

- [4] C. Ganter, K. Wicker & N. Wigger, *Chimia* 24, 27 (1970).
 [5] C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen & K. Schaffner-Sabba, *Helv.* 53, 1618 (1970).
 [6] C. Ganter & K. Wicker, *Helv.* 53, 1693 (1970).
 [7] C. Ganter, R. O. Duthaler & W. Zwahlen, *Helv.* 54, 578 (1971).
 [8] N. Wigger, K. Wicker, W. Zwahlen & C. Ganter, *Chimia* 25, 418 (1971).
 [9] P. Lafont & G. Vivant (Rhône-Poulenc S.A.), *Franz. Pat.* 1 336 187 (1963).
 [10] A. H. Frazer (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), *U.S. Pat.* 3 347 826 (1967).
 [11] A. C. Cope, B. S. Fisher, W. Funke, J. M. McIntosh & M. A. McKervey, *J. org. Chemistry* 34, 2231 (1969).
 [12] C. Ganter & W. Zwahlen, unveröffentlichte Versuche.
 [13] C. Ganter, R. O. Duthaler & K. Wicker (Diplomarbeit ETH Zürich 1966), unveröffentlichte Versuche.
 [14] A. C. Cope, M. A. McKervey & N. M. Weinschenker, *J. org. Chemistry* 34, 2229 (1969).
 [15] H. Stetter & H.-J. Meissner, *Tetrahedron Letters* 1966, 4599.
 [16] H. Stetter, H.-J. Meissner & W.-D. Last, *Chem. Ber.* 101, 2889 (1968).
 [17] A. Padwa & A. Battisti, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 1304 (1971); *ibid.* 94, 521 (1972).
 [18] H. B. Henbest, B. Nicholls, W. R. Jackson, R. A. L. Wilson, N. S. Crossley, M. B. Meyers & R. S. McElhinney, *Bull. Soc. chim. France* 1960, 1365.
 [19] B. D. Sully & P. L. Williams, *Analyst* 87, 653 (1962).
 [20] «Organikum», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

174. Die thermische Umlagerung von 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenolen in 2-Alkyl-2H-chromene; Beispiele für aromatische [1,7a]- und [1,5s]-sigmatropische Wasserstoffverschiebungen

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

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

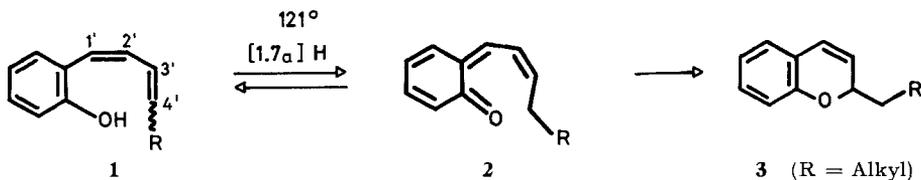
(8. V. 72)

Summary. 2-(1'-*cis*,3'-*cis*-) and 2-(1'-*cis*,3'-*trans*-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (*cis,cis*-**4** and *cis,trans*-**4**, cf. scheme 1) rearrange thermally at 85–110° via [1,7a] hydrogen shifts to yield the *o*-quinomethide **2** (R = CH₃) which rapidly cyclises to give 2-ethyl-2H-chromene (**7**). The trans formation of *cis,cis*- and *cis,trans*-**4** into **7** is accompanied by a thermal *cis,trans* isomerisation of the 3' double bond in **4**. The isomerisation indicates that [1,7a] hydrogen shifts in **2** compete with the electrocyclic ring closure of **2**. The isomeric phenols, *trans,trans*- and *trans,cis*-**4**, are stable at 85–110° but at 190° rearrange also to form **7**. This rearrangement is induced by a thermal *cis,trans* isomerisation of the 1' double bond which occurs via [1,5s] hydrogen shifts. Deuterium labelling experiments show that the chromene **7** is in equilibrium with the *o*-quinomethide **2** (R = CH₃), at 210°. Thus, when 2-benzyl-2H-chromene (**9**) or 2-(1'-*trans*,3'-*trans*-4'-phenyl-buta-1',3'-dienyl)-phenol (*trans,trans*-**6**) is heated in diglyme solution at > 200°, an equilibrium mixture of both compounds (~55% **9** and 45% **6**) is obtained.

1. Einleitung. – Vor kurzem berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung [1] über die thermische, unkatalysierte Cyclisierung von 2-(1'-*cis*-Buta-1',3'-dienyl)-phenolen **1** zu 2-Alkyl-2H-chromenen **3**. Hierbei wird im ersten Reaktionsschritt durch eine aromatische [1,7a]-sigmatropische Umlagerung das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe auf die Butadienylseitenkette übertragen, wobei ω-Vinyl-*o*-chinomethane **2**

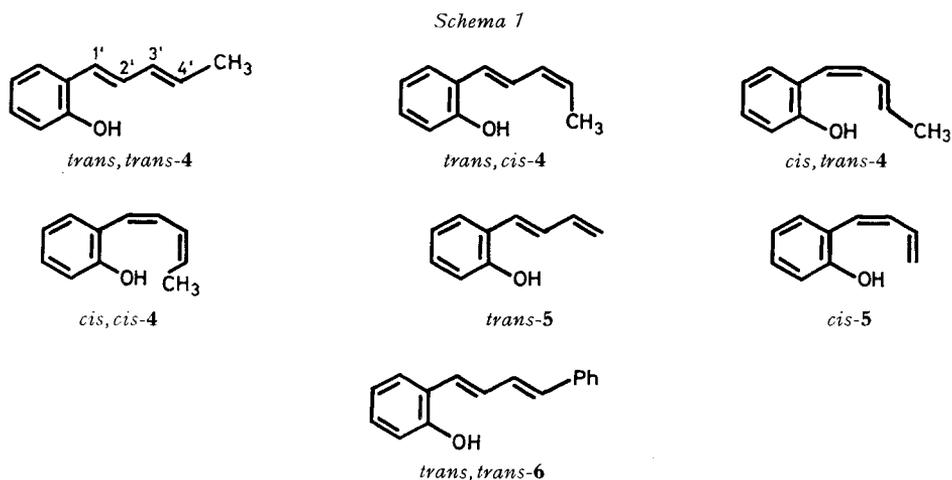
¹⁾ Teil der Dissertation R. Hug, Universität Zürich (1972).

entstehen, die dann zu den 2-Alkyl-2*H*-chromenen **3** cyclisieren (vgl. auch [2] [3] [4] [5] [6]). Bei höherer Temperatur ($\sim 190^\circ$) lagern sich auch die entsprechenden 2-(1'-*trans*-Buta-1',3'-dienyl)-phenole in **3** um.



Offen blieb die Frage, ob konkurrierend zum elektrocyclischen Ringschluss $2 \rightarrow 3$ auch die Rückreaktion $2 \rightarrow 1$ stattfindet. [1,7*a*]-Wasserstoffverschiebungen dieser Art treten als Hauptreaktion bei entsprechenden ω -Vinyl-*o*-chinodimethanen auf [7] [8] [9]. Im folgenden geben wir die ausführliche Beschreibung unserer früheren Versuche [1] zusammen mit weiteren kinetischen Befunden zur Beantwortung der voranstehend aufgeworfenen Frage.

2. Herstellung der 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenole. – Für unsere Untersuchungen wurden die in Schema 1 aufgeführten stereoisomeren 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenole **4**, **5** und **6** hergestellt. Die Phenole wurden nach Schweizer *et al.* [10] durch Umsetzung des Natriumsalzes von Salicylaldehyd mit Crotyl-, Allyl- bzw. Cinnamyl-



triphenylphosphoniumbromid in Dimethylformamid bei 0° bzw. 110° (für *trans,trans*-**6**) in einer Wittig-Reaktion gewonnen. Beim 2-(Penta-1',3'-dienyl)-phenol (**4**) erhielt man dabei ein Gemisch der 4 möglichen Stereoisomeren *cis,trans*-, *cis,cis*-, *trans,trans*- und *trans,cis*-**4** im Verhältnis von etwa 2,4:1:2,2:1²⁾. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit reinem Chloroform (durch Filtration über Alox, basisch, Akt. I vom

²⁾ Auch bei der Wittig-Reaktion mit reinem *trans*-Crotyltriphenylphosphoniumchlorid wurden alle vier stereoisomeren Phenole **4** im oben angeführten Verhältnis erhalten. Es findet bei der Reaktion also eine Isomerisierung der Crotyldoppelbindung statt (vgl. hierzu [10]).

Äthylalkohol befreit) konnte das Phenolgemisch **4** in zwei Fraktionen **A** und **B** bestehend aus *cis,trans*- und *cis,cis*-**4** bzw. *trans,trans*- und *trans,cis*-**4** aufgetrennt werden. Das Phenolgemisch **A**, bestehend aus 65% *cis,trans*- und 35% *cis,cis*-**4** wurde zum Teil ohne weitere Auftrennung für die Untersuchungen verwendet (vgl. Abschnitt 3), zum Teil aber silyliert und die Trimethylsilyläther von *cis,trans*- und *cis,cis*-**4** durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt. Nach Hydrolyse erhielt man *cis,cis*- und *cis,trans*-**4** in 96,5 bzw. 99,4proz. Reinheit³⁾. Das **B**-Gemisch, das aus 65% *trans,trans*- und 35% *trans,cis*-**4** bestand, wurde nicht weiter aufgetrennt. Die Strukturzuordnung für die einzelnen Stereoisomeren **4** ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Das 100-MHz-NMR.-Spektrum von *cis,cis*-**4** in Tetrachlorkohlenstoff lässt sich nach erster Ordnung analysieren. Man findet für die Kopplungen $J_{1',2'}$ und $J_{3',4'}$ jeweils 11 Hz, was für die *cis,cis*-Konfiguration der Butadienylseitenkette spricht. Damit steht im Einklang, dass im IR.-Spektrum (als Film aufgenommen) von *cis,cis*-**4** keine Bande bei 985 cm^{-1} (*trans*-CH=CH-, konjugiert [11]) auftritt. Bei *cis,trans*-**4** ist im 100-MHz-NMR.-Spektrum in Hexadeuteriobenzol eines der Protonen der Butadienylkette deutlich von den übrigen drei Protonen, die als Multipllett im Bereich von 6,5–6,0 ppm erscheinen⁴⁾, abgesetzt. Die Multiplizität des Signals für dieses Proton ist die gleiche wie für das Proton an C(4') in *cis,cis*-**4**, nämlich Dublett \times Quartett mit Feinstruktur. Damit kann das separierte Multipllett im Spektrum von *cis,trans*-**4** ebenfalls nur von H an C(4') herrühren. Die Kopplungen $J_{4',3'}$ und J_{4',CH_3} betragen $\sim 14,5$ bzw. 6,5 Hz, d. h. die C(3'), C(4')-Doppelbindung muss *trans*-Konfiguration besitzen. Im IR.-Spektrum (als Film aufgenommen) von *cis,trans*-**4** erscheint eine Bande bei 983 cm^{-1} (*trans*-CH=CH-, konjugiert), die im Vergleich zur Bande der «out-of-plane»-Schwingung für vier benachbarte aromatische Protonen bei 747 cm^{-1} mittelstark ist. Somit muss die 1', 2'-Doppelbindung *cis*-Konfiguration besitzen, denn im IR.-Spektrum des **B**-Gemisches (als Film aufgenommen) ist die Bande bei 985 cm^{-1} gleich stark wie die Bande bei 747 cm^{-1} ⁵⁾. Der Intensitätsvergleich der Banden bei 985 cm^{-1} im IR.-Spektrum von *cis,trans*-**4** und des **B**-Gemisches legt den Schluss nahe, dass im **B**-Gemisch die Hauptkomponente die *trans,trans*-Konfiguration besitzt⁶⁾.

2-(Buta-1', 3'-dienyl)-phenol (**5**) wurde nach der Wittig-Reaktion nur im Gemisch mit unreaktiertem Salicylaldehyd erhalten (vgl. exp. Teil⁷⁾). Das nach Kugelrohrdestillation erhaltene Reaktionsprodukt enthielt 93,5% Salicylaldehyd und 6,5% *cis*- und *trans*-**5** im Verhältnis von 1,6:1. Die Stereoisomerenzuordnung bei **5** erfolgte auf Grund der gas-chromatographischen Retentionszeiten (vgl. ⁵⁾); die Struktur von **5**

³⁾ Versuche, die freien Phenole oder ihre Acetylderivate durch präparative Gas-Chromatographie aufzutrennen, führten wegen der thermischen Instabilität der Verbindungen nicht zum Ziel.

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

⁵⁾ Im Gas-Chromatogramm (XE60-Glaskapillarkolonne nach Grob [12], Temperaturprogramm $8,5^\circ/\text{Min.}$, Beginn 110°) zeigt *cis,trans*-**4** die kürzeste Retentionszeit, gefolgt von *cis,cis*-**4**. Die Komponenten des **B**-Gemisches besitzen im Vergleich zu *cis,cis*-**4** etwa doppelt so grosse Verweilzeiten. Auch dies legt die Konfiguration der 1', 2'-Doppelbindung fest, denn *cis*-Propenylphenole haben im Vergleich zu ihren *trans*-Isomeren an polaren Gas-Chromatographiekolonnen (XE60, Emulphor) stets die wesentlich kleineren Retentionszeiten [13].

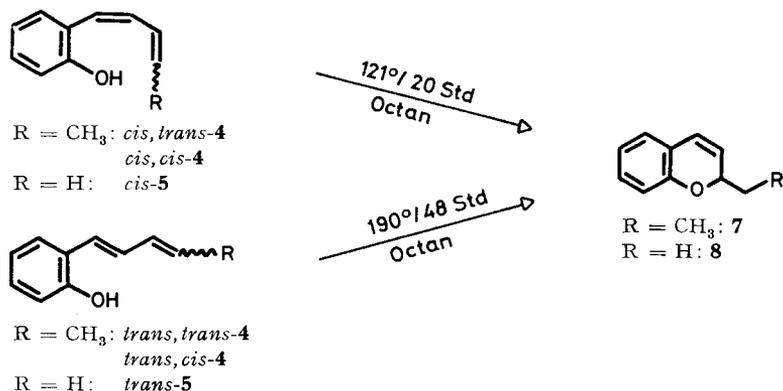
⁶⁾ Bei längerem Stehen im Eisschrank dimerisierte das **B**-Gemisch (doppeltes Molekulargewicht laut Massenspektrum). Möglicherweise erfolgte die Dimerisierung via eine *Diels-Alder*-Reaktion (vgl. [14]).

⁷⁾ Der Hauptanteil des Phenolgemisches **5** polymerisierte bei der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel.

folgt aus der quantitativen Umlagerung von *cis*- und *trans*-**5** in 2-Methyl-2*H*-chromen (vgl. Abschnitt 3).

2-(1'-*trans*,3'-*trans*-4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)-phenol (*trans,trans*-**6**) vom Smp. 167° erhielt man nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Chloroform/Hexan in 23% Ausbeute. Die *trans,trans*-Anordnung der Butadienylkette folgt aus der thermischen Stabilität des Produktes bei 120–150° (vgl. Abschnitt 3) und aus einer sehr intensiven Bande bei 986 cm⁻¹ in seinem IR.-Spektrum (Chloroform), die von den Banden im Bereich von 4000–850 cm⁻¹ die grösste Intensität besitzt.

3. Thermisches Verhalten der 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenole. – Beim 20stdg. Erhitzen des **A**-Gemisches (65% *cis,trans*- und 35% *cis,cis*-**4**) in der 100fachen Menge Octan auf 121° lagerte es sich quantitativ (GC.-Bestimmung mit Standard) in 2-Äthyl-2*H*-chromen (**7**) [4] um, das aus dem Umlagerungsgemisch in 60proz. präparativer Ausbeute erhalten wurde. Unter den Umlagerungsbedingungen des **A**-Gemisches war das **B**-Gemisch (65% *trans,trans*- und 35% *trans,cis*-**4**) vollkommen beständig. Beim 48stdg. Erhitzen der 1proz. Octanlösung des **B**-Gemisches auf 190° erfolgte jedoch ebenfalls eine quantitative Umlagerung (GC.-Bestimmung mit Standard) in 2-Äthyl-2*H*-chromen (**7**), das in 75% präparativer Ausbeute isoliert wurde.



Ähnlich wie die Phenole **4** verhielt sich auch das Gemisch aus *cis*- und *trans*-**5** beim Erhitzen in Octanlösung unter Zugabe von Mesitol als Standard. Nach 15stdg. Erhitzen auf 120° hatte sich nur *cis*-**5** quantitativ in 2-Methyl-2*H*-chromen (**8**) [4] umgewandelt, während sich das Verhältnis von *trans*-**5** zu Mesitol nicht verändert hatte. Bei 46stdg. Erhitzen auf 190° wurde jedoch auch *trans*-**5** in **8** übergeführt. Nach der Entfernung von Salicylaldehyd (vgl. Abschnitt 2) und Mesitol konnte **8** in 60proz. Ausbeute isoliert werden.

2-(1'-*trans*,3'-*trans*-4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)-phenol (*trans,trans*-**6**) veränderte sich beim Erhitzen (1proz. Diäthylenglykoldimethylätherlösung (Diglyme)) auf Temperaturen bis zu 160° innerhalb von 30 Std. nicht. Beim Steigern der Temperatur auf >190° trat ein neues Produkt mit sehr viel kürzerer gas-chromatographischer Retentionszeit auf. Es konnte aus einem präparativen Ansatz in 28proz. Ausbeute isoliert und auf Grund seiner spektralen und analytischen Daten als 2-Benzyl-2*H*-

chromen (**9**) charakterisiert werden (vgl. exp. Teil). Die thermische Umlagerung von *trans,trans*-**6** in **9** verläuft nicht vollständig, da **9** unter den Umlagerungsbedingungen eine Rückreaktion zu *trans,trans*-**6** eingeht (vgl. Tab. 1 und 2). Bei längeren Erhitzungszeiten von *trans,trans*-**6** oder auch **9** in Diglymelösung treten in geringer Menge noch zwei weitere Produkte auf, bei denen es sich auf Grund ihrer gas-chromatographischen Verweilzeiten um *cis,trans*- und *cis,cis*-**6** handeln könnte^{a)}.

Tabelle 1. Thermische Umlagerung von 2-(1'-*trans*,3'-*trans*-4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)-phenol (*trans,trans*-**6**) in 1proz. Diglymelösung^{a)}

Temperatur (°C)	Erhitzungs- dauer (Std.)	2-Benzyl-2H- chromen (9) (%)	2-(4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)- phenole (6)		
			<i>trans,trans</i> - 6 ^{b)} (%)	<i>trans,cis</i> - 6 ^{c)} (%)	<i>cis,cis</i> - 6 ^{c)} (%)
200°	100	49,4	43,6	3,8	3,2
220°	33	53,1	38,2	4,8	3,9
240°	14,5	54,1	36,7	5,0	4,2

a) Diglyme: Diäthylenglykoldimethyläther. Die gas-chromatographische Auswertung erfolgte ohne Standard. Die Summe der Flächen aller Substanzpikie wurde gleich 100% gesetzt. Da sehr grosse Retentionszeitunterschiede zwischen **9** und *trans,trans*-**6** bestehen, konnten die Bestimmungen nicht mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden.

b) Möglicherweise enthält das nach der Erhitzung noch vorhandene *trans,trans*-**6** auch noch *trans,cis*-**6**.

c) Vgl. Fussnote 8.

Tabelle 2. Thermische Umlagerung von 2-Benzyl-2H-chromen (**9**) in 1proz. Diglymelösung^{a)}

Temperatur (°C)	Erhitzungs- dauer (Std.)	2-Benzyl-2H- chromen (9) (%)	2-(4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)- phenole (6)		
			<i>trans,trans</i> - 6 ^{b)} (%)	<i>trans,cis</i> - 6 ^{c)} (%)	<i>cis,cis</i> - 6 ^{c)} (%)
200°	120	55,3	36,9	5,1	3,7
220°	71	56,6	35,1	5,3	3,0
240°	35	56,7	35,8	5,1	2,4

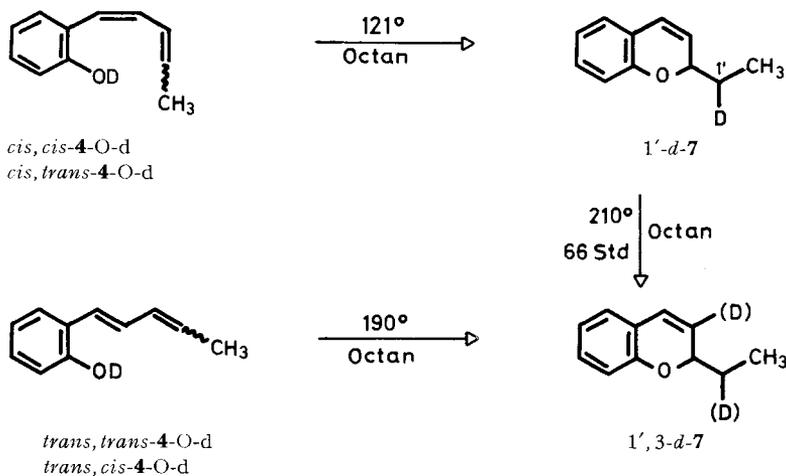
a), b), c) Siehe die gleichen Fussnoten in Tab. 1.

Wie den Tab. 1 und 2 entnommen werden kann, stehen bei 200°–240° etwa 55% Chromen **9** mit 45% (davon etwa 40% *trans,trans*-**6**) der Phenole **6** im Gleichgewicht (vgl. Fussnoten a) und b) in Tab. 1).



a) Die Zuordnungen wurden durch Vergleich mit den Retentionszeiten von *cis,trans*- und *cis,cis*-**4** sowie *trans,trans*- und *trans,cis*-**4** getroffen. Die beiden Verbindungen wurden als Nebenprodukte auch im rohen Reaktionsgemisch des Wittig-Ansatzes für *trans,trans*-**6** beobachtet (GC.).

Um zu zeigen, dass [1,7*a*]-Wasserstoffverschiebungen an der Umlagerung der 2-(1'-*cis*-Buta-1',3'-dienyl)-phenole in 2*H*-Chromene beteiligt sind, wurde im **A**-Phenolgemisch (65% *cis,trans*- und 35% *cis,cis-4*) durch Ausschütteln mit Deuteriumoxid der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Deuterium ersetzt. Die Erhitzung dieses O-deutერიerten Phenolgemisches **A** während 20 Std. auf 121° in Octanlösung lieferte deuteriertes 2-Äthyl-2*H*-chromen (1'-*d*-**7**), das in 52proz. Ausbeute isoliert wurde. Im NMR.-Spektrum von 1'-*d*-**7** lässt sich das Deuterium eindeutig an C(1') lokalisieren, denn eine Kopplung $J_{1',2}$ ist < 1 Hz (in **7** ist die entsprechende Kopplung > 4 Hz



[4]), so dass H an C(2) als breites Singulett mit Feinstruktur erscheint. Andererseits erscheint das Signal der Methylgruppe an C(1') in der deuterierten Verbindung als Multiplett, während es in **7** als Triplet vorliegt [4]. Die Integration des Bereiches von 2,1–1,3 ppm (Bereich für H an C(1')) liefert 1,04 H (= 0,96 D) bei Verwendung der aromatischen Protonen (4,00 H) als Integrationsstandard. Das Massenspektrum von 1'-*d*-**7** zeigt Pike bei m/e 164 ($M^+ + 2$), 163 ($M^+ + 1$) und 162 (M^+) im Verhältnis von 1,4:2,15:1,0. Das Verhältnis der Pike m/e 131 und 132 beträgt sowohl in 1'-*d*-**7** als auch in **7** 10:1, was ebenfalls zeigt, dass das Deuterium in 1'-*d*-**7** in der Äthylkette lokalisiert ist.

Bei der Umlagerung des O-deutერიerten **B**-Phenolgemisches (65% *trans,trans*- und 35% *trans,cis-4*) in Octan bei 190° während 40 Std. erhielt man in 75proz. Ausbeute deuteriertes **7**, das laut NMR.-Spektrum das Deuterium in 1'- und in 3-Stellung enthielt. H an C(2) erscheint als breites Singulett mit Feinstruktur, da die H,H-Kopplungen $J_{2,1'}$ und $J_{2,3}$ zum Teil fehlen. Ebenso liegt das Signal der Methylgruppe an C(1') als Multiplett vor, da auf Grund des Deuteriums an C(1') eine neue $J_{1',\text{CH}_3\text{-D}}$ -Kopplung auftritt. Für H an C(4) beobachtet man neben einem Dublett \times Dublett-Signal ($J_{4,3}(\text{H,H}) = 9,8$ Hz und $J_{4,2}(\text{H,H}) = 1,6$ Hz; vgl. [5]) noch ein breites Singulett, denn es ist $J_{4,3}(\text{H,D}) \approx J_{4,2}(\text{H,H})$. Die elektronische Integration der Signalfläche von H an C(1') und H an C(3) liefert bei Verwendung der aromatischen Protonen (4,00 H) als Standard 1,47 H (= 0,53 D) bzw. 0,63 H (= 0,37 D). Das Massenspektrum von 1',3-*d*-**7** zeigt Pike bei m/e 164 ($M^+ + 2$), 163 ($M^+ + 1$) und 162 (M^+)

m Verhältnis von 1,0:1,8:1,7. In diesem Fall beträgt das Verhältnis der Pike m/e 131 und 132 1,75:1,0, was zeigt, dass Deuterium nicht nur in die Äthylgruppe eingebaut wurde. Die Deuteriumverteilung bei der Erhitzung des **B**-Gemisches erfolgt im Verlaufe der Umlagerung und nicht erst im gebildeten Chromen **7**. Dies ergibt sich aus der Beobachtung, wonach bei der Erhitzung von 1'-*d*-**7** während 20 Std. auf 190° keine Deuteriumverteilung zwischen C(1') und C(3) eintritt. Erhöht man jedoch die

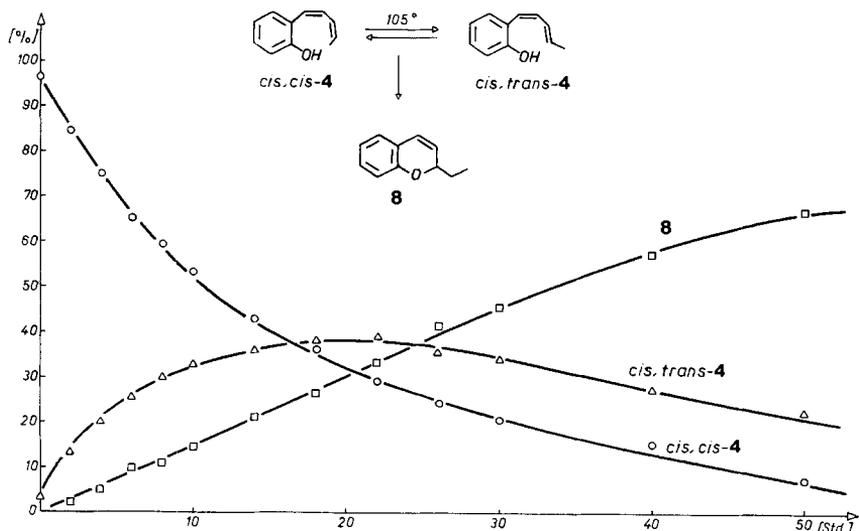


Fig. 1. Erhitzung von 2-(1'-cis,3'-cis-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (cis,cis-4) in Octanlösung auf 105°

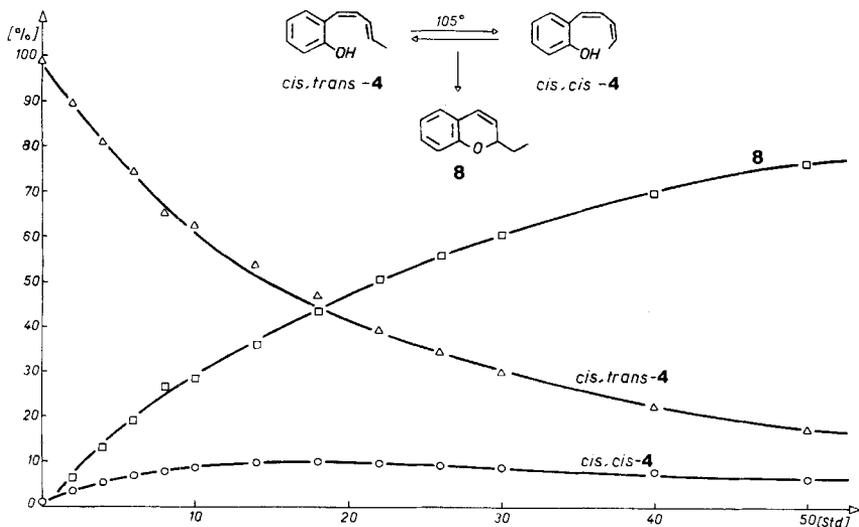
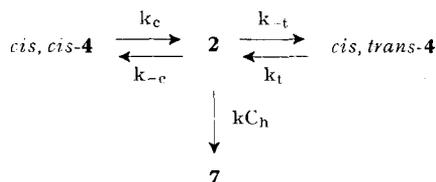


Fig. 2. Erhitzung von 2-(1'-cis,3'-trans-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (cis,trans-4) in Octanlösung auf 105°

Temperatur auf 210°, so beobachtet man nach 66stdg. Erhitzung eine spezifische Deuteriumverteilung zwischen C(1') und C(3), wobei allerdings ein Teil des Deuteriumgehaltes von 1'-*d*-7 «verloren» geht (vgl. [4]). Unter Verwendung von H an C(4) als Integrationsstandard⁹⁾ findet man 0,85 H (= 0,15 D) an C(3) und 1,81 H (= 0,19 D) an C(1').

Da bei der Erhitzung des O-deutერიerten A-Phenolgemisches 1'-*d*-7 isoliert wird, das laut Massenspektrum neben *d*₁-Molekeln (*m/e* 163) auch *d*₀- und *d*₂-Molekeln (*m/e* 162 bzw. 164) enthält, liegt die Vermutung nahe, dass der erste Schritt der Chromenbildung reversibel erfolgt. Dies bedeutet, dass das als Zwischenprodukt postulierte ω -Vinyl-*o*-chinomethan vom Typ **2** (S. 2) sowohl Ringschluss zum Chromen **7** als auch eine [1,7*a*]-sigmatropische Übertragung von Wasserstoff bzw. Deuterium auf den Sauerstoff unter Rückbildung von *cis,trans*- oder *cis,cis*-**4** eingehen kann. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde reines *cis,cis*-**4** bzw. reines *cis,trans*-**4** in 0,5proz. Lösung in Octan unter Zusatz von 2-Methoxynaphthalin als Standard auf 85,0, 95,0 bzw. 105,0 ($\pm 0,1^\circ$) erhitzt und die Bildung der Produkte gas-chromatographisch in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Der Verlauf der Umlagerung von *cis,cis*- bzw. *cis,trans*-**4** bei 105,0° ist in den Fig. 1 und 2 dargestellt (vgl. auch Tab. 9 und 10 im exp. Teil). Man sieht, dass aus *cis,cis*-**4** (Fig. 1) nicht nur Chromen **7**, sondern auch *cis,trans*-**4** gebildet wird. Bei etwa 70proz. Umsetzung durchläuft die Bildung von *cis,trans*-**4** ein Maximum bei 38%. Ähnliche Beobachtungen macht man bei der Erhitzung von *cis,trans*-**4** (Fig. 2). Auch hier entsteht neben **7** *cis,cis*-**4**, dessen Bildung bei etwa 50proz. Umsetzung ein flaches Maximum bei etwa 10% *cis,cis*-**4** durchläuft (vgl. auch Abschnitt 4).

4. Diskussion. - Die voranstehend angeführten Versuche zeigen, dass 2-(1'-*cis*-Buta-1',3'-dienyl)-phenole (**4**, **5**) beim Erhitzen auf $>80^\circ$ thermische, reversible [1,7*a*]-Wasserstoffverschiebungen unter Ausbildung von *o*-Chinomethanen **2** eingehen¹⁰⁾, die dann rasch zu 2-Alkyl-2*H*-chromenen (**7** bzw. **8**) cyclisieren [1]. Im untersuchten Temperaturbereich von 85–105° tritt konkurrierend zur Cyclisierung von **2** eine weitere [1,7*a*]-Wasserstoffverschiebung unter Rückbildung der 2-(1'-*cis*-Buta-1',3'-dienyl)-phenole ein. Im Falle der thermischen Umlagerung von *cis,cis*-**4** bzw. *cis,trans*-**4** führt dies neben der Bildung von **7** zu einer *cis,trans*-Isomerisierung der 3'-Doppelbindung der Edukte. Da die Cyclisierung zu **7** bei 85–105° irreversibel erfolgt, lässt sich die *cis,trans*-Isomerisierung - unter der Voraussetzung, dass k_c und k_t geschwindigkeitsbestimmend sind ($d[2]/dt = 0$) - getrennt von der Chromenbildung als Gleichgewichtskinetik 1. Ordnung behandeln. In Tab. 3 sind die ($k_c + k_t$)-



⁹⁾ Da Deuterium sich nach der Erhitzung im aromatischen Kern befinden könnte (vgl. [4]), wurden die aromatischen Protonen nicht als Standard verwendet.

¹⁰⁾ Die thermische Umlagerung von *cis*-**5** zum *o*-Chinomethan **2** (R = H) wird von Schweizer *et al.* [5] als irreversibel angesehen.

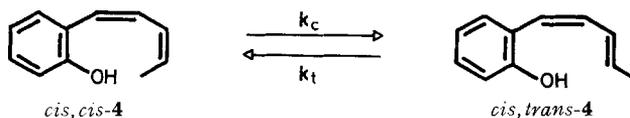
Werte sowie die aus den Gleichgewichtskonzentrationen von *cis,cis*- und *cis,trans*-4 ermittelten k_c - und k_t -Werte der *cis,trans*-Isomerisierung wiedergegeben (vgl. auch exp. Teil). Wie man sieht, erhält man unabhängig davon, ob man von *cis,cis*- oder *cis,trans*-4 ausgeht, eine gute Übereinstimmung der ($k_c + k_t$)-Werte. In Tab. 4 sind die aus den k -Werten berechneten Aktivierungsparameter angegeben. Die stark negativen ΔS^\ddagger -Werte sprechen für eine konzertierte Wasserstoffverschiebung und liegen im Rahmen der Aktivierungsentropiewerte anderer [1,7*a*]-Wasserstoffverschiebungen (vgl. [5] [7] [15]). Vergleicht man die E_a -Werte mit denen der über [1,5*s*]-Wasserstoffverschiebungen bei 150° ablaufenden *cis,trans*-Isomerisierung von 2-Propenyl-4,6-dimethylphenol ($E_a(\text{cis} \rightarrow \text{trans}) = 26,8 \text{ kcal/Mol}$, $E_a(\text{trans} \rightarrow \text{cis}) = 27,0 \text{ kcal/Mol}$ [2] [13]), so sieht man, dass die aromatischen [1,7*a*]-H-Verschiebungen gegenüber den aromatischen [1,5*s*]-H-Verschiebungen begünstigt sind. Aus

Tabelle 3. *Geschwindigkeitskonstanten der cis,trans-Isomerisierung von 2-(1'-cis,3'-cis)- und 2-(1'-cis,3'-trans-Buta-1',3'-dienyl)-phenol (cis,cis- und cis,trans-4) in Octan^{a)}*

Temperatur (°C)	Edukt		Mittel		
	<i>cis,cis</i> -4 ($k_c + k_t$) · 10 ⁶ (s ⁻¹)	<i>cis,trans</i> -4 ($k_c + k_t$) · 10 ⁶ (s ⁻¹)	($k_c + k_t$) · 10 ⁶ (s ⁻¹)	k_c · 10 ⁶ (s ⁻¹)	k_t · 10 ⁶ (s ⁻¹)
85,3 ± 0,1°	2,74 ± 0,09	2,36 ± 0,05	2,55 ± 0,07	1,90 ± 0,05	0,65 ± 0,02
95,0 ± 0,1°	6,04 ± 0,27	5,92 ± 0,06	5,98 ± 0,17	4,38 ± 0,12	1,60 ± 0,05
105,0 ± 0,1°	14,95 ± 0,87	17,48 ± 0,78	16,21 ± 0,83	11,82 ± 0,60	4,40 ± 0,23

a) Weitere Angaben vgl. exp. Teil. Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf 5% Fehlerwahrscheinlichkeit.

Tabelle 4. *Aktivierungsparameter der cis,trans-Isomerisierung^{a)}*



k	E_a (kcal/Mol)	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔG^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (Clausius) ^{b)}
k_c	25,6 ± 1,8	24,9 ± 1,8	30,7 ± 2,0	-16 ± 2
k_t	26,8 ± 1,2	26,1 ± 1,2	31,5 ± 1,5	-15 ± 2

a) Berechnet für 95°.

b) In der angelsächsischen Literatur als c.u. bezeichnet.

den Werten lässt sich abschätzen, dass die [1,7*a*]-Umlagerung bei 105° etwa 13mal rascher erfolgt als die [1,5*s*]-Umlagerung. Dieser Befund steht im Einklang mit theoretischen Voraussagen [16].

Dass thermische [1,7*a*]-H-Verschiebungen in *cis*-1-Alkyl-hexatrienen erfolgreich mit dem thermisch erlaubten, disrotatorischen Ringschluss des Hexatriensystems konkurrieren können, wird allgemein beobachtet (vgl. z. B. [7] [8] [9] und dort zitierte Literatur). Dieser Effekt ist sicher darauf zurückzuführen, dass die für die Elektrocyclisierung bzw. [1,7]-Wasserstoffverschiebung erforderliche Konformation

auf Grund des *cis*-ständigen Alkylsubstituenten eine helixartige Form besitzt. Dadurch wird – wie Fig. 3 für *cis,cis*-Hexa-2,4-dien-1-on zeigt – die [1,7*a*]-Wasserstoffver-

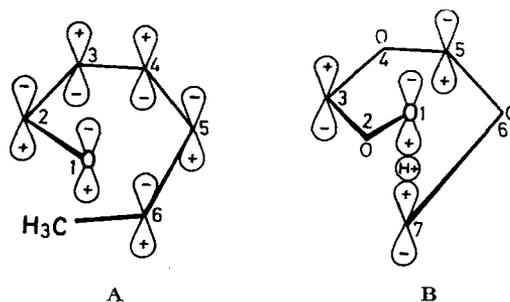


Fig. 3. Höchste besetzte HMO's für die Elektrocyclisierung **A** bzw. [1,7*a*]-Wasserstoffverschiebung **B** in *cis,cis*-Hexa-2,4-dien-1-on

schiebung begünstigt, der disrotatorische Ringschluss hingegen erschwert [7]. Gerade den umgekehrten Effekt beobachtet man erwartungsgemäss im Deca-2,4,6,8-tetraensystem [17], in welchem der thermische, conrotatorische Ringschluss leicht erfolgt, thermische [1,9*s*]-Wasserstoffverschiebungen aber nicht beobachtet werden.

Bei höheren Temperaturen ($> 210^\circ$) wird auch die Elektrocyclisierung der *o*-Chinomethane **2** reversibel, wie die Deuteriumverteilung beim Erhitzen von 1'-*d*-**7** auf 210° zeigt. Beim 2-Benzyl-2*H*-chromen (**9**) stellt sich auf Grund dieser Reversibilität ein Gleichgewicht mit den 2-(4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)-phenolen **6** ein, von denen das *trans,trans*-Isomere bevorzugt gebildet wird. Im Gleichgewicht liegt etwa gleich viel **9** wie **6** vor, was in diesem Falle sicher auf die Resonanzwechselwirkung des Phenylkernes mit dem Butadienylphenolsystem in **6** zurückzuführen ist.

Wie der Erhitzungsversuch von *trans,trans*- und *trans,cis*-**4-O-d** erkennen lässt, erfolgt die Chromenbildung hier via eine vorgängige, über [1,5*s*]-Wasserstoffverschiebungen erfolgende *cis,trans*-Isomerisierung der 1'-Doppelbindung, denn im Chromen **7** findet man Deuterium an C(1') und C(3) [3] [13].

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 gas-chromatographischen Problemen und Herrn *H. Frohofer* und seiner analytischen Abteilung für Analysen und IR.-Spektren. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Smp. mit dem Schmelzpunktsapparat *Mettler* FP 2. – IR.-Spektren, sofern nicht anders vermerkt, in Tetrachlorkohlenstoff; Angaben in 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 und *m* = Multiplett. Angegeben werden die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. – Massenspektren (MS.) an einem CEC-21-110-B-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – Abdampfoperationen mit einem Rotationsverdampfer bei $20\text{--}40^\circ/12$ 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 HF₂₅₄ (*Merck*), präparative (präp. DC.) an Kieselgel PF₂₅₄ (*Merck*). Sprüh-

reagentien: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. – Analytische Gas-Chromatogramme an *C. Erba*-Geräten, Modelle C, D, GI (FID). Verwendete Trennkolonnen: Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [12] (20–30 m × 0,35 mm) beladen mit XE60 und Apiezon. Trägergas: Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der GC. erfolgte durch Ausmessen der Höhe der Kapillarkolonnenpikie [18] mit einem Disc-Integrator und bei den kinetischen Bestimmungen mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101). Die angegebenen Werte stellen die Mittel von 4 GC. dar, relativ zu internem Standard (2-Methoxynaphthalin). Besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsparameter erfolgte mit einem elektronischen Tischcomputer (*Wang* 500). Präparative GC. (präp. GC.) an einem *C. Erba*-Gerät, Modell GT. Trennkolonne: 4 m × 10 mm Glasspirale, gefüllt mit 15% XE60 auf Chromosorb W/AW/DMCS (60–80 mesh). – Die quantitativen D-Bestimmungen erfolgten nach *Horaček* [19]-*Frohofer* mit infrarotspektroskopischer Bestimmung des Verbrennungswassers und NMR.-spektroskopisch (vgl. [20]). – Die präparativen thermischen Umlagerungen wurden im Hochvakuum (10^{-2} Torr) in Pyrex-Bombenrohren (Volumen 40 bzw. 140 ml), die ausgedämpft und mit bidest. Wasser gespült worden waren, vorgenommen. Temperaturkonstanz im Bombenofen $\pm 2^\circ$. Die analytischen, thermischen Umlagerungen erfolgten im Hochvakuum (10^{-2} Torr) in Pyrex-Bombchen (Volumen ca. 3 ml) im Ölthermostaten, Temperaturkonstanz $\pm 0,1^\circ$.

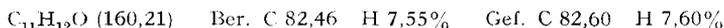
1. Herstellung der 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenole

1.1. 2-(trans-) und 2-(cis-Buta-1',3'-dienyl)-phenol (trans- und cis-5) [10]: 2,0 g Salicylaldehyd wurden in 15 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) mit 0,4 g Natriumhydrid¹¹⁾ und 2,7 g Allyltriphenylphosphoniumbromid [21] bei 0° umgesetzt und wie beschrieben [10] aufgearbeitet. Destillation bei 100°/0,05 Torr ergab 298 mg Produkt, das zu 93,5% aus Salicylaldehyd, zu 4% aus cis-5 und zu 2,5% aus trans-5 bestand. (GC). Die Zuordnung von cis-5 und trans-5 erfolgte durch Vergleich der relativen Retentionszeiten mit den entsprechenden 2-(Penta-1',3'-dienyl)-phenolen (4). Vgl. auch 2.1.

1.2. 2-(1'-cis,3'-trans), 2-(1'-cis,3'-cis-), 2-(1'-trans,3'-cis-) und 2-(1'-trans,3'-trans-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (cis,cis-, cis,trans-, trans,cis- und trans,trans-4) [10]: 42 g Salicylaldehyd wurden in 1 l DMF gelöst, mit 9 g Natriumhydrid und 60 g Crotlyltriphenylphosphoniumbromid [22] gelöst in DMF unter Rühren bei 0° unter Argon versetzt. Nach 66stdg. Reaktionsdauer bei 0° wurde wie beschrieben [10] aufgearbeitet. Man erhielt 15,7 g (58%) Isomerengemisch, das laut GC. (geordnet nach steigender Retentionszeit) zu 36% aus cis,trans-, 15% cis,cis-, 34% trans,trans- und 15% trans,cis-4 bestand. Das Rohgemisch wurde durch Säulenchromatographie weiter aufgetrennt.

Bei Ausführung eines Ansatzes von 4 mit isomerenfreiem trans-Crotlyltriphenylphosphoniumchlorid wurde dasselbe Verhältnis der vier isomeren Phenole 4 erhalten.

1.2.1. Trennung von cis,trans- und cis,cis-4 von trans,trans- und trans,cis-4: 15,7 g des aus der Wittig-Reaktion erhaltenen Isomerengemisches von 4 wurden an 500 g Kieselgel chromatographiert. Elutionsmittel: Chloroform, das an basischem Aluminiumoxid Akt. I (*Woelm*) gereinigt worden war. Man erhielt auf diese Weise 5,87 g (37,5%) eines Gemisches bestehend aus 65% cis,trans-4 und 35% cis,cis-4 (GC.) (Fraktion A). Destillation bei 85°/0,05 Torr lieferte das Gemisch als farbloses Öl. Es zeigte im DC. (Chloroform) im Vergleich zu dem trans,trans- und trans,cis-Isomerengemisch den grösseren Rf-Wert. IR.-(Film): 3510, 3400 (–OH), 1645, 1602 (konj. Dien), 1575, 1488 (konj. Aromat), 984 (–HC=CH– trans, konj.; schwach im Vergleich zur Bande bei 747), 747 (4 benachb. arom. H). MS. (vgl. [23]): 160 (M^+ , 22), 145 (9), 131 (100), 115 (5).



Als zweites Elvat der Säulenchromatographie erhielt man 1,15 g (7,5%) eines Gemisches, bestehend aus 65% trans,trans-4 und 35% trans,cis-4 (GC.) (Fraktion B). Destillation bei 95°/0,05 Torr lieferte das Gemisch als farbloses Öl. IR. (Film): 3350 (–OH), 1645, 1605 (konj. Dien),

¹¹⁾ Verwendet wurde eine 50proz. Natriumhydridsuspension in Öl, die mit Benzol gewaschen wurde.

1580, 1485 (konj. Aromat), 985 ($-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans*, konj.; stark im Vergleich zur Bande bei 747), 747 (4 benachb. arom. H). MS. (vgl. [23]): 160 (M^+ , 100), 145 (86), 131 (65), 115 (27).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,20 H 7,80%

1.2.2. *Trennung von cis,trans-4 und cis,cis-4 (Fraktion A)*: Versuche, das Phenolgemisch oder das Gemisch der Acetate mittels präp. GC. zu trennen, scheiterten, da bei den erforderlichen Ofentemperaturen Umlagerungen eintraten. Die Trennung des *cis,trans-4/cis,cis-4*-Gemisches gelang gas-chromatographisch über die Trimethylsilyläther der Phenole (vgl. [24]): 430 mg des Phenolgemisches wurden in 2 ml Pyridin gelöst und mit 1 ml N,O-Bis-trimethylsilylacetamid versetzt. Das Gemisch erwärmte sich leicht und nach kurzer Zeit war die Reaktion quantitativ abgelaufen (GC.). Das Gemisch wurde an der beschriebenen XE60-Kolonnen aufgetrennt. Die GC. reinen Trimethylsilyläther von *cis,trans-4* und *cis,cis-4* wurden in Methanol aufgenommen und durch Zugabe von 1N Salzsäure gespalten. Die Phenole wurden mit Äther extrahiert und bei 60°/0,01 Torr destilliert. *cis,trans-4*: 105 mg; IR. (Film): 3510, 3430 ($-\text{OH}$), 1648, 1600 (konj. Dien), 1575, 1480 (konj. Aromat), 983 ($-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans*, konj., schwach im Vergleich zur Bande bei 750), 750 (4 benachb. arom. H). NMR. (100 MHz): 7,2–6,9 (*m*; 2 arom. H), 6,9–6,65 (*m*, 2 arom. H), 6,5–5,6 (*m*, 4H an C(1'), (2'), (3'), (4')), 4,97 (*s*; $-\text{OH}$), 1,77 (*d*, $J_{\text{CH}_3,4'} = 6$ Hz; CH_3 an C(4')); C_6D_6 : 7,25–6,6 (*m*, 4 arom. H) 6,5–6,0 (*m*, 3H an C(1'), (2'), (3')), 5,7–5,3 ($d \times q$ mit Feinstruktur, etwas überlagert, $J_{4',3'} \approx 14,5$ Hz, $J_{4',\text{CH}_3} = 6,5$ Hz; H an C(4')), 4,71; (*s* $-\text{OH}$), 1,38 ($d \times d$, $J_{\text{CH}_3,4'} = 6,5$ Hz, $J_{\text{CH}_3,3'} = 1,5$ Hz; CH_3 an C(4')).

cis,cis-4: 43 mg; IR. (Film): 3430 (OH), 1667, 1643, 1610 (konj. Dien), 1595, 1575, 1485 (konj. Aromat), keine Bande bei ~ 985 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, *trans*), 750 (4 benachb. arom. H), 708 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, *cis*). NMR. (100 MHz): 7,2–6,7 (*m*, 4 arom. H und Teil eines *t*), 6,66 (*t*, teilweise verdeckt durch arom. *m*, $J_{2',1'} \approx J_{2',3'} \approx 11$ Hz; H an C(2')), 6,36 (br. *d*, $J_{1',2'} \approx 11$ Hz; H an C(1')), 6,13 (*t*, mit Feinstr., $J_{3',2'} \approx J_{3',4'} \approx 11$ Hz; H an C(3')), 5,64 (2 überlagerte *q* mit Feinstr., $J_{4',3'} \approx 11$ Hz, $J_{4',\text{CH}_3} \approx 7$ Hz), 4,87 (*s*; $-\text{OH}$), 1,83 ($d \times d$, $J_{\text{CH}_3,4'} = 7$ Hz, $J_{\text{CH}_3,3'} \approx 2$ Hz; CH_3 an C(4')).

1.3. *2-(1'-trans,3'-trans-4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)-phenol* (*trans,trans-6*) [10]: 29,5 g Salicylaldehyd wurden in 200 ml DMF gelöst und unter Kühlen mit 6 g Natriumhydrid versetzt. Nach der Zugabe von 50 g Cinnamyltriphenylphosphoniumbromid [25] in DMF liess man 48 Std. bei 110° unter Argon reagieren. Das nach Aufarbeitung erhaltene Reaktionsgemisch wurde sofort an Kieselgel (Elutionsmittel: Chloroform, an Alox, basisch, Akt. I (Woelm), gereinigt) chromatographiert. Man erhielt dabei 5,4 g reines *trans,trans-6*, das aus Chloroform/Hexan umkristallisiert wurde. Smp. 167° (Lit.: 164–165° [10]). IR. (CHCl_3): 3560 ($-\text{OH}$), 1592, 1580, 1482 (konj. Aromat), 986 ($-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans*, stärkste Bande des Spektrums). NMR. (100 MHz, d_6 -DMSO): 7,6–6,5 (*m*, 9 arom. H und 4 olefinische H) 3,50 (*s*; $-\text{OH}$). MS.: 222 (M^+ , 100), 131 (29), 107 (50).

2. Thermische Umlagerungen der 2-(Buta-1',3'-dienyl)-phenole

2.1. *2-(trans-) und 2-(cis-Buta-1',3'-dienyl)-phenol* (*trans- und cis-5*): 250 mg des unter 1.1. beschriebenen Gemisches wurden in 25 ml Octan gelöst und im HV eingeschmolzen. Als interner Standard wurde Mesitol zugesetzt. Nach 15stdg. Erhitzen auf 120° war *cis-5* quantitativ in 2-Methyl-2H-chromen (**8**) überführt worden, während das Verhältnis von *trans-1* zu Mesitol sich nicht verändert hatte. Nach 46stdg. Erhitzen auf 190° wurde auch *trans-5* vollständig in **8** umgelagert. Zur Isolierung des Chromens **8** wurde das Octan über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand in Pentan aufgenommen, die Phenole mit *Claisen*-Lauge ausgeschüttelt, die Pentanphase mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Destillation bei 90°/1 Torr ergab 10 mg (60%) **8** als farbloses Öl. **8** zeigte dieselben spektralen Daten wie unabhängig synthetisiertes 2-Methyl-2H-chromen, das von uns schon früher beschrieben wurde [4].

2.2. *2-(1'-cis,3'-cis-) und 2-(1'-cis,3'-trans-Penta-1',3'-dienyl)-phenol* (*cis, cis- und cis,trans-4*): Das unter 1.2. beschriebene Phenolgemisch von *cis, cis-* und *cis,trans-4* wurde in 1proz. Octanlösung während 20 Std. auf 121° erhitzt. Die Aufarbeitung (vgl. 2.1.) lieferte reines 2-Äthyl-2H-chromen (**7**) in 60proz. Ausbeute. Die Identifizierung von **7** erfolgte auf Grund seiner spektralen Daten (vgl. [4]).

2.3. *2-(1'-cis,3'-cis-) und 2-(1'-cis,3'-trans-Penta-1',3'-dienyl)-phenol-O-d* (*cis, cis- und cis,trans-4-O-d*): 550 mg des unter 1.2. beschriebenen Gemisches von *cis, cis-* und *cis,trans-4* wurden in

10 ml Pentan aufgenommen und die Lösung dreimal mit je 1 ml D₂O (99,8proz.) geschüttelt. Man trocknete über frisch geglühtem Natriumsulfat und zog das Pentan im Vakuum ab. Destillation in einem mit D₂O vorbehandelten Kugelrohr lieferte das am Sauerstoff deuterierte Phenolgemisch. IR.: 2630 (—OD). Die Verbrennungsanalyse ergab 0,95 D/Molekel. 500 mg des O-deutერიerten Phenolgemisches wurden in 50 ml trockenem Octan in einem mit D₂O gespülten Bombenrohr im Hochvakuum eingeschmolzen und während 20 Std. auf 121° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Octans destillierte man das deuterierte 2-Äthyl-2H-chromen (1'-d-7) bei 75°/0,05 Torr. Man erhielt 260 mg (52%) GC.-reines 1'-d-7. NMR. (60 und 100 MHz): 7,2–6,5 (*m*; 4 arom. H), 6,30 (*d* × *d*, $J_{4,3} = 9,8$ Hz, $J_{4,2} = 1,8$ Hz; H an C(4)), 5,56 (*d* × *d*, $J_{3,4} = 9,8$ Hz, $J_{3,2} = 3$ Hz; H an C(3)), 4,73 (br. *s* mit Feinstr.; H an C(2)), 2,0–1,4 (br. *m*, H an C(1')), 1,2–0,8 (*m*, CH₃ an C(1')). 10 elektronische Integrationen lieferten bei Verwendung der aromatischen Protonen (bzw. von H an C(4)) als Integrationsstandard folgende Werte: Aromat. H: 4,00 (4,30), H an C(4): 0,92 (1,00), H an C(3): 0,93 (1,01), H an C(2): 0,89 (0,96), H an C(1'): 1,04 (1,12), CH₃ an C(1'): 3,03 (3,26). MS.: 162 ($M^+ + 2$, 3), 161 ($M^+ + 1$, 7), 160 (M^+ , 10), 132 (11), 131 (100), 78 (2,5), 77 (13) (vgl. [4]). Das dem gedehnten MS.-Spektrum entnommene Verhältnis von ($M^+ + 2$): ($M^+ + 1$): M^+ betrug 1,41:2,14:1,00.

2.3.1. Erhitzung von 1'-d-2-Äthyl-2H-chromen (1'-d-7) bei 190°: 100 mg des unter 2.3. erhaltenen 1'-d-7 wurden in 10 ml Octan im Hochvakuum während 20 Std. auf 190° erhitzt. Das in 90proz. Ausbeute zurückisolierte Chromen 7 zeigte im NMR.-Spektrum folgende Integrationswerte (10 elektronische Integrationen) unter Verwendung der aromatischen Protonen (bzw. H an C(4)) als Integrationsstandard: Aromat. H: 4,00 (4,05), H an C(4): 0,99 (1,00), H an C(3): 0,97 (0,98), H an C(2): 0,92 (0,93), H an C(1'): 1,17 (1,19), CH₃ an C(1'): 3,07 (3,10).

2.3.2. Erhitzung von 1'-d-2-Äthyl-2H-chromen (1'-d-7) bei 210°: 90 mg des unter 2.3. erhaltenen 1'-d-7 wurden in 9 ml Octan im Hochvakuum während 66 Std. auf 210° erhitzt. Das in 78proz. Ausbeute zurückgewonnene 2-Äthyl-2H-chromen zeigte im NMR.-Spektrum folgende Integrationswerte (10 elektronische Integrationen), Integrationsstandard arom. Protonen (bzw. H an C(4)): Aromat. H: 4,00 (4,50), H an C(4): 0,89 (1,00), H an C(3): 0,76 (0,85), H an C(2): 0,88 (0,99), H an C(1'): 1,61 (1,81), CH₃ an C(1'): 3,00 (3,40).

2.4. 2-(1'-trans,3'-trans-) und 2-(1'-trans,3'-cis-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (trans,trans- und trans,cis-4): Das unter 1.2. beschriebene Phenolgemisch von *trans,trans*-, und *trans,cis*-4 wurde in 1proz. Octanlösung während 48 h auf 190° erhitzt. Nach dieser Zeitspanne liessen sich keine Phenole 4 mehr nachweisen und 2-Äthyl-2H-chromen (7) (vgl. [4]) konnte in 75proz. Ausbeute isoliert werden.

2.5. 2-(1'-trans,3'-cis-) und 2-(1'-trans,3'-trans-Penta-1',3'-dienyl)-phenol-O-d (trans,cis- und trans,trans-4-O-d): 300 mg des unter 1.2. beschriebenen Gemisches von *trans,cis*- und *trans,trans*-4 wurden wie unter 2.3. O-deutერიert (IR.: 2660 (—OD)) und in 30 ml Octan im Hochvakuum während 40 Std. auf 190° erhitzt. Aufarbeitung und Destillation bei 75°/0,05 Torr lieferte 225 mg (75%) GC.-reines, deuteriertes 2-Äthyl-2H-chromen (3,1'-d-7). NMR. (60 und 100 MHz): 7,2–6,5 (*m*, 4 arom. H), 6,30 (*d* × *d* und br. *s*, $J_{4,3} = 9,8$ Hz, $J_{4,2} = 1,6$ Hz; H an C(4)), 5,55 (*d* × *d*, $J_{3,4} = 9,8$ Hz, $J_{3,2} = 3$ Hz; H an C(3)), 4,72 (br. *s* mit Feinstr., H an C(2)), 2,0–1,4 (*m*, H an C(1')), 1,2–0,8 (*m*, CH₃ an C(1')). 10 elektronische Integrationen lieferten folgende Integrationswerte, Integrationsstandard arom. Protonen (bzw. H an C(4)): Aromat. H: 4,00 (4,55), H an C(4): 0,88 (1,00), H an C(3): 0,63 (0,72), H an C(2): 0,89 (1,01), H an C(1'): 1,47 (1,68), CH₃ an C(1'): 2,93 (3,35). MS.: 162 ($M^+ + 2$, 6), 161 ($M^+ + 1$, 11), 160 (M^+ , 10), 132 (57), 131 (100), 78 (5), 77 (14).

2.6. 2-(1'-trans,3'-trans-4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)-phenol (trans,trans-6): 2,0 g 6 wurden in 50 ml Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) im Hochvakuum während 72 Std. auf 193° erhitzt. Man versetzte mit Wasser und nahm die Reaktionsprodukte in Äther auf. Man entfernte die isomeren Phenole 6 durch Ausschütteln mit Claisen-Lauge und erhielt 560 mg (28%) 2-Benzyl-2H-chromen (9), das durch präp. DC. (Pentan/15% Äther) nachgereinigt wurde. Destillation bei 120°/0,05 Torr lieferte 9 als hellgelbes Öl, das beim Stehen im Eisschrank erstarrte; Smp. ~25–30°. IR.: 1642 (C=C), 1610, 1486 (Aromat.), 1227, 1031 (aromat. Äther). NMR. (60 MHz): 7,15 (*s*, 5 arom. H), 7,10–6,5 (*m*, 4 arom. H), 6,28 (*d* mit Feinstr., $J_{4,3} = 10$ Hz; H an C(4)), 5,53 (*d* × *d*, $J_{3,4} = 10$ Hz, $J_{3,2} = 3,5$ Hz; H an C(3)), 4,93 (*t* × *d* × *d*, $J_{2,1'} = 6,8$ Hz, $J_{2,3} = 3,5$ Hz, $J_{2,4}$

≈ 1,2 Hz; H an C(2)), 2,95 (2 $d \times d$, $J_{gem} \approx 13,5$ Hz, $J_{1',2} = 6,8$ Hz; 2H an C(1')). MS.: 222 (M^+ , ~1), 132 (10), 131 (100), 77 (43).

$C_{16}H_{14}O$ (222,27) Ber. C 86,45 H 6,35% Gef. C 86,28 H 6,17%

2.7. Erhitzung von 2-(1'-trans,3'-trans-4'-Phenylbuta-1',3'-dienyl)-phenol (trans,trans-6) und 2-Benzyl-2H-chromen (9) bei 200°, 220° und 240°: trans,trans-6 bzw. 9 wurden zu einer 1proz. Lösung in Diglyme gelöst und die Lösungen im Hochvakuum in Pyrex-Bömbchen auf 200°, 220° und 240° erhitzt, bis sich die Produktzusammensetzung nicht mehr änderte. Die durch GC. (Apiezonkolonne) ermittelten Werte (elektronische Integration) sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die Zuordnung von cis,trans- und cis,cis-6 erfolgte dabei nur auf Grund des Vergleichs der relativen Retentionszeiten mit denjenigen der Isomeren von 2-(Penta-1',3'-dienyl)-phenol (4).

3. Kinetik der Umlagerung von 2-(1'-cis,3'-trans-) und 2-(1'-cis,3'-cis-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (cis,trans- und cis,cis-4)

Man löste cis,trans-4 bzw. cis,cis-4 zu einer etwa 0,5proz. Lösung in Octan und setzte als Standard 2-Methoxynaphthalin zu. Man gab von diesen Lösungen 0,1 ml in gereinigte Pyrex-Bömbchen (Vol. ~2 ml.), die nach Entgasung im Hochvakuum abgeschmolzen wurden. Man bestimmte die Produktzusammensetzung bei verschiedenen Zeiten bei 85,0 ± 0,1°, 95,0 ± 0,1° und 105,0 ± 0,1°. Die ermittelten Werte sind in den Tab. 5 bis 10 zusammengestellt. Eichkurven

Tabelle 5. Erhitzung von 2-(1'-cis,3'-trans-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (cis,trans-4) in Octan auf 85,0 ± 0,1°

Zeit (Std.)	Chromen 7 (%)	cis,trans-4 (%)	cis,cis-4 (%)	Q ^{a)}
0	0	99,4	0,6	1,707
3	1,6	96,8	1,6	1,687
6	3,0	94,9	2,1	1,683
9	4,3	93,1	2,6	1,677
15	7,0	89,5	3,6	1,684
21	9,4	86,3	4,3	1,690
30	13,2	81,2	5,6	1,687
39	16,3	77,2	6,5	1,704
48	19,8	73,1	7,1	1,717
57	23,0	69,2	7,8	1,705
75	27,8	63,3	8,9	1,666
101	35,5	54,9	9,6	1,656
150	47,5	42,7	9,8	1,661
650	88,5	8,6	2,9	1,608

$$a) Q = \frac{\text{Chromen 7} + \text{cis,trans-4} + \text{cis,cis-4}}{\text{Standard}}$$

Standard = 2-Methoxynaphthalin

wurden nicht erstellt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_c und k_t erfolgte mit Hilfe folgender Beziehungen:

von cis,trans-4 ausgehend:

$$(k_t + k_c)t = \ln \frac{A_0 - A_u}{A_{(t)} - A_u}$$

von cis,cis-4 ausgehend:

$$(k_t + k_c)t = \ln \frac{K(A'_0 - A_0)}{K(A'_0 - A_0) - (K - 1)(A'_{(t)} - A_0)}$$

- k_t = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion *cis,trans-4* → *cis,cis-4*
 k_c = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion *cis,cis-4* → *cis,trans-4*
 t = Zeit
 A_0 = Konzentration von *cis,trans-4* zur Zeit 0
 A'_0 = Konzentration von *cis,cis-4* zur Zeit 0
 $A(t)$ = Konzentration von *cis,trans-4* zur Zeit t
 $A'(t)$ = Konzentration von *cis,cis-4* zur Zeit t
 A_u = Konzentration von *cis,trans-4* im Gleichgewicht
 A'_u = Konzentration von *cis,cis-4* im Gleichgewicht
 $K = \frac{A_u}{A'_u}$
 $\frac{A_u}{A_0} = \frac{k_c}{k_t + k_c}$

Tabelle 6. Erhitzung von 2-(1'-*cis*,3'-*cis*-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (*cis,cis-4*) in Octan auf $85,0 \pm 0,1^\circ$

Zeit (Std.)	Chromen 7 (%)	<i>cis,trans-4</i> (%)	<i>cis,cis-4</i> (%)	Q ^{a)}
0	0	3,5	96,5	1,113
3	1,9	6,1	92,0	1,096
6	3,0	8,3	88,7	1,106
9	1,3	11,0	87,7	1,101
15	2,2	14,5	83,3	1,068
21	3,4	18,9	77,7	1,082
30	4,9	23,3	71,8	1,108
39	6,5	26,4	67,1	1,106
48	8,6	29,8	61,6	0,782
57	11,3	30,1	58,6	1,105
75	14,0	35,7	50,3	1,065
101	19,9	39,8	40,3	1,040
150	31,1	40,3	28,6	1,047
800	89,9	7,4	2,7	1,024

a) Siehe a) in Tab. 5.

Tabelle 7. Erhitzung von 2-(1'-*cis*,3'-*trans*-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (*cis,trans-4*) in Octan auf $95,0 \pm 0,1^\circ$

Zeit (Std.)	Chromen 7 (%)	<i>cis,trans-4</i> (%)	<i>cis,cis-4</i> (%)	Q ^{a)}
0	0	99,4	0,6	1,707
2	2,8	95,0	2,2	1,658
4	5,3	91,9	2,8	1,664
6	10,2	86,1	3,7	1,668
8	10,1	85,4	4,5	1,652
10	12,2	82,7	5,1	1,634
14	16,9	76,6	6,5	1,666
18	21,0	71,8	7,2	1,677
22	24,5	67,6	7,9	1,662
26	27,9	63,4	8,7	1,674
33,5	36,5	54,3	9,2	1,656
48	43,9	46,2	9,9	1,670
70	55,9	34,8	9,3	1,643
150	77,1	17,1	5,8	1,682
245	90,9	6,6	2,5	1,640

a) Siehe a) in Tab. 5.

Tabelle 8. *Erhitzung von 2-(1'-cis, 3'-cis-Penta-1', 3'-dienyl)-phenol (cis, cis-4) in Octan auf 95,0 ± 0,1°*

Zeit (Std.)	Chromen 7 (%)	<i>cis,trans-4</i> (%)	<i>cis,cis-4</i> (%)	Q ^{a)}
0	0	3,5	96,5	1,113
2	1,4	7,6	91,0	1,076
4	2,7	11,3	86,0	1,080
6	4,7	14,7	80,6	1,086
8	4,9	17,4	77,7	1,093
10	4,4	19,9	75,7	1,095
14	6,9	25,1	68,0	1,075
18	9,1	28,8	62,1	1,070
22	11,2	31,3	57,5	1,081
26	13,6	33,4	53,0	1,092
33,5	18,2	36,9	44,9	1,095
48	27,4	38,6	34,0	1,097
70	39,7	36,8	23,5	1,094
180	77,1	16,3	6,6	1,040
320	94,1	4,3	1,6	1,068

a) Siehe ^{a)} in Tab. 5.Tabelle 9. *Erhitzung von 2-(1'-cis, 3'-cis-Penta-1', 3'-dienyl)-phenol (cis, cis-4) in Octan auf 105,0 ± 0,1°*

Zeit (Std.)	Chromen 7 (%)	<i>cis,trans-4</i> (%)	<i>cis-cis-4</i> (%)	Q ^{a)}
0	0	3,5	96,5	1,112
2	2,3	13,3	84,4	1,108
4	4,8	20,0	75,2	1,104
6	9,8	25,6	64,6	1,045
8	10,8	29,7	59,5	1,100
10	14,4	32,7	52,9	1,115
14	21,5	35,7	42,8	1,103
18	26,5	37,8	35,7	1,074
22	33,4	37,3	29,3	1,100
26	41,3	34,9	23,8	1,058
30	45,3	33,6	21,1	1,085
40	56,3	28,6	15,1	1,073
50	66,8	22,7	10,5	1,086
120	97,6	1,75	0,65	1,075

a) Siehe ^{a)} in Tab. 5.

Tabelle 10. Erhitzung von 2-(1'-cis,3'-trans-Penta-1',3'-dienyl)-phenol (cis,trans-4) in Octan auf $105,0 \pm 0,1^\circ$

Zeit (Std.)	Chromen-7 (%)	cis,trans-4 (%)	cis,cis-4 (%)	Q ^{a)}
0	0	99,4	0,6	1,707
2	6,9	89,7	3,4	1,703
4	13,1	81,7	5,2	1,682
6	18,9	74,4	6,7	1,697
8	26,7	65,7	7,6	1,660
10	28,3	63,0	8,7	1,694
14	36,0	54,4	9,6	1,679
18	43,4	46,4	10,2	1,665
22	51,0	39,2	9,8	1,649
26	56,2	34,3	9,5	1,669
30	60,9	30,0	9,1	1,656
40	69,4	22,8	7,8	1,642
50	76,3	17,3	6,4	1,582
90	95,4	3,35	1,25	1,641

a) Siehe ^{a)} in Tab. 5.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 23, 108 (1969).
 [2] H.-J. Hansen, in B. S. Thyagarajans «Mechanisms of Molecular Migrations», Wiley-Interscience, New York 1971, Vol. 3, S. 177.
 [3] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 24, 89 (1970).
 [4] R. Hug, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 54, 306 (1971).
 [5] E. E. Schweizer, D. M. Crouse & D. L. Dalrymple, *Chem. Commun.* 1971, 354; D. M. Crouse, Thesis, University of Delaware, 1970.
 [6] I. M. Campbell, C. H. Calzadilla & N. J. McCorkindale, *Tetrahedron Letters* 1966, 5107; G. Cardillo, R. Cricchio & L. Merlini, *Tetrahedron* 24, 4825 (1968); H. Heaney & J. M. Jablonski, *Chem. Commun.* 1968, 1139.
 [7] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 53, 173 (1970); *ibid.* 1385 (1972).
 [8] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* 53, 1212 (1970).
 [9] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* 54, 2313 (1971).
 [10] E. E. Schweizer, E. T. Shaffer, C. T. Hughes & C. J. Berninger, *J. org. Chemistry* 31, 2907 (1966).
 [11] L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., London, 2nd Ed. 1962; S. 52f; H.-J. Hediger, *Methoden der Analyse in der Chemie* Bd. 11: Infrarotspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971; S. 31 ff.
 [12] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [13] H.-J. Hansen, *ibid.*, in Vorbereitung.
 [14] Gy. Fráter & H. Schmid, *ibid.* 53, 269 (1970).
 [15] J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot & E. Havinga, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 83, 1173 (1964).
 [16] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2511 (1965).
 [17] R. Huisgen, A. Dahmen & H. Huber, *Tetrahedron Letters* 1969, 1461.
 [18] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Hochschultaschenbücherverlag, Mannheim 1965, Bd. IV, S. 107.

- [19] *J. Horaček*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. *26*, 772 (1969).
[20] *A. Habich, R. Barner, W. v. Philipsborn & H. Schmid*, Helv. *48*, 1297 (1965).
[21] *M. Grayson & P. T. Klough*, J. Amer. chem. Soc. *82*, 3919 (1960).
[22] *F. Bohlmann & H. Mannhardt*, Chem. Ber. *89*, 1307 (1956).
[23] *H. J. Veith & M. Hesse*, Helv. *52*, 2004 (1969).
[24] *J. F. Klebe, H. Finkbeiner & D. M. White*, J. Amer. chem. Soc. *88*, 3390 (1966).
[25] *K. Friedrich & H. G. Henning*, Chem. Ber. *92*, 2756 (1959).
-

Erratum

Helv. *55*, 1338 (1972), Communication by *M. Rosenberg, A. J. Duggan & G. Saucy*:
Reference [1] should read (*J. W. Scott, R. Borer & G. Saucy*, J. org. Chemistry *37*, 1659, (1972)) and reference [2] should read (*J. W. Scott & G. Saucy*, J. org. Chemistry *37*, 1652, (1972)).
