das Rohprodukt nur 40% cis-**15** enthielt (GC.), wurde es ein zweites Mal reduziert. Man erhielt nach Destillation bei 55°/1 Torr 2,7 g (96%) cis-**15** als farbloses, im GC. einheitliches Öl. IR.: 1230, 1048 (aromat. Äther), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 160 ( $M^+$ , 69), 159 (24), 145 (100), 132 (11), 131 (58), 118 (17), 117 (13), 116 (9), 115 (27).

$C_{11}H_{12}O$  (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,34 H 7,44%

2.2.4. Deuterierende Reduktion von trans-9,9-Dichlor-2-methylcyclopropa[c]chromen (trans-**11**): 5,4 g trans-**11** (cis-**11**-Gehalt 13%) wurden in 25 ml Äther mit 63 ml Methanol-O-d, 10 ml Deuteriumoxid und 11 g Natriumkügelchen und nach 2 Std. mit weiteren 24 ml Methanol-O-d, 3 ml Deuteriumoxid und 5,5 g Natrium wie unter 2.1.2. beschrieben reduziert<sup>8)</sup>. Destillation bei 85°/2,5 Torr ergab 3,37 g (87%) trans-9,9-Dideuterio-2-methyl-cyclopropa[c]chromen (trans-9,9- $d_2$ -**15**), das 13% an deuteriertem cis-**15** enthielt (GC.). IR.: 1222, 1058 (aromat. Äther), 755 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 4; im Bereich von 1,0–0,75 (H an C-9) wurde < 0,1 H gefunden. Die Verbrennungsanalyse lieferte 2,04 D/Molekel. MS.: 162 ( $M^+$ , 79), 161 (26), 160 (9), 147 (100), 133 (36), 132 (42), 120 (8), 119 (23), 118 (23), 117 (25), 116 (16).

$C_{11}H_{10}D_2O$  (162,23) Ber. C 81,44 H 6,17% Gef. C 81,24 H 6,19%

2.3. trans,cis-2-Äthyl-cyclopropa[c]chromen (trans,cis-**16**). – 2.3.1. trans,cis-2-Äthyl-9,9-dichlor-cyclopropa[c]chromen (trans,cis-**12**): 4 g 2-Äthyl-chromen (**8**) wurden wie unter 2.2.1. beschrieben cyclopropanisiert. Destillation bei 95°/0,05 Torr ergab 4,41 g (75%) trans,cis-**12**, das noch Nebenprodukte enthielt. Man chromatographierte an 80 g Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel und erhielt nach Destillation 2,05 g trans,cis-**12** als leicht gelbes Öl, das im GC. noch 5% eines nicht identifizierten Nebenproduktes erkennen liess. trans,cis-**12** bestand zu 81% aus der trans- und zu 19% aus der cis-Verbindung. IR.: 1232 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tabelle 4.

$C_{12}H_{12}Cl_2O$  (243,13) Ber. C 59,26 H 4,94 Cl 29,22% Gef. C 59,80 H 4,97 Cl 28,66%

2.3.2. Reduktion von trans,cis-2-Äthyl-9,9-dichlor-cyclopropa[c]chromen (trans,cis-**12**): 1,81 g trans,cis-**12** wurden wie unter 2.1.2. beschrieben reduziert. Destillation bei 50°/0,05 Torr ergab 1,20 g (92%) trans,cis-2-Äthyl-cyclopropa[c]chromen (trans,cis-**16**). IR.: 1223 (aromat. Äther). NMR.: Siehe Tabelle 4. trans,cis-**16** bestand laut NMR. zu 82% aus der trans- und zu 18% aus der cis-Verbindung.

2.4. 2,2-Dimethyl-cyclopropa[c]chromen (**17**). – 2.4.1. 9,9-Dichlor-2,2-dimethyl-cyclopropa[c]chromen (**13**): 16 g 2,2-Dimethyl-2H-chromen (**9**) wurden wie unter 2.2.1. beschrieben zu **13** umgesetzt. Destillation bei 81°/0,05 Torr ergab 12,1 g (50%) **13** als hellgelbes Öl, das beim Stehen im Eisschrank

<sup>8)</sup> Methanol-O-d wurde nach Angaben der Literatur [32] durch Hydrolyse von Tetramethoxysilan mit Deuteriumoxid bereitet.

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Cyclopropylchromene in Tetrachlorkohlenstoff<sup>a)</sup>

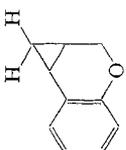
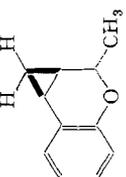
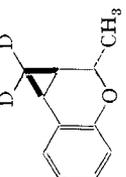
Verbindung	CH <sub>3</sub> an C-2	H an C-2	H an C-3	H an C-4	H an C-9	Bemerkungen
 <b>10</b>	-	4,35/4,20 2 D × D; J <sub>gem</sub> = 12; J <sub>2,3</sub> = 2,7 und 4,5	2,25 D × D × D; J <sub>3,4</sub> = 9,7	2,75 D	-	vgl. [8]
 <b>14</b>	-	4,20/3,70 2 D × D; J <sub>gem</sub> = 10,4; J <sub>2,3</sub> = 1,2 und 1,8	1,5 M	1,8 M	1,1-0,7 M	vgl. [16] [31]
 <i>trans</i> - <b>11</b>	1,45 (1,01) D; J <sub>CH<sub>3</sub>,2</sub> = 6,5	4,37 (4,15) Q × D; J <sub>2,3</sub> = 3,2	1,99 (1,58) D × D; J <sub>3,4</sub> = 10,7	2,68 (2,40) D	-	b)
 <i>trans</i> - <b>15</b>	1,16 (1,03) D; J <sub>CH<sub>3</sub>,2</sub> = 6,5	4,38 (4,26) Q mit Feinstr.	1,40 (~1,4) M	1,85 (~1,6) M	1,0-0,75 (1,0-0,75) M	b)
 <i>trans</i> -9,9-d <sub>2</sub> - <b>15</b>	1,16	4,38	1,41	1,79 br. D; J <sub>3,4</sub> = 8,0	-	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

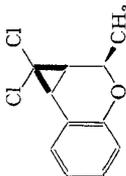
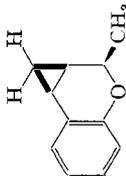
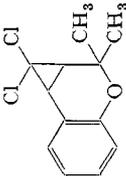
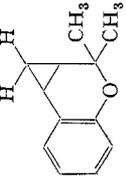
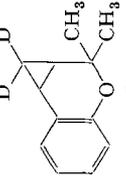
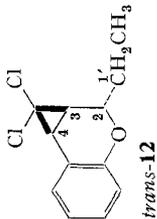
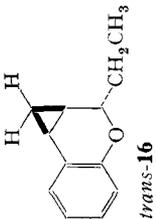
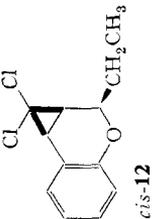
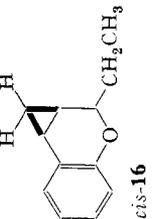
Verbindung	CH <sub>3</sub> an C-2	H an C-2	H an C-3	H an C-4	H an C-9	Bemerkungen
 <i>cis</i> - <b>11</b>	1,65 <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>CH<sub>3</sub>,2</sub> = 6,4	4,07 <i>Q</i> × <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>2,3</sub> = 2,8	2,20 <i>D</i> × <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 10,7	2,78 <i>D</i>	–	
 <i>cis</i> - <b>15</b>	1,40 (1,265) <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>CH<sub>3</sub>,2</sub> = 6,4	3,90 (3,72) <i>Q</i> mit Feinstr.	(1,4) <i>M</i>	(1,62) <i>M</i>	(1,0–0,4) <i>M</i>	b)
 <b>13</b>	1,67/1,21 2 <i>S</i>	–	2,08 <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 10,5	2,77 <i>D</i>	–	
 <b>17</b>	1,43/1,16 (1,36/1,07) 2 <i>S</i>	–	1,40 (~1,3) <i>M</i>	1,85 (1,73) <i>M</i>	1,0–0,75 (1,0–0,45) <i>M</i>	b)
 9,9-d <sub>2</sub> - <b>17</b>	1,42/1,14 2 <i>S</i>	–	1,42 br. <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 8	1,84 br. <i>D</i>	–	

Tabelle 4 (Schluss)

Verbindung	CH <sub>3</sub> an C-2	H an C-2	H an C-3	H an C-4	H an C-9	Bemerkungen
 <i>trans</i> - <b>12</b>	1,95-1,6 <i>Qi</i> -artiges <i>M</i> 4,13 <i>T</i> × <i>D</i> ; für CH <sub>2</sub> an C-2; <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 6,5; 1,06 CH <sub>3</sub> an C-1'; <i>T</i> ; <i>J</i> <sub>2,3</sub> = 3,2 <i>J</i> <sub>1',2'</sub> = 7	H an C-2	2,00 <i>D</i> × <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 10,8	2,67 <i>D</i>	—	e)
 <i>trans</i> - <b>16</b>	2,0-1,2; <i>M</i> für CH <sub>3</sub> an C-2; 0,96 <i>T</i> für CH <sub>3</sub> an C-1'; <i>J</i> = 6,5	4,10 <i>T</i> mit <i>D</i> -artiger Feinstr. <i>J</i> = 8,5	2,0-1,2 <i>M</i>	2,0-1,2 <i>M</i>	1,2-0,7 <i>M</i>	e)
 <i>cis</i> - <b>12</b>	1,95-1,6 <i>Qi</i> -artiges <i>M</i> 3,80 <i>T</i> × <i>D</i> ; für CH <sub>2</sub> an C-2; 1,16 <i>T</i> für CH <sub>3</sub> an C-1'; <i>J</i> = 7,5	3,80 <i>T</i> × <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>1,2</sub> = 6,5; <i>J</i> <sub>2,3</sub> = 2,8	2,22 <i>D</i> × <i>D</i> ; <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 10,8	2,77 <i>D</i>	—	e)
 <i>cis</i> - <b>16</b>	a)	3,68 <i>T</i> mit <i>D</i> -artiger Feinstr.; <i>J</i> = 8,5	d)	d)	d)	e)

a) Angaben in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als internem Standard; Kopplungen in Hz; Spektren bei 60 oder 100 MHz. Die aromatischen Protonen erschienen bei allen Verbindungen als *M* bei 6,5-7,4 ppm (vgl. auch allgemeine Bemerkungen).

b) In Klammern: Chemische Verschiebungen in Benzol; vgl. auch Tabelle 1, S. 308.

c) Chemische Verschiebungen und Kopplungen aus dem Gemisch-Spektrum entnommen.

d) Im Gemisch-Spektrum von *trans*-**16** nicht getrennt.

erstarre. Nach Umkristallisation aus Pentan erhielt man ein im GC. einheitliches Produkt vom Smp. 47°. IR.: 1308, 1340 ( $\text{>C(CH}_3)_2$ ). NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 242/244 ( $M^+$ , 65/35), 227/229 (15/7), 207/209 (100/25), 172 (25), 171 (40), 165/167 (30/8), 149/151 (95/25), 128 (30), 115 (23).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$  (243,13) Ber. C 59,26 H 4,94 Cl 29,22% Gef. C 59,02 H 5,01 Cl 29,52%

2.4.2. Reduktion von 9,9-Dichlor-2,2-dimethyl-cyclopropa[c]chromen (**13**): 4,3 g **13** wurden wie unter 2.1.2. beschrieben reduziert. Fraktionierung bei 41°/0,01 Torr ergab 1,79 g (58%) 2,2-Dimethyl-cyclopropa[c]chromen (**17**). Das Produkt war gas-chromatographisch einheitlich. IR. (Film): 1252 (aromat. Äther), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 4. MS.: 174 ( $M^+$ , 58), 159 (72), 145 (17), 144 (10), 141 (8), 132 (15), 131 (100), 118 (12), 115 (21).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$  (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,48 H 8,00%

2.4.3. Deuterierende Reduktion von 9,9-Dichlor-2,2-dimethyl-cyclopropa[c]chromen (**13**): 4,4 g **13** wurden wie unter 2.2.4. beschrieben reduktiv deuteriert. Destillation bei 60°/0,1 Torr ergab 3,03 g (90%), im GC. einheitliches 9,9-Dideuterio-2,2-dimethyl-cyclopropa[c]chromen (9,9- $d_2$ -**17**). IR. (Film): 1255 (aromat. Äther), 753 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 4; im Bereich von 1,0–0,75 (H an C-9) wurde < 0,1 H gefunden. MS.: 176 ( $M^+$ , 80), 161 (90), 146 (14), 133 (100), 132 (41), 117 (18). Die Verbrennungsanalyse lieferte 2,02 D/Molekel.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{D}_2\text{O}$  (176,25) Ber. C 81,77 H 6,80% Gef. C 81,84 H 6,80%

### 3. Thermische Umlagerung der Cyclopropa[c]chromene

3.1. Cyclopropa[c]chromen (**14**): 0,5 g **14** wurde in 2,5 ml DÄA während 18 Std. auf 250° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.1.2. beschrieben. Man erhielt nach Destillation bei 50–60°/0,1 Torr 0,283 g (56%) 2-Methyl-2H-chromen (**7**) als gelbliches Öl, das in allen Eigenschaften mit unabhängig synthetisiertem **7** (vgl. 1.2.) übereinstimmte. **7** enthielt laut GC. noch zu 4% ein Nebenprodukt, bei dem es sich wahrscheinlich um 2-Methyl-4H-chromen handelt (NMR.-Signal bei 3,30 für benzyllisch-allylisches H an C-4).

3.2. 2-Methyl-cyclopropa[c]chromene. – 3.2.1. trans-2-Methyl-cyclopropa[c]chromen (trans-**15**): 6,6 g trans-**15** (cis-**15**-Gehalt 12%) wurden in 60 ml DÄA während 25 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung nach 1.1.2. und Destillation bei 95°/2 Torr lieferte 4,43 g (67%) 2-Äthyl-2H-chromen (**8**) als farbloses Öl. **8** war laut NMR. noch mit 15% cis-**15** verunreinigt. Versuche, cis-**15** abzutrennen, scheiterten. IR. (Film): 1642 (konj. C=C), 1232 (aromat. Äther), 753 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 5. MS. (vgl. [33]): 160 ( $M^+$ , 15), 159 (5), 145 (10), 132 (10), 131 (100), 115 (5).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$  (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,23 H 7,53%

3.2.2. trans-9,9-Dideuterio-2-methyl-cyclopropa[c]chromen (trans-9,9- $d_2$ -**15**). – 3.2.2.1. Umlagerung in Octan: 1,5 g trans-9,9- $d_2$ -**15** (cis-9,9- $d_2$ -**15**-Gehalt 13%) wurden in 15 ml Octan während 24 Std. auf 230° erhitzt. Nach dem Abziehen des Octans im Vakuum wurde bei 95°/2 Torr destilliert. Man erhielt 0,79 g (52%) 2-Äthyl-1',3-dideuterio-2H-chromen (1',3- $d_2$ -**8**) als hellgelbes Öl, das laut GC. noch 12% an cis-9,9- $d_2$ -**15** enthielt. IR.: 1629 (konj. C=C), 1230 (aromat. Äther), 752 (4 benachb. aromat. H). NMR. (100 MHz): 7,2–6,5 ( $M$ ; 4 aromat. H), 6,29 (breites S und schwaches  $D \times D$ ; H an C-4), 5,53 (schwaches  $D \times D$ ; H an C-3), 4,71 (breites S mit Feinstruktur; H an C-2), 3,90 ( $Q$  mit  $D$ -artiger Feinstruktur; H an C-2 in cis-9,9- $d_2$ -**15**), 1,68 ( $Q$ -artiges  $M$ ; H an C-1'), 1,40 ( $D$ ;  $\text{CH}_3$  an C-2 in cis-9,9- $d_2$ -**15**), 1,00 (Quintett-artiges  $M$ ; H an C-2'). Integration der Signale von 1',3- $d_2$ -**8** lieferte unter Verwendung von H an C-2 als Standard folgende Werte: 1,00 H an C-4, 0,38 H an C-3, 1,15 H an C-1' (korrigiert für 12% cis-9,9- $d_2$ -**15**), 3,26 H an C-2'. D-Gehalt berechnet aus NMR. 1,47 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 1,54 D/Molekel. MS.: 163/162/161 ( $M^+$ , 5/12/8), 147 (5), 133/132/131 (20/100/50).

3.2.2.2. Umlagerung in  $N,N$ -Diäthylanilin- $d_3$ <sup>9)</sup>: 0,40 g trans-9,9- $d_2$ -**15** (cis-9,9- $d_2$ -**15**-Gehalt 13%) wurden wie unter 3.2.1. beschrieben in 9 ml DÄA- $d_3$  26 Std. auf 230° gehalten. Aufarbeitung

<sup>9)</sup>  $N,N$ -Diäthylanilin- $d_3$  (DÄA- $d_3$ ) wurde wie folgt bereit: 40 ml DÄA wurden zweimal mit je 40 ml Deuteriumoxid (99,7-proz.) und 4 ml 20-proz. DCl in Bombenrohren während 24 Std. auf 180° erhitzt und anschliessend destilliert. DÄA- $d_3$  enthielt in 2,4 und 6-Stellung < 0,1 H (NMR.).

und Destillation bei 60°/0,05 Torr lieferte 0,27 g (68%) 1',3-d<sub>2</sub>-**8**, das laut NMR. noch 15% an *cis*-9,9-d<sub>2</sub>-**15** enthielt. IR. (Film): 1627 (konj. C=C), 1221 (aromat. Äther), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR. (60 und 100 MHz): Integration der Signale von 1',3-d<sub>2</sub>-**8** lieferte unter Verwendung von H an C-2 als Standard folgende Werte: 3,00 aromat. H, 1,00 H an C-4, 0,22 H an C-3, 0,29 H an C-1' und 3,10 H an C-2'. D-Gehalt berechnet aus NMR. 3,26 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 3,08 D/Molekel.

3.2.2.3. 100 mg des nach 3.2.2.2. erhaltenen 1',3-d<sub>2</sub>-**8** wurden in 2 ml DÄA während 26 Std. auf 230° erhitzt und nach 1.1.2. zurückgewonnen. Ausbeute 50 mg. NMR. (60 MHz): Integration der Signale für **8** lieferte unter Verwendung von H an C-2 als Standard folgende Werte: 3,30 aromat. H, 1,05 H an C-4, 0,31 H an C-3, 1,77 H an C-1' und 3,39 H an C-2' (Werte korrigiert für 15% *cis*-9,9-d<sub>2</sub>-**15**-Gehalt). D-Gehalt berechnet aus NMR. 2,00 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 1,95 D/Molekel.

3.2.3. *cis*-2-Methyl-cyclopropa[c]chromen (*cis*-**15**): *cis*-**15** wurde nur analytisch bei 250° umgelagert (vgl. 3.5.). Das Umlagerungsprodukt in DÄA war gas-chromatographisch einheitlich und zeigte dieselbe Retentionszeit wie 2-Äthyl-2H-chromen (**8**) aus der Umlagerung von *trans*-**15**.

3.3. *trans,cis*-2-Äthyl-cyclopropa[c]chromen (*trans,cis*-**16**): 1,0 g *trans,cis*-**16** wurde in 15 ml DÄA während 25,5 Std. auf 229° gehalten. Aufarbeitung (1.1.2.) und Destillation bei 85°/1 Torr lieferte 0,62 g (62%) Produkt, das laut GC. zu 81% aus 2-Propyl-2H-chromen (**21**) und zu 19% aus nicht reagiertem *cis*-**16** bestand. *cis*-**16** liess sich nicht abtrennen. IR. (Film): 1641 (konj. C=C), 1233 (aromat. Äther), 753 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 5. MS.: 174 (*M*<sup>+</sup>, 15), 145 (10), 131 (100), 115 (10).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,69 H 8,13%

3.4. 2,2-Dimethyl-cyclopropa[c]chromen (**17**). – 3.4.1. Umlagerung der undeutierten Verbindung: 0,70 g **17** wurde in 10 ml DÄA während 22 Std. auf 248° gehalten. Man erhielt nach Aufarbeitung (1.1.2.) und Destillation bei 70°/0,5 Torr 0,33 g (47%) 2-Isopropyl-2H-chromen (**22**), das noch durch präp. DC. (Laufmittel Pentan) gereinigt wurde. **22** war laut GC. das einzige Umlagerungsprodukt. Es zeigt grosse Sauerstoffempfindlichkeit. IR. (Film): 1643 (konj. C=C), 1369, 1388 (>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1233 (aromat. Äther), 751 (4 benachb. aromat. H). NMR.: Siehe Tabelle 5. MS.: 174 (*M*<sup>+</sup>, 15), 159 (3), 131 (100), 115 (3).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,75 H 8,26%

3.4.2. 9,9-Dideuterio-2,2-dimethyl-cyclopropa[c]chromen (9,9-d<sub>2</sub>-**17**). – 3.4.2.1. Umlagerung in der Gasphase: 0,60 g 9,9-d<sub>2</sub>-**17** wurde auf zwei Bombenrohre von je 140 ml Rauminhalt verteilt und 46 Std. im Hochvakuum auf 255° gehalten. Die Bombenrohre waren vor der Umlagerung mit Deuteriumoxid ausgedämpt worden. Destillation bei 65°/0,1 Torr ergab 230 mg destillierbare Produkte (38%). Das Destillat bestand laut GC. zu 55% aus 1',3-d<sub>2</sub>-**22** und zu 30% aus 1',3-Dideuterio-2-isopropyl-4H-chromen (**23**), neben 15% nicht identifizierten Produkten. 1',3-d<sub>2</sub>-**22** und **23** liessen sich durch zweimalige präp. DC. (Laufmittel Pentan) in 95-proz. Reinheit gewinnen.

1',3-d<sub>2</sub>-**22**. NMR. (60 und 100 MHz): 7,2–6,5 (*M*; 4 aromat. H), 6,33 (breites *S* und *D* × *D*; H an C-4), 5,56 (*D* × *D*; H an C-3), 4,56 (schmales *M*; H an C-2), 1,94 (*Sep*; H an C-1'), 0,99 (breites *S* und *D*; CH<sub>3</sub> an C-1'). Integration der Signale lieferte unter Verwendung von H an C-2 als Standard folgende Werte: 1,00 H an C-4, 0,52 H an C-3, 0,69 H an C-1', und 7,0–7,5 H für CH<sub>3</sub> an C-1'.

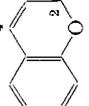
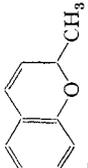
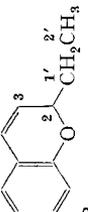
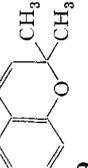
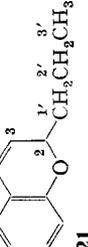
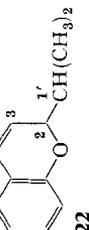
**23**. NMR. (60 MHz): 7,2–6,6 (*M*; aromat. H), 4,57 (*T*-artiges *M*; H an C-3), 3,33 (breites *S*; H an C-4), 2,3 (*M*; H an C-1'), 1,1 (breites *S* und *D*; CH<sub>3</sub> an C-1'). MS.: 178/176/175 (*M*<sup>+</sup>, 18/23/18), 147 (68), 119 (75), 108 (100), 107 (90).

3.4.2.2. Umlagerung in *N,N*-Diäthylanilin: 0,55 g 9,9-d<sub>2</sub>-**17** wurde in 10 ml DÄA 22 Std. auf 250° erhitzt. Aufarbeitung und Destillation ergab 320 mg (58%) 1',3-d<sub>2</sub>-**22**. Das Produkt wurde durch präp. DC. gereinigt. IR. (Film): 1638 (konj. C=C), 1369, 1388 (>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1231 (aromat. Äther), 752 (4 benachb. aromat. H). NMR. (60 MHz): Integration lieferte unter Verwendung von H an C-2 als Standard folgende Werte: 1,05 H an C-4, 0,67 H an C-3, 0,85 H an C-1'. D-Gehalt berechnet aus NMR. 0,48 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 0,58 D/Molekel.

C<sub>12</sub>H<sub>13,42</sub>D<sub>0,58</sub>O (175,82) Ber. C 81,98 H 7,70% Gef. C 82,08 H 7,48%

3.4.2.3. Umlagerung in *N,N*-Diäthylanilin-d<sub>3</sub>: 300 mg 9,9-d<sub>2</sub>-**17** wurden in 6 ml DÄA-d<sub>3</sub> 22 Std. auf 250° erhitzt. Man erhielt nach Destillation 200 mg (66%) 1',3-d<sub>2</sub>-**22**, das durch präp. DC. noch

Tabelle 5. Chemische Verschiebungen und Kopplungen der 2H-Chromene in Tetrachlorkohlenstoff<sup>a)</sup>

Verbindung	H an C-2	H an C-3	H an C-4	Seitenkette an C-2	Bemerkungen
 <b>6</b>	4,72; $D \times D$ ; $J_{2,3} = 3,5$ $J_{2,4} = 1,7$	5,60; $D \times T$ ; $J_{3,4} = 10$	6,30; $D$ mit $T$ -artiger Feinstr.	—	
 <b>7</b>	4,78; $Q \times D \times D$ ; $J_{CH_3,2} = 7$ $J_{2,3} = 3$ ; $J_{2,4} = 2$	5,47; $D \times D$ ; $J_{3,4} = 10$	6,25; $D \times D$	1,37; $D$ für $CH_3$ an C-2	vgl. [27] [34]
 <b>8</b>	4,77; $T$ mit $Q$ -artiger Feinstr.; $J_{2,3} = 3$ ; $J_{2,4} = 2$	5,58; $D \times D$ $J_{3,4} = 9,5$	6,34; $D \times D$	2,0-1,5; $M$ für $CH_2$ an C-2; 1,06; $T$ für H an C-2'; $J_{1',2'} = 7$	vgl. [27]
 <b>9</b>	—	5,45; $D$ ; $J_{3,4} = 9,5$	6,21; $D$	1,39; $S$ für 2 $CH_3$ an C-2	vgl. [27]
 <b>21</b>	4,77; $M$	5,52; $D \times D$ ; $J_{3,4} = 9,5$ ; $J_{2,3} = 3$	6,27; $D \times D$ ; $J_{3,4} = 2$	2,0-1,25; $M$ für H an C-1' und C-2'; 1,25-0,7 $M$ für H an C-3'	
 <b>22</b>	4,55; $D \times D \times D$ ; $J_{1',2} = 5$ ; $J_{2,3} = 3$ $J_{2,4} = 2$	5,55; $D \times D$ $J_{3,4} = 9,7$	6,32; $D \times D$	1,92; $Se\phi$ für H an C-1' $J_{CH_3,1'} = 7,5$ ; 1,00; $D$ für $CH_3$ an C-1';	

a) Vgl. Fussnote a) in Tabelle 4.

gereinigt wurde. IR. (Film): 1628 (konj. C=C), 1367, 1386 ( $\text{>C(CH}_3\text{)}_2$ ), 1222, 1076 (aromat. Äther), 750 (4 benachb. aromat. H, sehr schwach). NMR. (60 und 100 MHz): Integration lieferte unter Verwendung von H an C-2 als Standard folgende Werte: 2,48 aromat. H, 1,00 H an C-4, 0,13 H an C-3, 0,17 H an C-1' und 6,00 H für 2  $\text{CH}_3$  an C-1'. D-Gehalt berechnet aus NMR. 3,22 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 3,15 D/Molekel. MS.: 178/177 ( $M^+$ , 8/6), 134/133 (100/55).

3.5. Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten der Cyclopropa[c]chromene **14**, trans-**15**, cis-**15**, trans-**16**, cis-**16** und **17**. Man löste jeweils 50 mg der Cyclopropa[c]chromene zusammen mit 50 mg Naphthalin als Standard in jeweils 5,0 ml DÄA und verteilte die Lösungen auf je 3 Pyrexbömbchen, die im HV. abgeschmolzen wurden. Man erhitze die Bömbchen im Bombenofen auf  $250^\circ \pm 0,5^\circ$ . Die zeitliche Abnahme der Edukte bestimmte man im Vergleich zum Standard durch elektronische Integration der GC. Die *k*-Werte der Umlagerungen und die Halbwertszeiten wurden graphisch ermittelt. Sie sind in Tabelle 2, S. 310 zusammengestellt. Die Werte für trans- und cis-**16** wurden am Isomergemisch ermittelt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Hug, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.
- [2] J. A. Berson & E. S. Hand, J. Amer. chem. Soc. 86, 1978 (1964).
- [3] A. D'yakov, T. V. Domareva-Mandel'shtam & I. Z. Egenburg, Zh. org. Khim. 3, 1441 (1967) [Chem. Abstr. 68, 5708 (1968)]; T. V. Mandel'shtam, L. D. Kristol, L. A. Bogdanova & T. N. Ratnikova, *ibid.* 4, 992 (1968) [Chem. Abstr. 69, 4066 (1968)].
- [4] G. Ohloff, Tetrahedron Letters 1965, 3795; K. Gollnick & G. Schade, Tetrahedron 22, 123 (1966).
- [5] R. B. Woodward & R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [6] a) H.-J. Hansen & H. Schmid, Chemistry in Britain 5, 111 (1969); b) *idem*, Chimia 24, 89 (1970).
- [7] a) R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, Chimia 23, 108 (1969); b) H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 53, 1212 (1970).
- [8] W. E. Parham & L. D. Huestis, J. Amer. chem. Soc. 84, 813 (1962).
- [9] W. E. Parham & R. Koncos, J. Amer. chem. Soc. 83, 4034 (1961).
- [10] S. Winstein & J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3235 (1961).
- [11] R. Ketcham, R. Cavestri & D. Jambothkar, J. org. Chemistry 28, 2139 (1963); M. Bertrand, Bull. Soc. chim. France 1967, 2783.
- [12] I. Iwai & J. Ide, Chem. pharm. Bull. (Japan) 11, 1042 (1963).
- [13] J. Hlubucek, E. Ritchie & W. C. Taylor, Tetrahedron Letters 1969, 1369.
- [13a] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison, «Conformational Analysis», Interscience Publ., New York 1965; J. A. Hirsch, Topics in Stereochemistry 1, 199 (1967).
- [14] W. Kirmse, «Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1969.
- [15] M. A. Tobias & B. E. Johnston, Tetrahedron Letters 1970, 2703.
- [16] C. Marcaillou, G. Fontaine & P. Maitte, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 267 (C), 846 (1968).
- [17] B. Graffe, M.-C. Sacquet, G. Fontaine & P. Maitte, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 269 (C), 992 (1969).
- [18] H.-J. Hansen, in B. S. Thyagarajans «Mechanisms of Molecular Migrations», Vol. III, p. 177, Interscience, New York 1971.
- [19] E. E. Schweizer, D. M. Crouse & D. L. Dalrymple, Chem. Commun. 1969, 354.
- [20] C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970).
- [21] U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968), und dort zitierte Literatur.
- [22] B. Jackson, R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv., in Vorbereitung.
- [23] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [24] R. Kaiser, «Chromatographie in der Gasphase», Bd. IV, p. 107, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1965.
- [25] J. Horaček, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 772 (1961).
- [26] A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn & H. Schmid, Helv. 48, 1297 (1965).
- [27] E. E. Schweizer & C. J. Berninger, Chem. Commun. 1965, 92; E. E. Schweizer, E. T. Shaffer, C. T. Hughes & C. J. Berninger, J. org. Chemistry 31, 2907 (1966).
- [28] E. N. Marvell, J. L. Stephenson & J. Ong, J. Amer. chem. Soc. 87, 1268 (1965).

- [29] *W. Reppe* und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* 596, 38 (1955).  
 [30] *G. F. Hennion*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3542 (1950).  
 [31] *W. Kirmse & H. Dietrich*, *Chem. Ber.* 100, 2710 (1967).  
 [32] *D. J. Pasto & G. R. Meyer*, *J. org. Chemistry* 33, 1257 (1968).  
 [33] *H. J. Veith & M. Hesse*, *Helv.* 52, 2004 (1969).  
 [34] *E. E. Schweizer, C. J. Berninger, D. M. Crouse, R. A. Davis & R. Schepers-Logothetis*, *J. org. Chemistry* 34, 207 (1969).

### 30. Absolute Konfiguration von $\delta$ -Carotin aus der Tomatenmutante Del/Del 65-3-54-5

von **R. Buchecker** und **C. H. Eugster**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(29. XI. 70)

*Summary.* (+)- $\delta$ -Carotene (II) isolated from a tomato mutant is shown by comparison of its circular dichroism with that of (+)- $\alpha$ -carotene to possess at C(6) the chirality of natural (+)- $\alpha$ -carotene (I) and  $\epsilon$ -carotene (III).

Die vor kurzem publizierte Festlegung der Chiralität des natürlich vorkommenden (+)- $\alpha$ -Carotins (I) [1] hat die Korrelation weiterer an C(6)-chiraler Carotinoide, wie Semi- $\alpha$ -carotinon [2], Zeinoxanthin ( $\alpha$ -Cryptoxanthin) [3], Crocoxanthin (7', 8'-Dehydrozeinoxanthin) [3], Xanthophyll (Lutein) [4] erlaubt. Im Biogeneseschema von *Porter et al.* [5] und *Goodwin et al.* [6] für die cyclischen Carotinoidkohlenwasserstoffe ist als unmittelbarer Vorläufer des  $\alpha$ -Carotins das monocyclische  $\delta$ -Carotin (II) erkannt worden. In dieser Molekel tritt erstmals in der Biogenesequenz Chiralität auf. Es war deshalb wichtig, seine absolute Konfiguration abzuklären.

Wir haben nun  $\delta$ -Carotin (II) aus einer Tomatenmutante<sup>1)</sup>, die erhebliche Mengen an diesem Carotinoidkohlenwasserstoff zu synthetisieren imstande ist, nach bekanntem Verfahren [7] [8] isoliert. Es ist rechtsdrehend ( $[\alpha]_D^{25} = + 352^\circ \pm 16\%$  in Hexan<sup>2)</sup>) und zeigt ein Circular dichroogramm (CD.), welches mit demjenigen von (+)- $\alpha$ -Carotin gut vergleichbar ist, vgl. Fig. 1, Kurven 2 und 3. Die Maxima der Cotton-Banden des (+)- $\delta$ -Carotins sind gegenüber den entsprechenden des (+)- $\alpha$ -Carotins etwas langwellig verschoben, was darauf zurückzuführen ist, dass  $\delta$ -Carotin wegen seiner monocyclischen Natur auch ein längerwelliges UV./S.-Spektrum (s. Fig. 2) aufweist:  $\lambda_{max}$   $\delta$ -Carotin = 286 nm;  $\lambda_{max}$   $\alpha$ -Carotin = 269 nm (beide in Dioxan).

*Damit ist gezeigt, dass (+)- $\delta$ -Carotin an C(6) gleiche Chiralität, nämlich R, aufweist wie (+)- $\alpha$ -Carotin.*

Es gelang uns ferner, aus dem Chromatogramm der Carotinoidkohlenwasserstoffe kleine Mengen an  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Carotin (III) zu isolieren. Aus den CD.-Spektren dieser

<sup>1)</sup> Tomatenmutante Del/Del 65-3-54-5; wir danken auch hier Herrn Prof. *F. W. Quackenbush*, Purdue University, Dept. of Biochemistry, Lafayette, Indiana, USA, für die Überlassung von Samen.

<sup>2)</sup> *Porter et al.* [7] haben ein  $[\alpha] = + 317^\circ$ , gemessen in CS<sub>2</sub> mit *Corning*-Filter Nr. 242 und 244; d. h.  $\lambda > 620$  nm, angegeben.