

160. Thermische Cyclodehydratisierung von Salicylalkoholen; eine einfache Synthese von 4-substituierten 2*H*-Chromenen

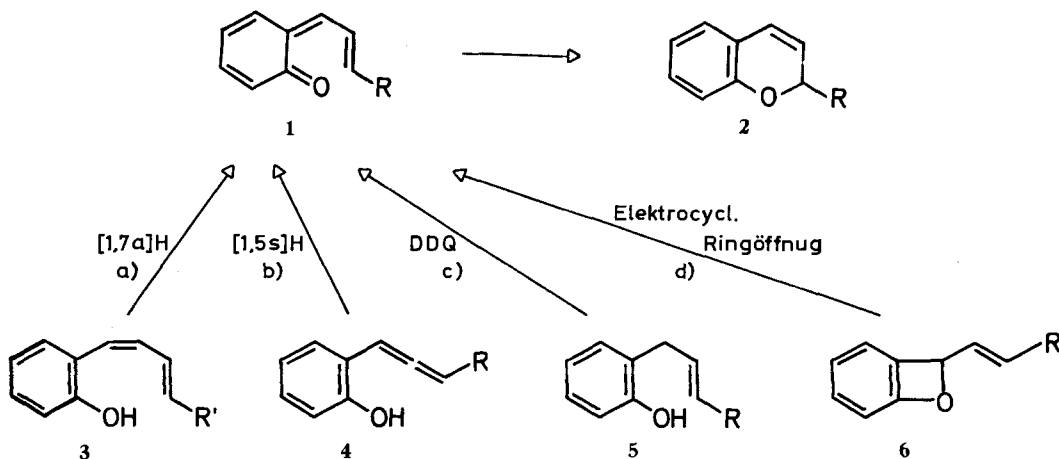
von R. Hug¹⁾, H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(8. V. 72)

Summary. Heating of 1-(*o*-hydroxyaryl)-2-propen-1-ols (**9–13**; see scheme 1) in diglyme solution at 147° leads to a 1,4-elimination of water to yield ω -vinyl-*o*-quinomethides (**b**; see scheme 2) as intermediates which cyclise rapidly to form 2*H*-chromenes (**17–21**). 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-5-hexen-1-ol (**14**) on heating at 147° is transformed into *o*-(1,5-hexadienyl)-phenol (**23**). This phenol rearranges at higher temperature (270°) in *N,N*-diethylaniline to yield a mixture of 2,4-propanochromane (**25**) and *cis*- and *trans*-3,4-propanochromane (*cis*- and *trans*-**26**). The kinetically controlled ratio of these compounds is 2,8:1:2,9. The formation of **25** and **26** can be explained by an intramolecular *Diels-Alder* reaction (see scheme 3).

1. Einleitung. – ω -Vinyl-*o*-chinomethane **1** treten als kurzlebige Zwischenprodukte bei einigen neuartigen Synthesen von 2*H*-Chromenen **2** auf. Sie entstehen: a) durch thermische [1,7*a*]-H-Verschiebungen aus *o*-(*cis*-Buta-1,3-dienyl)-phenolen **3** [1], b) durch [1,5*s*]-H-Verschiebungen aus *o*-Allenylphenolen **4** [2] [3], die intermediär bei der *Claisen*-Umlagerung von Propargylphenyläthern auftreten [4] [5], c) durch Dehydrierung von *o*-Allylphenolen **5** mit DDQ (= dichlorodicyanobenzoquinone) [6] oder d) durch electrocyclische Ringöffnung von Benzoxetenen **6**, die bei der Cyclo-

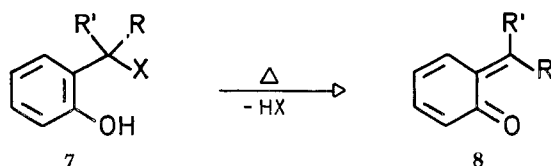


addition von Dehydrobenzolen und Acroleinen als Zwischenprodukte erhalten werden [7].

Einen Zugang zu *o*-Chinomethanen **8** bietet die thermische Abspaltung von H-X (X = OH, OR, NR₂, etc.) aus den entsprechenden Salicylverbindungen des Typs **7**

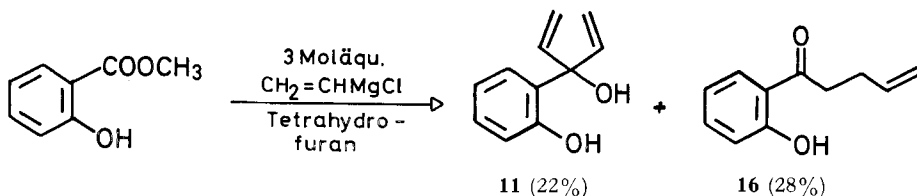
¹⁾ Teil der Dissertation R. Hug, Universität Zürich (1972).

(vgl. [8]). Auf diese Weise entstandene *o*-Chinomethane können als Dienkomponenten für *Diels-Alder*-Reaktion dienen [9]. Für den Fall, dass der Rest R in **8** eine Vinylgruppe darstellt, sollten *2H*-Chromene vom Typ **2** gebildet werden. Im folgenden



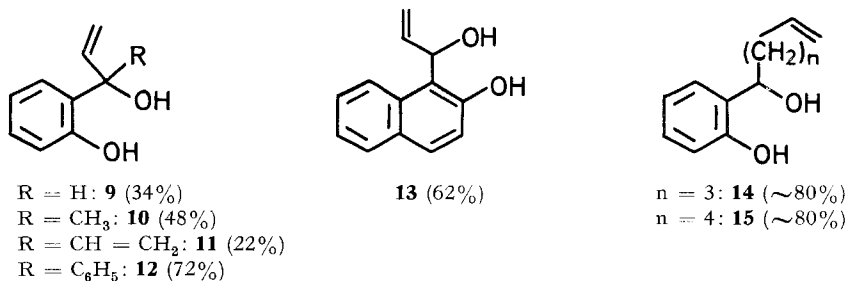
berichten wir über die Cyclodehydratisierung von α -Vinyl-salicylalkoholen (**7**, R = Vinyl, X = OH), die in guten Ausbeuten zu *2H*-Chromenen führt. Die noch unbekanntenen Vinylsalicylalkohole erhielt man aus den entsprechenden *o*-Hydroxyarylketonen und Vinylmagnesiumchlorid.

2. Herstellung der α -Vinyl-salicylalkohole. – Durch Umsetzung der entsprechenden *o*-Hydroxyarylketone mit zwei Mol-Äqu. Vinylmagnesiumchloridlösung in Tetrahydrofuran [10] gewann man die im Schema 1 aufgeführten α -Vinyl-salicylalkohole **9**, **10**, **12** und **13** (in Klammern präparative Ausbeuten). Den α,α -Divinyl-salicylalkohol **11** erhielt man aus Salicylsäuremethylester und 3 Mol-Äqu. Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran. Daneben bildete sich in etwa gleicher Menge



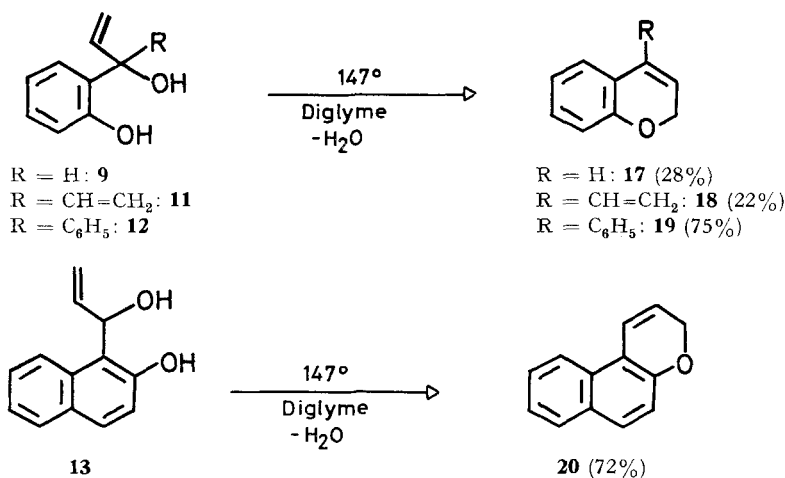
o-Hydroxyphenyl-3-butenyl-keton (**16**), entstanden durch eine vinyloge *Grignard*-Reaktion. Die beiden substituierten Salicylalkohole **14** und **15** wurden durch Umsetzung von Salicylaldehyd mit 4-Pentenylmagnesiumbromid in Äther bzw. 5-Hexenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran erhalten. Alle Verbindungen wurden durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Die Alkohole **9–12** liessen sich nur im Hoch-

Schema 1



vakuum (< 0.001 Torr) in kleinen Mengen ohne Wasserabspaltung destillieren, bei **14** und **15** trat schon bei der Destillation zum Teil Wasserabspaltung ein. Der Naphthylalkohol **13** wurde durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt (Smp. 85°). Die spektralen Daten der Verbindungen sind im exp. Teil aufgeführt (NMR.-Spektren, siehe Tab. 4).

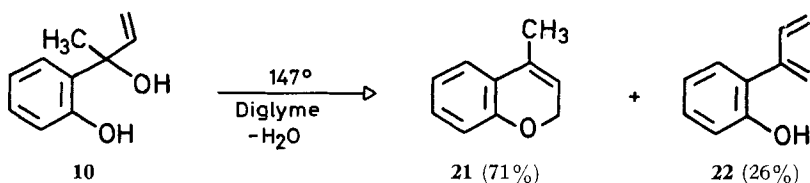
3. Thermische Umlagerungen der α -Vinyl-salicylalkohole. – Erhitzt man 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol (**9**) in 1proz. Lösung in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) während 9 Std. auf 147° ²⁾, so erhält man als einziges monomeres Produkt 2*H*-Chromen (**17**) [4b] [11] [12], das nach chromatographischer Reinigung in 28proz. Ausbeute isoliert wurde. Auf dem gleichen Wege liess sich durch 5stdg. Erhitzen von 3-(*o*-Hydroxyphenyl)-1,4-pentadien-3-ol (**11**) auf 147° in 1proz. Diglymelösung das noch unbekannte 4-Vinyl-2*H*-chromen (**18**) gewinnen. Die präparative Ausbeute betrug 22%. **18** war bei Raumtemperatur auch in Lösung sehr instabil; hierauf ist die verhältnismässig geringe Ausbeute zurückzuführen. Mit guten präparativen Ausbeuten liessen sich aber 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-ol (**12**) und 1-(β -Hydroxy- α -naphthyl)-2-propen-1-ol (**13**) durch Erhitzen auf 147° in Diglymelösung in die Chromene **19** bzw. **20** überführen. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man 4-Phenyl-2*H*-chromen (**19**) [4b] [13] in 75proz. und 3*H*-Naphto[2,1-*b*]pyran (**20**) [5a] [15] in 72proz. Ausbeute. Eine vergleichbar gute Ausbeute an **19** (76%) wurde auch erhalten, als man **12** in 1,3proz. Xylollösung während 3,5 Std. unter Rückfluss kochte (das entstehende Wasser wurde in einem Wasserabscheider aufgefangen).



Die thermische Umlagerung von 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-buten-2-ol (**10**) in 1proz. Diglymelösung bei 147° lieferte neben dem erwarteten 4-Methyl-2*H*-chromen (**21**) [13], das in 71proz. präparativer Ausbeute erhalten wurde, als zweites Produkt 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-1,3-butadien (**22**) in 26proz. Ausbeute. **22** liess sich in Äthanol in Gegenwart von Palladium (5%) auf Kohle unter Aufnahme von 2 Mol-Äqu.

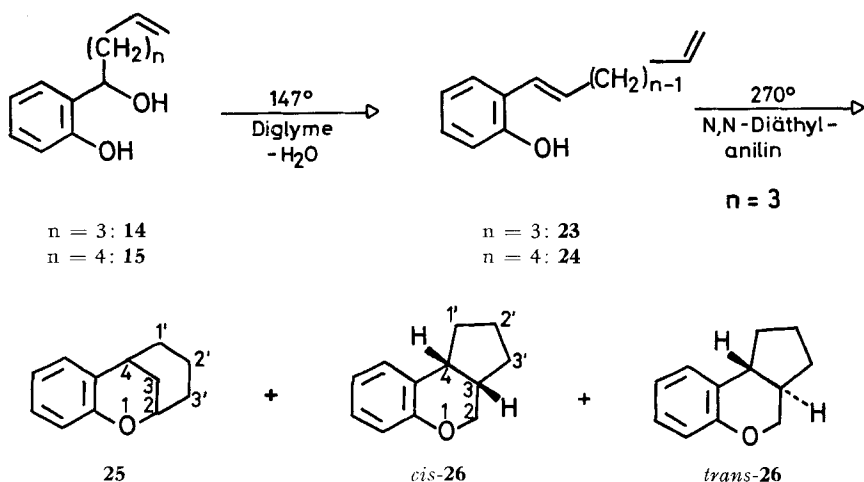
²⁾ Alle Erhitzungsversuche erfolgten in Bombenrohren unter Hochvakuum.

Wasserstoff zu 2-sec-Butylphenol hydrieren. Das Verhältnis **21/22** ist unabhängig von der Umsetzung von **10**; d. h. **21** und **22** entstehen aus **10** nebeneinander; **21** ist kein Folgeprodukt von **22**.



Die Struktur der 2*H*-Chromene folgt eindeutig aus ihren spektralen Daten (vgl. exp. Teil). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der 2*H*-Chromene **18–21** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

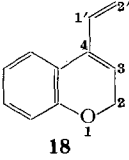
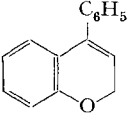
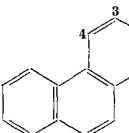
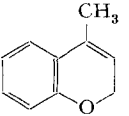
Beim Erhitzen von 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-5-hexen-1-ol (**14**) in Diglyme auf 147° während 6 Std. bildete sich *o*-(1,5-Hexadienyl)-phenol (**23**), das in 91proz. Ausbeute erhalten wurde. Die Verbindung zeigte im IR.-Spektrum eine starke Bande bei 972 cm⁻¹ (*trans*-CH=CH-) und war laut Gas-Chromatogramm einheitlich. Vollkommen analog verhielt sich 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-6-hepten-1-ol (**15**), das beim Erhitzen *o*-(1,6-Heptadienyl)-phenol (**24**) ergab.



Wurde **23** in etwa 3proz. Lösung in N,N-Diäthylanilin auf 270° erhitzt, so bildeten sich in langsamer Reaktion drei neue Produkte im Verhältnis von 2,8:1:2,9³⁾. Nach 27 Std. war **23** nicht mehr nachweisbar. Man isolierte das Produktgemisch in 69proz. präparativer Ausbeute und trennte es durch präparative Gas-Chromatographie auf. Die Verbindung mit der kürzesten Retentionszeit erwies sich als identisch mit 2,4-Propano-chroman (**25**) (vgl. exp. Teil), das schon früher bei der Bestrahlung von

³⁾ Produkte angegeben nach steigender gas-chromatographischer Retentionszeit an einer mit OV-101 beladenen Kolonne (vgl. exp. Teil). **24** ergab unter den gleichen Bedingungen zum grössten Teil nicht destillierbare Produkte.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der 2H-Chromene in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

Verbindung	H an C(2)	H an C(3)	Substituent an C(4)
 18	4,68; schmales <i>m</i>	5,9–5,1; <i>m</i>	5,9–5,1; <i>m</i> , 2H an C(2') 6,45; <i>m</i> , H an C(1')
 19 (vgl. [13])	4,75; <i>d</i> , $J_{2,3} = 3,8$	5,66; <i>t</i>	7,26; <i>s</i>
 20 (vgl. [14])	4,75; $d \times d$, $J_{2,3} = 4$, $J_{2,4} = 1,8$	5,75; $d \times t$, $J_{3,4} = 10$	H an C(4) durch Aromatensignale verdeckt
 21 (vgl. [13])	4,65; schmales <i>m</i>	5,44; schmales <i>m</i>	1,95; <i>q</i> , $J_{\text{CH}_3,2} \approx$ $J_{\text{CH}_3,3} \approx 1,5$ Hz, CH ₃ an C(4)

a) Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; Kopplungskonstanten in Hz.

3-(*o*-Hydroxyphenyl)-cyclohexen erhalten worden war [15]. Bei den beiden anderen Produkten muss es sich auf Grund der spektralen Daten dieser Verbindungen um *cis*- bzw. *trans*-3,4-Propano-chroman (*cis*- und *trans*-**26**) handeln. Bei der Behandlung des in grösserer Menge entstandenen Isomeren (grössere gas-chromatographische Retentionszeit³⁾; Smp. 26–28°) mit einer Lösung von Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur wurde es nahezu quantitativ in das andere Isomere überführt, das unter denselben Bedingungen stabil war. Da *trans*-**26** nach Modellbetrachtungen wesentlich grössere Ringspannungen aufweisen sollte als *cis*-**26**, weisen wir dem durch Kalium-*t*-butylat isomerisierbaren Produkt *trans*-Konfiguration zu (vgl. auch [16])^{3a)}. Im NMR.-Spektrum (100 MHz, Tetrachlorkohlenstoff) von *trans*-**26** erscheinen 4 aromatische Protonen im Bereich von 7,1–6,5 ppm⁴⁾. Die beiden Protonen an C(2) erscheinen bei 4,42 ppm als Dublett \times Dublett und bei 3,92 ppm als

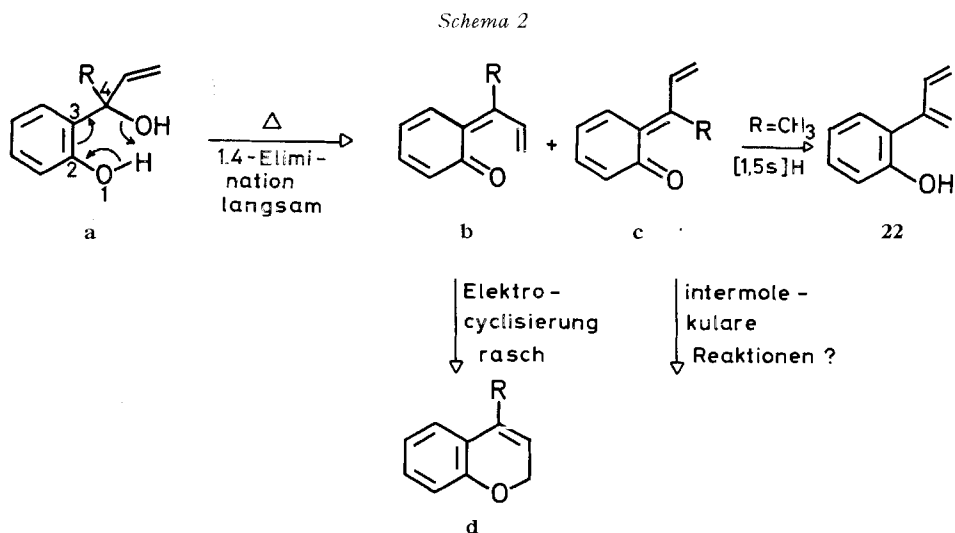
^{3a)} Sehr wahrscheinlich wird das Zentrum 4 invertiert.

⁴⁾ Angaben in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0.

triplettartiges Signal. Die geminale Kopplung beträgt 10 Hz, die Kopplung mit H an C(3) für das bei tieferem Feld erscheinende Proton 4 Hz und für das andere Proton 10 Hz. Die übrigen Protonen (8H) erscheinen als Multiplett zwischen 2,6–1,0 ppm. Bei *cis*-**26** beobachtet man 4 aromatische Protonen ebenfalls bei 7,1–6,5 ppm. Die beiden Protonen an C(2) absorbieren bei 3,97 und 3,53 ppm jeweils mit Dublett × Dublett-Multiplizität. Die geminale Kopplung beträgt hier 11 Hz, die beiden vicinalen Kopplungen mit H an C(3) einmal 5 und das andere Mal 9 Hz. Von den übrigen alicyclischen Protonen erscheint eines bei 3,0 ppm als separiertes Multiplett, während die anderen (7H) im Bereich von 2,6–1,2 ppm erscheinen.

25 sowie *trans*- und *cis*-**26** werden bei 270° nicht ineinander umgewandelt, d. h. die drei Produkte sind unter kinetischer Kontrolle entstanden.

4. Diskussion. – Die Bildung der 2*H*-Chromene durch thermische Umlagerung der 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-2-propen-1-ole **a** ist im Schema 2 mechanistisch dargestellt. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umwandlung ist die Cyclodehydratisie-



rung der Propenole **a**, die als pericyclische 1,4-Gruppeneliminationsreaktion (vgl. [17])⁵ charakterisiert werden kann. Als Prototyp dieser Reaktionsklasse kann die thermische, unkatalysierte, unimolekulare Abspaltung von Wasserstoff aus Cyclohexa-1,4-dien unter Bildung von Benzol (vgl. [17]) angesehen werden.

Aus den Propenolen **a** sollten sich bei konzertierter Reaktion sowohl *o*-Chinomethane mit *cis*-ständiger (**b**) als auch *trans*-ständiger Vinylgruppe (**c**) bilden. Die *o*-Chinomethane **b** können in rascher Folgereaktion zu den 2*H*-Chromenen cyclisieren, während die *o*-Chinomethane **c** möglicherweise intermolekular reagieren. Eine Ausnahme bildet das *o*-Chinomethan **c** mit R = CH₃. Hier führt eine (reversible) [1,5s]-

⁵) Denkbar, wenn auch energetisch sehr ungünstig, wäre eine Wasserabspaltung im Propenteil, die zu entsprechenden Allenylphenolen führen müsste. Diese sollten sich unter den Reaktionsbedingungen in 2*H*-Chromene umlagern (vgl. [2] [3]).

H-Verschiebung zum 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-1,3-butadien (**22**). Die präparative Gesamtausbeute an den Produkten **21** und **22** ist hier besonders gut (97%).

Die Kinetik von 1,4-Eliminationen des beschriebenen Typs ist unseres Wissens noch nicht untersucht worden. Als Modellverbindungen wählten wir 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol (**27**) [18] und 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-2-propyl-(*o'*-isopropenyl)-phenyläther (**28**) [18]. In Tabelle 2 sind die NMR.-spektroskopisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten und die daraus bestimmten Aktivierungsparameter der 1. Ordnungsreaktionen von **27** in Pyridin und von **28** in Tetrachlorkohlenstoff zusammengestellt. **27** und **28** liefern bei der thermischen Umlagerung *o*-Isopropenylphenol [18]. Wie man Tab. 2 entnehmen kann, weisen beide Reaktionen eine negative Aktivierungsentropie auf, was mit einer konzertierten 1,4-Eliminationsreaktion im Einklang steht. Beide Reaktionen besitzen verhältnismässig geringe Aktivierungsenergien, was für Desaromatisierungsreaktionen beachtlich ist. Mindestens zum Teil ist dies sicher auf starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom der phenolischen OH-Gruppe und der alkoholischen OH-Gruppe zurückzuführen [19]. Die 1,4-Wasserabspaltung aus 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-buten-2-ol (**10**) in Octadeuteriodioxan erfolgt ebenfalls mit einer Kinetik 1. Ordnung. Bei 146° wurde ein *k*-Wert von $(5,08 \pm ,070) \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$ bestimmt, was zeigt, dass, wie zu erwarten, die Wasserabspaltung aus **10** und **27** mit vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgt.

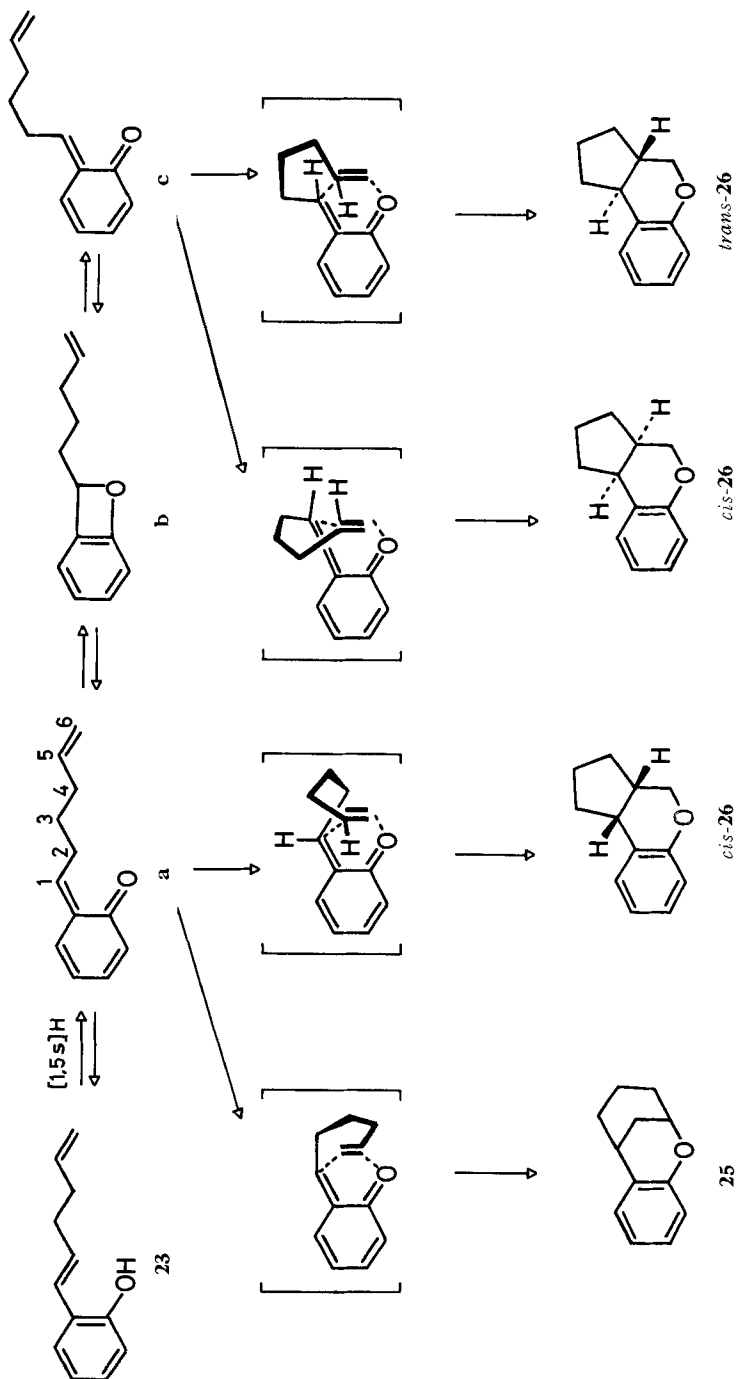
Bei der thermischen Umlagerung von *o*-(1,5-Hexadienyl)-phenol bei 270° bilden sich, wie erwähnt, 2,4- und *cis*- und *trans*-3,4-Propanochroman (**25** bzw. *cis*- und *trans*-**26**). Die Bildung dieser Produkte lässt sich durch eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion der 5,6-Doppelbindung mit dem aus einer [1,5s]-Wasserstoffverschiebung resultierenden *o*-Chinomethansystem (vgl. Schema 3) erklären. Durch die [1,5s]-H-Verschiebung kann aus **23** aus sterischen Gründen nur das *cis*-substituierte *o*-Chinomethan **a** entstehen (Schema 3). Die intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Reaktion:

Verbindung (Lösungsmittel)	Temperatur (°C)	$k \cdot 10^3$ (Min ⁻¹)	E_a (kcal/Mol)	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔG^\ddagger (kcal/ Mol)	ΔS^\ddagger (e.u.)
R = H, 27 (Pyridin)	135,0	$2,39 \pm 0,06^a)$				
	144,9	$5,59 \pm 0,09$	$28,8 \pm 0,5$	$28,0 \pm 0,5$	- 32,5	- 11
	155,0	$12,8 \pm 0,5$				
R = 28 (Tetrachlor- kohlenstoff)	60,0	$4,38 \pm 0,56$				
	70,0	$12,3 \pm 1,0$	$24,9 \pm 0,6$	$24,2 \pm 0,6$	- 25,9	- 5
	79,9	$35,6 \pm 2,8$				

a) Fehlerwahrscheinlichkeit 5%.

Schema 3



in **a**, die mit der [1,5s]-H-Verschiebung, welche zu **23** zurückführt, konkurriert, ergibt dabei je nach konformativer Anordnung der aliphatischen Seitenkette **25** oder *cis*-**26**. *trans*-**26** kann auf diesem Wege nicht entstehen. Vorläufer für *trans*-**26** kann nur das *trans*-substituierte *o*-Chinomethan **c** sein, aus dem je nach Anordnung der aliphatischen Seitenkette *cis*- oder *trans*-**26** gebildet werden können. Sehr wahrscheinlich erfolgt die thermische Isomerisierung **a** → **c** über **b**, das aus **a** durch einen elektrocyclischen Ringschluss gebildet wird (vgl. hierzu [20]). Es ist nicht auszuschließen, dass das beobachtete *cis*-**26** in überwiegender Masse aus **c** stammt⁶⁾, denn die Konformation der Seitenkette, die die Bildung von *cis*-**26** aus **a** gestatten würde, ist ebenso günstig für eine [1,5s]-H-Verschiebung, die **23** ergibt. Die Konformation, die für die Entstehung von **25** aus **a** verantwortlich ist, erlaubt keine (1,5s)-H-Verschiebung.

Über intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen in vergleichbaren *o*-Chinodimethanen wurde kürzlich von *Oppolzer* [16] berichtet.

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

Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von P. Uebelhardt)

Allgemeine Bemerkungen. – Smp. mit dem Schmelzpunktsapparat *Mettler* FP 2. – IR.-Spektren als Film, wenn nicht anders vermerkt; Angaben in cm^{-1} . – NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett und *m* = Multiplett. Angegeben werden die beobachteten Kopplungskonstanten. Massenspektren (MS.) an einem *CEC-21-110B*-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – Abdampfoperationen mit einem Rotationsverdampfer bei 20–40°/12 Torr. Destillation kleiner Substanzmengen im Kugelrohr (Luftbad). Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Molekularsieben oder Calciumhydrid getrocknet und unter Argon destilliert. Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) erfolgten an Kieselgel S-HR/UV₂₅₄ (*Macherey-Nagel*), präparative (präp. DC.) an Kieselgel PF₂₅₄ (*Merck*). Sprühreagenzien: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung bzw. 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. – Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an einem *C-Erba*-Gerät, Modell *Fractovap* GI (FID). Verwendete Trennkolonnen: Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [21] (15–45 m × 0,35 mm) beladen mit OV-17 und OV-101. Die quantitative Auswertung erfolgte mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101). Die präparativen thermischen Umlagerungen wurden im Hochvakuum in Pyrex-Bombenrohren (Volumen ca. 30 ml), die ausgedämpft und mit bidestilliertem Wasser gespült worden waren, vorgenommen. Die Temperaturkonstanz im Bombenofen betrug ± 0,5°. Die analytischen Umlagerungen wurden in Pyrexbombschen (Volumen ca. 3 ml) in analoger Weise ausgeführt.

1. Herstellung der Ausgangsverbindungen

1.1. *Vinylmagnesiumchlorid* (**29**) [10]: 240 g Vinylchlorid wurden wie in [10] beschrieben in ca. 1 l Tetrahydrofuran unter sorgfältigem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit mit 73 g Magnesium umgesetzt. Man erhielt **29** in 93proz. Ausbeute. Das Reaktionsgemisch wurde als Stammlösung verwendet und um ein Auskristallisieren von **29** zu vermeiden auf 0,2 Mol **29** pro 100 ml Tetrahydrofuran verdünnt.

⁶⁾ Dies würde die bevorzugte Bildung von *trans*-**26** erklären, denn nach Modellbetrachtungen kann sich in **c** aus sterischen Gründen leichter die Konformation einstellen, die zu *trans*-**26** führt.

1.2. *1-(o-Hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol* (**9**): 150 ml (0,30 Mol) Vinylmagnesiumchloridlösung wurden mit Eis gekühlt und anschliessend unter Stickstoff 17,0 g (0,14 Mol) Salicylaldehyd langsam zutropft. Die Mischung wurde 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Pentan/Äther 11,5:1 chromatographiert. Man erhielt nach Destillation bei 65°/0,001 Torr 7,18 g (34%) **9**. Das Produkt erstarrte im Eisschrank. Smp. 25–30°. IR.: 3378 (–OH), 1645 (–CH=CH₂), 1587, 1488 (Aromat), 1235 (Phenol), 1092 (sek. Alkohol), 981, 923 (–CH=CH₂), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 4. MS.: 150 (*M*⁺, 10), 132 (38), 131 (100), 121 (8), 104 (8), 103 (11).

C₉H₁₁O₂ (150,17) Ber. C 71,98 H 6,71% Gef. C 71,89 H 6,65%

1.3. *2-(o-Hydroxyphenyl)-3-buten-2-ol* (**10**): 100 ml (0,2 Mol) Vinylmagnesiumchloridlösung wurden wie unter 1.2. beschrieben mit 13,5 g (0,1 Mol) *o*-Hydroxyacetophenon umgesetzt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Pentan/Äther 19:1 chromatographiert. Man erhielt nach vorsichtiger Destillation bei 60°/0,00 Torr 7,8 g (48%) **10**, das im Eisschrank erstarrte; Smp. 25–30°. IR.: 3348 (–OH), 1645 (–CH=CH₂), 1581, 1489 (Aromat), 1235 (Phenol), 1090 (tert. Alkohol), 985, 915 (–CH=CH₂), 749 (4 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 4. MS.: 164 (*M*⁺, nicht erkennbar), 146 (68), 145 (95), 144 (44), 131 (100), 115 (36).

C₁₀H₁₂O₂ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,87 H 7,59%

1.4. *3-(o-Hydroxyphenyl)-1,4-pentadien-3-ol* (**11**): 100 ml (0,2 Mol) Vinylmagnesiumchloridlösung wurden wie unter 1.2. beschrieben mit 9,8 g (0,065 Mol) Salicylsäuremethylester umgesetzt. Im DC. waren zwei neue Produkte zu erkennen. 2,0 g des Rohgemisches wurden durch präp. DC. an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 aufgetrennt. Vom Produkt mit dem kleineren Rf-Wert wurden nach Destillation bei 70°/0,001 Torr 0,44 g (22%) erhalten und als **11** identifiziert. **11** war in reiner Form nur kurze Zeit haltbar. IR.: 3385 (–OH), 1642 (–CH=CH₂), 1591, 1485 (Aromat), 1234 (Phenol), 990, 925 (–CH=CH₂), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 4. MS.: 176 (*M*⁺, nicht erkennbar), 158 (95), 157 (100), 131 (91), 115 (22).

C₁₁H₁₂O₂ (176,21) Ber. C 74,97 H 6,86% Gef. C 75,27 H 7,09%

Vom zweiten Produkt erhielt man nach Destillation bei 50°/0,001 Torr 0,57 g (28%). Es wurde als *o*-Hydroxyaryl)-3-butenyl-ke-ton (**16**) charakterisiert. IR.: 3230 (–OH), 1643 (–C=O), 1581, 1485 (Aromat), 1448 (–CH₂–C–C–), 978, 910 (–CH=CH₂), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR.: 12,12 (*s*; OH), 7,67 (*d* × *d*, *J*_{ortho} = 8 Hz, *J*_{meta} = 1,5 Hz; H in *o'*-Stellung), 7,38 (*t* × *d*, H in *p*-Stellung), 7,0–6,65 (*m*, 2H in *m*-Stellung), 5,86 (*d* × *d* × *t*, *J*_{4,5} = 17 Hz (*trans*), *J*_{4,5} = 10 Hz (*cis*), *J*_{4,3} = 7 Hz; H an C(4)), 5,2–4,9 (2*d* mit Feinstruktur; 2H an C(5)), 3,02 (*t* mit Feinstruktur, *J*_{2,3} = 8 Hz; 2H an C(2)), 2,65–2,3 (*m*, 2H an C(3)).

1.5. *1-(o-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-ol* (**12**): 80 ml (0,16 Mol) Vinylmagnesiumchloridlösung wurden wie unter 1.2. beschrieben mit 12 g (0,06 Mol) *o*-Hydroxybenzophenon, in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet, wobei es erstarrte. Nach Umkristallisation aus Benzol erhielt man 9,9 g (72%) **12** als farblose Nadeln; Smp. 97°. IR. (CCl₄ und CS₂): 3645, 3440 (–OH), 1639 (C=C), 1581, 1486 (Aromat), 1230 (Phenol), 990, 917 (–CH=CH₂), 749 (4 benachb. aromat. H), 755, 673 (5 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 4. MS.: 226 (*M*⁺, 3,5), 208 (97), 207 (100), 181 (12), 178 (14), 131 (46).

C₁₅H₁₄O₂ (226,26) Ber. C 79,62 H 6,24% Gef. C 79,61 H 6,45%

1.6. *1-(β-Hydroxy-α-naphthyl)-2-propen-1-ol* (**13**): 100 ml (0,2 Mol) Vinylmagnesiumchloridlösung wurden wie unter 1.2. beschrieben mit 15,4 g (0,09 Mol) 2-Hydroxy-naphthaldehyd in 20 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Von dem so erhaltenen Rohprodukt wurden 4,5 g an 100 g Kieselgel mit Pentan/Äther 3,5:1 chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Hexan erhielt man 2,8 g (62%) farblose Kristalle vom Smp. 85°. IR. (CHCl₃): 3640, 3365 (–OH), 1625, 1600, 1468 (Aromat), 1198 (Phenol), 980, 938 (R–CH=CH₂). NMR.: vgl. Tab. 4. MS.: 200 (*M*⁺, 5,5), 182 (81), 181 (100), 153 (15), 152 (26), 144 (18), 115 (14).

C₁₃H₁₂O₂ (200,23) Ber. C 77,98 H 6,04% Gef. C 77,74 H 6,05%

1.7. *1-(o-Hydroxyphenyl)-5-hexen-1-ol* (**14**): 12,6 g (0,085 Mol) 5-Brom-1-penten wurden in 10 ml Äther gelöst und unter Kühlung zu 2,0 g (0,083 Grammatome) Magnesiumspänen in Äther getropft. Zu dem so erhaltenen Pentenyilmagnesiumbromid wurden 4,9 g (0,04 Mol) Salicylaldehyd unter Kühlung zuge tropft und nach 4stdg. Rühren wie unter 1.2. aufgearbeitet. Man erhielt 6,9 g Rohprodukt **14**, das aber bereits bei vorsichtiger Destillation im Hochvakuum ($<10^{-3}$ Torr/90°) teilweise Wasser abspaltete, so dass das Destillat aus einer Mischung von 65% **14** und 35% *o*-(Hexa-1,5-dienyl)-phenol (**23**) bestand (vgl. 2.7.). Von dieser Mischung wurden 0,85 g durch präp. DC. mit Pentan/Äther 5:1 aufgetrennt. Man erhielt dabei 0,52 g **14** als farbloses Öl. IR.: 3320 (breit, —OH), 2930 (—CH₂—), 1641 (—CH=CH₂), 1588, 1490, 1455 (Aromat), 1240 (Phenol), 992, 911 (—CH=CH₂), 752 (4 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 4. MS.: 192 (*M*⁺, nicht erkennbar), 174 (24), 133 (100), 131 (17), 115 (10).

C₁₂H₁₆O₂ (192,25) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 74,70 H 8,47%

1.8. *1-(o-Hydroxyphenyl)-6-hepten-1-ol* (**15**): 12,2 g (0,075 Mol) 6-Brom-1-hexen wurden in 20 ml Tetrahydrofuran unter Kühlung zu 1,8 g (0,074 Grammatom) Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran getropft und solange bei 40–50° gerührt, bis alles Magnesium umgesetzt war. Dann wurden unter Kühlung 4,3 g (0,035 Mol) Salicylaldehyd in 5 ml Tetrahydrofuran langsam zuge tropft und anschliessend 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung (vgl. 1.2.) erhielt man 7,0 g Rohprodukt **15**. Die zur Charakterisierung der Verbindung nötige Menge wurde durch präp. DC. an Kieselgel mit Pentan/Äther 5:1 gereinigt und das erhaltene farblose Öl im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. IR.: 3310 (breit, —OH), 2930 (—CH₂—), 1641 (—CH=CH₂), 1588, 1490, 1455 (Aromat), 1240 (Phenol), 992, 911 (—CH=CH₂), 752 (4 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 4. MS.: 206 (*M*⁺, nicht erkennbar), 188 (45), 159 (19), 146 (26), 145 (32), 133 (100), 131 (41), 120 (98), 107 (75).

2. Thermische Umlagerungen

2.1. *Umlagerung von 1-(o-Hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol* (**9**): 151 mg **9** wurden in 15 ml Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) gelöst und während 9 Std. auf 147° erhitzt. Die Lösung wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde viermal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Pentans wurde das Produkt durch präp. DC. mit Pentan/Äther 9:1 gereinigt. Destillation bei 40°/0,01 Torr ergab 43 mg (28%) *2H*-Chromen (**17**) als farbloses, gas-chromatographisch einheitliches Öl. Alle spektralen Daten stimmten mit authentischen *2H*-Chromen überein [4b] [11] [12].

2.2. *Umlagerung von 2-(o-Hydroxyphenyl)-3-buten-2-ol* (**10**): 522 mg **10** wurden in 20 ml Diglyme gelöst und während 8 Std. auf 147° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.1. beschrieben. Bei der Umlagerung hatten sich 2 Produkte in einem während der gesamten Reaktion konstanten Verhältnis von 2,45:1 gebildet, die durch präp. DC. mit Pentan/Äther 9:1 aufgetrennt werden konnten. Vom ersten Produkt wurden durch Destillation bei 40°/0,1 Torr 330 mg (71%) erhalten. Es stellte *4-Methyl-2H-chromen* (**21**) dar [13]. IR.: 1661 (konj. $>C=C<$), 1609, 1486 (Aromat), 1217 (aromat. Äther), 749 (4 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 1. MS.: 146 (*M*⁺, 65), 145 (82), 131 (100), 115 (19).

C₁₀H₁₀O (146,18) Ber. 82,16 H 6,90% Gef. C 81,93 H 7,00%

Vom zweiten Produkt wurden nach Destillation bei 35°/0,008 Torr 122 mg (26%) erhalten. Es stellte *2-(o-Hydroxyphenyl)-1,3-butadien* (**22**) dar. IR.: 3472 (—OH), 1563, 1473 (Aromat), 1181 (Phenol), 980, 903 (—CH=CH₂), 750 (4 benachb. aromat. H). NMR.: 7,3–6,65 (*m*, 4 aromat. H), 6,57 (*d* × *d*, *J*_{3,4} = 17 Hz (*trans*), *J*_{3,4} = 10,5 Hz (*cis*); H an C(3)), 5,47 (*s* mit Feinstruktur; 1H an C(1)), 5,3–4,9 (*m*, 4H, 1H an C(1), 2H an C(4), OH). MS.: 146 (*M*⁺, 61), 145 (86), 144 (20), 115 (27).

C₁₀H₁₀O (146,18) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 82,23 H 6,89%

Eine Probe von **22** wurde in Methanol mit 5% Pd auf Kohle zu 2-sec-Butylphenol hydriert.

2.2.1. Zur *Ermittlung der Geschwindigkeit der Wasserabspaltung* aus **10** wurden 2 NMR.-Röhrchen mit je 70,2 mg **10** und 49,8 mg 2-Methoxynaphtalin als Standard in 0,33 ml Octadeuteriodioxan (*Merck*) gefüllt und im Hochvakuum abgeschmolzen. Man verfolgte die zeitliche Abnahme

des Methylsingulettts von **10** in bezug auf den Standard bei $146,0 \pm 0,2^{\circ}$). Die gefundenen Werte sind nachstehend aufgeführt.

Tabelle 3: Umlagerung von 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-3-buten-2-ol bei $146,0 \pm 0,2^{\circ}$

Zeit (Min.)	10		Materialbilanz ^{a)}	
	1. Versuch (%)	2. Versuch (%)	1. Versuch (%)	2. Versuch (%)
0 ^{b)}	–	12,5	–	99,4
40	35,0	27,3	102,3	97,8
60	41,6	36,5	104,6	98,0
80	46,4	42,5	100,2	99,6
100	51,0	49,0	100,6	101,5

$k = (5,08 \pm 0,70) \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$

- a) Berechnet aus den Integrationswerten von **10** und **21** unter der Annahme, dass daneben noch 26% **22** (in bezug auf **21**) entstehen, die nicht integriert werden.
 b) Zeitangaben in bezug auf die erste Messung nach der Aufheizperiode auf die Umlagerungstemperatur.

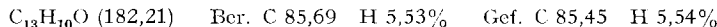
2.3. Umlagerung von 3-(*o*-Hydroxyphenyl)-1,4-pentadien-3-ol (**11**): 300 mg **11** wurden in 20 ml Diglyme während 5 Std. auf 147° erhitzt und wie unter 2.1. aufgearbeitet. Durch präp. DC. mit Pentan/Äther 9:1 konnte 4-Vinyl-2H-chromen (**18**) von Nebenprodukten abgetrennt werden. Destillation bei $30^{\circ}/0,01$ Torr ergab 59 mg (22%) **18** als farbloses Öl. IR.: 1647, 1608 (konj. >C=C<), 1486, 1451 (Aromat), 1218, 1040 (aromat. Äther), 997, 911 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 749 (4 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 1⁸⁾. MS.: 158 (M^+ , 60), 157 (70), 131 (100), 115 (28).

2.4. Umlagerung von 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-ol (**12**): 300 mg **12** wurden in 20 ml Diglyme während 5 Std. auf 147° erhitzt und wie unter 2.1. aufgearbeitet. Man erhielt nach Reinigung durch präp. DC. und Destillation bei $75^{\circ}/0,001$ Torr 206 mg (75%) 4-Phenyl-2H-chromen (**19**), das im Kühlschrank erstarrte. Smp. $25-30^{\circ}$ [4 b] [13]. IR.: 1603, 1478, 1445 (Aromat), 1220, 1057 (aromat. Äther), 755 (4 benachb. aromat. H), 742, 695 (5 benachb. aromat. H). NMR.: vgl. Tab. 1. MS.: 208 (M^+ , 100), 207 (100), 181 (12), 178 (21), 131 (48).



2.4.1. Umlagerung von 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-ol (**12**) in Xylol: 2,0 g **12** wurden während $3\frac{1}{2}$ Std. in 150 ml Xylol unter Rückfluss gekocht, wobei das entstehende Wasser in einem Wasserabscheider aufgefangen wurde. Nach dem Abdestillieren des Xylols wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 1,40 g (76%) 4-Phenyl-2H-chromen (**19**).

2.5. Umlagerung von 1-(β -Hydroxy- α -naphthyl)-2-propen-1-ol (**13**): 301 mg **13** wurden in 20 ml Diglyme während 4 Std. auf 147° erhitzt und wie unter 2.1. aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Alkohol erhielt man 189 mg (72%) 3H-Naphto[2,1-*b*]pyran (**20**). Smp. $40-41^{\circ}$. (Lit. $39-40^{\circ}$ [4 a] [14]). IR.: 1228, 1096, (aromat. Äther). NMR.: vgl. Tab. 1.

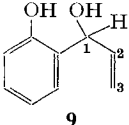
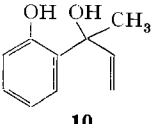
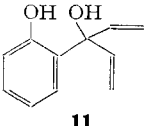
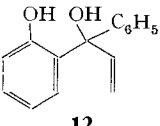
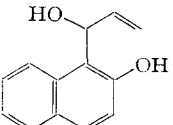
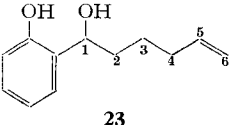
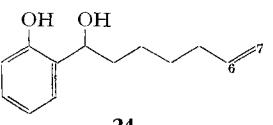


2.6. Umlagerung von 1-(*o*-Hydroxyphenyl)-5-hexen-1-ol (**14**): 299 mg **14** wurden in 20 ml Diglyme 6 Std. auf 147° erhitzt und wie unter 2.1. aufgearbeitet. Destillation bei $75^{\circ}/0,001$ Torr ergab 219 mg (91%) *o*-(1,5-Hexadienyl)-phenol (**23**) als farbloses, gas-chromatographisch einheitliches Öl. IR.: 3380 ($-\text{OH}$), 1640 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1604 ($-\text{C}=\text{C}-$ konj.), 1588, 1498, 1482 (Aromat), 1452 ($-\text{CH}_2-$), 1240, 1090 (Phenol), 990, 911 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 972 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$), 749 (4 benachb.

⁷⁾ Diese Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. T. L. Court, Anorg. chem. Institut der Universität Zürich, ausgeführt.

⁸⁾ Die Verbindung polymerisierte teilweise bei der Aufnahme des NMR.-Spektrums (33°), wobei Signale bei 5,5, 5,1–4,8 und 2,3 ppm auftraten.

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der α -substituierten Salicylalkohole in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

Verbindung	H an C(1)	H an C(2)	H an C(3)	Übrige Protonen ^{b)}
 <p>9</p>	5,30-4,95; <i>m</i>	5,96; $d \times d \times d$ $J_{2,3} = 14$ Hz (<i>trans</i>) $J_{2,3} = 10$ Hz (<i>cis</i>) $J_{2,1} = 5,5$ Hz	5,30-4,95; <i>m</i>	-
 <p>10</p>	-	5,98; $d \times d$ $J_{2,3} = 17$ Hz (<i>trans</i>) $J_{2,3} = 10$ Hz (<i>cis</i>)	5,08; $d \times d \times d$ $J_{gem} = 1,5$ Hz	1,57; <i>s</i> , CH ₃
 <p>11</p>	-	6,25-5,85; <i>m</i>	5,35-4,80; <i>m</i>	-
 <p>12</p>	-	6,33; $d \times d$ $J_{2,3} = 17$ Hz (<i>trans</i>) $J_{2,3} = 11$ Hz (<i>cis</i>)	5,30; $d \times d$ $J_{gem} = 1$ Hz	7,30; <i>s</i> , C ₆ H ₅
 <p>13</p>	6,25-5,85; <i>m</i>	6,25-5,85; <i>m</i>	5,40-5,00; <i>m</i>	-
 <p>23</p>	4,60; <i>t</i> $J_{1,2} = 7$ Hz	H an C(5) 5,69; $d \times d \times t$ $J_{5,6} = 17$ Hz (<i>trans</i>) $J_{5,6} = 10$ Hz (<i>cis</i>) $J_{5,4} = 6$ Hz	2H an C(6) 5,1-4,75; $2d$ m. Feinstruktur	2,2-1,0; m , 3 -CH ₂ -
 <p>24</p>	4,59; <i>t</i> $J_{1,2} = 6$ Hz	H an C(6) 5,70; $d \times d \times t$ $J_{6,7} = 17$ Hz (<i>trans</i>) $J_{6,7} = 10$ Hz (<i>cis</i>) $J_{6,5} = 6$ Hz	2H an C(7) 5,05-4,75; $2d$ m. Feinstruktur	2,2-0,8; m , 4 -CH ₂ -

^{a)} Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0.

^{b)} Die aromatischen Protonen sind nicht mit aufgeführt. Sie erscheinen alle im Bereich von 7,2-6,6 ppm.

aromat. H). NMR.: 7,3–6,35 (*m*, 4 arom. H und H an C(1)), 6,25–5,5 (*m*, H an C(2) und H an C(5)), 5,32 (*s*, OH), 5,15–4,80 (*m*, 2H an C(6)), 2,5–1,9 (*m*, 4H; H an C(3) und C(4)). MS.: 174 (M^+ , 16), 133 (100), 115 (9), 105 (20).

$C_{12}H_{14}O$ (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,53 H 8,29%

2.6.1. *Umlagerung von o-(1,5-Hexadienyl)-phenol (23)*: 660 mg **23** wurden in 20 ml N,N-Diäthylanilin im Hochvakuum 27 Std. auf 270° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Pentan aufgenommen und mit 2N Schwefelsäure das N,N-Diäthylanilin entfernt. Anschliessend wurde die Pentanphase mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Destillation bei 95°/0,01 Torr ergab 454 mg (69%) eines Gemisches, bestehend aus 42% 2,4-Propanochroman (**25**), 15% *cis*-3,4-Propanochroman (*cis*-**26**) und 43% *trans*-3,4-Propanochroman (*trans*-**26**). Die Auftrennung des Gemisches erfolgte durch präp. GC. bei 190° an einer 6 m × 10 mm Glaskolonne, gefüllt mit 15% XF-1105 auf Chromosorb W (AW/DMCS). Auf diese Weise wurden erhalten:

47 mg 2,4-Propanochroman (**25**) [15]: Die physikalischen Daten stimmten mit denen der in [15] beschriebenen Verbindung überein. IR.: 2924, 1447 (Cyclohexan), 1603, 1517, 1479 (Aromat), 1214 (aromat. Äther), 1115, 953 (cycl. Äther), 749 (4 benachb. arom. H).

21 mg *cis*-3,4-Propanochroman (*cis*-**26**): NMR.: 7,1–6,6 (*m*, 4 arom. H), 3,97 (*d* × *d*, $J_{gem} = 11$ Hz, $J_{2,3} = 5$ Hz; 1H an C(2)), 3,53 (*d* × *d*, $J_{gem} = 11$ Hz, $J_{2,3} = 9$ Hz; 1H an C(2)), 3,2–1,0 (*m*, 8H; H an C(3), C(4), C(1'), C(2') und C(3')). MS.: 174 (M^+ , 100), 159 (10), 145 (32), 131 (90), 120 (21), 115 (18).

Etwa 5 mg *cis*-**26** wurden in 1,5 ml einer Lösung von 50 mg frisch sublimiertem Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur ca. 15 Min. stehengelassen. *cis*-**26** konnte nach der Aufarbeitung unverändert zurückisoliert werden (GC.).

108 mg *trans*-3,4-Propanochroman (*trans*-**26**): Smp. 26–28°, IR.: 1610, 1580, 1488 (Aromat), 1453 (–CH₂–), 1233, 1036 (aromat. Äther), 749 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,1–6,5 (*m*, 4 arom. H), 4,42 (*d* × *d*, $J_{gem} = 10$ Hz, $J_{2,3} = 4$ Hz; H an C(2)), 3,92 (*d* × *d*, $J_{gem} = 10$ Hz, $J_{2,3} = 10$ Hz; 1H an C(2)), 2,6–1,0 (*m*, 8H; H an C(3), C(4), C(1'), C(2') und C(3')). MS.: 174 (M^+ , 100), 159 (35), 145 (42), 131 (71), 120 (24), 115 (21), 107 (26).

Etwa 5 mg *trans*-**26** wurden in 1,5 ml einer Lösung von 50 mg frisch sublimiertem Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur ca. 15 Min. stehengelassen. Nach Aufarbeitung wurden 99% *cis*-**26** und ca. 1% *trans*-**26** erhalten (GC.).

25 sowie *cis*- und *trans*-**26** wurden einzeln in 1proz. N,N-Diäthylanilinlösung 30 Std. auf 270° erhitzt. Dabei traten keine Veränderungen auf (GC.).

2.7. *Umlagerung von 1-(o-Hydroxyphenyl)-6-hepten-1-ol (15)*: 303 mg **15** wurden in 20 ml Diglyme 14,5 Std. auf 147° erhitzt und wie unter 2.1. aufgearbeitet. Destillation bei 70°/0,001 Torr ergab 165 mg (60%) *o*-(1,6-Heptadienyl)-phenol (**24**) als farbloses Öl. IR.: 3390 (–OH), 1640 (>CH=CH₂), 1605 (C=C konj.), 1585, 1498, 1483 (Aromat), 1451 (–CH₂–), 1240, 1090 (Phenol), 969 (–CH=CH–*trans*), 988, 910 (–CH=CH₂), 748 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,3–6,35 (*m*, 5H; 4 arom. H und H an C(1)), 6,25–5,5 (*m*, 3H; H an C(2), C(6) und OH), 5,1–5,7 (*m*, 2H an C(7)), 2,4–1,8 (*m*, 4H; H an C(3) und C(5)), 1,7–1,2 (*m*, 2H an C(4)).

$C_{13}H_{16}O$ (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,87 H 8,75%

3. Kinetische Messungen

3.1. *Kinetik der Wasserabspaltung aus 2-(o-Hydroxyphenyl)-2-propanol (27)*: Man löste **27** (Herstellung siehe [18]) in reinem Pyridin, setzte 2-Methoxynaphtalin als Integrationsstandard zu und gab von der Lösung 0,5 ml in NMR.-Röhrchen, die im Hochvakuum abgeschmolzen wurden. Man verfolgte im NMR.-Spektrum die zeitliche Abnahme des Signals der Methylgruppen (H an C(1) und C(3)) bei 1,85 ppm bei 135,0, 144,9 und 155,0 ± 0,1°. Die erhaltenen Integrationswerte sind nachstehend aufgeführt. Die angegebenen Fehlergrenzen der *k*-Werte beziehen sich auf 5% Fehlerwahrscheinlichkeit.

3.2. *Kinetik der Umlagerung von 2-(o-Hydroxyphenyl)-2-propyl-(o'-isopropenyl)-phenyläther (28)*: 472,8 mg **28** wurden in 7,50 ml Tetrachlorkohlenstoff (Uvasol-Qualität, Merck) gelöst und von dieser Lösung je 0,50 ml auf NMR.-Röhrchen verteilt, die im Hochvakuum abgeschmolzen wurden. Die Kinetik des Zerfalls von **28** wurde NMR.-spektroskopisch aus der zeitlichen Abnahme

Umlagerung von **27** bei $135,0 \pm 0,1^\circ$: Einwaage **27**: 142,8 mg; Einwaage Standard: 109,0 mg; Pyridin: 0,90 ml. 2 Röhrrchen (A und B) mit je 0,50 ml Lösung abgeschmolzen.

Dauer (Min.)	Röhrrchen A (CH ₃) ₂ C < / Standard in 27	Röhrrchen B (CH ₃) ₂ C < / Standard in 27
0	2,295	2,308
60	2,060	1,991
135	1,658	1,694
195	1,425	1,422
270	1,229	1,209
360	0,9945	0,9774
450	0,7513	0,7982
570	0,5865	0,6047

$$k = (2,39 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$$

Umlagerung von **27** bei $144,9 \pm 0,1^\circ$: Einwaage **27**: 140,2 mg; Einwaage-Standard: 112,8 mg; Pyridin: 0,90 ml. 2 Röhrrchen (A und B) mit je 0,50 ml Lösung abgeschmolzen.

Dauer (Min.)	Röhrrchen A (CH ₃) ₂ C < / Standard in 21	Röhrrchen B (CH ₃) ₂ C < / Standard in 7
0	2,553	2,546
35	2,083	2,152
65	1,788	1,794
100	1,467	1,497
130	1,270	1,273
195	0,8567	0,8700
230	0,7099	0,7335
260	0,6148	0,5883
300	0,4556	0,4996

$$k = (5,59 \pm 0,09) \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$$

Umlagerung von **27** bei $155,0 \pm 0,1^\circ$: Einwaage **27**: 141,8 mg; Einwaage Standard: 108,0 mg; Pyridin: 0,90 ml. 2 Röhrrchen (A und B) mit je 0,50 ml Lösung abgeschmolzen.

Dauer (Min.)	Röhrrchen A (CH ₃) ₂ C < / Standard in 27	Röhrrchen B (CH ₃) ₂ C < / Standard in 27
0	2,768	2,645
15	2,288	2,225
33	1,739	1,752
48	1,431	1,426
66	1,147	1,179
81	0,9743	0,9840
106	0,6713	0,7050

$$k = (12,82 \pm 0,48) \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$$

des Signals der CH_3 -Gruppen (H an C(1) und C(3)) bei $60, 70$ und $79,9 \pm 0,2^\circ$ bestimmt. Als Standard dienten die aromatischen Protonen. Die erhaltenen Werte sind nachstehend aufgeführt. Die angegebenen Fehlergrenzen der k -Werte beziehen sich auf 5% Fehlerwahrscheinlichkeit.

Zerfall von **28** bei $60,0 \pm 0,2^\circ$:

Dauer (Min.)	Probe A $(\text{CH}_3)_2\text{C} < / \text{aromat.}$ in 28 / Protonen	Probe B $(\text{CH}_3)_2\text{C} < / \text{aromat.}$ in 28 / Protonen
0	0,7025	0,7137
25	0,6303	0,6555
70	0,5261	0,5430
145	0,3672	0,3845

$$k = (4,38 \pm 0,56) \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$$

Zerfall von **28** bei $70,0 \pm 0,2^\circ$:

Dauer (Min.)	Probe A $(\text{CH}_3)_2\text{C} < / \text{aromat.}$ in 28 / Protonen	Probe B $(\text{CH}_3)_2\text{C} < / \text{aromat.}$ in 28 / Protonen
0	0,7321	0,7224
12	0,6418	0,6325
28	0,5257	0,5163
48	0,3920	0,3922
68	0,2968	0,2996

$$k = 13,2 \pm 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$$

Zerfall von **28** bei $79,9 \pm 0,2^\circ$:

Dauer (Min.)	Probe A $(\text{CH}_3)_2\text{C} < / \text{aromat.}$ in 28 / Protonen	Probe B $(\text{CH}_3)_2\text{C} < / \text{aromat.}$ in 28 / Protonen
0	0,7599	0,5749
6	0,6266	0,6112
14	0,4724	0,4659
24	0,3272	0,3169

$$k = 35,62 \pm 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 23, 108 (1969); *idem*, *Helv.* 55, 1828 (1972).
- [2] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* 51, 1510 (1968).
- [3] H.-J. Hansen in B. S. Thyagarajan's «Mechanisms of Molecular Migrations», Wiley-Interscience, New York 1971, Vol. 3, S. 177.
- [4] a) I. Iwai & J. Ide, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)* 10, 926 (1962); b) *idem*, *ibid.* 11, 1042 (1963); c) J. Hlubucek, E. Ritchie & W. C. Taylor, *Tetrahedron Letters* 1969, 1369.
- [5] a) H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chemistry in Britain* 5, 111 (1969); b) *idem*, *Chimia* 24, 89 (1970).

- [6] a) *I. M. Campbell, C. H. Calzadilla & N. J. McCorkindale*, Tetrahedron Letters 1966, 5107;
 b) *G. Cardillo, R. Cricchio & L. Merlini*, Tetrahedron 24, 4825 (1968); vgl. auch *W. D. Ollis & I. O. Sutherland* in «Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Substances», Pergamon Press, Oxford 1961, S. 84.
- [7] *H. Heaney & J. M. Jablonski*, Chem. Commun. 1968, 1139.
- [8] *A. B. Turner*, Quart. Rev. 28, 343 (1964).
- [9] *M. Moreau, R. Quagliari, R. Longaray & J. Dreux*, Bull. Soc. chim. France 1968, 4251 und dort zitierte Literatur.
- [10] *H. E. Ramsden*, J. org. Chemistry 22, 1602 (1957).
- [11] *W. E. Parham & L. D. Huestis*, J. Amer. chem. Soc. 84, 813 (1962).
- [12] *R. Hug, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 54, 306 (1971).
- [13] *F. Baranton, G. Fontaine & P. Maitte*, Bull. Soc. chim. France 1968, 4203.
- [14] *E. E. Schweizer, J. Liehr & D. J. Monaco*, J. org. Chemistry 33, 2416 (1968).
- [15] *Gy. Fráter & H. Schmid*, Helv. 50, 255 (1967).
- [16] *W. Oppolzer*, J. Amer. chem. Soc. 93, 3833, 3834 (1971).
- [17] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [18] *H.-J. Hansen*, Helv., in Vorbereitung.
- [19] *V. S. Korobkov*, Materialy Tret'ego Ural'sk. Soveshch. po Spektroskopii, Inst. Fiz. Metal., Akad. Nauk SSR, Komis. po Spektroskopii, Sverdlovsk 1960, 174; Chem. Abstr. 58, 8530f (1963).
- [20] *H. M. Frey, A. M. Lamont & R. Walsh*, Chem. Commun. 1970, 1583.
- [21] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).

161. Präparative Darstellung von μ -Disauerstoff-bis-kobalt(II)-Chelaten

von **M. Zehnder** und **S. Fallab**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(7. VI. 72)

Summary. Binuclear cobalt chelates with O_2 as bridging ligand have been prepared, using ethylenediamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine and tris-(2-aminoethyl)-amine as chelating agents and SCN^- and ClO_4^- as anions. They form well characterized crystals which give off molecular oxygen spontaneously in acid solution and, except in the case of the cobalt tetraethylenepentamine chelate, reveal the general composition $[(Z)Co \cdot \mu(O_2, OH) \cdot Co(Z)]X_3$, where Z represents the polydentate complexing agents and X the anion. In the presence of ammonia different complexes are produced, in which NH_3 occupies one coordination site of each cobalt, replacing the hydroxo bridge.

Kobalt(II)-Chelate mehrzähliger Komplexbildner Z mit mindestens drei N-Donor-Gruppen reagieren in sauerstoffhaltiger wässriger Lösung, wie mehrfach beschrieben worden ist, unter Bildung von binuclearen Komplexen mit O_2 als Brückenligand¹⁾. Auf Grund pH-metrischer Studien schlossen wir, dass sich im Falle von Z = 1,8-Diamino-3,6-diazaoctan²⁾ [3] und 1,6-Bis-(4-imidazolyl)-2,5-diazahexan [4] in neutraler oder schwach alkalischer Lösung ein doppelt verbrücktes System bildet: $[(Z)Co \cdot \mu(O_2, OH) \cdot Co(Z)]^{3+}$. Unter Verwendung von Äthylendiamin (en), (Tris-(2-aminoäthyl)-amin (tren) und Triäthylentetramin (trien) konnten wir nunmehr Komplexe von entsprechender Zusammensetzung in Form der Rhodanide und Perchlorate

¹⁾ Siehe z. B. [1] und [2].

²⁾ Auch als Triäthylentetramin bezeichnet und mit trien abgekürzt.