

- [4] *H. King*, J. chem. Soc. 115, 476, 974 (1919); *R. Willstätter & E. Berner*, Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1079 (1923).
- [5] *R. Willstätter & E. Waser*, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 3423 (1911).
- [6] *A. C. Cope & C. G. Overberger*, J. Amer. chem. Soc. 69, 976 (1947); 70, 1433 (1948).
- [7] *R. Willstätter & A. Pfannenstiel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 4744 (1905).
- [8] *R. Willstätter & E. Mayer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 1494 (1904); *R. Willstätter & A. Pfannenstiel*, *ibid.* 37, 4605 (1904).
- [9] *R. Willstätter & St. Dorogi*, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 2147 (1909).
- [10] *A. C. Green & S. Wolff*, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 33 (1913).
- [11] *R. Willstätter & W. Mieg*, Liebigs Ann. Chem. 350, 1 (1906).
- [12] *R. Willstätter & F. Hocheder*, Liebigs Ann. Chem. 354, 205 (1907).
- [13] *R. Willstätter & M. Isler*, Liebigs Ann. Chem. 390, 269 (1912).
- [14] *R. Willstätter & Y. Asahina*, Liebigs Ann. Chem. 385, 188 (1912).
- [15] *R. Willstätter*, Nobel-Vortrag «Über Pflanzenfarbstoffe» gehalten am 3. Juni 1920, Stockholm 1921.
- [16] *R. Willstätter & A. Stoll*, «Untersuchungen über Chlorophyll», Springer, Berlin 1913.
- [17] *H. Fischer & H. Wenderoth*, Liebigs Ann. Chem. 545, 140 (1940).
- [18] *R. B. Woodward* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 82, 3800 (1960), vorgetragen vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 5. Mai 1960. Siehe Angew. Chem. 72, 651 (1960).
- [19] *R. Willstätter & A. Stoll*, «Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure», Springer, Berlin 1918.
- [20] *R. Willstätter & A. E. Everest*, Liebigs Ann. Chem. 407, 189 (1913).
- [21] *T. J. Mabry, H. Wyler, G. Sassu, M. Mercier, J. Parikh & A. S. Dreiding*, Helv. 45, 640 (1962); *H. Wyler, T. J. Mabry & A. S. Dreiding*, Helv. 46, 1745 (1963).
- [22] *A. S. Dreiding*, «The Betacyanins, a class of red pigments in the Centrospermae» in *W. D. Ollis* «Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds», p. 194, Pergamon Press 1961.
- [23] *R. Willstätter & G. Schudel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 51, 780 (1918).

## 2. Umlagerung von Allyl-aryläthern und Allyl-cyclohexadienonen mittels Bortrichlorid

von **J. Borgulya**<sup>1)</sup>, **R. Madeja**, **P. Fahrni**<sup>1)</sup>, **Hans-Jürgen Hansen**  
und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

und **R. Barner**

Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(28. IX. 72)

*Summary.* Allyl aryl ethers which have no strongly electron attracting substituents undergo a charge-induced [3s,3s] sigmatropic rearrangement in the presence of 0.7 mole boron trichloride in chlorobenzene at low temperature, to give after hydrolysis the corresponding *o*-allyl phenols (Tables 1 and 2). The charge induction causes an increase in the reaction rate relative to the thermal *Claisen* rearrangement of  $\sim 10^{10}$ . With the exception of allyl 3-methoxyphenyl ether (**5**), *m*-substituted allyl aryl ethers show similar behaviour (with respect to the composition of the product mixture) to that observed in the thermal rearrangement (Table 3). The rearrangement of allyl aryl ethers with an alkyl group in the *o*-position, in the presence of boron trichloride, yields a mixture of *o*- and *p*-allyl phenols, where more *p*-product is present than in the corresponding

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

product mixture from the thermal rearrangement (Table 4). This 'para-effect' is especially noticeable for *o*-alkylated  $\alpha$ -methylallyl aryl ethers (Table 5).

With boron trichloride, 2,6-dialkylated allyl aryl ethers give reaction products which arise, in each case, from a sequence of an *ortho*-Claisen rearrangement followed by a [1,2]-, [3,3]- or [3,4]-shift of the allyl moiety (Tables 6 and 7). Allyl mesityl ether (**80**), with boron trichloride, gives pure 3-allyl mesitol (**95**). From phenol, penta-allyl phenol (**101**) can be obtained by a total of five O-allylations followed by three thermal and two boron trichloride-induced rearrangements.

The sigmatropic rearrangements of the ethers studied, using D- and <sup>14</sup>C-labelled compounds, are collected in scheme 2; only the reaction steps indicated by heavy arrows are of importance.

With protic acids, there is a [3,3]-shift of the allyl group in 6-allyl-2,6-disubstituted cyclohexa-2,4-dien-1-ones, while with boron trichloride the [3,3]-reaction is also observed along with the much less important [1,2]- and [3,4]-transformations (Table 8). 4-Allyl-4-alkyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ones give only [3,3]-rearrangements with boron trichloride (Table 9). As expected, the naphthalenone **112**, which is formed by allowing boron trichloride to react for a short time with allyl (1-methyl-2-naphthyl) ether (**111**), undergoes only a [3,4] rearrangement (Scheme 3).

Representations of how, in our opinion, the complex behaviour of allyl aryl ethers and allyl cyclohexadienones under the influence of boron trichloride, can be rationalized are collected together in Schemes 4 and 5.

In the last part of the discussion section, the steric factors leading to the appearance of the 'para-effect', are dealt with (Scheme 6).

**1. Einleitung.** – Die Umwandlung von Allyl-aryläthern in Allylphenole lässt sich nicht nur durch Erhitzen auf 180–200° (*Claisen*-Umlagerung; vgl. hierzu z. B. [1] [2]), sondern – nach vereinzelt Beobachtungen – auch bei tieferen Temperaturen durch gewisse *Lewis*säuren erzielen.

Wird *Guajakol*-allyläther mit BF<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>COOH auf etwa 70° erwärmt, so bilden sich 38% Eugenol neben *Guajakol*, 6-Allyl-eugenol und dem Allyläther eines Allyl-*guajakols* oder des Eugenols [3]. Allyl-phenyläther wird in Chlorbenzol bei 20° in Gegenwart von Aluminiumbromid vermutlich *via* 2-Allylphenol in 2-(1'-*p*-Chlorphenyl)-propylphenol überführt [4]. *Grignard*reagenzien führen nicht nur zu einer Spaltung von Allyl-aryläthern, sondern auch unter Umlagerung zu 2-Allylphenolen. So gibt Allyl-phenyläther mit Methylmagnesiumjodid in Äther in hoher Ausbeute 2-Allylphenol [5]; mit Butylmagnesiumjodid wird 2-Allylphenol in 43proz. Ausbeute gebildet [5]; aus *Guajakol*-crotyläther entstehen mit Phenylmagnesiumbromid 26% 6-(1'-Methylallyl)-*guajakol* neben 64% *Guajakol* [6]. *Gervard, Lappert & Silver* [7] berichteten 1957, dass bei der Einwirkung von einem Mol Bortrichlorid auf drei Mole Allyl-phenyläther bei –80° 77% Tri-2-allylphenylborat entsteht, das nach Hydrolyse oder Methanolyse 2-Allylphenol liefert. Alkyl-aryläther werden von Bortrichlorid in der Regel bei Temperaturen > 50° in Alkylchloride und Aryloxy-bor-Verbindungen gespalten [8]. Ferner wurde gefunden, dass die Umlagerung von Allyl-phenyläther und Allyl-chlorphenyläthern zu 2-allylierten Phenolen auch durch Diäthyl- oder Diisobutylaluminiumchlorid bewirkt werden kann [9]. Neuerdings wurde auch über die *ortho*-Umlagerung von Allylaryläthern in Trifluoressigsäure berichtet [10].

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass 2-Crotyloxypyridin mit Platinchlorwasserstoffsäure bei 125° zur Hauptsache 1-(1'-Methylallyl)-2-pyridon, mit Bortrifluorid-Ätherat hingegen ein Gemisch von 1- und 3-Crotyl-2-pyridon liefert [11].

Seit einer Reihe von Jahren hat sich unser Zürcher Laboratorium mit der Reaktion von Allyl-aryläthern und Allyl-cyclohexadienonen mit Bortrichlorid befasst. Ein Teil der seit 1959 erhaltenen Resultate ist kurz publiziert worden [12] [13] [14]. Die vorliegende Arbeit behandelt in umfassender Weise das bisher erhaltene Versuchsmaterial.

**2. Umlagerung der Allyl-aryläther.** – Die Allyl-aryläther wurden im allgemeinen in 0,05 bis 0,1M, in einigen Fällen auch in 0,2M Chlorbenzollösung unter Zugabe von <sup>2</sup>/<sub>3</sub>-1 Mol-Äqu. Bortrichlorid bei Temperaturen von –40 bis 0° umgelagert. Unter diesen Bedingungen verläuft die durch Bortrichlorid bewirkte Umwand-

Tabelle 1. Umlagerung von im Allylteil unsubstituierten Äthern<sup>a)</sup>

Edukt Nr.	Formel	Spaltungsphenol (%)	<i>o</i> -allyliertes Phenol (%)	(Nr.)	
1		–	90	19	
2		–	92	20	
3		9 <sup>b)</sup>	91	21	
4		d)	<5	86	22 + 23 <sup>c)</sup>
5		e)	<5	80	24 + 25 <sup>c)</sup>
6		f)	<5	87	26 + 27 <sup>c)</sup>
7		g)	25	72	28 + 29 <sup>c)</sup>
8		–	ca. 95	30 + 31 <sup>c)</sup>	
9		–	90	32	
10		–	93	33 <sup>h)</sup>	

<sup>a)</sup> Genaue Reaktionsbedingungen siehe exp. Teil.

<sup>b)</sup> Reaktionstemperatur  $-30^{\circ}$ ; bei  $0^{\circ}$  trat 35% 4-Chlorphenol auf.

<sup>c)</sup> Aufschlüsselung siehe Tab. 3.

<sup>d)</sup> Vgl. auch Tab. 14, exp. Teil.

<sup>e)</sup> Vgl. auch Tab. 17, exp. Teil.

<sup>f)</sup> Vgl. auch Tab. 15, exp. Teil.

<sup>g)</sup> Vgl. auch Tab. 16, exp. Teil.

<sup>h)</sup> Allylrest in 1-Stellung.

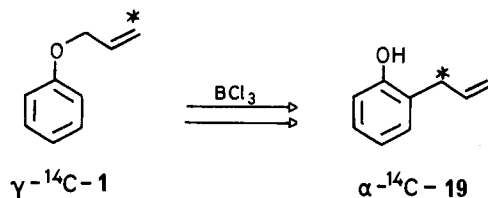
lung um mehrere Zehnerpotenzen (ca.  $10^{10}$ ) rascher als die thermische Reaktion (vgl. exp. Teil, Abschnitt 4.10.3). Nach ca. 0,2–2 Std. wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser oder eisgekühltes Methanol gegossen, wobei die im Laufe der Umlagerung zunächst gebildeten allylierten Borsäurephenylester solvolysiert wurden. Die Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen und kleinen Konzentrationen der Reaktanden verminderte Nebenreaktionen, namentlich die Ätherspaltung und das Auftreten höher allylierter Produkte (vgl. [12]). Bei Anwesenheit von nur  $\frac{1}{3}$  Mol-Äqu. Bortrichlorid erfolgte unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine vollständige Umsetzung der Allyläther. Die Phenole sind unter den Umlagerungsbedingungen weitgehend stabil (vgl. Fussnote 5 in [12] sowie Abschnitt 3.1 dieser Arbeit).

Obwohl in der vorliegenden Arbeit die meisten Umlagerungen in Chlorbenzol ausgeführt wurden, sind auch andere gegen Bortrichlorid inerte Lösungsmittel mit niedrigerem Smp. (z. B. Methylenchlorid) brauchbar.

Die Ersetzung von Bortrichlorid durch Bortrifluorid oder Bortribromid begünstigt Nebenreaktionen (vgl. [12]). Auf Grund von Vorversuchen sind aber Dimethylborbromid oder Antimonpentachlorid geeignete Katalysatoren<sup>2)</sup>.

2.1. *Umlagerung von Allyl-aryläthern mit freien ortho-Stellungen.* Die Ergebnisse der Umlagerung dieser Äther sind in den Tab. 1, 2 und 3 zusammengestellt. Die Äther ohne Alkylgruppen im Allylteil (Tab. 1) werden im allgemeinen mit sehr hohen Ausbeuten in die entsprechenden *o*-allylierten Phenole umgelagert. Spaltung zu den allylfreien Phenolen tritt zu 9–25% nur bei solchen Äthern (**3**, **7**) auf, die stark elektro-negative Substituenten tragen. Mit Diäthylaluminiumchlorid werden hingegen auch Allyl-mono- und -dichlorphenyläther in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden *o*-Allylphenolen umgelagert [9]. Eine Wanderung des Allylrestes in die *p*-Stellung wird praktisch nicht beobachtet.

Bei einem Kreuzexperiment von **2** mit 2,6-Dimethylphenol fand man jeweils ca. 0,5% 3-Allyl- und 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**88** bzw. **87**) [12]. Dass es sich bei den durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerungen um intramolekulare [3*s*,3*s*]-sigma-tropische Reaktionen handelt, folgt aus dem Experiment mit  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-Allyl-phenyläther ( $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**1**), der – mit Bortrichlorid umgelagert – nach Aufarbeitung einheitliches 2-( $\alpha$ -<sup>14</sup>C-Allyl)-phenol ( $\alpha$ -<sup>14</sup>C-**19**) gab<sup>3)</sup>.


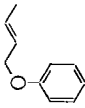
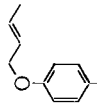

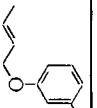

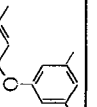


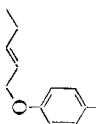
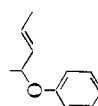

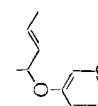
Bei den Äthern **4–8** und **14** wandert der Allylrest sowohl in Stellung 2 als auch in Stellung 6 (vgl. Tab. 3). In Tab. 3 sind auch die entsprechenden Umlagerungsverhältnisse für die thermische Umlagerung der Äther in *N,N*-Diäthylanilin angegeben. Die

<sup>2)</sup> Andere, vergleichbare *Lewis*säuren wurden auf ihre Eignung als Katalysatoren bisher nicht untersucht.

<sup>3)</sup> Der Abbau zur Lokalisierung der Radioaktivität in Edukt und Produkt ist im exp. Teil angegeben.

Tabelle 2. Umlagerung von im Allylteil substituierten Athern<sup>a)</sup>

Edukt Nr.	Formel	Spaltungsphenol (%)	o-allyliertes Phenol mit invertierter Alkylkette (%)	(Nr.)	o-allyliertes Phenol mit nicht invertierter Alkylkette (%)	(Nr.)	p-allyliertes Phenol (%)	andere Nebenprodukte (%)
<b>11</b>		3	96 <sup>b)</sup>	<b>34</b>	—	—	—	<b>1</b>
<i>trans</i> - <b>12</b> <sup>c)</sup>		28	55	<b>35</b>	4,5	<b>36</b>	7,5 <sup>f)</sup>	<b>37</b>
<i>trans</i> - <b>13</b> <sup>c)</sup>		12	75	<b>38</b>	4	<b>39</b>	—	—
<i>cis</i> - <b>13</b> <sup>d)</sup>		<1	91	<b>38</b>	<1	<b>39</b>	—	—
<i>trans</i> - <b>14</b> <sup>c)</sup>		6	83	<b>40 + 41</b> <sup>g)</sup>	—	—	14 <sup>f)</sup>	<b>42</b>
<i>cis</i> - <b>14</b>		<1	99	<b>40 + 41</b> <sup>g)</sup>	—	—	<1	<b>42</b>
<i>trans</i> - <b>15</b> <sup>c)</sup>		4,5	69	<b>43</b>	5	<b>44</b>	16 <sup>f)</sup>	<b>45</b>

<i>trans</i> -16 <sup>e)</sup>		wenig	Haupt- produkt	46	-
<i>trans</i> -17		66 <sup>h)</sup>	13	47	21 48
<i>cis</i> -17		62	24	47	6 48
<i>trans</i> -18		37	63	49	-

a) Genaue Reaktionsbedingungen siehe exp. Teil.

b) Gemisch aus 89,5% *trans*- und 10,5% *cis*-34; thermische Umlagerung liefert 93% *trans*- und 7% *cis*-34 [1].

c) Gemisch aus ca. 75% *trans*- und 25% *cis*-Isomeren.

d) Siehe [15].

e) Siehe [16].

f) Es handelt sich um das entsprechende *p*-Crotylphenol.

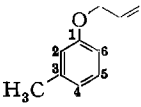
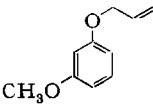
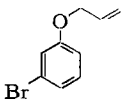
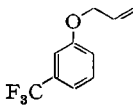
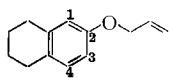
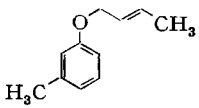
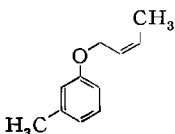
g) Aufschlüsselung siehe Tab. 3.

h) In Methylenchlorid bei -75° erhielt man neben 33% Phenol 6% 2-( $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (47) und 61% 4-( $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (48); siehe auch Fussnote 23.

stellungsisomeren Phenole wurden jeweils in reinem Zustand aus dem thermischen Umlagerungsgemisch der Äther isoliert (meistens durch präparative Gas-Chromatographie) und anhand ihrer NMR.-Spektren identifiziert (vgl. exp. Teil).

Es bestehen keine grossen Unterschiede zwischen der durch Bortrichlorid bewirkten und der thermischen Umlagerung bzgl. der Produktverteilung. Einzig beim Allyl-3-methoxyphenyläther (**5**) wandert der Allylrest bei der katalysierten Umlagerung

Tabelle 3. Umlagerung von meta-substituierten Allyl-aryläthern<sup>a)</sup>

Edukt Nr.	Formel	Umlagerung in Stellung 2			Stellung 6		
		BCl <sub>3</sub> (%) <sup>e)</sup>	(Nr.)	Δ <sup>b)</sup> (%)	BCl <sub>3</sub> (%)	(Nr.)	Δ (%)
4 <sup>d)</sup>		44	<b>22</b>	56	56	<b>23</b>	44
5 <sup>d)</sup>		15	<b>24</b>	41	85	<b>25</b>	59
6 <sup>d)</sup>		55	<b>26</b>	64	45	<b>27</b>	36
7		72	<b>28</b>	63	28	<b>29</b>	37
8		65-70 <sup>e)</sup>	<b>30</b>	74 <sup>e)</sup>	30-35 <sup>f)</sup>	<b>31</b>	26 <sup>f)</sup>
<i>trans</i> - <b>14</b>		30	<b>40</b>	33	70	<b>41</b>	67
<i>cis</i> - <b>14</b>		36	<b>40</b>	50	64	<b>41</b>	50

a) Genaue Reaktionsbedingungen siehe exp. Teil.

b) Thermische Umlagerung in N,N-Diäthylanilin oder Decan bei 182°; vgl. exp. Teil.

c) Summe der o-allylierten Phenole = 100%.

d) Für thermische Umlagerungen dieser Äther vgl. auch [17].

e) Allylrest in Stellung 1.

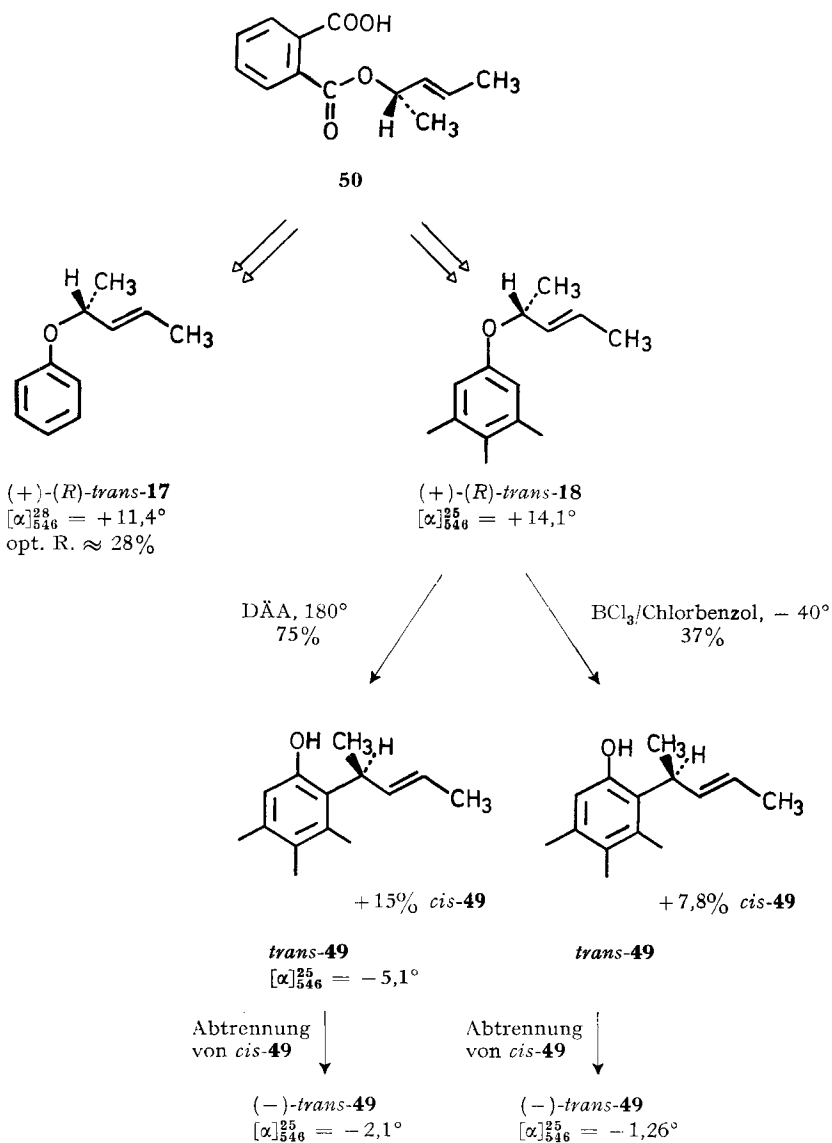
f) Allylrest in Stellung 3.





derjenigen der Crotyläther. Die heterolytische Spaltung der O,C-Bindung zu einem potentiellen  $\alpha,\gamma$ -Dimethylallylkation konkurrenziert hier wirksam die sigmatropische Umlagerung<sup>4)</sup>. Ein Vergleich der Resultate der Umlagerung von **17** und **18** zeigt, dass die Spaltung durch verstärkte Nucleophilie des aromatischen Kernes herabgesetzt wird.

Schema 1 a)



a) Bestimmung von  $\alpha_{546}$  in Methanol; opt. R. = optische Reinheit, DÄÄ = N,N-Diäthylanilin.

4) Spaltung im Ausmass bis zu etwa 15% erleiden auch Allylaryläther, wenn die Umlagerung mit Bortrichlorid in Substanz vorgenommen wird [12].

Das Studium der Umlagerung des optisch aktiven Äthers *trans*-**18** sollte eine Aussage darüber ermöglichen, ob die durch Bortrichlorid bewirkte *ortho*-Claisen-Umlagerung wie die thermische vom  $S_N1'$ -Typ ist (vgl. [19]).

Nach [20] wurde (+)-(*S*)-*trans*- $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl-hydrogenphthalat (**50**) in einer optischen Reinheit von 90% gewonnen. Verseifung mit Kalilauge, Umsetzung des gebildeten Alkohols mit 2,4-Dinitrofluorbenzol zum entsprechenden 2,4-Dinitrophenyläther und Reaktion des letzteren mit Natriumphenolat in Diglyme nach [19] führte zum Äther (+)-(*R*)-*trans*-**17** in einer optischen Reinheit von ca. 28% [21] (Schema 1). In der gleichen Weise wurde Natrium-3,4,5-trimethylphenolat mit dem 2,4-Dinitrophenyläther zu (+)-*trans*-**18** umgesetzt. Da die Drehung von (+)-*trans*-**17** und (+)-*trans*-**18** ähnlich sind und beide Äther auf dem gleichen Weg erhalten wurden, nehmen wir an, dass (+)-*trans*-**18** ebenfalls *R*-Chiralität besitzt und in etwa derselben optischen Reinheit vorliegt wie (+)-*trans*-**17**.

Thermische Umlagerung von (+)-*trans*-**18** (N,N-Diäthylanilin, 180°) lieferte ein Gemisch, bestehend aus 85% (*S*)-*trans*-2-( $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl)-3,4,5-trimethylphenol (*trans*-**49**) und 15% des (*R*)-*cis*-Isomeren. Nach Abtrennung des *cis*-Isomeren zeigte die reine *trans*-Verbindung ein  $[\alpha]_{546} = -2,1^\circ$  (Methanol)<sup>5</sup>. Da die thermische *ortho*-Claisen-Umlagerung vollkommen stereospezifisch im Sinne einer  $S_N1'$ -Reaktion verläuft [19], sollten die beiden Phenole *trans*- und *cis*-**49** dieselbe optische Reinheit besitzen wie der Ausgangsäther (+)-*trans*-**18**.

Umlagerung von (+)-*trans*-**18** mit 0,7 Mol-Äqu. Bortrichlorid in der 200fachen Menge Chlorbenzol lieferte in 37proz. Ausbeute ein Gemisch aus 92,2% *trans*-**49** und 7,8% *cis*-**49**. Das reine *trans*-**49** zeigte ein  $[\alpha]_{546} = -1,26^\circ$  (Methanol). Daraus ist zu folgern, dass die durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung von *trans*-**18** zu 60% intramolekular im Sinne einer  $S_N1'$ -Reaktion verläuft<sup>6</sup>).

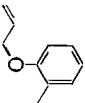
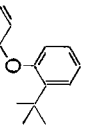
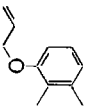
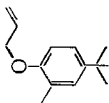
Es ist bekannt, dass bei der thermischen *ortho*-Claisen-Umlagerung von Allylaryläthern, die in  $\gamma$ -Stellung Alkylsubstituenten tragen, Gemische von in der Allylkette isomerisierten Phenolen entstehen können, da die primär gebildeten Phenole durch thermische homosigmatropische [1,5s]-H-Verschiebungen in der Allylseitenkette umgelagert werden (vgl. [2] [16] [18b] [22]). Die H-Verschiebungsreaktionen treten mit Bortrichlorid nicht ein, so dass die *ortho*-Claisen-Umlagerung solcher Äther mit Bortrichlorid einheitlich verläuft [15] [16].

2.2. Umlagerung von Allyl-aryläthern mit einem *ortho*-ständigen Alkylrest. Die Resultate der durch Bortrichlorid induzierten Umlagerung der obengenannten, im

<sup>5</sup>) Aus der Drehung des angereicherten *cis*-Isomeren (36% *cis*- und 64% *trans*-Phenol,  $[\alpha]_{546} = -9,3^\circ$ ) lässt sich berechnen, dass die reine *cis*-Verbindung ein  $[\alpha]_{546} \approx -22^\circ$  (Methanol) besitzt.

<sup>6</sup>) Es ist zu erwarten, dass der intermolekulare Anteil der Reaktion zu racemischen Phenolen führt. Bei einem Kreuzversuch, Umlagerung von *cis*-**17** mit Bortrichlorid in Gegenwart von zwei Mol-Äqu. 3,4,5-Trimethylphenol, erhielt man u. a. ein Gemisch bestehend aus 94% *trans*- und 6% *cis*-**49**. Bei einem analogen Versuch mit *trans*-**17** erhielt man ein 98:2-Verhältnis von *trans*-/*cis*-**49**. Wie später bei der Umlagerung der  $\alpha$ -Methylallyläther **55**, **56**, **57**, **58** und **59** (vgl. Tab. 5) gezeigt wird, werden bei der thermischen und durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung *trans*- und *cis*-Crotylphenole in ähnlichen Verhältnissen gebildet. Da bei der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung von *trans*-**18** nur etwa 8% *cis*-Phenol **49** in Gegensatz zu den 15% der thermischen Umlagerung erhalten wurden, lässt sich auch aus diesen Werten abschätzen, dass die Lewisäure-katalysierte Umlagerung von *trans*-**18** zu etwa 50% intermolekular verlaufen sein muss.

Tabelle 4. Umlagerung von Allyl-aryläthern mit einem ortho-ständigen Substituenten a)

Edukt Nr.	Formel	Reaktionsbedingungen	Spaltungsphenol (%)	o-allyliertes Phenol (%)	(Nr.)	p-allyliertes Phenol (%)	(Nr.)	o/p-Verhältnis
51		BCl <sub>3</sub> Δ <sup>b)</sup>	2 –	60 85	60	31,5 15	61	1,9 5,7
52		BCl <sub>3</sub> Δ <sup>b)</sup>	<1 –	80 100	62	<1 <1		>100 >100
53		BCl <sub>3</sub> <sup>e)</sup> Δ <sup>d)</sup>	1,5 –	41 83	63	17 17	64	2,5 5,0
54		BCl <sub>3</sub> Δ	<1 –	84 100	65	16 –	61	






a) Genaue Reaktionsbedingungen siehe exp. Teil.

b) Siehe auch [23].

c) Keine vollständige Umsetzung.

d) Siehe auch [24].

Tabelle 5. Umlagerung von  $\alpha$ -Methylallyl-aryläthern mit einem ortho-ständigen Alkylsubstituenten<sup>a)</sup>

Edukt Nr.	Formel	Reaktions- Spaltungs- bedingungen phenol		o-crotyliertes Phenol		<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> - <i>cis</i> - Verhältnis	<i>p</i> - $\alpha$ -methylallyliertes Phenol (%)	<i>o/p</i> - Ver- hältnis	Neben- pro- dukte (%)
		(%)		(%)	(Nr.)					
55		8,5	BCl <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	39,0	66	2,8	14	49	0,85	0,4
		-	$\Delta$	93,5		2,5	37,5	4	23	
56		7,5	BCl <sub>3</sub>	43,0	68	2,1	21	47	0,95	0,3
		-	$\Delta$	93,5		2,4	39	4	25	
57		8	BCl <sub>3</sub>	39,2	70	1,8	22	51	0,80	0,4
		-	$\Delta$	94,3		2,4	39	3	29	
58		8	BCl <sub>3</sub>	40,6	72	2,6	16	49	0,90	0,1
		-	$\Delta$	94,7		2,4	39	3	36	
59		15,5	BCl <sub>3</sub>	16,6	74	0,17	99	67	0,25	1
		-	$\Delta$	99,0		1,0	99	<0,3		

a) Genaue Reaktionsbedingungen für die bortrichloridbzwirkten Umlagerungen, siehe exp. Teil. Die Ausbeute an Phenolen betrug in allen Fällen 80-90%. Die in der Tab. angeführten Werte sind relative Zahlen. Die Werte für die thermischen Umlagerungen in N,N-Diäthylanilin bei 169° wurden der Mitt. [1] entnommen.

b) Vgl. auch Tab. 20, exp. Teil.

Allylteil unsubstituierten Äther sind in Tab. 4 angegeben; sie sind denen der thermischen Umlagerung dieser Äther gegenübergestellt. Die geringe Spaltung sowie das Ausbleiben eines *p*-allylierten Phenols bei der Umlagerung des Äthers **52** zeigen, dass auch in diesen Fällen die durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerungen intramolekular verlaufen. Die Bildung der 4-Allylphenole erfolgt bei der thermischen und zweifellos auch bei der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung der Äther *via* die 6-Allyl-6-alkylcyclohexa-2,4-dien-1-one (vgl. Abschnitt 3.1). Dieses Zwischenprodukt entsteht offensichtlich nicht, wenn der Alkylrest eine *t*-Butylgruppe ist. Entstehen muss hingegen aus **54** mit Bortrichlorid *via* das entsprechende *o*-Dienon das 4-Allyl-4-*t*-butyl-2-methylcyclohexa-2,5-dien-1-on, das säurekatalysiert durch Abspaltung von Isobutylen in 4-Allyl-2-methylphenol (**61**) übergeht.

Es ist bemerkenswert, dass mit Bortrichlorid 2–3mal mehr *p*-allyliertes Phenol resultiert als bei der thermischen Umlagerung, was auch präparatives Interesse besitzt. Dieser «*para*-Effekt» beruht wahrscheinlich auf verschiedenen Ursachen:

a) Keine – im Gegensatz zur thermischen Reaktion – Rückumlagerung der als Zwischenprodukte der *p*-Umlagerung auftretenden 6-Allyl-6-alkylcyclohexa-2,4-dien-1-one zu den Ausgangsäthern mit Bortrichlorid (vgl. Abschnitt 3.1).

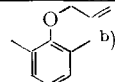
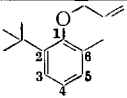
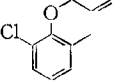
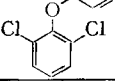
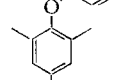
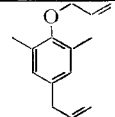
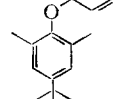
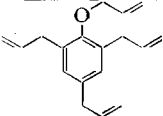
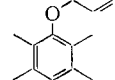
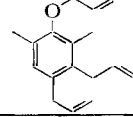
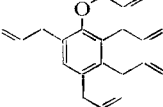
b) Mit Bortrichlorid Umlagerung innerhalb einer am Sauerstoff borierten Spezies über einen stark polaren Übergangszustand, wodurch zusätzliche sterische und polare Effekte der Alkylsubstituenten Bedeutung erlangen.

Der «*para*-Effekt» wird wesentlich verstärkt, wenn anstelle der Allyläther  $\alpha$ -Methylallyläther mit Bortrichlorid umgelagert werden (vgl. Tab. 5). Ist der *o*-Substituent eine Methylgruppe (Äther **55**), so entsteht mit Bortrichlorid 27mal mehr, ist er eine Isopropylgruppe (Äther **58**), so entsteht 40mal mehr *p*- $\alpha$ -methylallyliertes Phenol als bei der thermischen Umlagerung. Der Äther **59** mit einer *o*-*t*-Butylgruppe gibt thermisch praktisch kein *p*- $\alpha$ -methylallyliertes Phenol **75**, während bei der Umlagerung mit Bortrichlorid **75** das Hauptprodukt darstellt. Die  $\alpha$ -ständige Methylgruppe im Äther **59** muss die Ursache dafür sein, dass sich dieser und Äther **52** (vgl. Tab. 4) bei der Umlagerung mit Bortrichlorid so unterschiedlich verhalten.

2.3. Umlagerung von Allyl-aryläthern mit zwei ortho-ständigen Substituenten. Äther dieses Typs geben bei der thermischen Claisen-Umlagerung unter *p*-Wanderung des Allylrestes in hohen Ausbeuten *p*-allylierte Phenole (vgl. z. B. [1] [25])<sup>7)</sup>. Bei der Umlagerung mit Bortrichlorid werden hingegen neben den *p*-allylierten Phenolen auch *m*-allylierte gebildet (Tab. 6). Diese Reaktionen werden nur bei solchen Äthern beobachtet, die im Kern keine starken Elektronenacceptoren tragen, da sonst die Spaltung der Allyläther wie z. B. beim Äther **79** überwiegt. Mit Diäthylaluminiumchlorid wird aus **79** in 43proz. Ausbeute 4-Allyl-2,6-dichlorphenol gebildet [9]. Präparativ ist die Bortrichlorid-bewirkte Umlagerung von 2,6-disubstituierten Äthern wenig interessant, da die erhaltenen Gemische aus *m*- und *p*-allylierten Phenolen nur schwer trennbar sind. Präparativ wertvoll hingegen ist die Umlagerung von 2,4,6-trisubstituierten Allyl-aryläthern, da hier in hohen Ausbeuten *m*-allylierte Phenole resultieren (Tab. 6).

<sup>7)</sup> Eine Ausnahme bilden Allyl-2,6-dihalogenphenyläther, bei deren Umlagerung zum Teil ein Halogenatom unter Substitution durch die Allylgruppe abgespalten wird und zum Teil intermolekular in die *p*-Stellung wandert (vgl. [26] und die dort angegebene Literatur).

Tabelle 6. Umlagerung von Allyl-aryläthern mit zwei ortho-ständigen Substituenten<sup>a)</sup>

Edukt Nr.	Formel	Spaltungsphe- nol (%)	<i>p</i> -allyliertes Phenol (%)	<i>m</i> -allyliertes Phenol (Nr.) (%)	(Nr.)	
76		5	52	87	40	88
77		11,5 <sup>e)</sup>	64	89	5,1 <sup>d) f)</sup>	90 + 91
78		43	42	92	~9 <sup>e) f)</sup>	93 + 94
79		80	<0,5		<0,5	
80		2			96	95
81		<1			91	96
82		27			66	97
83		⊕			90	98
84			92	99		
85					85	100
86		26	98		55	101

a) Genaue Umlagerungsbedingungen siehe exp. Teil.

b) Vgl. auch Tab. 10, S. 41, und Tab. 18, exp. Teil.

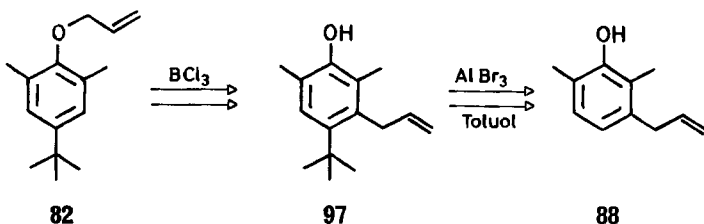
c) Neben 2-*t*-Butyl-6-methylphenol konnten noch 0,3% *o*-Kresol nachgewiesen werden.

d) 1,3% in 3- und 3,8% in 5-Stellung (90 bzw. 91); bei geringem Umsatz beträgt das Verhältnis 89/90 + 91 = 2,3; vgl. Tab. 19, exp. Teil.

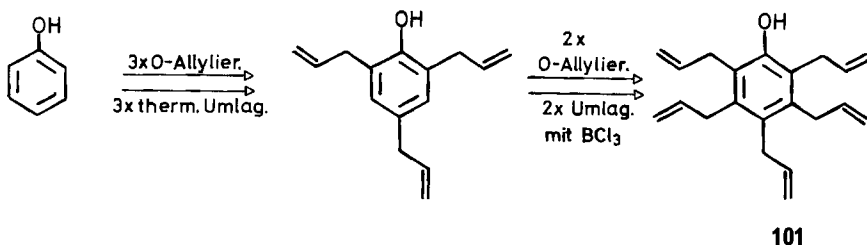
e) ~3% in 3- und ~6% in 5-Stellung (93 bzw. 94).

f) Die Konstitutionszuteilung der Isomeren erfolgte im wesentlichen auf Grund der NMR.-Spektren (vgl. exp. Teil).

2,6-dialkylierte 3-Allyl-phenole lassen sich aus Allyläthern mit Bortrichlorid gewinnen, wenn die *p*-Stellung durch eine *t*-Butylgruppe geschützt wird, die sich säurekatalysiert wieder leicht entfernen lässt. Als Beispiel sei die Synthese von 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**88**) aus **82** angeführt. Mit Hilfe der thermischen und durch

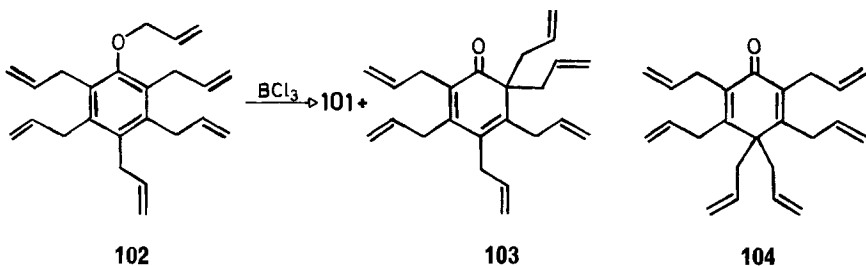


Bortrichlorid bewirkten Allyl-Umlagerungen in Allyl-aryläthern lässt sich z. B. ausgehend von Phenol, das Pentaallylphenol (**101**) wie folgt darstellen:



Zwischenprodukte der vier letzten Syntheseschritte sind die zwei Äther **83** und **85** (Tab. 6) sowie 2,3,4,6-Tetraallylphenol (**98**)<sup>8)</sup>.

Lässt man auf Allyl-pentaallylphenyläther (**102**) Bortrichlorid einwirken, so wird neben dem Spaltungsphenol **101** in ca. 30proz. Ausbeute ein Gemisch der beiden Hexaallyldienone **103** und **104** gebildet, aus dem sich **104** durch Kristallisation in reiner Form gewinnen lässt [14].

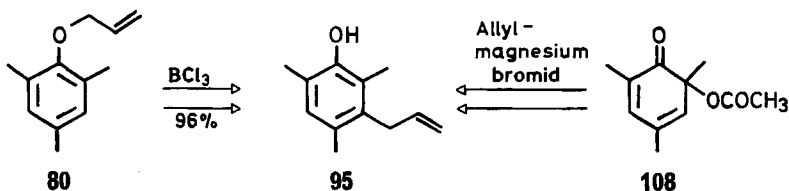


In geringerer Ausbeute (9%) wird auch Allyl-4-allyl-2,3,5,6-tetramethylphenyläther (**105**) mit Bortrichlorid in das entsprechende *o*-4,6-Diallyl- und *p*-4,4-Diallyl-tetramethylcyclohexadienon (**106** und **107**) umgelagert; daneben wird 88% Spaltungsphenol **99** gebildet [14].

Dass bei der Umlagerung von Allyl-mesityläther (**80**) unter ausschliesslicher Wanderung des Allylrestes Allyl-mesitol (**95**) resultiert, folgt aus der unabhängigen,

<sup>8)</sup> Über Hexaallylbenzol und verwandte Verbindungen soll noch berichtet werden.

allerdings in schlechter Ausbeute verlaufenden Synthese dieser Verbindung aus 6-Acetoxy-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**108**) [27] mit Allylmagnesiumbromid:



Auch die Umlagerung des Äthers **84** mit Bortrichlorid führt zum *p*-Allylphenol **99** als einzigem Reaktionsprodukt, das auch aus der thermischen Umlagerung von **84** resultiert.

Bei allen in Tab. 6 (sowie Tab. 7) aufgeführten bortrichloridkatalysierten Umlagerungen wird ausschliesslich der Allylrest verschoben<sup>9)</sup>.

Erwähnt sei noch, dass Benzyl-mesityläther (**109**) mit Bortrichlorid in ca. 20proz. Ausbeute 3-Benzyl-mesitol (**110**) liefert.

Bei der durch Bortrichlorid promovierten Umlagerung von 2,6-dialkylierten Allylaryläthern treten, wie aufgezeigt, nicht nur [3s,3s]-Reaktionen auf. Zur Erklärung der bei Einsatz von <sup>14</sup>C-[13] und D-markierten Verbindungen sowie von *trans*- und *cis*-Crotyläthern gebildeten Produkte sind die in Schema 2 dargestellten Umlagerungsschritte in Betracht zu ziehen; sie stellen alle Orbitalsymmetrie-erlaubten Reaktionen dar (vgl. [2b] [28] [29]). Bei der Umlagerung von Allyl-2,6-dimethylphenyläther (**76**) sind nur die durch Fettdruck indizierten Reaktionsschritte von Bedeutung. Dies ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen: Das aus  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-Allyl-2,6-dimethylphenyläther ( $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**76**) mit Bortrichlorid erhaltene 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**87**) enthält 98% der Radioaktivität im  $\gamma$ -C-Atom lokalisiert (vgl. exp. Teil).  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**87** ist demnach praktisch ausschliesslich auf dem Weg **A**  $\rightarrow$  **B**  $\rightarrow$  **C**  $\rightarrow$   $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**87** gebildet worden [13]. Auf die Umlagerung der hier postulierten Dienone **B** und **C** wird im Abschnitt 3 eingegangen. Eine direkte Verschiebung des Allylrestes vom Sauerstoff an das C-Atom 4 (**A**  $\rightarrow$  **C**) im Sinne einer [1s,5s]-Umlagerung ist zumindest in diesen einfachen Systemen sterisch äusserst unwahrscheinlich (transoides Oxa-pentadienylsystem!)<sup>10)</sup>.

Das aus der Umlagerung von  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**76** erhaltene 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**88**) erwies sich als ein Gemisch von 67%  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**88** und 33%  $\alpha$ -<sup>14</sup>C-**88** [13]<sup>11)</sup> (vgl. exp. Teil). Aus den Resultaten von Kreuzversuchen mit Allyl-2,6-dimethylphenyläther (**76**) und *p*-Kresol [12] bzw. mit Allyl-4-methylphenyläther (**2**) und 2,6-Dimethylphenol (praktisch keine Kreuzprodukte!) sowie der Beobachtung, dass in **87** die

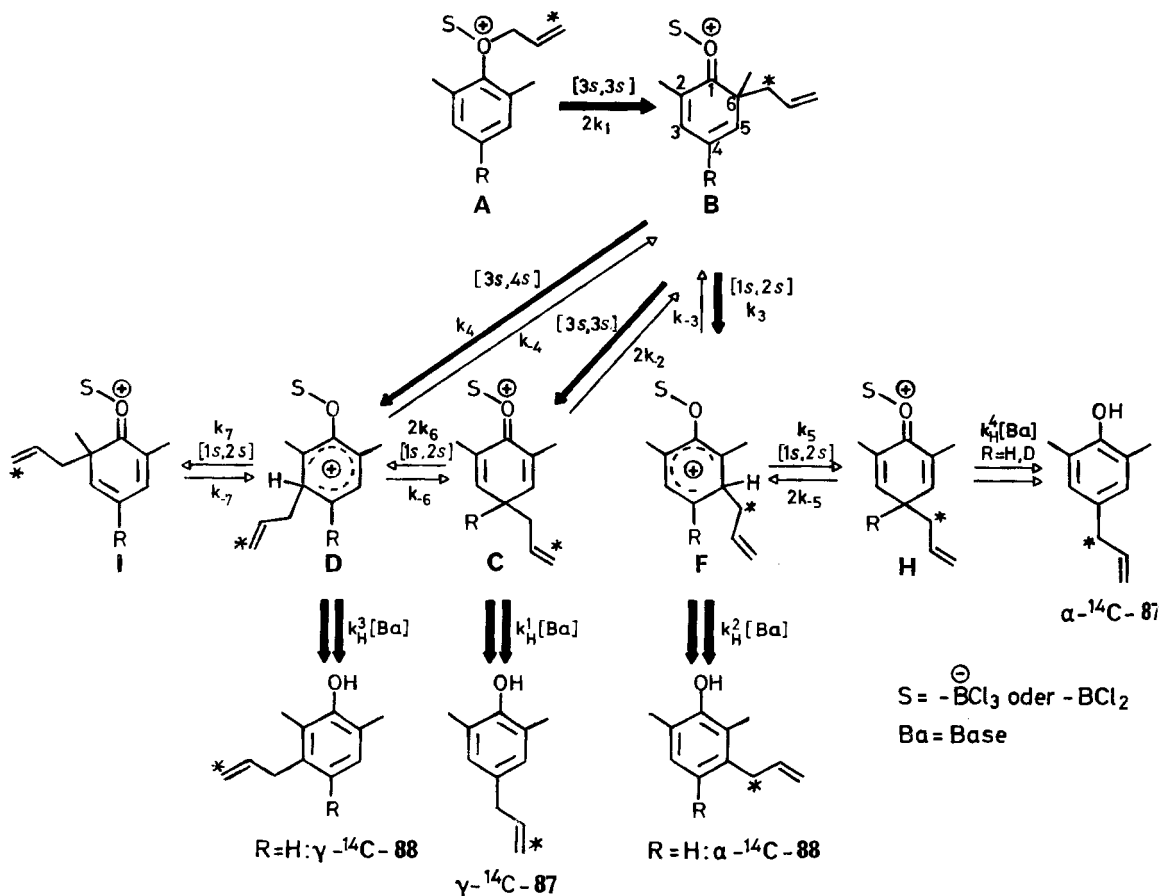
<sup>9)</sup> Auch bei der Dienol-Benzol-Umlagerung von methylsubstituierten Allyl-cyclohexadienolen wandert nur die Allylgruppe (vgl. [28]).

<sup>10)</sup> Die thermische Aromatisierung von Methylen-cyclohexadienen, die der Umwandlung **C**  $\rightarrow$  **A** entspricht, erwies sich, soweit untersucht, als Radikalreaktion [30]. So wurde etwa bei der Umlagerung von 1-Methylen-4-trideuteriomethyl-2,3,4,5,6-pentamethylcyclohexa-2,5-dien in Pentamethyl-äthylbenzol das Auftreten von  $d_0$ -,  $d_3$ - und  $d_6$ -Aromaten im Verhältnis von etwa 1:1:1 beobachtet [30b].

<sup>11)</sup> In [13] sind die Aktivitäten für **88** irrtümlicherweise vertauscht worden.



Schema 2



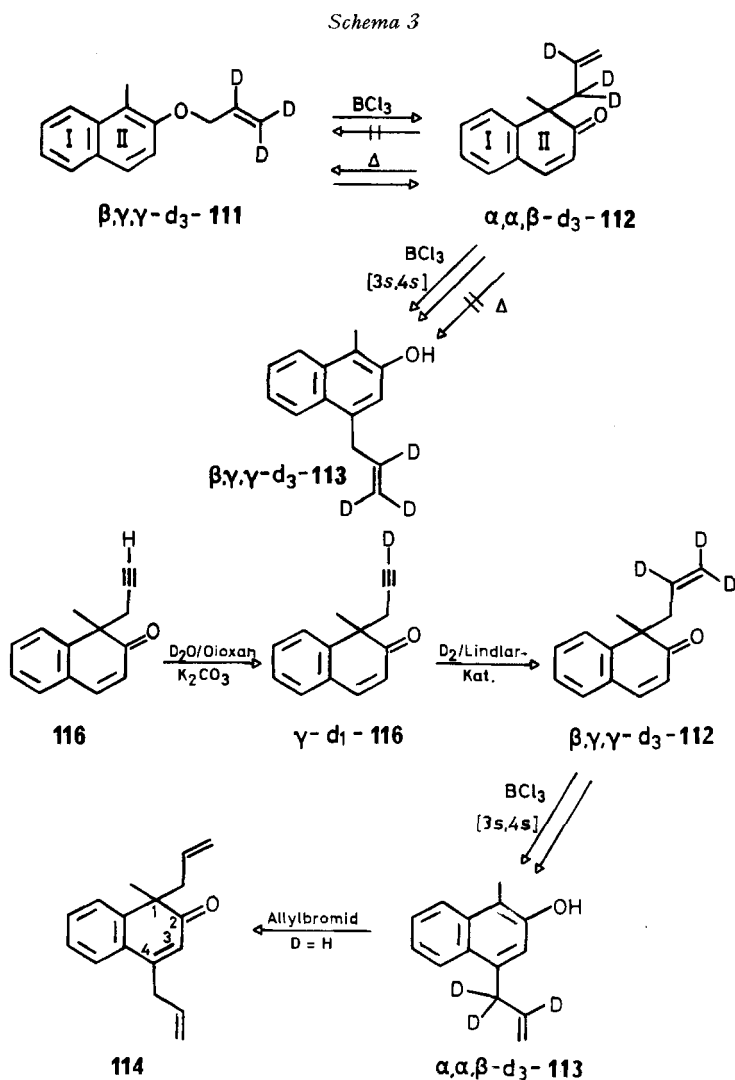
Markierung nicht verteilt ist, folgt, dass auch die *m*-Umlagerungsprodukte  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -88 in intramolekularer Reaktion entstanden sein müssen.  $\alpha$ - $^{14}\text{C}$ -88 ist somit mit grösster Wahrscheinlichkeit durch eine [1*s*,2*s*]-Umlagerung aus **B** entstanden, und der Allylrest ist an C(3) des Phenylkerns gebunden<sup>12)</sup>. Da kationoide [2*s*,3*s*]-Umlagerungen Orbital-symmetrie-«verboten» sind und erlaubte [2*a*,3*s*]- bzw. [2*s*,3*a*]-Umlagerungen aus sterischen Gründen äusserst unwahrscheinlich sind, muss das isotopomere  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -88 aus einer [3*s*,4*s*]-Umlagerung von **B** in **D** herrühren. Die [3*s*,4*s*]-Reaktion ist erwartungsgemäss (vgl. [28]) auf Grund der höheren Ordnung rascher (2×) als die [1*s*,2*s*]-Reaktion. Die Resultate, die mit dem  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -markierten Äther **76** erhalten wurden, werden bestätigt durch die Umlagerung von  $\beta$ , $\gamma$ - $\text{d}_2$ -**76** (vgl. exp. Teil).

Dass  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -88 nicht aus einem Zwischenprodukt **D** stammt, welches durch eine [1*s*,2*s*]-Umlagerung aus **C** gebildet wurde, folgt aus der Beobachtung, wonach bei der

<sup>12)</sup> Bei *Wagner-Meerwein*-artigen Umlagerungen wandert der Allylrest stets unter Retention der C-Atomannordung [28] [31].

Umlagerung von 4-d-**76** kein primärer Isotopieeffekt auftritt, denn das Verhältnis **87/88** aus 4-d-**76** ist dasselbe wie aus **76**. Hieraus ist zu schliessen, dass die vom Dienon **C** zum Phenol **87** führende Deprotonierungsreaktion wesentlich rascher ist als die sigmatropische Reaktion  $C \rightarrow D$ . Nicht nur in diesem Falle, sondern ganz allgemein sind zu Aromaten führende Deprotonierungsreaktionen rascher als sigmatropische Verschiebungen, es sei denn, die Protonenabstraktion wird durch spezielle sterische Faktoren verlangsamt (vgl. später). Aus diesem Grunde spielen für die Umlagerung von Allyl-2,6-dimethylphenyläther (**76**) die nicht mit fettgedruckten Pfeilen angezeigten Reaktionsschritte keine Rolle.

In kleinerem Ausmass scheint die [3s,4s]-Umlagerung auch bei der Einwirkung von Bortrichlorid auf die Äther **77** und **78** aufzutreten. Der **77** entsprechende Allyl-



äther ohne *o*-ständige Methylgruppe (**52**) gibt nämlich kein 3- und 4-Allyl-2-*t*-butylphenol. Das sich aus **77** bildende 3-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**90**) ist demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem **B** entsprechenden 6-Allyl-6-methyl-2-*t*-butylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**128**) (vgl. Abschnitt 3.1 und Tab. 8) entstanden. Da eine Wanderung des Allylrestes beim Äther **78** an das elektronenarme C(2) des Phenylkernes unwahrscheinlich ist, besitzt **93** die gleiche Genese wie **90** (vgl. auch Abschnitt 3).

Ein Äther, bei dessen Umlagerung mit Bortrichlorid eine [3s,4s]-sigmatropische Umlagerung nicht von [1s,2s]-Verschiebungen konkurrenziert werden kann, stellt z. B. Allyl-1-methyl-2-naphthyläther (**111**) dar (Schema 3). **111** gibt beim Erhitzen auf 200° ein Gleichgewichtsgemisch von **111** und **112**, in dem das Dienon **112** als thermodynamisch stabilere Verbindung im Verhältnis 2:1 vorherrscht (vgl. auch [32]). Das 4-allylierte Naphthol **113** wird nicht gebildet.

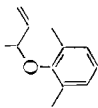
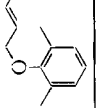
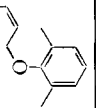
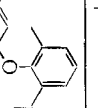
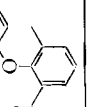
Mit Bortrichlorid reagiert **111** rasch und irreversibel zum Dienon **112** und dieses im Vergleich dazu relativ langsam zum 4-allylierten Naphthol **113**. Zur Lokalisierung des Allylrestes im Naphthol wurde **113** mittels Allylbromid in das Diallyl-dienon **114** umgewandelt. In den NMR.-Spektren von *o*-Dienonen absorbiert das zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständige Proton bei 5,9–6,1 ppm<sup>13)</sup>, das  $\beta$ -ständige bei 6,9–7,1 ppm [28] [33]. Im NMR.-Spektrum von **114** (Deuteriochloroform) erkennt man in der Aromatenregion 4 Protonen, in dem von **112** (Tetrachlorkohlenstoff) 5 Protonen, wovon eines von H an C(4) stammt. H an C(3) erscheint bei **112** als Dublett bei 6,02 ppm. Im Spektrum von **114** befindet sich ein Singulett bei 6,14 ppm, das somit von H an C(3) stammen muss. Damit ist die 4-Stellung des Allylrestes in **114** und damit auch in **113** sichergestellt. Die Doppelbindung im 4-ständigen Allylrest in **114** lässt sich leicht in Konjugation verschieben (vgl. exp. Teil).

Ausgehend von Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther (**115**) wurde durch Erhitzen mit Deuteriumoxid/Dioxan in Gegenwart von Kaliumcarbonat das Acetylen-H-Atom durch Deuterium ersetzt (in Schema 3 für das Dienon **116** dargestellt). Anschliessende Deuterierung mit Deuteriumgas und Lindlar-Katalysator führte zum  $\beta,\gamma,\gamma$ -d<sub>3</sub>-**111**. Die Lokalisierung der D-Atome erfolgte anhand des NMR.-Spektrums. Das aus  $\beta,\gamma,\gamma$ -**111** mit Bortrichlorid gewonnene **113** besass, wiederum auf Grund des NMR.-Spektrums, dieselbe D-Verteilung im Allylteil wie der Ausgangsäther. Andererseits wurde aus dem Propargyl-dienon **116** (vgl. Schema 3)  $\beta,\gamma,\gamma$ -d<sub>3</sub>-**112** bereitet, das mit Bortrichlorid  $\alpha,\alpha,\beta$ -d<sub>3</sub>-**113** ergab. Durch diese Experimente ist gezeigt, dass bei der Umlagerung von **111** in **113** der Allylrest zweimal, bei der Umwandlung **112** in **113** einmal sauber invertiert.

Die Beobachtung, wonach aus  $\beta,\gamma,\gamma$ -d<sub>3</sub>-**111** und  $\beta,\gamma,\gamma$ -d<sub>3</sub>-**112** nur die in Schema 3 aufgeführten Naphthole  $\beta,\gamma,\gamma$ -d<sub>3</sub>- bzw.  $\alpha,\alpha,\beta$ -d<sub>3</sub>-**113** entstehen, schliesst eine Involvierung des aromatischen Ringes I (auch für die Bildung von **113**) aus. **113** hätte aus **112** auch durch [1s,2s]-Umlagerung des Allylrestes an das C-Atom 2, das die Sauerstoff-Funktion trägt, gefolgt von einer [3s,3s]-Umlagerung, entstehen können. In diesem Falle hätte man aber noch eine zur letzten Umlagerung konkurrierende [1s,2s]-Verschiebung unter Bildung von 3-Allyl-1-methyl-2-naphthol erwarten müssen (analog **B** → **F**, Schema 2). Die Existenz von [3s,4s]-Umlagerungen in Allyl-

<sup>13)</sup>  $\delta$  relativ zu internem Tetramethylsilan.

Tabelle 7. Umlagerung von  $\alpha$ -Methylallyl-, trans- und cis-Crotyl-aryläthern mit zwei ortho-ständigen Alkylsubstituenten<sup>a) b)</sup>

Edukt Nr.	Formel	Spaltungs- <sup>c)</sup> <i>p</i> -allylierte Phenole		<i>m</i> -allylierte Phenole		cis-Crotyl (%)	trans-Crotyl (%)	Nebenprodukte (%)			
		$\alpha$ -Methylallyl (%)	(Nr.)	$\alpha$ -Methylallyl (%)	(Nr.)						
<b>117</b>		35	<b>120</b>	1,4	<b>121</b>	-	<b>122</b>	29,3	<b>123</b>	-	4
<i>trans</i> - <b>118</b>		81,5	<b>120</b>	28,7	<b>121</b>	19,7	<b>122</b>	33,4	<b>123</b>	1,8	4
<i>cis</i> - <b>118</b>		30	<b>120</b>	10,5	<b>121</b>	34,8	<b>122</b>	44,7	<b>123</b>	3,3	2
<i>trans</i> - <b>119</b>		55	<b>124</b>	44,5	<b>125</b>	35,5	-	-	-	-	-
<i>cis</i> - <b>119</b>		22	<b>124</b>	23,1	<b>125</b>	67,9	-	-	-	-	-

a) Genaue Umlagerungsbedingungen siehe exp. Teil.  
 b) Bei den allylierten Phenolen sind relative Prozentzahlen angegeben.  
 c) Prozentangaben bezogen auf die Gesamtphenolmenge.  
 d) Vgl. auch Tab. 21, exp. Teil.  
 e) Vgl. auch Tab. 22, exp. Teil.

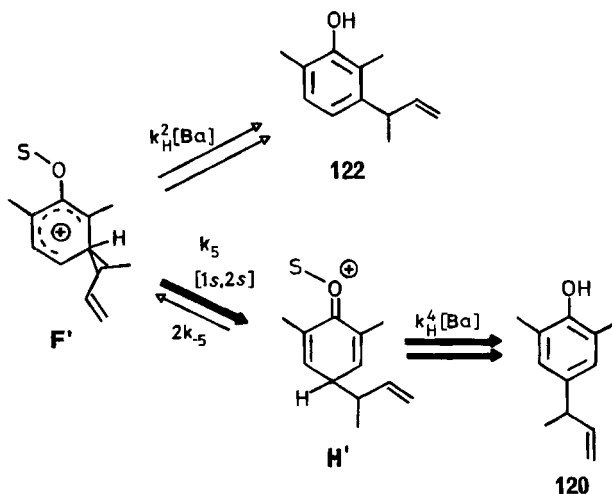
cyclohexadienonen (vgl. auch Abschnitt 3.1) unter dem Einfluss von *Lewis*säuren erscheint deshalb wie diejenigen in Allylbenzoniumionen (vgl. [28]) gut gesichert<sup>14)</sup>.

Die durch Bortrichlorid bewirkte Umwandlung **111** → **112** zeigt im übrigen in direkter Weise, dass auch bei der induzierten O,C[3,3]-Umlagerung von Allyl-aryl-äthern Allyl-cyclohexadienone als Zwischenprodukte auftreten.

Die Produkte der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung von 2,6-dialkylierten  $\alpha$ -Methylallyl- und Crotyl-phenyläthern sind in Tab. 7 wiedergegeben. Die Produkte aus dem  $\alpha$ -Methylallyläther **117** entsprechen denjenigen aus dem korrespondierenden <sup>14</sup>C-Allyläther  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**76**. Die 1,4% *trans*-4-Crotyl-2,6-dimethylphenol (*trans*-**121**) sind möglicherweise nicht signifikant für eine intramolekulare Reaktion.

Eine im Vergleich zu den Umlagerungsprodukten aus  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**76** neue Verbindung stellt 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2,6-dimethylphenol (**120**) aus den Crotyläthern *trans*- und *cis*-**118** dar. Seine Bildung erfolgt entsprechend Schema 2 mit grosser Wahrscheinlichkeit über das zu **H** korrespondierende Zwischenprodukt **H'** mit  $\alpha$ -Methylallyl-Gruppierung.  $k_5$  ist hier, bedingt durch die  $\alpha$ -Methylallylgruppe in Stellung 3, grösser als  $k_H^2$  [Ba], so dass sich **H'** aus **F'** bilden kann. In **F'** nimmt der  $\alpha$ -Methylallylrest aus sterischen Gründen eine pseudoaxiale Anordnung ein. Eine Weiterwanderung dieses Restes ist deshalb stereoelektronisch begünstigt, während andererseits die Abspaltung des pseudoäquatorialen Protons erschwert ist (vgl. [1] [18]).

Die unterschiedliche Zusammensetzung des Umlagerungsgemisches von *trans*- und *cis*-**118** weist darauf hin, dass der erste [3s,3s]-Umlagerungsschritt weitgehend stereospezifisch und, wie im Abschnitt 4 noch ausgeführt wird, über einen sesselartigen aktivierten Komplex erfolgt. Ähnlich wie *trans*- und *cis*-**118** verhalten sich die ent-



sprechenden *t*-Butyl-Verbindungen *trans*- und *cis*-**119**. Auffällig ist hier das Fehlen von *m*-Produkten. Offensichtlich kann hier  $k_H^2$  [Ba] (vgl. S. 30) nicht mehr mit dem sigmatropischen Schritt  $k_5$  konkurrieren.

<sup>14)</sup> [3s,4s]-Umlagerungen sind auch in Propargyl-benzoniumionen beobachtet worden [34].

Tabelle 8. Umlagerung von ortho-Cyclohexadienonen bei 0° in Chlorbenzol mit Bortrichlorid und Chlorwasserstoff


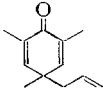
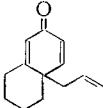
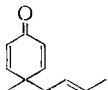

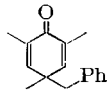

Edukt Nr.	Formel	Reaktionsbedingungen	Spaltungsphenol (%)	p-allyliertes Phenol (%)	m-allyliertes Phenol (%)	3-Stellung (Nr.)	5-Stellung (%)	Bemerkungen
126		BCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	-	100	61	-	-	
127		BCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> HCl <sup>b)</sup> BCl <sub>3</sub> + HCl <sup>c)</sup>	2 - -	70 95 75	87	28 5 25	88	Keine Änderung im Verhältnis 87/88 bei Steigerung der BCl <sub>3</sub> -Menge
128		BCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> HCl <sup>b)</sup> BCl <sub>3</sub> + HCl <sup>c)</sup>	4 - -	86 95 96	89	3 <0,5 -	7 <0,5 1	91
129		BCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> oder <sup>d)</sup> HCl <sup>b)</sup>	- -	84 90	92	3 <0,5	13 <0,5	94
130		BCl <sub>3</sub> <sup>e)</sup>	-	-	74	95	-	Mit wenig BCl <sub>3</sub> auch Bildung des p-Dienons 136
trans-131		BCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	6	68 1	120 <sup>f)</sup> 121 <sup>h)</sup>	20	123 <sup>g)</sup> <sup>i)</sup>	
trans-132		BCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> oder <sup>d)</sup> HCl <sup>b)</sup> BCl <sub>3</sub> + HCl <sup>c)</sup>	3 3 3	95 95 95	124 <sup>f)</sup>	-	-	
133		BCl <sub>3</sub> <sup>e)</sup>	-	-	75	110	-	

a) Lösung 0,05 M sowohl in bezug auf Dienon als auch auf Bortrichlorid.  
 b) Einleiten von Chlorwasserstoff in 0,1 M Lösung des Dienons.  
 c) Lösung jeweils 0,1 M in bezug auf Dienon, Bortrichlorid und Chlorwasserstoff.  
 d) Lösung 0,03 M in bezug auf Dienon, 0,07 M in bezug auf Bortrichlorid.  
 e) Lösung 0,09 M sowohl in bezug auf Dienon als auch auf Bortrichlorid.  
 f) α-Methylallylverbindung, vgl. Tab. 7, S. 23 und Tab. 24, exp. Teil.  
 g) Mischung aus 18% trans-3-Crotyl- und 2% cis-3-Crotyl-2,6-dimethylphenol (trans-123, cis-123).  
 h) trans-4-Crotyl-2,6-dimethylphenol (trans-121).  
 i) Bei -30° entstehen auch wenige Procente 3-(α-Methylallyl)-2,6-dimethylphenol (122).

**3. Umlagerung von Cyclohexadienonen.** – Cyclohexadienone treten bekanntlich als Zwischenprodukte der thermischen *Claisen*-Umlagerung von Allyl-aryläthern auf. Sie sind auch als Zwischenprodukte bei den durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerungen anzunehmen (vgl. Seite 32). Über die Fähigkeit von Bortrichlorid, Dienon  $\rightarrow$  Phenol-Umlagerungen auszulösen, wurde erstmals 1962 kurz berichtet [13]. Über die Umlagerung von Allyl-cyclohexadienonen mit Protonensäuren liegt umfangreicheres Material vor (vgl. [35]).

In den Tab. 8 und 9 sind einige Umlagerungen von *o*- und *p*-Cyclohexadienonen mit Bortrichlorid aufgeführt. Synthese und Charakterisierung dieser Dienone ist im exp. Teil beschrieben.

Tabelle 9. Umlagerung von *para*-Cyclohexadienonen bei 0° in Chlorbenzol mit Bortrichlorid

Edukt Nr.	Formel	Reaktions- bedingungen	Spaltungs- phenol (%)	<i>o</i> -allyliertes Phenol (%)	(Nr.)	<i>m</i> -allyliertes Phenol (%)	(Nr.)
135		a)	–	95	20	≤ 5	142
		b)	–	95		≤ 5	
136		c)	–	–		80	95
137		d)	–	50 + 50	30 + 31		
<i>trans</i> -138		a)	5	95	38 ( $\alpha$ -Methyl- allyl)		
139		e)	43	wenig		49	143
140		e)	–	–		75	110
141		f)	–	–		90	144

a) Lösung 0,05 M sowohl in Bezug auf Dienon als auch auf Bortrichlorid.

b) Pentan/33proz. Schwefelsäure, 20°.

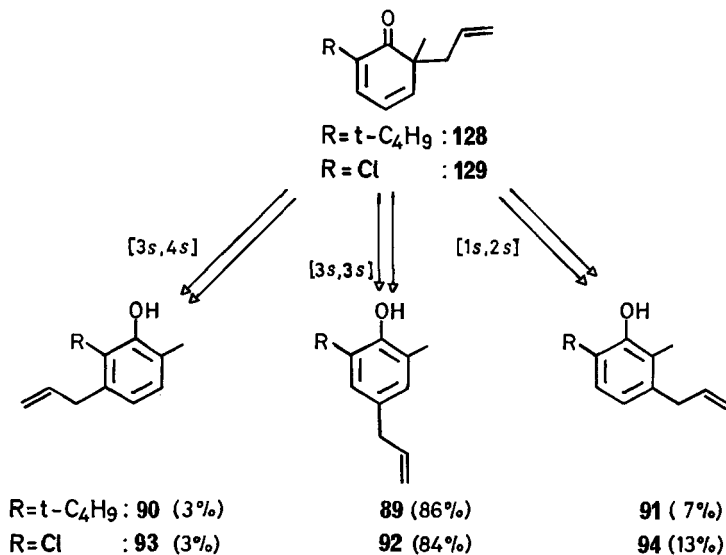
c) Lösung 0,09 M sowohl in Bezug auf Dienon als auch auf Bortrichlorid.

d) Lösung 0,1 M, 20°.

e) Lösung 0,075 M sowohl in Bezug auf Dienon als auch auf Bortrichlorid.

f) 0,1 M Lösung des Dienons umgesetzt mit 4 Mol-Äqu. Bortrichlorid bei 0°.

3.1. *Umlagerung von ortho-Cyclohexadienonen.* Gewöhnlich wurden die Umlagerungen in 0,1 M Chlorbenzollösung mit einem Mol-Äqu. Bortrichlorid bei 0° vorgenommen (Reaktionsbedingung a). Vergleichend hierzu lagerte man einige Dienone auch durch Einheiten von Chlorwasserstoff in die Chlorbenzollösung der Dienone (Reaktionsbedingung b) um. Schliesslich verwendete man zur Umlagerung der Dienone noch eine Kombination von a) und b) (Reaktionsbedingung c), eine Reaktionsbedingung, wie sie sich etwa bei der Umlagerung von Allyl-aryläthern mit Bortrichlorid einstellen sollte. Tab. 8 ist zu entnehmen, dass mit Chlorwasserstoff praktisch nur die [3s,3s]-Reaktion unter Wanderung des Allylrestes in die *p*-Stellung Bedeutung hat. Auch mit Bortrichlorid ist dies die bevorzugte Reaktion. Bei 2,6-disubstituierten Dienonen, wie z. B. dem 6-Allyl-6-methyl-2-*t*-butylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**128**) oder dem entsprechenden 2-Chlordienon **129** werden aber in kleinerem Umfange ausserdem noch [3s,4s]- und [1s,2s]-Verschiebungen des Allylrestes zu 3-Allyl- (**90** bzw. **93**) und 5-Allylphenolen (**91** bzw. **94**) beobachtet. [1s,2s]- und [3s,4s]-Umlagerungen treten beim 6-Allyl-6-methylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**126**) nicht auf, dasselbe gilt für *trans*-6-Crotyl-6-methyl-2-*t*-butylcyclohexa-2,4-dien-1-on (*trans*-**132**), während das entsprechende 2-Methyldienon *trans*-**131** ca. 20% [1s,2s]-Umlagerung und



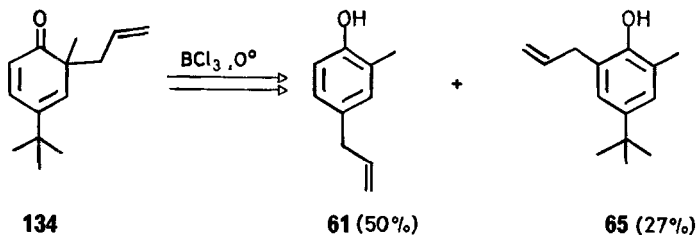
höchstens wenige Prozente [3s,4s]-Reaktion zeigt. Sind *o*- und *p*-Stellungen in den Dienonen besetzt, so wandert der Allylrest (wie die Benzylgruppe) in die *m*-Position (vgl. **130** und **133**).

Das *o*-Dienon **134** gibt bei der Umlagerung mit Bortrichlorid die Phenole **61** und **65**<sup>15)</sup>. Die Bildung von **61** wurde, wie früher erwähnt, auch beobachtet, wenn der zu **134** korrespondierende Äther **54** mit Bortrichlorid umgelagert wurde (vgl. Tab. 4 und S. 26). Elimination von *t*-Butylgruppen wurden schon früher bei der säurekatalysierten Umlagerung von *t*-Butyl-substituierten Allyldienonen beobachtet [35]. **65** ent-

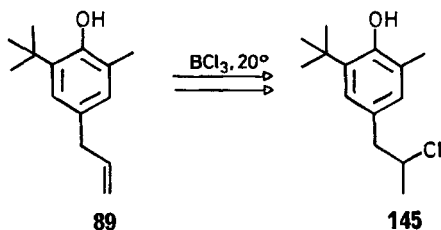
<sup>15)</sup> Daneben entsteht noch ein nicht näher charakterisiertes, höher molekulares Produkt, bei dem es sich um das *Diels-Alder*-Addukt zweier Dienonmolekeln handeln könnte.



steht mit grosser Wahrscheinlichkeit durch zweimalige  $[3s, 3s]$ -Umlagerung des Allylrestes (vgl. auch Abschnitt 2).



Es sei erwähnt, dass die Umlagerungsprodukte der bortrichloridbewirkten Dienon-Phenol-Umlagerung unter den Umlagerungsbedingungen stabil sind. Beim 4-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**89**) wurde beim längeren Stehenlassen mit Bortrichlorid in Chlorbenzol bei Raumtemperatur eine glatte Anlagerung von Chlorwasserstoff an die allylische Doppelbindung zum 2'-Chlorpropylphenol **145** beobachtet<sup>16)</sup>.



**3.2. Umlagerung von para-Cyclohexadienonen.** Diese Dienone (Tab. 9) wurden im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen mit Bortrichlorid umgelagert wie die *o*-Dienone; diejenigen mit freien *o*-Positionen geben praktisch ausschliesslich  $[3s, 3s]$ -Umlagerungen. Das Benzylidienon **139** erleidet neben starker Spaltung hauptsächlich eine  $[1s, 2s]$ -Umlagerung unter Bildung von 3-Benzyl-4-methylphenol (**143**), während sich das trimethylsubstituierte Dienon **140** ohne Spaltung zum 3-Benzyl-mesitol (**110**) umsetzt. Auch das Spirodienon **141** wird mit einem Überschuss von Bortrichlorid (4 Mol-Äqu.), wenn auch vergleichsweise langsam, zum 2'-Hydroxy-benzocycloheptan (**144**) umgelagert.

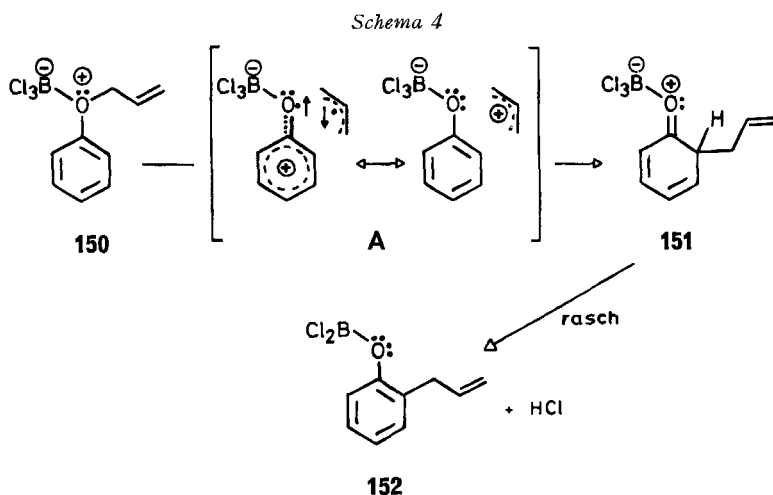
**4. Diskussion.** – **4.1. Umlagerungsordnungen.** Die voranstehenden Ausführungen haben gezeigt, dass Allyl-aryläther sowie Cyclohexadienone unter der Einwirkung von Bortrichlorid in Chlorbenzol prinzipiell die folgenden sigmatropischen Umlagerungen eingehen können: O, C  $[3s, 3s]$ -Umlagerungen<sup>17)</sup>, C, C  $[3s, 3s]$ -Umlagerungen, sowie C, C  $[1s, 2s]$ - und C, C  $[3s, 4s]$ -Umlagerungen. Hinweise für eine O, C  $[1s, 5s]$ -Wanderung des Allylrestes haben wir keine gefunden; wie auf S. 29 erwähnt, sind diese Reaktionen sterisch sehr ungünstig.

<sup>16)</sup> Die bortrichloridkatalysierte Addition von Chlorwasserstoff an Doppelbindungen wird zurzeit untersucht.

<sup>17)</sup> C, O  $[3s, 3s]$ -Umlagerungen (Allyldienon  $\rightarrow$  Allyläther-Umlagerungen) wurden kürzlich bei der protonensäurekatalysierten Allyldienon  $\rightarrow$  Allylphenol-Umwandlung beobachtet [36]. Sie treten nicht auf bei der Bortrichlorid-Katalyse.



1:1 geben. Für die Reaktion von Bortrichlorid mit einfachen Äthern in Methylchlorid liegt das Gleichgewicht sehr stark auf Seiten der Komplexe (vgl. [40]). Selbst Diphenyläther gibt mit Bortrichlorid in exothermer Reaktion einen 1:1-Komplex [41]. Wir nehmen deshalb an, dass die O,C-Allylumlagerung der Allyläther im Bortrichlorid-Komplex abläuft<sup>20)</sup>, wobei im Übergangszustand der wandernde Allylrest einen Teil der positiven Ladung übernimmt (vgl. [28]), etwa dem Schema 4 entsprechend. Im Anschluss an die Umlagerung tritt in rascher Reaktion unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Enolisierung zum Dichlorborsäure-2-allylphenylester ein.



Der gebildete Dichlorborsäure-arylester könnte selbst noch als *Lewis*säure (vgl. [42]) die Umlagerung von Allyl-phenyläther einleiten. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass vergleichbare Dichlorborsäureester leicht in Chlorborsäurediarylester und Bortrichlorid disproportionieren können [42]. Eine weitere Disproportionierung in Borsäuretriarylester und Bortrichlorid erfolgt erst bei Temperaturen  $> 100^\circ$  [43]. Es ist deshalb verständlich, dass zur quantitativen Umlagerung von einem Mol Allyläther bei  $0^\circ$  etwa  $\frac{2}{3}$  Mol Bortrichlorid benötigt werden.

Erwähnt sei noch, dass die durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung der Äther verhindert wird, wenn der Reaktionsmischung vorher ein Äquivalent Tetrabutylammoniumchlorid zugesetzt wird. Das Chloridion fängt offensichtlich das Bortrichlorid unter Bildung des Tetrachloroborat-Komplexes ab [38d].

Auch mit Ketonen bilden Bortrihalogenide Komplexe [38a] [38d] [38e]. Obwohl über deren Natur noch wenig bekannt ist, nehmen wir an, dass sie bei den Allylcyclohexadienonen dem Typ **B** bzw. **C** (Schema 2) entsprechen und dass die Umlagerungen durch einen ähnlichen aktivierten Komplex **A** (Schema 4) zu beschreiben sind wie bei den Äthern. Das  $\pi$ -Elektronenpaar der O,C-Bindung steht dem Kern wenigstens noch teilweise zur Verfügung, so dass bei *o*-Allylcyclohexadienonen zur Haupt-

<sup>20)</sup> Bei der Zugabe von Bortrichlorid zu Allyl-arylätherlösungen in Chlorbenzol tritt häufig eine unbeständige Gelbfärbung auf; je stärker alkyliert der Phenylkern ist, um so intensiver ist die beobachtete Färbung bei gleichzeitiger Verschiebung gegen Orange. Vermutlich handelt es sich um Chargetransfer-Komplexe. Das Phänomen soll noch näher untersucht werden.

sache Umlagerungen in die *p*-Stellung bzw. bei *p*-Allylcyclohexadienonen in die *o*-Stellung stattfinden. Die Zwittereigenschaft des Komplexes ermöglicht, wenn allerdings auch nur in geringem Mass, Umlagerungen vom Typ [1*s*,2*s*] und [3*s*,4*s*] in die *meta*-Stellung. Hier ist im Übergangszustand die Ladung zum grossen Teil auch in den Allylteil delokalisiert (vgl. [28]). Mit Protonensäuren hingegen werden fast nur Umlagerungen vom [3*s*,3*s*]-Typ bewirkt (vgl. zu diesem Abschnitt auch [44]).

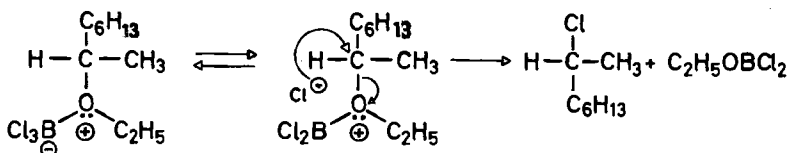
Bei der Umlagerung des Allyl-2,6-dimethylphenyläthers (76) hängt das Verhältnis von 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (87) (durch 2malige [3*s*,3*s*]-Umlagerung gebildet) zum 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (88) (durch eine [3*s*,3*s*]-Umlagerung, gefolgt von einer [1*s*,2*s*]- bzw. [3*s*,4*s*]-Verschiebung des Allylrestes, gebildet) stark vom Molverhältnis Bortrichlorid/Allyläther ab (Tab. 10). Bei einem Molverhältnis BCl<sub>3</sub>/76 = 0,67 beträgt das Verhältnis 87/88 = 2,35, bei einem Molverhältnis BCl<sub>3</sub>/76 = 2,0

Tabelle 10. Abhängigkeit der Produktzusammensetzung bei der Umlagerung von Allyl-2,6-dimethylphenyläther (76) von der Menge des angewendeten Bortrichlorids bei 0° in Chlorbenzol

BCl <sub>3</sub> /Äther 76 Molverhältnis	Phenolgemisch (Gew.-%)	Zusammensetzung des Phenolgemisches in Mol-%			
		Spaltung 2,6-dimethyl- phenol	4-Allyl-2,6- dimethylphenol (87)	3-Allyl-2,6- dimethylphenol (88)	87/88
0,67	94,9	4,8	66,8	28,4	2,35
1,00	96,7	6,3	58,6	35,4	1,66
1,33	97,3	7,1	40,5	52,4	0,77
2,00	97,7	14,0	28,9	57,1	0,51

beträgt 87/88 jedoch 0,51. Die C,C[1,2]- und [3,4]-Umlagerungen werden also mit steigender Bortrichloridkonzentration gegenüber der C,C[3,3]-Umlagerung begünstigt. Auch die Temperatur scheint eine Rolle zu spielen. Bei -20° wird mehr [1*s*,2*s*]- bzw. [3*s*,4*s*]-Produkt im Vergleich zum [3*s*,3*s*]-Produkt beobachtet als bei +20° (vgl. Tab. 18, exp. Teil). Bei der Einwirkung von Bortrichlorid auf 6-Allyl-2,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (127) wurde keine solche Produktabhängigkeit von der angewendeten Bortrichloridmenge beobachtet. Zur Erklärung dieses speziellen Bortrichlorid-Effektes bei den Äthern nehmen wir an, dass der primär gebildete Äther-Bortrichloridkomplex mit überschüssigem Bortrichlorid das Ionenpaar 154 (Schema 5) liefert<sup>21)</sup>, das nach Wanderung der Allylgruppe in die *o*-Position ein

<sup>21)</sup> Die Beobachtung, wonach (+)(*S*)-2-Äthoxyoctan mit Bortrichlorid ein 2-Chloroctan unter teilweiser (≈ 30proz.) Inversion liefert [45], könnte für eine gewisse Mitbeteiligung des folgenden Mechanismus für die Ätherspaltung sprechen:



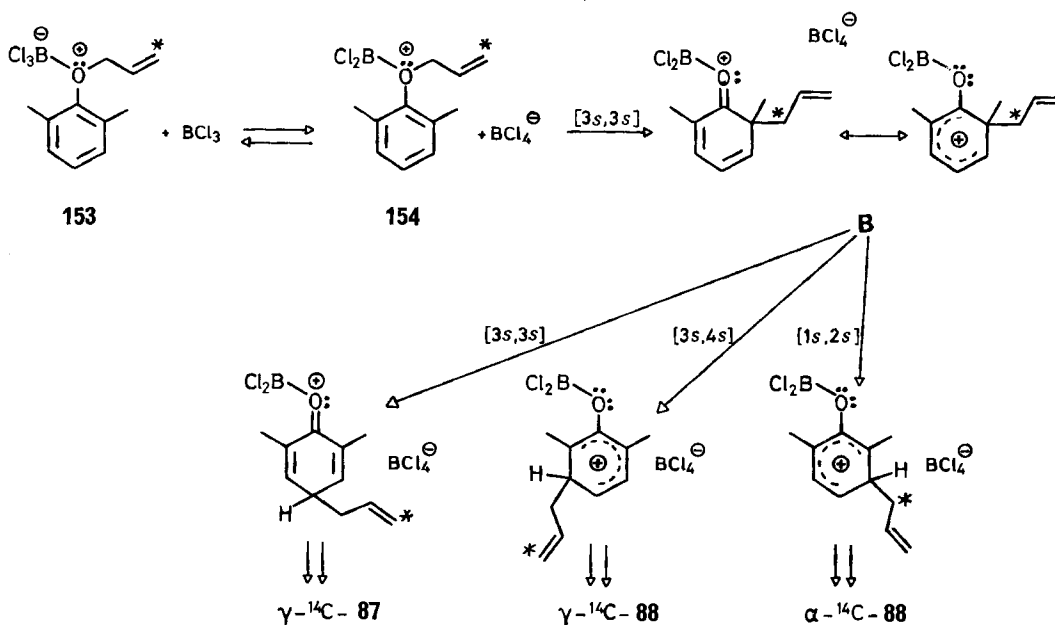
In ähnlicher Weise kann sich die Reaktion von (+)(*S*)-Borsäure-2-octylester mit Bortrichlorid in teilweise racemisiertes (-)(*R*)-2-Chloroctan vollziehen. Ähnlich verläuft auch die Umwandlung von (+)(*S*)-Chlorborsäure-2-octylester in (-)(*R*)-2-Chloroctan [43]. Ein reiner S<sub>N</sub>1-artiger Mechanismus kann für diese Reaktionen ausgeschlossen werden.

Zwischenprodukt gibt, das auf Grund der Elektronenlücke am Bor sehr ähnlich einem entsprechenden Benzoniumion ist, in dem – wie früher gezeigt – vornehmlich die [1s,2s]- und [3s,4s]-Umlagerungen ablaufen [28].

Wir wissen nicht, ob die für die Umlagerung der Äther diskutierten Mechanismen (Umlagerung in einem Bortrichlorid-Komplex **153** bzw. **150** oder in einem Ionenpaar **154**) Alternativen darstellen.

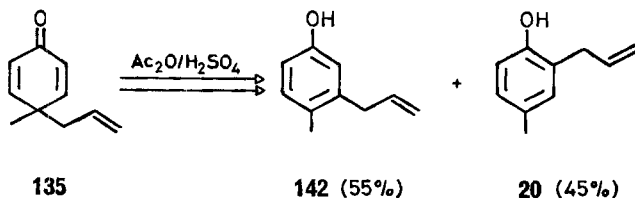
Ähnlich wie der Allyl-2,6-dimethylphenyläther (**76**) verhält sich auch der Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenyläther (**77**) bei der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung. Die Menge der *m*-allylierten Produkte nimmt mit steigender Umsetzung ab (vgl. Tab. 19, exp. Teil)<sup>22)</sup>.

Schema 5 a)



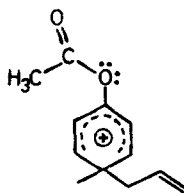
a) Vgl. hierzu auch Schema 2.

Abschliessend sei noch bemerkt, dass die Umlagerung des *p*-Allyldienons **135** unter den üblichen Dienon-Phenol-Umlagerungsbedingungen (Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure) überwiegend das [1,2]-Umlagerungsprodukt 3-Allyl-4-methylphenol (**142**)



<sup>22)</sup> Als weitere mechanistische Alternative bietet sich die Möglichkeit an, dass der Äther-Bortrichlorid-Komplex die *m*-Umlagerung des Allylrestes begünstigt, während in Äther-Phenoxyborchlorid-Komplexen die *p*-Umlagerung in den Vordergrund tritt.

gibt. Auch hier erfolgt die Umlagerung in einer benzoniumionartigen Spezies **155**, in der die *n*-Elektronen des Sauerstoffs durch die Wechselwirkung mit dem Acylrest dem Benzolkern nicht mehr zur Verfügung stehen. Ähnliche Beobachtungen wurden

**155**

auch bei der Dienon-Phenol-Umlagerung von Allyl-cyclohexadienonen mit Trifluor-essigsäureanhydrid gemacht [28] [44].

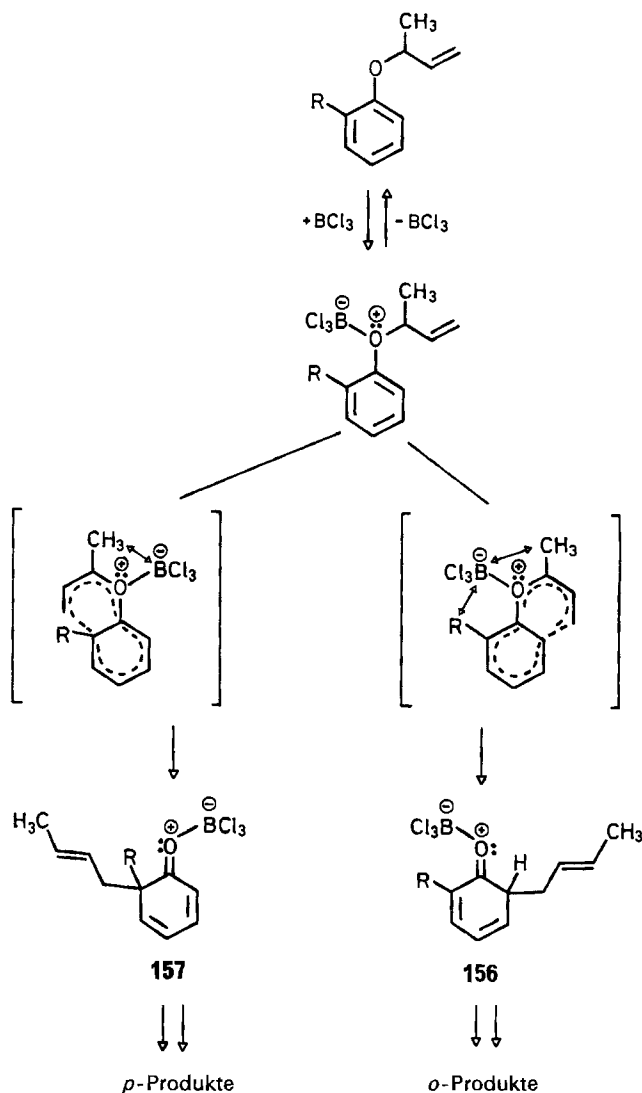
Zum Schluss sei noch auf den speziellen «*para*-Effekt» eingegangen, der bei der Umlagerung von  $\alpha$ -Methylallyl-aryläthern mit *o*-ständiger Alkylgruppe in Gegenwart von Bortrichlorid beobachtet wird (vgl. S. 26). Allyl-2-*t*-butylphenyläther (**52**) gibt mit Bortrichlorid kein 4-Allyl-2-*t*-butylphenol; das intermediär gebildete, mit Bortrichlorid komplexierte 6-Allyl-2-*t*-butylcyclohexa-2,4-dien-1-on aromatisiert unter Abspaltung eines Protons wesentlich rascher, als es sich zum *p*-Produkt umlagert. Das gleiche Argument gilt sicher auch für das analoge 6-Crotyl-2-*t*-butylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**156**) aus dem  $\alpha$ -Methylallyl-2-*t*-butylphenyläther (**59**) (vgl. hierzu [1] [18]), zumal  $\alpha$ -Methylallyl-phenyläther (**11**) mit Bortrichlorid ausschliesslich 2-Crotylphenol (**34**) liefert (Schema 6).

Da eine direkte O,C[1,5]-Wanderung des  $\alpha$ -Methylallylrestes in **59** sehr unwahrscheinlich ist (vgl. S. 29), ist 6-Crotyl-6-*t*-butylcyclohexa-2,4-dien-1-on (**157**) als Vorläufer für das *p*-Phenol **75** zu postulieren. Weshalb wird **157** rascher gebildet als das isomere **156**? Bei der Annahme von sesselartigen, aktivierten Komplexen für die Übergänge **59**  $\rightarrow$  **156** bzw. **59**  $\rightarrow$  **157** lässt sich erkennen, dass der zu **156** führende Komplex die am Sauerstoff gebundene BCl<sub>3</sub>-Gruppierung zwischen der 2-*t*-Butylgruppe einerseits und der  $\alpha$ -Methylgruppe andererseits «eingeklemmt» enthält. Die sterische Hinderung ist geringer in dem zu **157** führenden Übergangszustand (Schema 6). Aufgrund der gleichen Überlegungen lässt sich verstehen, weshalb  $\alpha$ -Methylallyl-2-methylphenyläther (**55**) mehr *p*-Umlagerungsprodukt (49%) bildet als der entsprechende Allyläther **51** (31,5%).

In ähnlicher Weise können sterische Faktoren auch zum allgemeinen «*para*-Effekt» beitragen (vgl. S. 29)<sup>23)</sup>.

<sup>23)</sup> Wie in Tab. 2, Fussnote f, erwähnt, ergibt *trans*- $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (*trans*-**18**), mit Bortrichlorid in Methylenchlorid bei  $-75^\circ$  umgelagert, zur Hauptsache das *p*-Phenol **48**. Wird die Umlagerung mit optisch aktivem (+)-*trans*-**18** ausgeführt, so ist auch das isolierte *p*-Phenol **48** optisch aktiv ( $[\alpha]_{D46} = +2,74^\circ$  in Methanol, optische Reinheit und Konfiguration unbekannt). Ob und inwieweit ein mechanistischer Zusammenhang zwischen diesem Befund und den hohen Ausbeuten an *p*-Phenolen bei den Äthern **55**–**59** besteht, soll noch überprüft werden.

Schema 6



Wir danken Herrn Prof. *W. von 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. Danken möchten wir auch den Herren von der Firma *Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, nämlich Dr. *M. Vecchi* und Dr. *F. Burkhardt* für Gas-Chromatogramme, Dr. *G. Englert* und Dr. *W. Arnold* für NMR.-Spektren, Dr. *L. Chopard* und Dr. *W. Vetter* für IR.- bzw. Massenspektren sowie Dr. *A. Dirscherl* für Mikroanalysen.

Die vorliegende Arbeit wurde wieder in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Smp. auf dem Kofler-Block. Bei IR.-Spektren Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektren, soweit nicht anders vermerkt, in  $\text{CCl}_4$  bei 60 oder 100 MHz.  $\delta$  (Bereiche oder Signalzentren) in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan = 0;  $s$  = Singulett;  $d$  = Dublett;  $t$  = Triplett;  $q$  = Quartett;  $qi$  = Quintett und  $m$  = Multiplett. UV.-Spektren in 96proz. Alkohol; Angaben in nm ( $\epsilon$ ).

Abdampfoperationen mit dem Rotationsverdampfer bei  $20^\circ/12$  Torr; bei tiefsiedenden Substanzen wurden die Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Die Destillation kleiner Substanzmengen erfolgte im Kugelrohr (Luftbad) oder durch Umkondensieren im Hochvakuum (Dienone). Die verwendeten Lösungsmittel waren frisch destilliert. Chlorbenzol wurde über Phosphorpentoxid destilliert, Decan vor der Destillation über Alox (*Woelm*, bas. Akt. I) filtriert. Die thermischen Umlagerungen wurden in gereinigten Pyrex-Bömbchen, die im Hochvakuum abgeschmolzen worden waren, vorgenommen. Erhitzungen im Bombenofen ( $\pm 2^\circ$ ) oder im Ölthermostaten ( $\pm 0,1^\circ$ ). Kühlbäder wurden durch Eintragen von Trockeneis in Aceton oder Methylenchlorid bereitet. Zeitweise wurde ein Kühlthermostat ( $\pm 0,1^\circ$ ) verwendet.

Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel G und Kieselgel HF<sub>254</sub> (*Merck*) mit Pentan/Äther 5:1, Benzol, Benzol/Pentan 1:1 oder an Alox (*Fluka*) mit Hexan/Chloroform 3:1. Sprühreagenzien: 1proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. Präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an Kieselgel HF<sub>254</sub> (*Merck*).

Für die analytischen Gas-Chromatogramme (GC.) wurden in früheren Phasen der Arbeit Säulen beladen mit 20% Apiezon L auf Celit und für halogenhaltige Substanzen Silikonöl auf Celit verwendet; Gerät Firma *W. G. Pye & Co.*, Trägergas Argon. Später verwendete man die *C.-Erba*-Geräte Fractovap Modell C und D (FID) mit Säulen beladen mit 4% XE60 auf Chromosorb G (80–100 mesh), Trägergas Stickstoff sowie Glaskapillarkolonnen (KGC.) nach *Grob* [46] beladen mit XE60, Trägergas Wasserstoff. Ermittlung der Pikflächen durch Multiplikation der Pikhöhe mit der Halbwertsbreite. Teilweise wurden Eichgemische erstellt. Die Fehlergrenze betrug in der Regel  $\pm 1,5\%$ . KGC. wurden durch elektrische Integration ausgewertet (Gerät der Firma *C. Erba*).

Zur Bestimmung der Radioaktivitäten hat man die im Hochvakuum getrockneten Präparate in Form von «unendlich dicken» Direktplatten ( $20 \text{ mg/cm}^2$ ) ausgezählt. Von jeder Substanz wurden zwei Platten hergestellt und jede dieser Platten auf einen Standardfehler von  $\pm 0,5\%$  (bei kleineren Aktivitäten auf  $\pm 1\%$ ) unter dem «Flow-Counter» (*Tracerlab*) ausgezählt. Die D-Bestimmungen erfolgten massenspektrometrisch und NMR.-spektroskopisch (vgl. [47]). Die Drehungen optisch aktiver Substanzen wurden mit einem *Zeiss*-Kreispolarimeter ( $0,01^\circ$ ) bestimmt.

**1. Herstellung der Allyl-aryläther.** – Die Herstellung der Allyl-aryläther geschah entweder durch Umsetzung der entsprechenden Phenole mit dem Allylbromid in siedendem Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat [48] (*Methode A*) oder durch Reaktion der entsprechenden Phenole in 1M Dimethylformamidlösung in Gegenwart äquimolarer Mengen NaOH mit dem entsprechenden Allylbromid oder -chlorid bei  $20\text{--}40^\circ$  [1] (*Methode B*). Phenolische Bestandteile wurden nach der Reaktion entweder durch Filtration über Kieselgel oder Alox oder durch Ausschüttern mit 10proz. Kalilauge, bei höheralkylierten Phenolen durch Ausschüttern mit *Claisen*-Lauge entfernt. Die so hergestellten Äther waren nach Vakuumdestillation gas-chromatographisch rein und zeigten korrekte Spektren und Analysenwerte, auf deren Wiedergabe hier verzichtet wird. Die in dieser Arbeit verwendeten Allyl-aryläther sind in Tab. 11 zusammengestellt.

1.1. *Herstellung von trans- und cis-Crotyl-2-t-butyl-6-methylphenyläther (trans- und cis-119):* Man löste 16,4 g (0,1 Mol) 2-*t*-Butyl-6-methylphenol in 150 ml Dimethylformamid (DMF) und fügte 5,6 g (0,1 Mol) KOH in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu. Bei  $40^\circ$  wurden 6,8 g Crotylchlorid (Gehalt an *cis*-Isomerem ca. 20%) (0,075 Mol) in 25 ml DMF zuge tropft. Man hielt 2 Std. auf  $40^\circ$ , versetzte mit Wasser und nahm den gebildeten Äther in Pentan auf. Phenolische Bestandteile wurden mit *Claisen*-Lauge entfernt. Man filtrierte über basisches Alox (Akt. II) und erhielt nach Entfernung des Pentans 5,6 g (26%) Neutralteil. Dieser bestand gemäss GC. zu 74% aus *trans*-119 und zu 26% aus *cis*-119. Präp. GC. (16% XE60 auf Chromosorb W) lieferte 0,75 g *trans*-119 und 0,25 g *cis*-119, die durch Destillation im Kugelrohr gereinigt wurden.



Tabelle 11. *Verwendete Allyl-aryläther*

Äther	Methode der Her- stellung	Aus- beute (%)	Sdp. (°C/Torr)	Bemcr- kungen	Lit.
Allyl-phenyl-(1)	—	—	—	a)	—
Allyl-2-methylphenyl-(51)	A	70	85/11		[48] [49]
Allyl-3-methylphenyl-(4)	B	83	89/13		[48] [49] [17]
Allyl-4-methylphenyl-(2)	A	68	84/10		[48] [49]
Allyl-2- <i>t</i> -butylphenyl-(52)	A	70	66/0,25		[23]
Allyl-4-chlorphenyl-(3)	A	70	97/10		[48] [49]
Allyl-3-bromphenyl-(6)	B	76	118–122/14		[17]
Allyl-3-trifluormethylphenyl-(7)	B	72	80/14		[50]
Allyl-3-methoxyphenyl-(5)	B	73	120/14	b)	[17] [51]
Allyl-2,6-dimethylphenyl-(76)	A	70	93/15	c)	[12] [42]
Allyl-2- <i>t</i> -butyl-6-methylphenyl-(77)	B	67	50–56/0,04		
Allyl-2-methyl-4- <i>t</i> -butylphenyl-(54)	B	67	50–60/0,02		
Allyl-2-chlor-6-methylphenyl-(78)	A	70	100–110/11		
Allyl-2,3-dimethylphenyl-(53)	B	85	93,5–94/8		[24]
Allyl-2,6-dichlorphenyl-(79)	A	70			[26]
Allyl-2,4,6-trimethylphenyl-(80)	A		95–100/11	e)	[12] [53]
Allyl-2,6-dimethyl-4- <i>t</i> -butyl- phenyl-(82)	A	76	125,5–126,5/12		
Allyl-2,6-dimethyl-4-allyl- phenyl-(81)	A	90	73–76/0,02		[52]
Allyl-2,3,5,6-tetramethyl- phenyl-(84)	A	95	90–120/0,02	Smp. 29,5–30°	
Allyl-2,6-dimethyl-3,4-diallyl- phenyl-(85)	A	90	90–110/0,02		
Allyl-2,4,6-triallylphenyl-(83)	A	70	90–95/0,01		
Allyl-2,3,5,6-tetramethyl-4- allylphenyl-(105)	A	78	90–100/0,01		
Allyl-2,3,4,6-tetraallylphenyl-(86)	A	92	90–100/0,02		
Allyl-2,3,4,5,6-pentaallyl- phenyl-(102)	A	98		d)	
Allyl-1-naphthyl-(9)	B	70	50–60/0,01		[49] [54]
Allyl-2-naphthyl-(10)	B	70	50–60/0,01		[54]
Allyl-1-methyl-2-naphthyl-(111)	B	67		Smp. 49,5–50°	
Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2- naphthyl-(8)	A	58	85/0,01		[55]
$\alpha$ -Methylallyl-phenyl (11)	B	—	—	e)	[1] [51]
$\alpha$ -Methylallyl-2-methylphenyl-(55)	B	—	—	e)	[1]
$\alpha$ -Methylallyl-2-äthylphenyl-(56)	B	—	—	e)	[1]
$\alpha$ -Methylallyl-2-isopropyl- phenyl-(58)	B	—	—	e)	[1]
$\alpha$ -Methylallyl-2-propylphenyl-(57)	B	—	—	e)	[1]
$\alpha$ -Methylallyl-2- <i>t</i> -butylphenyl-(59)	B	—	—	e)	[1]
$\alpha$ -Methylallyl-2,6-dimethyl- phenyl-(117)	B	20	91–92/8	e)	
Crotyl-phenyl-(12)	B	74	50–60/0,05	f)	[51] [56]
Crotyl-4-methylphenyl-(13)	A	49	42–43/0,02	f)	
Crotyl-3,5-dimethylphenyl-(15)	A	48	105/11	f)	[1] [57]

Tabelle 11 (Fortsetzung)

<i>trans</i> -Crotyl-3-methylphenyl- ( <i>trans</i> - <b>14</b> )	B	74	101–102/9	f)	
<i>cis</i> -Crotyl-3-methylphenyl-( <i>cis</i> - <b>14</b> )	–	–	99–100/8	g)	[1]
<i>trans</i> -Crotyl-2,6-dimethylphenyl- ( <i>trans</i> - <b>118</b> )	–	–	–	c)	[1] [56]
<i>cis</i> -Crotyl-2,6-dimethylphenyl- ( <i>cis</i> - <b>118</b> )	–	–	–	c)	[1] [56]
<i>trans</i> -Crotyl-2- <i>t</i> -butyl-6-methyl- phenyl-( <i>trans</i> - <b>119</b> )	B	26	–	vgl. 1.1	
<i>cis</i> -Crotyl-2- <i>t</i> -butyl-6-methyl- phenyl-( <i>cis</i> - <b>119</b> )	B	26	–	vgl. 1.1	
<i>rac-trans</i> - $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl- phenyl-( <i>trans</i> - <b>17</b> )	B	73	86,5–87/10	vgl. 2.5	[58]
<i>rac-cis</i> - $\alpha,\gamma$ -Dimethylallylphenyl- ( <i>cis</i> - <b>17</b> )	–	–	86–87/10	h)	[58]
<i>rac-trans</i> - $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl-3,4,5- trimethylphenyl-( <i>trans</i> - <b>18</b> )	B	54	120–130/10		
Benzyl-2,4,6-trimethylphenyl-( <b>109</b> )	A	70	80–90/0,01		

a) Handelspräparat.

b) Reaktion unter N<sub>2</sub> ausgeführt.

c) Äther stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung; vgl. angegebene Literatur.

d) Äther nur im Gemisch mit Äther **86** erhalten.

e) Crotyl-Isomeres durch präp. GC. abgetrennt.

f)  $\alpha$ -Methylallyl-Isomeres durch kinetisch kontrollierte Umlagerung und fraktionierte Destillation entfernt. Der Äther bestand zu ca. 75% aus dem *trans*- und zu ca. 25% aus dem *cis*-Isomeren.

g) In Analogie zur angegebenen Literatur für *cis*-**118** hergestellt.

h) Nach angegebener Literatur durch Hydrierung aus dem entsprechenden Butinyläther gewonnen.

*trans*-**119**: IR.: 960 (*trans*-CH=CH–); NMR. (100 MHz): 7,2–6,7 (*m*; 3 arom. H), 5,90–5,65 (*m*,  $J \approx 15$  Hz; 2H an C(2',3')), 4,25 (schmales *m*; 2H an C(1')), 2,20 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,76 (*d* mit Feinstr.,  $J \approx 5$  Hz, CH<sub>3</sub> an C(3')), 1,40 (*s*; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C an C(2)).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,23 H 10,13%

*cis*-**119**: IR.: keine Bande bei 960; NMR. (100 MHz): 7,2–6,7 (*m*; 3 arom. H), 5,95–5,50 (*m*,  $J_{cis} \approx 11$  Hz; 2H an C(2',3')), 4,43 (schmales *m*; 2H an C(1')), 2,31 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,69 (*d* mit Feinstr.,  $J \approx 5$  Hz, CH<sub>3</sub> an C(3')), 1,38 (*s*; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C an C(2)).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,94 H 10,23%

**2. Herstellung der isotop-markierten und optisch aktiven Allyl-aryläther.** – 2.1.  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-Allyl-phenyläther ( $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**1**): Dieser Äther stand aus früheren Arbeiten zur Verfügung [59]. Die relative molare Aktivität (RM.) des  $\alpha$ -C-Atoms betrug 0,001, diejenige des  $\gamma$ -C-Atoms 0,994.

2.2.  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-Allyl-2,6-dimethylphenyläther ( $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**76**): Dieser Äther wurde nach früheren Angaben [52] [60] hergestellt und einem Kontrollabbau unterworfen. RM. des aus  $\gamma$ -<sup>14</sup>C-**76** durch Osmiumtetroxid-Hydroxylierung hergestellten 3-Phenoxy-1,2-dihydroxypropans 1,000 (vgl. [60]). RM. des aus diesem Glykol durch Perjodsäureabbau bereiteten Formaldimedons 0,995 und des Semicarbazons des 2,6-Dimethyl-phenoxyacetaldehyds 0,008.

2.3. Allyl-4-*d*-2,6-dimethylphenyläther (*d*-**76**).

2.3.1. 4-*d*-2,6-Dimethylphenol: 1,005 g (5 mMol) 2,6-Dimethyl-4-bromphenol [61] wurden in 15 ml Essigester unter Zugabe von 0,6 ml Triäthylamin gelöst und in einer geschlossenen, mit einer Töpferpumpe versehenen Apparatur bei Raumtemperatur mit 99proz. Deuterium (hergestellt durch Zersetzung von 99proz. D<sub>2</sub>O mit Lithiummetall) in Gegenwart von 100 mg Pd/C (5%) deuteriert. Nach beendeter D<sub>2</sub>-Aufnahme wurde vom Triäthylaminhydrobromid abfiltriert.

Um Spuren von Ausgangsmaterial zu entfernen, wurde das Phenol durch präp. DC. gereinigt. Man erhielt nach Destillation im Kugelrohr 510 mg (83%) 4-d-2,6-Dimethylphenol.

2.3.2. *Allyl-4-d-2,6-dimethylphenyläther (4-d-76)*: 350 mg des deuterierten Phenols wurden in 10 ml DMF mit 170 mg KOH in 1 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit 360 mg Allylbromid in 2 ml DMF bei 35° veräthert. Nach der üblichen Aufarbeitung (vgl. 1.1) erhielt man nach Destillation im Kugelrohr 210 mg (43%) GC.-reinen Allyl-4-d-2,6-dimethylphenyläther. Das NMR. (60 MHz) zeigte nur 2 aromatische Protonen bei 6,80 ppm als Singulett. Gehalt an undeutrierter Verbindung < 5%.

2.4.  *$\beta, \gamma$ -d<sub>2</sub>-Allyl-2,6-dimethylphenyläther ( $\beta, \gamma$ -d<sub>2</sub>-76)*: Man deuterierte 1,0 g Propargyl-2,6-dimethylphenyläther [1] in 40 ml Hexan unter Verwendung von 88 mg *Lindlar*-Katalysator und 0,05 ml Chinolin mit 99,5proz. Deuteriumgas (vgl. 2.3.1) bis zur Aufnahme von 1 Mol-Äqu. D<sub>2</sub> (60 Min.). Man entfernte das Chinolin durch Ausschütteln mit 2N HCl und reinigte den Äther durch präp. DC. Man erhielt nach Kugelrohrdestillation bei 110°/14 Torr 679 mg (67%) GC.-reinen  $\beta, \gamma$ -d<sub>2</sub>-Allyl-2,6-dimethylphenyläther. Das NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>) lieferte bei elektronischer Integration (Mittel aus 11 Bestimmungen) folgende Werte (Integrationsstandard: arom. Methylgruppen): CH<sub>3</sub> an C(2,6): 6,00 H; H an C( $\alpha$ ): 2,02 H; H an C( $\gamma$ ): 0,94 H; H an C( $\beta$ ): 0,20 H; arom. H an C(3,4,5): 4,58 H. In den Aromatenbereich fiel das Signal für CHCl<sub>3</sub> im CDCl<sub>3</sub>.

2.5.  *$\beta, \gamma, \gamma$ -d<sub>3</sub>-Allyl-1-methyl-2-naphthyläther ( $\beta, \gamma, \gamma$ -d<sub>3</sub>-111)*.

2.5.1.  *$\gamma$ -d<sub>1</sub>-Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther ( $\gamma$ -d<sub>1</sub>-158)*: 1,00 g Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther (158) (vgl. 3.1.10) wurden in einer Mischung aus 3,0 ml D<sub>2</sub>O und 10,0 ml Dioxan gelöst. Man setzte 30,0 mg frisch geglähtes Kaliumcarbonat dazu und erhitzte die Mischung 15 Std. im Bombenrohr unter Vakuum auf 85°. Man neutralisierte mit Essigsäure und destillierte das D<sub>2</sub>O/Dioxan-Gemisch im Vakuum ab. Zur Reinigung destillierte man den deuterierten Äther, Kp<sub>0,01</sub>: 80–90°. NMR. (60 MHz): 7,9–6,9 (*m*; 6 arom. H), 4,52 (*s*; 2H an C(1')), 2,47 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(1)); kein H an C(3') (2,30) nachweisbar.

0,900 g des deuterierten Äthers  $\gamma$ -d<sub>1</sub>-158 wurden in 40 ml Octan in Gegenwart von 0,2 ml Chinolin und 0,200 g *Lindlar*-Katalysator bei Raumtemperatur und Normaldruck mit D<sub>2</sub> deuteriert. Die Deuterierung wurde nach Aufnahme von einem Mol-Äqu. D<sub>2</sub> abgebrochen. Man entfernte den Katalysator durch Filtration und das Chinolin durch Ausschütteln mit 2N Schwefelsäure. Nach dem Abdestillieren des Octans kristallisierte der d<sub>3</sub>-Äther 111. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Hexan erhielt man 350 mg  $\beta, \gamma, \gamma$ -d<sub>3</sub>-111, der noch mit 4,7% d<sub>5</sub>-Propyl-Äther (GC.) verunreinigt war. NMR. (60 MHz): 7,9–6,9 (*m*; 6 arom. H), 4,48 (*s*; 2H an C(1')), 2,52 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(1)). Im Bereich von 6,5–5,0 (H an C(2') und C(3')) wurden weniger als 0,1 H gefunden. Ein schwaches *s* bei 3,88 zeigte H an C(1') des d<sub>5</sub>-Propyl-Äthers an. IR.: 1626 (>C=CD<sub>2</sub>), 1090 (aromat. Äther). MS.: M<sup>+</sup> 201, 157 (M<sup>+</sup> – 44); sehr schwacher Pik bei 205 (d<sub>5</sub>-Propyl-Äther). Die Verbrennungsanalyse lieferte 2,76 D/Molekel.

2.6. (+)-trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther ((+)-trans-17) und (+)-trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallyl-3,4,5-trimethylphenyläther ((+)-trans-18) (vgl. [19]).

2.6.1. (+)- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallyl-2,4-dinitrophenyläther ((+)-159): Aus *rac-trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallylalkohol* wurde nach [20] (+)-trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallyl-hydrogenphthalat ( $[\alpha]_D^{26} = +34,8^\circ$  (Äther, *c* = 6,4–8,0); opt. R. 90%) gewonnen. Die Verseifung des Hydrogenphthalats (vgl. [62]) lieferte (+)-trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallylalkohol, der sofort weiter zu (+)-159 umgesetzt wurde (vgl. [19]): Zu 40,5 g (0,22 Mol) 2,4-Dinitrofluorbenzol wurden 22 g (0,22 Mol) Triäthylamin und 18,7 g (0,22 Mol) des Alkohols gegeben. Das Reaktionsgemisch erhitzte man 5 Min. im siedenden Wasserbad und liess über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Die Reaktionsmischung wurde in Äther aufgenommen und nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die Ätherphase wurde neutralgewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man erhielt 43 g (78%) eines braunroten Öls. Im DC. zeigte der Dinitrophenyläther noch Spuren von Nebenprodukten (Rf = 0,45; Kiesegel G, Benzol).

(+)-trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther ((+)-trans-17): 3,76 g (0,04 Mol) Phenol wurden in 12 ml Diglyme mit 1,1 g Natriumhydrid (0,044 Mol) zum Na-Phenolat umgesetzt. Nach Zugabe von 5,0 g (0,02 Mol) (+)-159 in 8 ml Diglyme wurde der Ansatz 48 Std. unter magnetischer Rührung auf 65° gehalten. Danach versetzte man mit Wasser und schüttelte mit Pentan aus. Die Pentanphase wurde mit 10proz. Natronlauge gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Man erhielt

1,45 g gelbgefärbten (+)-*trans*-**17** und reinigte ihn durch 2malige Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Benzol 4:1). Nach Destillation bei 85–90°/0,1 Torr erhielt man 0,78 g (24%) reinen (+)-*trans*-**17**, der laut KGC. 3% *cis*-**17** enthielt.  $n_D^{25} = 1,5083$ ; IR.: 962 (*trans*-CH=CH-).  $\alpha_D^{25} = +4,89^\circ$  (in Substanz,  $l = 10$  cm),  $[\alpha]_D^{28} = +10,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{28} = +11,4^\circ$  ( $c = 6,5$ , Methanol). Opt. R. 28% (vgl. [19]).

$C_{11}H_{14}O$  (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,26 H 8,84%

(+)-*trans*- $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl-3,4,5-trimethylphenyläther ((+)-*trans*-**18**): Man liess 16,4 g (0,12 Mol) 3,4,5-Trimethylphenol in 108 ml Diglyme mit 3,2 g (0,132 Mol) Natriumhydrid 1 Std. bei 60° reagieren, wobei ein Teil des Na-Phenolats ausfiel. Nach Zugabe von 15,1 g (0,06 Mol) (+)-**159** in 24 ml Diglyme liess man unter magnetischem Rühren 48 Std. bei 65° reagieren. Man arbeitete wie voranstehend beschrieben auf und reinigte (+)-*trans*-**18** durch 2malige Chromatographie an Kieselgel. Nach Destillation bei 60–80°/0,01 Torr erhielt man 0,98 g (8%) reinen (+)-*trans*-**18**, der laut KGC. 2,7% an *cis*-Isomerem enthielt. IR.: 963 (*trans*-CH=CH-).  $[\alpha]_D^{25} = +12,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} = 14,1^\circ$  ( $c = 7,6$ , Methanol).

$C_{14}H_{20}O$  (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,24 H 10,00%

**3. Herstellung der Allyl-cyclohexadienone.** - 3.1. *Cyclohexa-2,4-dien-1-one* (ortho-Dienone): Man gewann die *o*-Dienone durch C-Alkylierung der entsprechenden Na-Phenolate in 2,2,2-Trifluoräthanol oder Methanol mit Allylbromid bzw. Crotylchlorid. Nachdem man das Reaktionsgemisch in Pentan aufgenommen hatte, entfernte man phenolische Bestandteile durch Ausschüttern mit *Claisen*-Lauge. Aus dem Neutralteil isolierte man die *o*-Dienone (erkennbar durch ihre Fluoreszenzlösung auf DC.-Platten mit Kieselgel HF<sub>254+366</sub> bei 366 nm) durch präp. DC. an Kieselgel HF<sub>254+366</sub> (Trimethylpentan/Äther 4:1). Man reinigte die *o*-Dienone durch Destillation oder Umkondensation im HV bei 10<sup>-3</sup> Torr. Ihre NMR.-Spektren (vgl. [28] [33]), ihre UV.-Spektren und wichtigsten IR.-Banden sind in den Tab. 12 und 13 zusammengestellt.

3.1.1. *6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**126**) (vgl. [28]): 10,8 g *o*-Kresol (0,1 Mol) wurden in 100 ml 2,2,2-Trifluoräthanol (TFA) und 4 g Natriumhydroxid (0,1 Mol) in 10 ml Wasser gelöst (N<sub>2</sub> als Schutzgas). Bei 10° wurden unter Rühren 6,05 g Allylbromid (0,05 Mol) in 10 ml TFA zuge tropft. Nach 90 Min. arbeitete man auf. Man erhielt nach präp. DC. und Umkondensation im HV 0,350 g DC.-reines **126** (4,7%). Die Spektren sind beschrieben [28] [33b].

3.1.2. *6-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**127**) (vgl. [63]): Man löste 12,2 g 2,6-Dimethylphenol (0,1 Mol) in einem Gemisch aus 20 ml TFA und 20 ml Äthanol und gab 4 g Natriumhydroxid (0,1 Mol) in 6 ml Wasser unter N<sub>2</sub> dazu. Bei 10° allylierte man unter Rühren mit 4,06 g Allylbromid (0,033 Mol) in 5 ml TFA. Nach 120 Min. Reaktionszeit arbeitete man auf. Man erhielt nach präp. DC. und HV-Kondensation 1,5 g (30%) reines **127**. Das NMR.-Spektrum ist beschrieben [33b]; vgl. Tab. 13.

$C_{11}H_{14}O$  (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,58 H 8,70%

3.1.3. *6-Allyl-6-methyl-2-t-butyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**128**): 32,8 g 2-Methyl-6-*t*-butylphenol (0,2 Mol) wurden unter Zugabe von 8 g Natriumhydroxid (0,2 Mol) und 30 ml Wasser in 50 ml Methanol gelöst. Bei 10° wurde mit 12,1 g Allylbromid (0,1 Mol) unter Rühren versetzt und der Ansatz 1 Std. auf 10° und dann 4 Std. auf Raumtemperatur gehalten. Nach Aufarbeitung erhielt man 11 g Neutralteil, aus dem sich durch präp. DC. (Hexan/Methyläthylketon 9:1) und Umkondensation im HV 0,950 g reines **128** (4,5%) gewinnen liessen. Vgl. Tab. 12 und 13.

$C_{14}H_{20}O$  (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,45 H 9,72%

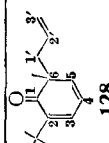
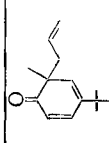
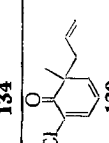
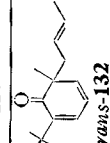
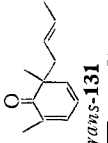
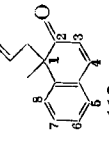
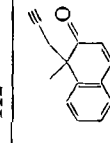
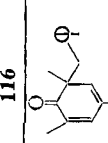
3.1.4. *6-Allyl-6-methyl-4-t-butyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**134**): 16,4 g 2-Methyl-4-*t*-butylphenol (0,1 Mol) wurden wie unter 3.1.3 beschrieben mit Allylbromid umgesetzt. Man erhielt 4,5 g Neutralteil, aus dem sich mittels präp. DC. 0,750 mg (7,5%) reines **134** gewinnen liessen. Vgl. Tab. 12 und 13.

$C_{14}H_{20}O$  (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,39 H 9,85%

3.1.5. *6-Allyl-6-methyl-2-chlor-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**129**): Man erhielt reines **129** in 3,5proz. Ausbeute durch Allylierung von reinem 2-Methyl-6-chlorphenol in TFA wie unter 3.1.1 beschrieben. Vgl. Tab. 12 und 13.

$C_{10}H_{11}ClO$  (182,65) Ber. C 65,80 H 6,07 Cl 19,41% Gef. C 65,54 H 6,15 Cl 19,10%

Tabelle 12. NMR.-Daten der 6-Methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one (vgl. [33b])<sup>a)</sup>

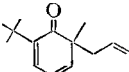
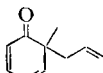
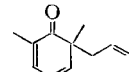
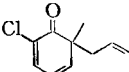
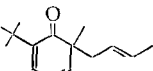
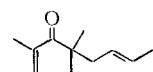
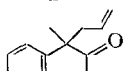
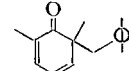
Verbindung	H an C(5)	H an C(4)	H an C(3)	H an C(2) Alkyl an C(2)	CH <sub>3</sub> an C(6)	H an C(1')	H an C(2')	H an C(3')	CH <sub>3</sub> an C(3')
	6,10 <i>m</i>	6,68 <i>q</i>	6,68 <i>q</i>	1,18 <i>s</i>	1,11 <i>s</i>	2,08– 2,53 <i>m</i>	5,57 <i>m</i>	4,88 <i>m</i>	–
	5,9 <i>d</i> $J_{3,5} =$ 2,6 Hz	1,16 <i>s</i>	7,06 <i>q</i> $J_{2,3} =$ 10 Hz	6,9 <i>d</i>	1,13 <i>s</i>	2,11– 2,51 <i>m</i>	5,48 <i>m</i>	4,89 <i>m</i>	–
	6,15 <i>m</i>	7,08 <i>q</i>	7,08 <i>q</i>	1,23 <i>s</i>	1,23 <i>s</i>	2,11– 2,60 <i>m</i>	5,51 <i>m</i>	4,96 <i>m</i>	–
	6,07 <i>m</i>	6,67 <i>q</i>	6,67 <i>q</i>	1,10 <i>s</i>	1,10 <i>s</i>	2,02– 2,43 <i>m</i>	5,25 <i>m</i> $J_{trans} = 15$ Hz	1,56 <i>d</i> mit Feinstr.	–
	6,07 <i>m</i>	6,67 <i>m</i>	6,67 <i>m</i>	1,82 <i>d</i>	1,11 <i>s</i>	2,11– 2,42 <i>m</i>	5,25 <i>m</i> $J_{trans} = 15$ Hz	1,58 <i>d</i> mit Feinstr.	–
	–	7,5–7,1 + 4 arom. H	6,02 <i>d</i> $J_{3,4} = 10$ Hz	–	1,40 <i>s</i> CH <sub>3</sub> an C(1)	2,50 und 2,75 2 <i>m</i>	5,50 <i>m</i>	4,90 <i>m</i>	–
	–	7,36 <i>d</i> $J_{3,4} = 10$ Hz + 4 arom. H	6,06 <i>d</i> $J_{3,4} = 10$ Hz	–	1,40 <i>s</i> CH <sub>3</sub> an C(1)	2,70 2 <i>d</i> × <i>d</i> $J_{gem} =$ 16 Hz, $J_{1,3} =$ 2,5 Hz	1,64 <i>t</i> $J_{1,3} =$ 2,5 Hz	–	–
	5,78 <i>m</i>	CH <sub>3</sub> an C(4) 1,70 <i>m</i>	6,30 <i>m</i>	1,77 <i>d</i> $J = 1,5$ Hz	1,15 <i>s</i>	3,00 und 2,59 2 <i>d</i> $J_{gem} =$ 12,5 Hz	–	–	Phenyl an C(1') 7,15–6,75 <i>m</i>

<sup>a)</sup> 100 MHz-Spektren in CCl<sub>4</sub>.

3.1.6. *6-Allyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**130**) (vgl. [64] [65]): Dieses Dienon stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [28].

3.1.7. *6-trans-Crotyl-6-methyl-2-t-butyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (*trans*-**132**): 16,4 g 2-Methyl-6-*t*-butylphenol (0,1 Mol) wurden in einem Gemisch von 50 ml Methanol und 59 ml Dimethylformamid gelöst und unter Stickstoff mit 4 g Natriumhydroxid (0,1 Mol) in 5 ml Wasser versetzt. Unter Rühren wurden bei 10° 3,66 g *trans*-Crotylchlorid (vgl. [1]) (0,04 Mol) in 5 ml Dimethylformamid zugetropft. Man liess noch 2 Std. reagieren und arbeitete wie üblich auf. Man erhielt 1,18 g Neutralteil, aus dem durch präp. DC. und anschliessende Umkondensierung 0,175 g (2%)

Tabelle 13. UV.- und IR.-spektroskopische Daten der 6-Methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one

Verbindung	UV.-Absorption in 96proz. Alkohol		IR.-Absorptionen in CCl <sub>4</sub>		$\delta_{\text{CH}=\text{CH}_2}$
	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (Dienon)	$\nu_{=\text{CH}_2}$	
 <b>128</b>	306	5'400	1662	1641	990,909
 <b>134</b>	301	4'440	1670	1640	990,909
 <b>127</b>	309	4'990	1662	1643	990,909
 <b>129</b>	317	4'500	1682	1640	990,909
 <i>trans</i> - <b>132</b>	309	5'140	1662	–	<i>trans</i> -CH=CH– 963
 <i>trans</i> - <b>131</b>	309	4'530	1660	–	<i>trans</i> -CH=CH– 963
 <b>112</b>	307 245	10'000 11'900	1658	1642	990,909
 <b>133</b>	320	3'960	1648	–	–

reines *trans*-**132** erhalten wurden. Die thermische Umlagerung von *trans*-**132** in Substanz (110°, 3,5 Std.) ergab als einziges Produkt 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**124**) (vgl. 4.36); spektrale Daten vgl. Tab. 12 und 13.

$C_{15}H_{22}O$  (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,29 H 10,25%

3.1.8. 6-*trans*-Crotyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (trans-**131**) (vgl. [66]): Man gewann *trans*-**131** durch Crotylierung von 2,6-Dimethylphenol wie unter 3.1.7 beschrieben in 2proz. Ausbeute. Die thermische Umlagerung dieses Dienons in Substanz (4 Std., 110°) ergab 55% 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2,6-dimethylphenol (**120**) und 45%  $\alpha$ -Methylallyl-2,6-dimethylphenyläther (**117**) (vgl. [66]); spektrale Daten vgl. Tab. 12 und 13.

3.1.8.1. Ein Rohprodukt von *trans*-**131** stand noch aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [1]. Reinigung durch präp. DC. und Kugelrohrdestillation lieferte ein Dienon **131**, das gemäss GC. zu 81,7% aus *trans*-**131**, zu 8,5% aus *cis*-**131** und zu 9,8% aus  $\alpha$ -Methylallyl-2,6-dimethylphenyläther (**117**) bestand.

3.1.9. 1-Allyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**112**): Man löste 2,44 g 1-Methyl-2-naphthol (15,4 mMol) [67] in einer Lösung von 0,619 g Natriumhydroxid (15,4 mMol) in 1,5 ml Wasser und 25 ml TFA. Unter Argon und unter Rühren gab man zu dieser Lösung bei 33° 1,57 g Allylbromid (12,9 mMol) in 2 ml TFA. Man rührte noch 90 Min. bei 33° und arbeitete wie üblich auf. Man erhielt 1,13 g Neutralteil, aus welchem mit präp. DC. und Destillation bei 95°/0,01 Torr 1,10 g Dienon **112** (43%) gewonnen wurden. Vgl. Tab. 12 und 13.

Das Dienon **112** zeigte beim Erhitzen auf 125° (5 Std.) keine Veränderung. Beim 30 Min. Erhitzen auf 185° stellte sich ein Gleichgewicht mit Allyl-1-methyl-2-naphthyläther (**111**) ein, das auch durch Erhitzen von **111** auf 200° erhalten wurde (vgl. 4.26.1 und auch [32]).

$C_{14}H_{24}O$  (198,26) Ber. C 84,81 H 7,17% Gef. C 84,51 H 7,23%

3.1.10. 1-( $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ - $d_3$ -Allyl)-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin ( $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ - $d_3$ -**112**).

3.1.10.1. 1-Propargyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**116**) und Propargyl-1-methyl-2-naphthyläther (**158**): 4,74 g 1-Methyl-2-naphthol (0,03 Mol) wurden zusammen mit 1,20 g Natriumhydroxid (0,03 Mol) in 18,0 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gab man unter Rühren 4,26 g Propargylbromid (0,036 Mol) und hielt 6 Std. auf 60–70°. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 4,44 g (75%) Neutralteil, der zu ca.  $\frac{1}{3}$  aus dem Äther **158** und zu  $\frac{2}{3}$  aus dem Dienon **116** (DC.) bestand. Chromatographie an Kieselgel (75 g, Pentan/Äther 9:1) lieferte 1,56 g (27%) Äther **158** und 2,87 g Dienon **116** (49%) in reiner Form. Beide Verbindungen kristallisierten und liessen sich aus Hexan umkristallisieren; **158** Smp. 36°, **116** Smp. 33,2–34,5°. **158**: NMR. (60 MHz): 8,0–7,0 (*m*; 6 arom. H), 4,60 (*d*, *J* = 2,5 Hz; 2H an C(1')), 2,50 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(1)), 2,30 (*t*, *J* = 2,5 Hz; H an C(3')). IR.: 3315 (—C≡C—H). **116**: NMR. (vgl. Tab. 12). IR.: 3300 (—C≡C—H), 1658 (>C=O, Dienon).

3.1.10.2. 1- $\gamma$ - $d_1$ -Propargyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin ( $\gamma$ - $d_1$ -**116**): 2malige Deuterierung von 1,20 g **116** nach 2.5.1 ergab 1,10 g in  $\gamma$ -Stellung deuteriertes Dienon. NMR. (60 MHz): 7,6–7,1 (*m*; 4 arom. H und H an C(4)), 6,06 (*d*, *J* = 10 Hz; H an C(3)), 2,73 und 2,67 (2*d*, *J*<sub>gem</sub> = 16 Hz; 2H an C(1')), 1,39 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(1)), kein H an C(3'). IR. (Film): 2585 (—C≡C—D), 1658 (>C=O, Dienon). Die Verbrennungsanalyse lieferte 1,07 D/Molekel. 0,615 g  $\gamma$ - $d_1$ -**116** wurden in 40 ml Octan in Gegenwart von 0,4 ml Chinolin und 0,100 g Lindlar-Katalysator mit D<sub>2</sub> deuteriert; Verbrauch 1 Mol-Äqu. NMR. (60 MHz): 7,5–7,1 (*m*; 4 arom. H und H an C(4)), 2,75 und 2,50 (2*d*, *J*<sub>gem</sub> = 13 Hz; 2H an C(1')), 1,40 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(1)), kein H an C(2') und C(3'). IR. (Film): 1658 (>C=O, Dienon), 1623 (=CD<sub>2</sub>). Verbrennungsanalyse: 2,83 D/Molekel.

3.1.11. 6-Benzyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**133**): Siehe 3.2.6.

3.2. Cyclohexa-2,5-dien-1-one (para-Dienone).

3.2.1. 4-Allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**135**): Das Dienon **135** stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [28].

3.2.2. 4-Allyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**136**) (vgl. [65]): Dieses Dienon stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [28].

3.2.3. 10-Allyl-2-oxo- $\Delta^{1,9}$ ,<sup>(9)</sup>,<sup>(3)</sup>,<sup>(4)</sup>-hexahydronaphthalin (**137**): Das Dienon **137** stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [68].

3.2.4. *trans/cis-4-Crotyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (*trans-138*): (vgl. [28]): 5,4 g *p*-Kresol (0,05 Mol) wurden in einer Mischung aus 2 g Natriumhydroxid (0,05 Mol) in 5 ml Wasser und 50 ml TFA gelöst. Unter Rühren und unter Stickstoff gab man 2,26 g Crotylchlorid (ca. 20% *cis*-Isomeres enthaltend; vgl. [28]) in 5 ml TFA dazu. Nach 3 Std. arbeitete man wie üblich auf und gewann das Dienon *trans-138* durch präp. DC. Es stimmte in allen spektralen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Dienon [28] überein. *trans-138* in der doppelten Menge N, N-Diäthylanilin 1 Std. auf 100° erhitzt, ergab reines 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-4-methylphenol (**38**) (vgl. 6.2.4).

3.2.5. *4-Benzyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (**139**): Dieses Dienon stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [68].

3.2.6. *4-Benzyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (**140**) und *6-Benzyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on* (**133**): 4,08 g Mesitol (0,03 Mol) wurden zusammen mit 1,20 g Natriumhydroxid (0,03 Mol) in 20 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit 5,12 g Benzylbromid (0,03 Mol) versetzt. Man hielt 1 Std. auf 60°, dann 1 Std. auf 20–40°. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man eine Neutralphase, die zu 25% aus Benzyl-2,4,6-trimethylphenyläther (**109**), zu 54% aus dem *o*-Dienon **133** und zu 21% aus dem *p*-Dienon **140** bestand (GC.). Nach Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) erhielt man 2,09 g (31%) **133** und 0,96 g (14%) **140**. Sowohl **133** als auch **140** kristallisierten nach der Destillation bei 80–90°/0,001 Torr; **133**: Smp. 49,0–49,4° (Pentan), **140**: Smp. 45,5–46,5° (Pentan). Spektroskopische Daten des *o*-Dienons **133** vgl. Tab. 12 und 13. *p*-Dienon **140**: NMR. (60 MHz): 7,25–6,8 (*m*; 5 arom. H), 6,44 (breites s; 2H an C(3,5)), 2,71 (*s*; 2H an C(1')), 1,79 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2,6)), 1,17 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(4)). IR. (CCl<sub>4</sub>): 1671, 1641 (>C=O, Dienon). UV.:  $\lambda_{\max}$  = 240 (12040).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O (226,30) Ber. C 84,91 H 8,02% Gef. C 84,79 H 7,69%

3.2.7. *Spiro[5,5]undeca-1,4-dien-3-on* (**141**): Das Dienon wurde freundlicherweise von Prof. A. Dreiding [69] zur Verfügung gestellt.

**4. Durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung der Allyl-aryläther.** – In früheren Phasen der Arbeit wurde die durch Bortrichlorid katalysierte Umlagerung der Allyl-aryläther so durchgeführt, dass das Bortrichlorid gasförmig mit einem Stickstoffstrom als Trägergas in den Allyl-aryläther, gelöst in der 20–40fachen Volumenmenge Chlorbenzol, unter Kühlung und Rühren eingeleitet wurde. Alle Reaktionen mit Bortrichlorid wurden unter strengem Feuchtigkeitsabschluss durchgeführt. Später wurden zur Umlagerung der Allyl-aryläther, um die Menge des angewendeten Bortrichlorids besser dosieren zu können, titrimetrisch eingestellte Lösungen von Bortrichlorid in Chlorbenzol verwendet. Diese Lösungen wurden unter Lichtausschluss bei 0° aufbewahrt und nach 14 Tagen regelmässig erneuert.

Für die Umlagerungen wurden in der Regel 0,67–1,0 Mol Bortrichlorid pro 1 Mol Äther verwendet. In den meisten Fällen wurde die Bortrichlorid-Chlorbenzollösung unter Kühlung und Rühren zum Allyl-aryläther in Chlorbenzol getropft. Nach der Zugabe der Bortrichloridlösung liess man noch 0,2–2 Std. reagieren und goss den Ansatz dann auf Eis oder in eisgekühltes Methanol. Man versetzte mit soviel Pentan, dass die Chlorbenzol-Pentan-Phase auf dem Wasser schwamm. Man schüttelte die Pentanphase mehrfach mit Wasser aus und extrahierte die Phenole mit *Claisen*-Lauge. Die Pentan-Chlorbenzolphase wurde neutralgewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Sie enthielt den nicht umgesetzten Äther. Die *Claisen*-Laugeauszüge wurden unter starker Eiskühlung mit Salzsäure (1:1) angesäuert und die freigesetzten Phenole in Äther aufgenommen. Die Ätherphase wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und reinigte die Phenole durch Vakuumdestillation. Gas-chromatographische Analysen wurden an der Ätherphase durchgeführt.

4.1. *Allyl-phenyläther* (**1**) (vgl. [12]): **1** wurde in 0,25 M Lösung in Chlorbenzol bei 10° mit der 1,3-molaren Menge einer 0,85 M Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol umgelagert. Man erhielt 87% reines 2-Allylphenol (**19**). Bei der Umlagerung in Substanz mit Bortrichloridgas entstand in geringer Menge (vgl. [12]) 4-Allylphenol, das durch Hydrierung des Umlagerungsgemisches (Pd/C, Alkohol) und GC.-Vergleich mit 4-Propylphenol nachgewiesen wurde.

4.2. *Allyl-2-methylphenyläther* (**51**): Zu einer 0,17 M Lösung von **51** in Chlorbenzol liess man in molarer Menge Bortrichlorid in Chlorbenzol bei 0° tropfen. Man erhielt nach Aufarbeitung 95,4% phenol. Produkte, die gemäss GC. aus 2% *o*-Kresol, 33% 4-Allyl-2-methylphenol (**61**) und 63% 6-Allyl-2-methylphenol (**60**) bestanden. Die Identifikation von **60** und **61** wurde durch GC.-



Vergleich mit den thermischen Umlagerungsprodukten von **51**, bei welchen **60** überwog (vgl. [23]), vorgenommen.

4.3. *Allyl-3-methylphenyläther (4)*: Ca. 200 mg des Äthers **4** wurden in 6,0 ml Chlorbenzol gelöst ( $c = 0,23$  Mol/l) und bei  $-30^\circ$  bis  $-31^\circ$  zu 0,5, 1,0 und 2,0 Mol-Äqu. Bortrichlorid in Chlorbenzol innerhalb von 3 Min. getropft. Man hielt 15 Min. auf  $-30^\circ$ , dann 10 Min. auf  $0^\circ$  und arbeitete auf. Ebenso wurden 200 mg Äther **4** bei  $-30^\circ$  vorgelegt und Bortrichlorid in 1,0 molarer Menge zugetropft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tab. 14 zusammengefasst. Jedes Experiment wurde 2mal ausgeführt.

Das Verhältnis von 2-Allyl-3-methylphenol (**22**) und 2-Allyl-5-methylphenol (**23**) wurde mittels GC. bestimmt. Die Identifikation von **22** und **23** erfolgte ebenfalls vermittels GC. (vgl. hierzu 7.6).

4.4. *Allyl-4-methylphenyläther (2)* (vgl. [12]): Die Umlagerung nach 4.2 lieferte 92,5% 2-Allyl-4-methylphenol (**20**); Smp. und Misch-Smp. des Phenylurethans von **20**  $60-70^\circ$ .

4.5. *Allyl-2-t-butylphenyläther (52)*: 1,0 g des Äthers **52** (5,18 mMol) wurden während 5 Std. bei  $0^\circ$  mit 0,608 g Bortrichlorid (5,18 mMol) in 46 ml Chlorbenzol reagieren gelassen. Man erhielt nach Aufarbeitung 0,80 g (80%) 2-Allyl-6-t-butylphenol (**62**), das weniger als 1% 2-t-Butylphenol enthielt. Die Identifikation von **62** erfolgte durch GC.-Vergleich mit dem thermischen Umlagerungsprodukt von **5** (vgl. [23]).

Wurde **52** mit 0,67 Mol-Äqu. Bortrichlorid in Chlorbenzol während 4,5 Std. bei  $-35$  bis  $-38^\circ$  behandelt, so erhielt man nach Destillation bei  $90-110^\circ/11$  Torr 53% an reinem **62**. Im Neutralteil wurden 31,5% Äther **52** zurückgewonnen.

4.6. *Allyl-4-chlorphenyläther (3)*: Zu einer 0,12 M Lösung von **3** in Chlorbenzol liess man bei  $0^\circ$  Bortrichlorid in 1,0 molarer Menge in Chlorbenzol zutropfen. Man hielt 2 Std. auf  $0^\circ$  und arbeitete

Tabelle 14. Durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung von Allyl-3-methylphenyläther (**4**)

Äther <b>4</b> / Chlorbenzol	$\text{BCl}_3$ / Chlorbenzol	$\text{BCl}_3/4$	Äther <b>4</b> zurückgew.	Phenol- <sup>a)</sup> gemisch	2-Allyl-3- methyl- phenol ( <b>22</b> )	2-Allyl-5- methylphenol ( <b>23</b> )
(mg/ml)	(mg/ml)		(mg)	(mg/%)	(%)	(%)
200,5/6,0	79,2/ 9,6	1:0,5	59,0	78,1/39	43,0	57,0
200,1/6,0	158,0/ 6,5	1:1	2,4	170,3/85	38,4	61,6
204,7/6,0	324,0/12,7	1:2	–	175,5/86	43,7	56,3
207,0/6,0 <sup>b)</sup>	163,5/6,3	1:1	–	170,2/82	43,2	56,8

<sup>a)</sup> Spaltung < 5%.

<sup>b)</sup> Äther **4** vorgelegt.

Tabelle 15. Durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung von Allyl-3-bromphenyläther (**6**)

Äther <b>6</b> / Chlorbenzol	$\text{BCl}_3$ / Chlorbenzol	$\text{BCl}_3/6$	Äther <b>6</b> zurückgew.	Phenol- <sup>a)</sup> gemisch	2-Allyl-3- bromphenol ( <b>26</b> )	2-Allyl-5- bromphenol ( <b>27</b> )
(mg/ml)	(mg/ml)		(mg)	(mg/%)	(%)	(%)
203,3/6,0	56,0/7,8	0,5:1	83,9	84,6/42	52,2	47,8
201,0/6,0	110,4/6,0	1:1	35,5	138,4/69	52,8	47,2
205,8/6,0	223,5/9,3	2:1	–	178,2/87	55,1	44,9
208,5/10,0 <sup>b)</sup>	114,8/6,0	1:1	17,9	158,4/76	53,6	46,4

<sup>a)</sup> Spaltung < 5%.

<sup>b)</sup> Äther **6** vorgelegt.

wie üblich auf. Die phenolischen Produkte bestanden zu 65% aus 2-Allyl-4-chlorphenol (**21**) und 35% 4-Chlorphenol. **21** wurde durch GC.-Vergleich mit dem thermischen Umlagerungsprodukt (vgl. [49]) von **3** identifiziert. Die Umlagerung in derselben Weise bei  $-30^\circ$  durchgeführt, lieferte 91% **21** und nur noch 9% 4-Chlorphenol.

4.7. *Allyl-3-bromphenyläther (6)*: Dieser Äther wurde genau wie unter 4.3 beschrieben umgelagert. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Die Identifikation von 2-Allyl-3-bromphenol (**26**) und 2-Allyl-5-bromphenol (**27**) und die Bestimmung des Verhältnisses von **26** und **27** erfolgte vermittels GC. (vgl. hierzu 7.7).

4.8. *Allyl-3-trifluormethylphenyläther (7)*: Dieser Äther wurde genau wie unter 4.3 beschrieben umgelagert. Die Ergebnisse sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Die Identifikation von 2-Allyl-3-trifluormethylphenol (**28**) und 2-Allyl-5-trifluormethylphenol (**29**) und die Bestimmung des Verhältnisses von **28** und **29** erfolgte vermittels GC. (vgl. hierzu 7.8).

4.9. *Allyl-3-methoxyphenyläther (5)*: Dieser Äther wurde genau wie unter 4.3 beschrieben umgelagert. Die Ergebnisse sind in Tab. 17 zusammengestellt.

Tabelle 16. *Durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung von Allyl-3-trifluormethylphenyläther (7)*

Äther 7/ Chlor- benzol	BCl <sub>3</sub> / Chlor- benzol	BCl <sub>3</sub> /7	Äther 7 zurück- gew.	Phenol- gemisch	2-Allyl-3- trifluor- methyl- phenol ( <b>28</b> )	2-Allyl-5- trifluor- methyl- phenol ( <b>29</b> )	3-Trifluor- methyl- phenol
(mg/ml)	(mg/ml)		(mg)	(mg/%)	(%)	(%)	(%)
205,5/6,0	59,7/10,3	0,5:1	45,5	38,4/18	69,8	30,2	8
202,7/6,0	117,5/10,3	1:1	26,2	120,9/60	71,3	28,7	18
202,5/6,0	234,3/10,4	2:1	9,1	159,8/79	72,5	27,5	25
202,7/6,0 <sup>a)</sup>	117,5/10,3	1:1	–	120,7/60	73,1	26,9	13

a) Äther **7** vorgelegt.

Tabelle 17. *Durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung von Allyl-3-methoxyphenyläther (5)*

Äther 5/ Chlorbenzol	BCl <sub>3</sub> / Chlorbenzol	BCl <sub>3</sub> /5	Äther 5 zurückgew.	Phenol- <sup>a)</sup> gemisch	2-Allyl- 3-methoxy- phenol ( <b>24</b> )	2-Allyl- 5-methoxy- phenol ( <b>25</b> )
(mg/ml)	(mg/ml)		(mg)	(mg/%)	(%)	(%)
201,4/6,0	72,5/13,9	0,5:1	82,6	80,3/40	19,0	81,0
212,5/6,0	152 /13,9	1:1	–	168,7/80	15,2	84,8
200,2/6,0	286,0/14,0	2:1	–	154,8/77	18,2	81,8
206,7/10,0 <sup>b)</sup>	148,0/10,0	1:1	–	153,1/74	17,4	82,6

a) Spaltung < 5%; nicht identifizierte Produkte in bezug auf die gesamte Phenolmenge  $\approx$  8%.  
b) Äther **5** vorgelegt.

Die Identifikation von 2-Allyl-3-methoxyphenol (**24**) und 2-Allyl-5-methoxyphenol (**25**) und die Bestimmung des Verhältnisses von **24** und **25** erfolgte vermittels GC. (vgl. hierzu 7.9).

4.10. *Allyl-2,6-dimethylphenyläther (76)* (vgl. [12]).

4.10.1. *Abhängigkeit der Bildung der Umlagerungsprodukte von der Temperatur*: Man stellte  $8,44 \times 10^{-2}$  M Lösungen des Äthers **76** und von Bortrichlorid in Chlorbenzol her. Beide Lösungen wurden auf  $20^\circ$ ,  $0^\circ$  und  $-20^\circ$  vortemperierte und unter Feuchtigkeitsausschluss jeweils 4,0 ml

rasch miteinander vermischt, unter Rühren 1 Std. bei der gegebenen Temperatur gehalten und wie üblich aufgearbeitet. Die Phenole wurden bei 90–100°/10 Torr destilliert und die Produktzusammensetzung unter Verwendung von Eichgemischen vermittels GC. bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 18 zusammengestellt.

Tabelle 18. *Produktzusammensetzung der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung von Allyl-2,6-dimethylphenyläther (76) in Abhängigkeit von der Temperatur*

Temp. °C	Phenolgemisch (Gew.-%)	Zusammensetzung des Phenolgemisches in Mol-%			87/88
		2,6-Dimethyl- phenol	3-Allyl-2,6- dimethylphenol (88)	4-Allyl-2,6- dimethylphenol (87)	
+20	97,1	4,4	28,2	67,4	2,40
0	98,4	5,7	36,3	58,0	1,60
-20	98,4	5,3	41,4	53,3	1,29

4.10.2. *Abhängigkeit der Bildung der Umlagerungsprodukte von der angewendeten Menge Bortrichlorid*: Man verfuhr wie unter 4.10.1, wobei je 4 ml des Äthers **76** in Chlorbenzol ( $c = 8,44 \times 10^{-2}$  Mol/l) auf 0° vorgekühlt wurden und mit je 4 ml von auf 0° vorgekühlten Lösungen von Bortrichlorid in Chlorbenzol der Konzentrationen  $c = 5,62 \times 10^{-2}$  Mol/l (Äther/BCl<sub>3</sub>, 1:0,67);  $c = 8,44 \times 10^{-2}$  Mol/l (1:1);  $c = 11,25 \times 10^{-2}$  Mol/l (1:1,33) und  $c = 16,88 \times 10^{-2}$  Mol/l (1:2) vermischt wurden. Aufarbeitung wie üblich. Die Resultate sind in Tab. 10 zusammengestellt.

4.10.3. *Qualitative Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit*: Man mischte so rasch als möglich je 4 ml einer auf 0° vorgekühlten Lösung vom Äther **76** in Chlorbenzol ( $c = 8,44 \times 10^{-2}$  Mol/l) und Bortrichlorid in Chlorbenzol ( $c = 8,44 \times 10^{-2}$  Mol/l) miteinander. Man stoppte die Reaktion durch Zugabe einer Lösung von 0,4 ml Pyridin in 10 ml Pentan. In einem ersten Versuch gab man die Pyridinlösung sofort nach der Vermischung dazu (Zugabedauer der Pyridinlösung  $\approx$  3 Sek.). Nach der Aufarbeitung erhielt man 11,9 Gew.-% phenolische Produkte, die gemäss GC.-Auswertung zu 5,8 Mol.-% aus 2,6-Dimethylphenol, zu 45,2 Mol.-% aus 3-Allyl- (**88**) und zu 49 Mol.-% aus 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**87**) bestanden. Abstoppen nach 60 Sek. Reaktionsdauer lieferte 78,2 Gew.-% phenolische Produkte, bestehend aus 7,6 Mol.-% 2,6-Dimethylphenol, 36,2 Mol.-% **88** und 56,2 Mol.-% **87**.

4.10.4. *Präparative Umlagerung*: Eine präparative Umlagerung des Äthers **76** bei 20° mit einem Mol Bortrichlorid pro Mol Äther in Chlorbenzol lieferte ein Phenolgemisch, aus dem durch Ausfrieren bei -5° bis -20° eine Komponente in kristallisierter Form erhalten wurde. Mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan lieferte reines 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**87**), Smp. 27,5°,  $n_D^{25}$ : 1,5370 (unterkühlte Schmelze) (vgl. [12]). Smp. des Phenylurethans 144–145°, keine Depression mit dem Phenylurethan des thermischen Umlagerungsproduktes von **76**.

Durch Chromatographie der Mutterlaugen an Kieselgel (100 mesh, nach Ramsey & Patterson) mit Benzol/Pentan-Gemischen liess sich eine kleine Menge 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**88**) rein gewinnen und durch Vergleich mit authentischem Material (vgl. hierzu 7.1) identifizieren.

4.11. *Allyl-2-t-butyl-6-methylphenyläther (77)*: Je 1,00 g des Äthers (4,90 mMol) wurden in je 40 ml Chlorbenzol gelöst, auf -35 bis -40° abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 9 Min. mit 383 mg (3,27 mMol), mit 574 mg (4,90 mMol) bzw. 765 mg (6,52 mMol) Bortrichlorid in jeweils 5,5 ml Chlorbenzol versetzt. Man hielt 4 Std. auf -35 bis -40° und arbeitete auf. Man erhielt nach Destillation bei 130°/11 Torr 57,6%, 81,2% bzw. 93,8% phenolische Produkte, die gemäss GC.-Analyse folgende Zusammensetzung zeigten: 0,39, 0,33 bzw. 0,39 Mol.-% *o*-Kresol; 21,6, 14,2 bzw. 15,1 Mol.-% 2-*t*-Butyl-6-methylphenol; 76,1, 79,2 bzw. 76,4 Mol.-% 4-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**89**) und 1,4, 6,3 bzw. 8,2 Mol.-% 3-Allyl- (**90**) und 5-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**91**). Im Falle der Umlagerung mit 0,67 Mol.-Äqu. Bortrichlorid wurden 38% des Äthers **77** zurückisoliert. Man gewann reines **90** und **91** durch präp. GC.; **89** wurde durch thermische Umlagerung von **77** in *N,N*-Diäthylanilin gewonnen. 4-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**89**): IR. (Film): 888, 862 (isol. aromat. H). NMR. (100 MHz): 6,83 (*d*,  $J_{meta} \approx 2$  Hz; 1 aromat H), 6,69 (*d*,  $J_{meta} \approx 2$  Hz;

1 arom. H), 6,2–5,55 (*m*; H an C(2')), 5,2–4,8 (*m*; 2H an C(3')), 4,45 (*s*; OH), 3,20 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,08 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,35 (*s*; —C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an C(2)). 5-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**91**): NMR. (100 MHz): 6,94 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> ≈ 8 Hz; 1 arom. H), 6,54 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> ≈ 8 Hz; 1 arom. H), 6,2–5,55 (*m*; H an C(2')), 5,1–4,6 (*m*; 2H an C(3')), 4,6 (*s*; OH), 3,28 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,07 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,36 (*s*; —C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an C(2)). Doppelresonanzexperimente zeigten, dass die H der CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(2) mit den Methylenprotonen an C(1') gekoppelt sind. Die Methylenprotonen an C(1') sind andererseits mit einem arom. H gekoppelt.

3-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**90**): NMR. (100 MHz): 6,77 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> ≈ 8 Hz; 1 arom. H), 6,49 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> ≈ 8 Hz; 1 arom. H), 6,2–5,5 (*m*; H an C(2')), 5,1–4,6 (*m*; 2H an C(3')), 4,6 (*s*; OH), 3,60 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,19 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,52 (*s*; —C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an C(2)).

4.11.1. *Abhängigkeit der Bildung der 3- und 5-Allyl-2-t-butyl-6-methylphenole (90 und 91) von der Umsetzung*: 204,3 mg des Äthers **77** (1,0 mMol) wurden in 10 ml Chlorbenzol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer auf 0° gekühlten Lösung von 117,2 mg Bortrichlorid (1,0 mMol) in 1,1 ml Chlorbenzol versetzt. Man entnahm in bestimmten Zeitabständen (vgl. Tab. 19) aliquote Teile der Reaktionslösung, die sofort auf Eis gegossen und aufgearbeitet wurden. Man bestimmte die Summe der Phenole **90** und **91** und die Menge des *p*-Phenols **89** gas-chromatographisch. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengestellt.

Tabelle 19. *Abhängigkeit der Bildung von 3-Allyl- und 5-Allyl-2-t-butyl-6-methylphenol (90 und 91) im Verhältnis zum 4-Allyl-2-t-butyl-6-methylphenol (89) von der Umsetzung bei der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung von Allyl-2-t-butyl-6-methylphenyläther (77)*

Zeit (Min.)	Umsetzung (%)	3-Allyl- und 5-Allyl-2- <i>t</i> -butyl-6-methylphenol ( <b>90</b> und <b>91</b> ) <sup>a)</sup>	4-Allyl-2- <i>t</i> -butyl-6-methylphenol ( <b>89</b> )	<b>89/90 + 91</b>
3	<10	29,5	70,5	2,3
15	20	25,0	75,0	3,0
30	42	21,3	78,7	3,7
45	49	18,5	81,5	4,4
60	55	17,2	82,8	4,8
90	66	15,6	84,4	5,4
150	77	14,2	85,8	6,1
210	80	—	—	—
240	>80	13,3	86,7	6,4
300	>80	12,9	87,1	6,7

a) Der Anteil an **90** betrug etwa ein Viertel.

4.11.2. 4-(2'-Chlorpropyl)-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**145**): Bei der Reaktion von **77** in Chlorbenzol mit 2 Mol-Äqu. Bortrichlorid bei Raumtemperatur während 42 Std. trat ein neues phenolisches Produkt auf (längste gas-chromatographische Retentionszeit), das durch präp. DC. isoliert und als 4-(2'-Chlorpropyl)-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**145**) identifiziert werden konnte. Zur präparativen Herstellung von **145** wurden 3,20 g (15,7 mMol) **89** in 50 ml Chlorbenzol mit 32 mMol Bortrichlorid in 35 ml Chlorbenzol versetzt und während 5 Tagen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man arbeitete wie üblich auf, entfernte Ausgangsmaterial **89** durch präp. DC. und erhielt nach Tieftemperaturkristallisation aus Pentan 2,0 g (52%) **145** in farblosen Kristallen; Smp. 66°. NMR. (60 MHz): 6,85 und 6,74 (2*d* mit Feinstr., *J*<sub>meta</sub> ≈ 2 Hz; 2H an C(3,5)), 4,52 (*s*; OH), 4,07 (6 Linien-*m* mit Feinstr., *J* = 7 Hz; H an C(2')), 2,85 (2*d* × *d*, *J*<sub>gem</sub> ≈ 13,5 Hz, *J*<sub>1',2'</sub> = 6,5 Hz; 2H an C(1')), 2,17 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,40 (*d*, *J*<sub>3',2'</sub> = 7 Hz; 3H an C(3')), 1,36 (*s*; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an C(2)). UV. (Alkohol): λ<sub>max</sub> = 276 (1620).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ClO (240,77) Ber. Cl 14,73% Gef. Cl 14,36%

4.12. Allyl-2-methyl-4-*t*-butylphenyläther (**54**).

4.12.1. *Thermische Umlagerung*: **54** in der doppelten Menge N,N-Diäthylanilin 20 Std. im HV auf 175° erhitzt, ergab ausschliesslich 2-Allyl-4-*t*-butyl-6-methylphenol (**65**). Man erhielt **65**

nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation bei 80–90°/0,01 Torr in reiner Form. NMR. (100 MHz): 6,91 (*d*,  $J_{meta} = 2,5$  Hz; 1 arom. H), 6,82 (*d*,  $J_{meta} = 2,5$  Hz; 1 arom. H), 6,15–5,75 (*m*; 1 H an C(2')), 5,2–5,0 (*m*; 2 H an C(3')), 4,55 (breites *s*; OH), 3,32 (*d* mit Feinstr.; 2 H an C(1')), 2,17 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,26 (*s*; –C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an C(4)).

4.12.2. *Umlagerung mit Bortrichlorid*: 0,204 g (1,0 mMol) **54** wurden in 10 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° mit 10 ml einer 0,1 M Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol versetzt. Man hielt 4 Std. auf 0° und arbeitete wie üblich auf; Ausbeute 195 mg (95%) Phenolgemisch, das laut GC. zu 84% aus **65** und zu 16% aus 4-Allyl-2-methylphenol (**61**) bestand (vgl. 6.1.1).

4.13. *Allyl-2-chlor-6-methylphenyläther (78)*: Man liess auf eine 0,1 M Lösung des Äthers **78** in Chlorbenzol bei –15° die gleiche Menge einer 0,1 M Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol einwirken. Nach 16 Std. Reaktionsdauer bei –15° arbeitete man auf. Das erhaltene Phenolgemisch bestand gemäss GC.-Analyse aus folgenden Produkten (geordnet nach steigender Retentionszeit an einer XE60-Kolonnen): 43% 2-Chlor-6-methylphenol, 42% 4-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**92**), ≈ 6% 5-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**94**) und ≈ 3% 3-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**93**). Die einzelnen Produkte liessen sich durch präp. GC. an einer Apiezon-Kolonnen in reiner Form gewinnen.

4-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**92**) liess sich durch Vergleich mit dem Produkt der thermischen Umlagerung des Äthers **78** identifizieren. NMR. (100 MHz): 6,88 (*s*, breit; 1 arom. H), 6,74 (*s*, breit; 1 arom. H), 6,0–5,6 (*m*; H an C(2')), 5,54 (*s*; OH), 5,1–4,9 (*m*; 2 H an C(3')), 3,18 (*d*, breit; 2 H an C(1')), 2,22 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)). Doppelresonanzexperimente lassen eine Kopplung der aromatischen H's mit der Methylgruppe an C(6) als auch mit der Methylengruppe an C(4) erkennen.

5-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**94**) wurde auf Grund des NMR.-Spektrums identifiziert. NMR. (100 MHz): 6,58 (*d*,  $J_{ortho} \approx 8$  Hz; H an C(4)), 6,86 (*d*,  $J_{ortho} \approx 8$  Hz; H an C(3)), 6,05–5,65 (*m*; H an C(2')), 5,54 (*s*; OH), 5,05–4,85 (*m*; 2 H an C(3')), 3,38 (*d*, breit; 2 H an C(1')), 2,22 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)). Doppelresonanzexperimente: Bei Spinsättigung der Protonen der aromatischen Methylgruppe bei 2,22 wird die Halbwertsbreite des *d* für 2 H an C(1') kleiner und *t*-Feinstr. des *d* ist erkennbar. Die Halbwertsbreiten der *d* der aromatischen Protonen wurden dabei nicht verändert.

3-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**93**) wurde aufgrund seines NMR.-Spektrums identifiziert. NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,58 (*d*,  $J_{ortho} \approx 8,2$  Hz; H an C(4)), 7,01 (*d*,  $J_{ortho} \approx 8,2$  Hz; H an C(5)), 6,05–5,65 (*m*; H an C(2')), 5,44 (*s*; OH), 5,1–4,8 (*m*; 2 H an C(3')), 3,28 (*d* mit *t*-Feinstr.; 2 H an C(1')), 2,18 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)). Doppelresonanzexperiment: Spinkopplung zwischen der CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(6) und der Methylengruppe (2 H an C(1')) war nicht nachweisbar, d. h. Spinsättigung der Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppe zeigte keine Veränderung an der Methylengruppe. Eine Kopplung der CH<sub>3</sub>-Gruppe mit dem arom. H bei 7,01 ppm liess sich hingegen nachweisen.

4.14. *Allyl-2,3-dimethylphenyläther (53)*: Zu 2,0 g (12,3 mMol) des Äthers in 100 ml Chlorbenzol liess man unter Kühlen bei –35 bis –30° innerhalb von 2 Std. 963 mg Bortrichlorid (8,2 mMol) in 29 ml Chlorbenzol tropfen. Man hielt 4 Std. auf –30° und arbeitete auf. Bei 60–70°/0,05 Torr destillierte man 1,20 g Phenolgemisch (60%), das gemäss GC.-Analyse aus 2,4 Mol-% 2,3-Dimethylphenol, 69,1 Mol-% 6-Allyl-2,3-dimethylphenol (**63**) und 27,8 Mol-% 4-Allyl-2,3-dimethylphenol (**64**) neben Spuren eines unbekanntes Produktes (<0,6%) bestand. Die Zuordnung erfolgte aufgrund der thermischen Umlagerungsprodukte des Äthers **53**. **53** 12 Std. im 2fachen Volumen N,N-Diäthylanilin auf 180° erhitzt, lieferte 83,3% **63** und 16,7% **64** (vgl. [24]).

4.15. *Allyl-2,6-dichlorphenyläther (79)*: Bei der Umsetzung dieses Äthers in Chlorbenzol (*c* = 0,11 × 10<sup>-3</sup> Mol/l) bei 0° und bei –30° mit der äquimolaren Menge Bortrichlorid resultierte in 80proz. Ausbeute 2,6-Dichlorphenol, das durch GC.-Vergleich und Smp. sowie Misch-Smp. identifiziert wurde. 4-Allyl-2,6-dichlorphenol liess sich nicht nachweisen.

4.16. *Allyl-2,4,6-trimethylphenyläther (80)* (vgl. [12]): Die Umlagerung des Äthers in der 20fachen Menge Chlorbenzol bei 10° mit der äquimolaren Menge Bortrichlorid lieferte in 96proz. Ausbeute 3-Allyl-mesitol (**95**), neben 1,8% Mesitol. Nach Destillation im Vakuum und Umlösen aus Methanol/Wasser und Pentan schmolz **95** bei 77°. **95** wurde durch unabhängig synthetisiertes 3-Allyl-mesitol identifiziert (vgl. hierzu 7.2). IR. (KBr): 1647 (=CH<sub>2</sub>), 991 und 913 (–CH=CH<sub>2</sub>). NMR. (60 MHz): 6,75 (*s*; H an C(5)), 6,2–5,6 (*m*; H an C(2')), 5,1–4,6 (*m*; 2 H an C(3')), 4,47 (*s*; OH), 3,33 (*d* mit Feinstr., *J* = 6 Hz; 2 H an C(1')), 2,18 (breites *s*; 3 CH<sub>3</sub> an C(2,4,6)).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15 Gef. C 81,70 H 9,23%

4.17. *Allyl-2,6-dimethyl-4-t-butylphenyläther* (**82**): Man löste 40 g des Äthers (0,183 Mol) in 700 ml trockenem Chlorbenzol, kühlte auf  $-38^\circ$  und versetzte unter Rühren innerhalb von 40 Min. mit einer Lösung von 25,7 g Bortrichlorid (0,22 Mol) in 261 ml Chlorbenzol. Man hielt 2 Std. auf  $-35^\circ$  und versetzte dann langsam mit 20 ml Wasser. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Man erhielt 36,7 g phenolischer Produkte, die gemäss GC.-Analyse aus 71% 3-Allyl-2,6-dimethyl-4-t-butylphenol (**97**) und 29% 2,6-Dimethyl-4-t-butylphenol bestanden. **97** wurde durch Chromatographie an Silicagel (Ramsey & Patterson) mit 80% Benzol und 20% Pentan als Eluierungsmittel in reiner Form gewonnen. Man erhielt nach Destillation bei  $86-91^\circ/0,01$  Torr 22,1 g (55%) schwach gelb gefärbtes, öliges 3-Allyl-2,6-dimethyl-4-t-butylphenol (**97**) (vgl. auch 7.1). Wurde die Umlagerung des Äthers **82** bei  $0^\circ$  durchgeführt, resultierten 58% Spaltungssphenol neben 42% **97**.

$C_{15}H_{22}O$  (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16 Gef. C 82,21 H 10,11%

4.18. *Allyl-2,6-dimethyl-4-allylphenyläther* (**81**): Bei der Umlagerung dieses Äthers in Chlorbenzol ( $c = 0,11$  Mol/l) bei  $0^\circ$  mit äquimolarer Menge Bortrichlorid erhielt man nach Destillation im Vakuum und Umkrystallisation aus Pentan 3,4-Diallyl-2,6-dimethylphenol (**96**), Smp. 33,5–34,5° in 91proz. Ausbeute.

$C_{14}H_{18}O$  (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97 Gef. C 83,03 H 9,03%

4.19. *Allyl-2,3,5,6-tetramethylphenyläther* (**84**): Eine 0,12 M Lösung des Äthers in Chlorbenzol wurde bei  $20^\circ$  mit 0,67 Mol Bortrichlorid pro Mol Äther behandelt. Nach der Aufarbeitung destillierte man das phenolische Produkt bei  $85-100^\circ/0,02$  Torr und reinigte es durch Umlösen aus Pentan. 2,3,5,6-Tetramethyl-4-allylphenol (**99**) schmolz bei  $84-85^\circ$ . Ausbeute 92%. NMR. (60 MHz): 4,38 (s; OH), 2,10 (breites s; 4 arom.  $CH_3$ ). Die Allylgruppe zeigte die erwarteten Signale. Keine aromatischen Protonen. **99** entstand auch bei der thermischen Umlagerung von **84** (N,N-Diäthylanilin, 20 Std.,  $155^\circ$ ).

$C_{13}H_{18}O$  (190,27) Ber. C 82,06 H 9,54 Gef. C 82,15 H 9,56%

4.20. *Allyl-3,4-diallyl-2,6-dimethylphenyläther* (**85**): Dieser Äther wurde in Chlorbenzol ( $c = 0,12$  Mol/l) mit äquimolarer Menge Bortrichlorid bei  $0^\circ$  umgelagert. Man erhielt nach Destillation bei  $100^\circ/0,02$  Torr und Umlösen aus Pentan 3,4,5-Triallyl-2,6-dimethylphenol (**100**) vom Smp. 47,5–48,5° in 85proz. Ausbeute. Das NMR.-Spektrum zeigte die erwarteten Signale.

$C_{17}H_{22}O$  (242,35) Ber. C 84,25 H 9,15% Gef. C 84,22 H 8,98%

4.21. *Allyl-2,3,5,6-tetramethyl-4-allylphenyläther* (**105**): Beim Behandeln des Äthers in Chlorbenzol ( $c = 8,9 \times 10^{-2}$  Mol/l) bei  $-38^\circ$  mit einer äquimolaren Menge Bortrichlorid wurde nach 1,25 Std. 87,5% 2,3,5,6-Tetramethyl-4-allylphenol (**99**) gewonnen. Im Neutralteil erhielt man zu 9% ein Substanzgemisch, das IR.-Banden bei 1677, 1658 ( $>C=O$ , Dienon), 1642 ( $=CH_2$ ), 992 und 918 ( $-CH=CH_2$ ) aufwies. UV.-Banden wurden bei 255 (9180) und 330 (754) gefunden. Das DC. zeigte das Vorliegen von 6 Verbindungen, von denen zwei stark überwogen. Aufgrund dieser Daten kann angenommen werden, dass das Gemisch des Neutralteils zur Hauptsache aus 4,6-Diallyl-2,3,5,6-tetramethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**106**) und 4,4-Diallyl-2,3,5,6-tetramethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**107**) bestand.

4.22. *Allyl-2,4,6-triallylphenyläther* (**83**): Dieser Äther wurde in Chlorbenzol ( $c = 6,21 \times 10^{-2}$  Mol/l) bei  $-30$  bis  $-35^\circ$  mit äquimolarer Menge Bortrichlorid umgelagert. Als phenolisches Produkt erhielt man nach Aufarbeitung und Destillation bei  $90-100^\circ/0,03$  Torr in 90proz. Ausbeute 2,3,4,6-Tetraallylphenol (**98**), welches noch Spuren von 2,4,6-Triallylphenol enthielt. Das Spaltungssphenol liess sich durch chromatographische Reinigung nicht abtrennen. IR. (Film): 3545 (OH), 1630 ( $=CH_2$ ), 997, 911 ( $-CH=CH_2$ ). NMR. (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 6,72 (s; 1 arom. H).

$C_{18}H_{22}O$  (254,36) Ber. C 84,99 H 8,72% Gef. C 84,82 H 8,66%

4.23. *Allyl-2,3,4,6-tetraallylphenyläther* (**86**): Der Äther wurde in Chlorbenzol (0,14 M) bei  $-30^\circ$  mit äquimolarer Menge Bortrichlorid behandelt. Nach der Aufarbeitung destillierte man die phenolischen Produkte bei  $90^\circ/0,02$  Torr. Man erhielt 81% eines Gemisches, das zu etwa 32 Mol-% aus dem Tetraallylphenol **98** und zu 68 Mol-% aus 2,3,4,5,6-Pentaallylphenol (**101**) bestand.

Um reines **101** zu erhalten, wurde das Phenolgemisch zum Allyl-tetraallylphenyl- (**86**) und zum Allyl-pentaallylphenyläther (**102**) O-allyliert (Methode B, vgl. 1) und dieses Gemisch wieder mit Bortrichlorid wie beschrieben umgelagert. Diese Prozedur wurde 5mal wiederholt. So erhielt

man schliesslich **101** in 95–97proz. Reinheit (NMR.-Evidenz) als farbloses Öl, das bei 100–110°/0,01 Torr destilliert wurde.

$C_{21}H_{26}O$  (294,42) Ber. C 85,66 H 8,90% Gef. C 85,43 H 9,05%

4.23.1. **2,3,4,4,5,6-Hexaallyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (104)**. Bei der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung der Gemische aus Allyl-tetraallyl- und pentaallylphenyläther (**86** und **102**) wurden stets zu ca. 40% Neutralteile erhalten, aus denen durch Chromatographie an Aluminiumoxid neben Allylpentaallylphenyläther (**102**) ( $\approx 10\%$ ) ein zähes gelbes Öl ( $\approx 30\%$ ) gewonnen werden konnte. Aus dem gelben Öl schieden sich beim Lösen in Pentan farblose Kristalle vom Smp. 65,5–66,5° ab. Die Substanz konnte als 2,3,4,4,5,6-Hexaallyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**104**) charakterisiert werden. IR. ( $CCl_4$ ): 1653 ( $>C=O$ , Dienon), 1634 ( $C=CH_2$ ), 988, 913 ( $-CH=CH_2$ ). UV.:  $\lambda_{max} = 255$  (13500). NMR. (60 MHz): 4,65–6,25 (18H umfassendes *m* der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Vinylprotonen der Allylgruppen), 3,10–3,20 (doppeltes *d* überlagert zu einem *t* ( $\alpha$ -Methylenprotonen der Allylgruppen an C(2,3,5,6))), 2,52 (*d* mit Feinstr.,  $J \approx 6$  Hz; 4  $\alpha$ -Methylenprotonen der Allylgruppen an C(4)).

$C_{24}H_{30}O$  (334,48) Ber. C 86,18 H 9,04% Gef. C 85,98 H 9,14%

Die Mutterlaugen aus der Umkristallisation von **104** enthielten neben **104** noch eine Substanz mit einer UV.-Bande bei 334 (3750). Es handelt sich bei dieser Substanz sicher um das 2,3,4,5,6,6-Hexaallyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**103**). Es wurde nicht weiter gereinigt.

4.24. **Allyl-1-naphthyläther (9)**: Dieser Äther ergab in 0,12M Lösung in Chlorbenzol mit der äquimolaren Menge Bortrichlorid bei 0° umgelagert in 90proz. Ausbeute 2-Allyl-1-naphthol (**32**). **32** wurde durch Vergleich mit dem thermischen Umlagerungsprodukt von **9** identifiziert.

4.25. **Allyl-2-naphthyläther (10)**: Man erhielt nach 4.24 1-Allyl-2-naphthol (**33**) in 93proz. Ausbeute.

4.26. **Allyl-1-methyl-2-naphthyläther (111)**: Liess man auf 60,1 mg des Äthers (0,3 mMol) in 3 ml Chlorbenzol bei 0° 26,4 mg Bortrichlorid (0,225 mMol) in 0,37 ml Chlorbenzol einwirken und arbeitete nach 5 Min. den Ansatz auf (präp. DC.), so wurden 0,05% des Ausgangsäthers (**111**), 98% 1-Allyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**112**) und 1,95% 4-Allyl-1-methyl-2-naphthol (**113**) erhalten. Liess man den Äther **111** unter den gegebenen Bedingungen 1 Std. mit Bortrichlorid reagieren, so wurden mit präp. DC. 59% **113** und 28% des Dienons **112** isoliert. **113** schmolz bei 107–109°. Die Strukturbestimmung von **113** erfolgte auf Grund des NMR.-Spektrums. NMR. (100 MHz): 8,1–7,2 (*m*; 4 arom. H), 6,84 (breites *s*; 1H an C(3)), 6,5–5,55 (*m*; 1H an C(2')), 5,4–4,75 (*m*; 2H an C(3') und OH), 3,76 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,51 (*s*;  $CH_3$  an C(1)). Das Acetat von **113** zeigte folgendes NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,2–7,2 (*m*; 4 arom. H), 7,04 (*s*; 1H an C(3)), 6,45–5,75 (*m*; 1H an C(2')), 5,35–4,85 (*m*; 2H an C(3')), 3,78 (*d*, mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,45 (*s*;  $CH_3$  an C(1)), 2,34 (*s*;  $CH_3$  in Acetyl).

**113** liess sich unter den üblichen Bedingungen (vgl. 3.1.9) mit Allylbromid leicht zum 1,4-Diallyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (**114**) umsetzen. NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,75–7,1 (*m*; 4 arom. H), 6,14 (*s*; 1H an C(3)), 5,55–4,6 (*m*; 6H, Vinylprotonen der Allylgruppen), 3,6–3,4 (*m*; 2H der  $CH_2$ -Gruppe an C(4)), 3,05–2,35 (*m*; 2H der  $CH_2$ -Gruppe an C(1)), 1,48 (*s*;  $CH_3$  an C(1)). UV.:  $\lambda_{max} = 305$  (9000), 244 (11700). Die Allylgruppe an C(4) wurde unter dem Einfluss von Claisen-Lauge leicht zur Propenylgruppe isomerisiert.

4.26.1. **Thermisches Verhalten von Allyl-1-methyl-2-naphthyläther (111)**: Wurde der Äther im HV während 20 Std. auf 200° erhitzt, so erhielt man nach Aufarbeitung mit präp. DC. 24,7% des Äthers **111**, 61,5% des Dienons **112** und 13,8% 1-Methyl-2-naphthol. 1 Std. Erhitzen des Äthers auf 200° ergab: 31,5% **111**, 63% **112** und 3% 1-Methyl-2-naphthol (vgl. [32]).

4.27. **Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyläther (8)**<sup>24</sup>.

4.27.1. **Thermische Umlagerung** (vgl. [55]): **8** in der gleichen Menge N,N-Diäthylanilin 5 Std. im HV auf 200° erhitzt, ergab ein Phenolgemisch bestehend aus 73–75% 1-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**30**) und 25–27% 3-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**31**). Die beiden Phenole liessen sich gas-chromatographisch an einer Apiezon-Kolonnen nur teilweise auftrennen. Mehrfache Chromatographie an Kieselgel (Benzol) lieferte kleine Mengen von reinem **30** und **31**. **30**: (kleinere RZ an Apiezon-Kolonnen): NMR. (100 MHz): 6,70 (*d*,  $J_{ortho} = 8$  Hz; 1 arom. H), 6,42

<sup>24</sup>) Versuche ausgeführt von Dr. J. Zsindely.

(*d*, *Jortho* = 8 Hz; 1 arom. H), 6,0–5,6 (*m*; 1H (C(2')), 5,1–4,8 (*m*; 2H an C(3')), 4,66 (*s*; OH), 3,30 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,64 (*m*; 4H an C(5,8)), 1,63 (*m*; 4H an C(6,7)). – **31**: NMR. (60 MHz): 6,60 (*s*; 1 arom. H), 6,25 (*s*; 1 arom. H), 6,15–5,55 (*m*; 1H an C(2')), 5,25 (*s*; OH), 5,2–4,7 (*m*; 2H an C(3')), 3,22 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,56 (*m*; 4H an C(5,8)), 1,68 (*m*; 4H an C(6,7)).

4.27.2. Die Umlagerung von **8** in 0,1 M Chlorbenzollösung bei  $-40^\circ$  mit 0,67 Mol-Äqu. Bortrichlorid in 0,1 M Chlorbenzollösung lieferte ein Phenolgemisch, das zu 65–70% aus **30** und zu 30–35% aus **31** bestand.

4.28.  $\alpha$ -Methylallyl-phenyläther (**11**) und  $\alpha$ -Methylallyl-2-methyl-(**55**), 2-äthyl-(**56**), 2-propyl-(**57**), 2-isopropyl-(**58**) und 2-*t*-butylphenyläther (**59**): Die  $\alpha$ -Methylallyläther **11**, **55**, **56**, **57**, **58** und **59** wurden in Chlorbenzol zu einer ca. 0,25 M Lösung aufgenommen. 5–6 ml dieser Ätherlösung tropfte man innerhalb von 3 Min. unter Feuchtigkeitsausschluss und kräftiger magnetischer Rührung zu 13–15 ml einer ca. 0,075 M Bortrichloridlösung in Chlorbenzol, die auf  $-31 \pm 0,2^\circ$  gehalten wurde. Am Schluss der Ätherzugabe betrug das molare Äther/Bortrichloridverhältnis 1:1. Man hielt die Reaktionslösung 15 Min. bei  $-31^\circ$ , dann 10 Min. bei  $0^\circ$  und arbeitete wie üblich auf. Die Ausbeute an undestillierten phenolischen Produkten betrug in allen Fällen 80–90%. Die Phenolgemische wurden direkt der GC-Analyse unterworfen. Die Produktzuordnung erfolgte auf Grund der thermischen Umlagerungsprodukte der Äther, die schon früher identifiziert worden waren (vgl. [1]). Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Sie stellen den Mittelwert zweier unabhängiger Ansätze dar.

4.28.1. Im Falle der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung des  $\alpha$ -Methylallyl-2-*t*-butylphenyläthers (**59**) wurde das 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2-*t*-butylphenol (**75**) durch präp. DC. isoliert und durch Destillation bei  $70-80^\circ/0,01$  Torr gereinigt. Es enthielt gemäss GC. noch 6% an 2-*t*-Butylphenol. IR. ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ): 3520 (OH), 1633 ( $=\text{CH}_2$ ), 1175, 1080 (aromat. 1,2,4-Trisubst.), 1390, 1362 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 986, 910 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 808 (2 benachb. arom. H), 887 (isol. arom. H). NMR. (60 MHz): 7,01 (*d*, *Jmeta*  $\approx$  2,5 Hz; H an C(3)), 6,82 (*d*  $\times$  *d*, *Jortho*  $\approx$  8 Hz, *Jmeta*  $\approx$  2,5 Hz; H an C(5)), 6,40 (*d*, *Jortho*  $\approx$  8 Hz; H an C(6)), 6,25–5,7 (*m*; H an C(2')), 5,15–4,8 (*m*; 2H an C(3')), 4,5 (*s*; OH), 3,35 (*qi*-artiges *m*; H an C(1')), 1,37 (*s*;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C(2)), 1,29 (*d*, *J*  $\approx$  6 Hz;  $\text{CH}_3$  an C(1')).

4.29.  $\alpha$ -Methylallyl-2-methylphenyläther (**55**): Die durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung dieses Äthers wurde unter dem Einfluss wechselnder Mengen Bortrichlorid untersucht. Man variierte die Bortrichloridmengen von 0,33 bis 2,00 Mol pro Mol **55**. Man verfuhr dabei wie unter 4.28 angegeben. In zwei weiteren Experimenten wurde das Bortrichlorid in Chlorbenzol zum Äther getropft. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 20 zusammengestellt.

Tabelle 20. Umlagerung von  $\alpha$ -Methylallyl-2-methylphenyläther (**55**) mit verschiedenen Mengen Bortrichlorid in Chlorbenzol bei  $-31^\circ$

Mole $\text{BCl}_3$ pro Mol <b>55</b>	Äther <b>55</b> <sup>b)</sup> nach der Umlagerung	2-Crotyl- phenol <b>66</b> (%)	4-( $\alpha$ -Methyl- allyl)phenol <b>67</b> (%)	Spaltung (%)	Neben- produkte (%)	<i>trans</i> - <b>66</b> (%)	<i>cis</i> - <b>66</b> (%)
0,33	+	45,9	46,3	7,6	0,4	95,0	5,0
0,67	+	44,5	47,4	8,0	0,2	94,1	5,9
1,00	–	43,1	48,7	7,8	0,5	93,2	6,8
2,00	–	40,6	49,9	9,1	0,4	93,5	6,5
0,33 <sup>a)</sup>	+	43,2	48,5	8,3	0,1	94,9	5,1
0,67 <sup>a)</sup>	+	42,2	49,2	8,6	0,1	94,1	5,9

a) Bortrichlorid zum Äther getropft.

b) Äther **55** qualitativ nachgewiesen +.

4.30.  $\alpha$ -Methylallyl-2,6-dimethylphenyläther (**117**): Jeweils ca. 250 mg des Äthers, in 6 ml Chlorbenzol gelöst, wurden innerhalb von 3 Min. zu Lösungen des Bortrichlorids in Chlorbenzol bei



– 30° getropft. Die Mengen des Bortrichlorids wurden variiert von 0,5, 1,0 bis 2,0 Mol-Äqu. in 5–15 ml Chlorbenzol. In einer Versuchsserie wurde die Bortrichloridlösung zum vorgekühlten Äther in Chlorbenzol getropft (vgl. auch 4.29). Nach der Aufarbeitung wurde das undestillierte Phenolgemisch direkt der GC.-Analyse unterworfen. Die Identifikation der *trans*- und *cis*-4-Crotyl-2,6-dimethylphenole (*trans*- und *cis*-**121**) und des 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2,6-dimethylphenols (**120**) (vgl. [1] und 7.3) wurde gas-chromatographisch an den freien Phenolen vorgenommen. Die Identifikation der *trans*- und *cis*-3-Crotyl-2,6-dimethylphenole (*trans*- und *cis*-**123**) und des 3-( $\alpha$ -Methylallyl)-2,6-dimethylphenols (**122**) wurde nach der O-Methylierung der Phenole mit Dimethylsulfat vorgenommen (vgl. 7.5). Die Ergebnisse der Umlagerungen sind in Tab. 21 zusammengefasst.

4.31. *Crotyl-phenyläther (12)*: 841 mg dieses Äthers (5,68 mMol), der aus ca. 75% *trans*- und 25% *cis*-Isomeren bestand, wurden in 46 ml Chlorbenzol gelöst, auf –40° abgekühlt und unter Rühren während 46 Min. mit 443 mg Bortrichlorid (3,78 mMol) in 4 ml Chlorbenzol versetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 88% Phenolgemisch, das gemäss GC.-Analyse aus 28 Mol-% Phenol, 55 Mol-% 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-phenol (**35**), 4,5 Mol-% 2-Crotylphenol (**36**), 7,5 Mol-% 4-Crotyl-

Tabelle 21. Umlagerung von  $\alpha$ -Methylallyl-2,6-dimethylphenyläther (**117**) mit verschiedenen Mengen Bortrichlorid in Chlorbenzol bei –30°

Mole BCl <sub>3</sub> pro Mol <b>117</b>	Spaltung (%)	unbe- kannte Pro- dukte <sup>b)</sup> (%)	2,6-Dimethylphenole					
			3- $\alpha$ - Methyl- allyl <b>122</b> (%)	3- <i>trans</i> - Crotyl <b>123</b> (%)	3- <i>cis</i> - Crotyl <b>123</b> (%)	4- $\alpha$ - Methyl- allyl <b>120</b> (%)	4- <i>trans</i> - Crotyl <b>121</b> (%)	4- <i>cis</i> - Crotyl <b>121</b> (%)
0,5	33	4,0	5,7	29,6	–	63,3	1,4	–
1,0	35	3,8	5,7	29,3	–	63,6	1,4	–
2,0	36	4,6	6,1	30,8	–	61,4	1,5	–
1,0 <sup>a)</sup>	30	2,6	5,7	29,5	–	63,3	1,2	–

a) Äther **117** vorgelegt.

b) Bezogen auf die identifizierten Phenole = 100%.

phenol (**37**) und 5 Mol-% offensichtlich höher allylierten Produkten bestand. Die drei erstgenannten Phenole wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Das vierte Phenol (**37**) war gemäss GC. identisch mit dem Hauptprodukt der Crotylierung von Phenol in wässrig-alkoholischer Lauge (vgl. [59]). Aus dem Phenolgemisch liess sich durch Umsetzung mit Phenylisocyanat das Phenylurethan vom 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-phenol nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan und Methanol/Hexan gewinnen. Smp. 89,5–90,5°.

4.32. *Crotyl-4-methylphenyläther (13)*: Dieser Äther, der aus ca. 75% *trans*- und 25% *cis*-Isomeren bestand, ergab bei der Umlagerung mit 0,67 Mol-Äqu. Bortrichlorid in Chlorbenzol bei –30° 90% Phenolgemisch, das sich gemäss GC. zu 13 Mol-% aus *p*-Kresol, zu 83 Mol-% aus 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-4-methylphenol (**38**) und zu 4 Mol-% aus 2-Crotyl-4-methylphenol (**39**) zusammensetzte. Man erhielt durch Umsetzung mit Phenylisocyanat und mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan das Phenylurethan von **38**, Smp. 72,5–73,5°. Dasselbe Phenylurethan erhielt man auch aus dem thermischen Umlagerungsprodukt von **13** (vgl. 6.2.4).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (281,32) Ber. C 76,84 H 6,81 N 4,98% Gef. C 76,78 H 6,98 N 5,00%

4.33. *Crotyl-3,5-dimethylphenyläther (15)*: Der als ein Gemisch aus 75% *trans*- und 25% *cis*-Isomeren vorliegende Äther wurde wie unter 4.31 angegeben umgelagert. Ausbeute an Phenolgemisch 95,8%. Mit Hilfe von Eichgemischen wurde folgende Zusammensetzung durch GC.-Analyse ermittelt: 4,7 Mol-% 3,5-Dimethylphenol, 71,7 Mol-% 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-3,5-dimethylphenol (**43**), 5 Mol-% 2-Crotyl-3,5-dimethylphenol (**44**), 16,5 Mol-% 4-Crotyl-3,5-dimethylphenol (**45**) und 2 Mol-% unbekannte Produkte. Die Phenole wurden mit authentischen Proben identifiziert (vgl. [1] [70]).

4.33.1. *Kreuzversuch*: Crotyl-phenyläther (**12**) wurde in Gegenwart äquimolarer Mengen 3,5-Dimethylphenol in Chlorbenzol ( $c = 0,124 \text{ Mol/l}$ ) nach 4.31 mit der äquimolaren Menge Bortrichlorid umgelagert. Das resultierende Phenolgemisch enthielt neben 3,5-Dimethylphenol 28 Mol-% Phenol, 44 Mol-% 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-phenol (**35**), 6 Mol-% 2-Crotylphenol (**36**), 9 Mol-% 4-Crotylphenol (**37**), 5,5 Mol-% **44** und 7 Mol-% **45** neben 1% eines unbekanntes Produktes.

4.34. *trans- und cis-Crotyl-3-methylphenyläther* (*trans- und cis-14*): 0,5 g *trans-14* (3,1 mMol) wurden in 50 ml Chlorbenzol gelöst und bei  $-40^\circ$  mit 0,241 g Bortrichlorid (2,1 mMol) in 8 ml Chlorbenzol innerhalb von 20 Min. versetzt. Man hielt 3 Std. auf  $-40^\circ$  und arbeitete auf. Man erhielt 0,5 g (100%) Phenolgemisch, das folgende Zusammensetzung zeigte: 25% 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-3-methylphenol (**40**), 58% 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-5-methylphenol (**41**) und 17% 4-Crotyl-3-methylphenol (**42**), daneben waren ca. 6% *m*-Kresol in bezug auf die Menge der allylierten Phenole nachzuweisen. Die thermische Umlagerung von *trans-14* in der doppelten Menge *N,N*-Diäthylanilin bei  $185^\circ$  (vgl. [18]) lieferte 32% **40**, 64% **41** und 4% **42**, *trans-14* enthielt ca. 25% seines *cis*-Isomeren. *cis-14* unter denselben Bedingungen wie *trans-14* mit Bortrichlorid umgelagert, ergab ca. 100% Phenolgemisch, das laut GC.-Analyse 35,7% **40**, 63,6% **41** und ca. 0,7% **42** enthielt. Spaltungsphenol wurde zu weniger als 1% nachgewiesen. Die thermische Umlagerung von *cis-14* in der doppelten Menge *N,N*-Diäthylanilin bei  $185^\circ$  ergab: 50,2% **40**, 49,3% **41** und ca. 0,5% **42**.

Die Strukturzuordnung der Phenole erfolgte nach [18]. Das *p*-Phenol **42** konnte vom *o*-Phenolgemisch an Kieselgel mit Pentan/5% Äther abgetrennt werden. IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 966 (*trans*-CH=CH—). NMR. (60 MHz): 7,0–6,3 (*m*; 3 arom. H), 5,6–4,8 (*m*; 2H an C(2',3')), 3,15 (*m*; 2H an C(1')), 2,20 (*s*;  $\text{CH}_3$  an C(3)), 1,68 (*d* mit Feinstruktur;  $\text{CH}_3$  an C(3')).

4.35. *trans- und cis-Crotyl-2,6-dimethylphenyläther* (*trans- und cis-118*): Der eingesetzte *trans*-Äther **118** enthielt 4,2% an *cis*-Isomerem und 1,2% an  $\alpha$ -Methylallyl-Isomerem, der *cis*-Äther enthielt 3,1% an *trans*-Isomerem. Beide Äther wurden unter genau den gleichen Bedingungen, wie sie unter 4.30 beschrieben sind, umgelagert und durch qualitative und quantitative GC. die Produktzusammensetzung der erhaltenen Phenolgemische bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 22 zusammengestellt.

Tabelle 22. Umlagerung von *trans- und cis-Crotyl-2,6-dimethylphenyläther* (*trans- und cis-118*) mit verschiedenen Mengen Bortrichlorid in Chlorbenzol bei  $-30^\circ$

Mole $\text{BCl}_3$ pro Mol <b>118</b>	Spaltung (%)	unbe- kannte Pro- dukte <sup>a)</sup> (%)	Allylierte-2,6-dimethylphenole					
			3- $\alpha$ - Methyl- allyl <b>122</b> (%)	3- <i>trans</i> - Crotyl <b>123</b> (%)	3- <i>cis</i> - Crotyl <b>123</b> (%)	4- $\alpha$ - Methyl- allyl <b>120</b> (%)	4- <i>trans</i> - Crotyl <b>121</b> (%)	4- <i>cis</i> - Crotyl <b>121</b> (%)
<b><i>trans-118</i></b>								
0,5	80	6,6	1,9	32,6	1,8	18,4	28,3	17,3
1,0	81,5	3,8	1,5	33,4	1,8	14,9	28,7	19,7
2,0	82	4,6	1,9	33,9	2,4	18,3	28,7	19,5
1,0 <sup>b)</sup>	82	2,9	2,0	32,4	1,6	18,3	30,9	15,1
<b><i>cis-118</i></b>								
0,5	25	18,8	1,0	44,8	3,1	6,1	10,0	37,1
1,0	30	1,7	0,9	44,7	3,3	5,9	10,5	34,8
2,0	33	2,7	1,1	44,6	4,2	5,0	9,9	35,2
1,0 <sup>b)</sup>	38	0,9	1,0	43,7	3,4	7,1	9,9	35,1

a) Nichtidentifizierte Produkte bezogen auf bekannte Phenole = 100%.

b) Äther **118** vorgelegt.

4.36. *trans- und cis-Crotyl-2-t-butyl-6-methylphenyläther* (*trans- und cis-119*).

4.36.1. *Thermische Umlagerungen*: *trans- und cis-119* wurden in gleichen Volumen *N,N*-Diäthylanilin im HV bei  $180^\circ$  während 24 Std. umgelagert. Man erhielt folgende, durch GC.-Analyse

ermittelte Ergebnisse: *trans*-**119**: 5% 2-*t*-Butyl-6-methylphenol, 3,5% 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**124**), 67,5% 4-*trans*-Crotyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (*trans*-**125**) und 24% *cis*-**125**. *cis*-**119**: 11% 2-*t*-Butyl-6-methylphenol, 7% **124**, 43% *trans*- und 39% *cis*-**125**. Die Identifikation der Umlagerungsprodukte erfolgte nach präp. GC. durch NMR.-Analyse.

*trans*-**125**: NMR. (100 MHz): 6,77 (*d*,  $J_{meta} = 2$  Hz; 1 arom. H), 6,62 (*d*,  $J_{meta} = 2$  Hz; 1 arom. H), 5,65–5,18 (*m*,  $J_{2',3'} = 14,5$  Hz; 2H an C(2',3')), 4,38 (*s*; OH) 3,25–3,05 (*m*; 2H an C(1')), 2,13 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,67 (*d* mit Feinstr.,  $J \approx 5$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(3')), 1,38 (*s*; –C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an C(2)).

*cis*-**125**: NMR. (100 MHz): 6,77 (*d*,  $J_{meta} = 2$  Hz; 1 arom. H), 6,62 (*d*,  $J_{meta} = 2$  Hz; 1 arom. H), 5,65–5,30 (*m*,  $J_{2',3'} = 10,8$  Hz; 2H an C(2',3')), 4,38 (*s*; OH), 3,35–3,10 (*m*; 2H an C(1')), 2,17 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(6)), 1,68 (*d* mit Feinstr.,  $J \approx 5$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(3')), 1,38 (*s*; –C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an C(2)). Die Bestimmung der Kopplungskonstanten der Protonen an C(2') und C(3') erfolgte bei *trans*- und *cis*-**125** durch Spinentkopplung.

Bei der Umlagerung des *trans*-Äthers **119** in 0,1 M Chlorbenzollösung bei –30° mit äquimolarer Menge Bortrichlorid (Reaktionsdauer 1 Std.) wurden folgende, vermittels GC.-Analyse bestimmte Werte des entstehenden Phenolgemisches erhalten: Spaltungssphenol 55%, 9% **124**, 20% *trans*- und 16% *cis*-**125**. Unter denselben Umlagerungsbedingungen ergab *cis*-**119**: 22% Spaltungssphenol, 7% **124**, 18% *trans*- und 53% *cis*-**125**. In 3-Stellung substituierte 2-*t*-Butyl-6-methylphenole wurden in beiden Fällen nicht beobachtet.

4.37. *rac*-*trans*- $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (*rac*-*trans*-**17**): Dieser Äther wurde mit Bortrichlorid und Dimethylborbromid (vgl. [71]) in verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Dabei wurde jeweils die Borhalogenidlösung ( $c = 0,41$  Mol/l) unter Rühren zum Äther getropft. Die Ergebnisse der GC.-Analysen sind in Tab. 23 zusammengefasst.

Tabelle 23. Umlagerung von *rac*-*trans*- $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (*rac*-*trans*-**17**) mit Bortrichlorid und Dimethylborbromid in verschiedenen Lösungsmitteln

Ver- such	Mole Bor- halogenid/ 1 Mol <b>17</b>	Lösungsmittel	Ver- dünnung (g <b>17</b> /ml)	Temp. °C	Spaltung (%)	2- $\alpha,\gamma$ - Dimethyl- allyl- phenol ( <b>47</b> ) (%)	4- $\alpha,\gamma$ - Dimethyl- allyl- phenol ( <b>48</b> ) (%)
1	0,66 <sup>a)</sup>	Chlorbenzol	1:50	–40°	66	13	21
2	0,66 <sup>a)</sup>	Mesitylen	1:100	–40°	61	16	23
3	0,33 <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1:150	–75°	33	6	61
4	0,66 <sup>a)</sup>	Anisol/Toluol 5/1	1:100	–50°	55	15	30
5	1,00 <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Chlor- benzol 1/5	1:100	–50°	75	4	21

<sup>a)</sup> Umlagerung mit BCl<sub>3</sub>.

<sup>b)</sup> Umlagerung mit Dimethylborbromid.

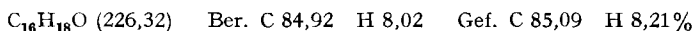
*rac*-**47** wurde aufgrund des thermischen Umlagerungsproduktes von *rac*-*trans*-**17** (vgl. [58]) identifiziert. *rac*-**48** wurde durch präp. DC. aus Versuch 3 isoliert und die Struktur seines Acetates aus dem NMR.-Spektrum ermittelt. *rac*-**48**-Acetat: NMR. (60 MHz): 7,10 (*d*,  $J_{ortho} = 8,5$  Hz; 2H an C(2,6)), 6,93 (*d*,  $J_{ortho} = 8,5$  Hz; 2H an C(3,5)), 5,80–5,05 (*m*,  $J_{2',3'}$  (aus den äusseren Linien bestimmt) 15,5 Hz; 2H an C(2',3')), 3,35 (*qi*-artiges *m*; H an C(1')), 2,19 (*s*; CH<sub>3</sub> in Acetat), 1,67 (*d* mit Feinstr.,  $J = 5$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(3')), 1,30 (*d*,  $J = 7$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')).

4.38. *rac*-*cis*- $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (*rac*-*cis*-**17**): 324 mg *rac*-*cis*-**17** (2,0 mMol) wurden in 32,4 ml Chlorbenzol gelöst und bei –40° unter Rühren mit 1,33 mMol Bortrichlorid in 6,5 ml Chlorbenzol versetzt. Man hielt 30 Min. auf –40° und arbeitete auf. Man erhielt 300 mg Phenolgemisch, das folgende Zusammensetzung zeigte: 67% Phenol, 26% 2-( $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**47**) und 7% 4-( $\alpha,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**48**).

Die Umlagerung von 324 mg *rac-cis*-**17** (2,0 mMol) in 32,4 ml Toluol unter denselben Bedingungen lieferte 300 mg Phenolgemisch der folgenden Zusammensetzung: 58% Phenol, 34,5% **47** und 7,5% **48**.

4.39. *rac-trans*- $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethylallyl-3,4,5-trimethyl-phenyläther (*rac-trans*-**18**): Zu 0,5 g des Äthers (2,44 mMol) in 50 ml Chlorbenzol tropfte man unter Rühren bei  $-40^\circ$  innerhalb 1 Std. 193 mg Bortrichlorid (1,63 mMol) in 10 ml Chlorbenzol. Nach 2 Std. bei  $-40^\circ$  wurde der Ansatz aufgearbeitet. Man erhielt ca. 0,5 g Phenolgemisch (undestilliert), das gemäss GC.-Analyse aus 37% 3,4,5-Trimethylphenol und 63% *rac*-2-( $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethylallyl)-3,4,5-trimethylphenol (*rac*-**49**) bestand. *rac*-**49** enthielt ca. 6% seines *cis*-Isomeren (vgl. 5.6).

4.40. *Benzyl*-2,4,6-trimethyl-phenyläther (**109**): Dieser Äther wurde in der 20fachen Menge Chlorbenzol gelöst und gasförmiges Bortrichlorid bei  $-20^\circ$  eingeleitet. Man erhielt an Phenolischem 71% Mesitol und 21% eines zähen Öles (nach chromatographischer Abtrennung des Mesitols), das beim Stehen kristallisierte. Kristallisation aus Pentan lieferte farblose Kristalle vom Smp. 59–59,5°. Es handelt sich um 3-Benzyl-2,4,6-trimethylphenol (**110**) (vgl. 6.1.11).



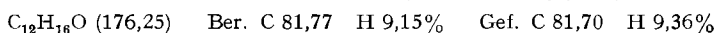
### 5. Durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerungen der isotop-markierten und optisch

aktiven Allyl-aryläther. – 5.1.  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -Allyl-phenyläther ( $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -**1**): 761 mg dieses Äthers wurden wie unter 4.1 beschrieben mit Bortrichlorid umgelagert. Man erhielt 675 mg (88,7%) 2-Allylphenol ( $\alpha$ - $^{14}\text{C}$ -**19**). Dieses wurde methyliert und wie früher beschrieben [52] zum 1,2-Dihydroxy-3-(2'-methoxyphenyl)-propan mit RM. = 1,000 umgesetzt. Der Perjodsäureabbau lieferte *o*-Methoxyphenyl-acetaldehyd und Formaldehyd, die als Semicarbazon- bzw. Dimedon-Derivat isoliert, gereinigt und ausgezählt wurden. Das Semicarbazon besass RM. = 1,014, das Formaldimedon RM. = 0,0026.

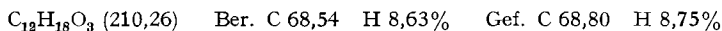
5.2.  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -Allyl-2,6-dimethylphenyläther ( $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -**76**).

5.2.1. *Isolierung des 4-Allyl-2,6-dimethylphenols* (**87**): Man löste 54,08 mg des Äthers  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -**76** (0,334 mMol) in 3 ml Chlorbenzol und versetzte bei  $0^\circ$  unter Rühren tropfenweise mit 36 mg Bortrichlorid (0,308 mMol) in 0,36 ml Chlorbenzol. Nach 1 Std. setzte man nochmals 18 mg Bortrichlorid (0,154 mMol) in 0,18 ml Chlorbenzol zu und rührte 2 Std. bei  $0^\circ$ . Nach der Zersetzung mit Eis setzte man 3,5387 g reines, inaktives **87** zu und kristallisierte das 4-Allylphenol **87** aus Hexan bei tiefer Temperatur. Man erhielt 1,405 g kristallisiertes, farbloses **87**. Dieses wurde methyliert und in bekannter Weise [52] zum 1,2-Dihydroxy-3-(4'-methoxy-3',5'-dimethylphenyl)-propan umgewandelt, das bis zur Aktivitätskonstanz umkristallisiert wurde; RM. =  $1,038 \cdot 10^{-2}$ . Daraus berechnet sich eine Ausbeute an  $^{14}\text{C}$ -**87** von 69%. Das Dihydroxypropan (neuer RM.-Wert 1,000) wurde zum 4-Methoxy-3,5-dimethyl-phenylacetaldehyd und Formaldehyd abgebaut und diese Aldehyde als Semicarbazon- bzw. Dimedon-Derivat zur Zählung gebracht. RM. des Semicarbazons 0,018, des Formaldimedons 0,971 (vgl. 2.1).

5.2.2. *Isolierung des 3-Allyl-2,6-dimethylphenols* (**88**): 0,254 g des Äthers  $\gamma$ - $^{14}\text{C}$ -**76** (1,565 mMol) wurden in 10 ml Chlorbenzol gelöst und bei  $0^\circ$  unter Rühren tropfenweise mit 0,253 g Bortrichlorid (2,16 mMol) in 2,5 ml Chlorbenzol versetzt. Nach 3 Std. Reaktionsdauer gab man den Ansatz auf Eis und versetzte mit 3,0096 g reinem, inaktivem 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**88**) (vgl. 7.1). Das Rohprodukt wurde bei  $60^\circ/0,001$  Torr destilliert, in wenig Pentan gelöst und bei  $-25^\circ$  zur Kristallisation gebracht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan erhielt man schliesslich 2,5887 g reines **88** vom Smp.  $37-38^\circ$ . 1,378 g des  $^{14}\text{C}$ -**88** hat man in Aceton mit Methyljodid in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat methyliert. Man filtrierte den rohen Methyläther über Alox und erhielt nach Destillation bei  $110-120^\circ/13$  Torr 1,30 g (87%).



1,23 g des Methyläthers von  $^{14}\text{C}$ -**88** wurden in 54 ml Äther mit 1,74 g Osmiumtetroxid in 30 ml Äther und 1,2 ml Pyridin hydroxyliert. Man arbeitete nach 24 Std. wie üblich auf [52]. Man destillierte das 1,2-Dihydroxy-3-(3'-methoxy-2',4'-dimethylphenyl)-propan bei  $125-132^\circ/0,005$  Torr (0,984 g, 67%) und kristallisierte bis zur Aktivitätskonstanz um. Smp.  $87,5-88,5^\circ$ , RM. =  $3,308 \cdot 10^{-2}$ , d. h. die Ausbeute an  $^{14}\text{C}$ -**88** betrug 42,6%.



Der Perjodsäureabbau des Glykols (neuer RM.-Wert = 1,000) lieferte 2,4-Dimethyl-3-methoxy-phenylacetaldehyd, der als Semicarbazon isoliert wurde und Formaldehyd, der als Dime-don-Derivat gefasst wurde. Das Semicarbazon löste man 4mal aus Methanol um. Smp. 167–169°, RM. = 0,337 (Ausbeute 64%).

$C_{17}H_{17}N_3O_2$  (235,28) Ber. C 61,25 H 7,28 N 17,86% Gef. C 61,08 H 7,51 N 17,70%

Das Formaldimedon wurde im Hochvakuum sublimiert und aus Methanol umkristallisiert. Smp. 189,5–190,5°, RM. = 0,667 (Ausbeute 79%).

5.3. *Allyl-4-d-2,6-dimethylphenyläther (4-d-76)* und *Allyl-2,6-dimethylphenyläther (76)*: Je 50 mg dieser Äther (0,325 mMol) wurden in je 3 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° unter Rühren mit je 38 mg Bortrichlorid (0,325 mMol) in 0,33 ml Chlorbenzol versetzt. Nach 30 Min. arbeitete man wie üblich auf. Die Menge des gebildeten 3-Allylphenols wurde gas-chromatographisch (5 Mes-sungen) bestimmt. Bei der Umlagerung des Äthers 4-d-76 entstanden  $47,4 \pm 0,2\%$  3-Allyl-4-d-2,6-dimethylphenol (4-d-88), bei der des Äthers 76  $49,0 \pm 0,2\%$  (88).

5.4.  $\beta, \gamma$ - $d_2$ -*Allyl-2,6-dimethylphenyläther ( $\beta, \gamma$ - $d_2$ -76)*: 580 mg dieses Äthers (3,57 mMol) wurden in 35,7 ml Chlorbenzol gelöst und unter Rühren bei 0° mit 419 mg Bortrichlorid (3,57 mMol) in 4,35 ml Chlorbenzol tropfenweise versetzt. Nach 1 Std. bei 0° arbeitete man wie üblich auf. Man erhielt 573 mg Phenolgemisch, das gemäss GC.-Analyse aus 69,5% 4- $d_2$ -Allyl-2,6-dimethylphenol ( $d_2$ -87) und 30,5% 3- $d_2$ -Allyl-2,6-dimethylphenol ( $d_2$ -88) bestand. Durch 2malige präp. GC. erhielt man 30 mg reines  $d_2$ -87 und 21 mg reines  $d_2$ -88. Die Deuteriumverteilung in der Allylseitenkette wurde durch elektronische Integration der NMR.-Spektren gewonnen. Als Inte-grationsstandard dienten die Protonen an C(3,5) bzw. an C(4,5). Die Mittel über 10 Integrationen betragen bei  $d_2$ -87: 2,00 H an C(3,5); 0,17 H an C(2'); 0,934 H an C(3'); 0,985 H an O; 2,04 H an C(1'). Bei  $d_2$ -88 erhielt man: 2,00 H an C(4,5); 0,31 H an C(2'); 1,177 H an C(3'); 0,974 H an O; 1,761 H an C(1'). Setzte man H in  $CH_3$  an C(2,6) gleich 6,00 H, erhielt man für H an C(1') 1,715 H. Die massenspektrometrische D-Bestimmung bei  $d_2$ -87 ergab:  $d_0 = 1,3\%$ ,  $d_1 = 17,1\%$ ,  $d_2 = 65,8\%$ ,  $d_3 = 15,8\%$ ; bei  $d_2$ -88:  $d_0 = 1,9\%$ ,  $d_1 = 18,5\%$ ,  $d_2 = 65,9\%$ ,  $d_3 = 13,6\%$ ; dies zeigt, dass beide Verbindungen denselben Gesamtdeuteriumgehalt besitzen. Aus den D-Werten der NMR.-Integration ergibt sich für den Anteil  $[3s, 3s] + [1s, 2s]$ -Umlagerung 23–28% und für den Anteil  $[3s, 3s] + [3s, 4s]$ -Wanderung 72–77% (vgl. 5.2).

5.5.  $\beta, \gamma, \gamma$ - $d_3$ -*Allyl-1-methyl-2-naphthyläther ( $\beta, \gamma, \gamma$ - $d_3$ -111)*: 121,5 mg  $\beta, \gamma, \gamma$ - $d_3$ -111 (0,605 mMol) wurden in 5,0 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 70,0 mg Bortrichlorid (0,605 mMol) in 1,55 ml Chlorbenzol versetzt. Man liess 1 Std. bei 0° reagieren und goss den Ansatz dann auf Eis. Nach Zugabe von Pentan wurde das  $d_3$ -4-Allyl-1-methyl-2-naphthol ( $d_3$ -113) mit 1 N Kalilauge ausgezogen.  $d_3$ -113 wurde mit Säure gefällt und in Äther aufgenommen und zur Reinigung bei 100–130°/0,01 Torr destilliert. Man erhielt 64,3 mg (53%) kristallisiertes  $d_3$ -113, Smp. 109–111°. Aus der Neutralphase gewann man nach Destillation bei 80–90°/0,01 Torr 40,8 mg (34%) eines Gemisches aus  $\beta, \gamma, \gamma$ - $d_3$ -111 und dem Dienon  $d_3$ -112.

$d_3$ -113: NMR. (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,1–7,1 (2 m; 4 arom. H), 6,82 (breites s; 1H an C(3)), 4,98 (s; OH), 3,70 (breites s; 2H an C(1')), 2,48 (s;  $CH_3$  an C(1)). Im Bereich von 6,5–5,0 (H an C(2', 3')) wurden < 0,1 H integriert. MS.:  $M^+ 201, 186 (M^+ - 15)$ . Die Verbrennungsanalyse lieferte 2,80 D/Molekül.  $C_{14}H_{11}D_3O$  (201,30) Ber. C 83,54% Gef. C 83,83%

5.6. (+)-*trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther ((+)-trans-17)*: 150 mg dieses Äthers (0,925 mMol) wurden in 30 ml trockenem  $CH_2Cl_2$  gelöst und unter Rühren auf –75° bis –80° gehalten. Bei dieser Temperatur tropfte man eine Lösung von 54 mg Bortrichlorid (0,46 mMol) in 2,1 ml Chlorbenzol und 5 ml  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 30 Min. zu. Man hielt 1 Std. auf –75° und wärmte innerhalb 1 Std. auf –30°. Der Ansatz wurde auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Mit präp. DC. wurde das 4-*trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethylallylphenol (48)* zusammen mit Spaltungsphenol isoliert. Nach Destillation bei 70–120°/10 Torr erhielt man 58,4 mg eines Gemisches, bestehend aus 29 mg Phenol (33%) und 29,4 mg 48 (20%) (GC.-Analyse)  $[\alpha]^{20}$  dieses Gemisches in Methanol betrug bei 365 nm + 10,0°, bei 546 nm + 2,74° und bei 578 nm + 2,28° (für 29,4 mg 48 in 1,280 ml Methanol). Aus dem Gemisch erhielt man durch Acetylierung 34,7 mg (+)-48-Acetat (mit 2% Phenylacetat und 6,3% nichtidentifiziertem Produkt verunreinigt), Sdp. 140–150°/7 Torr.  $[\alpha]^{20}$  dieses Produktes in Methanol bei 365 nm + 8,70°, bei 546 nm + 2,48° und bei 578 nm + 2,32° (für 31,8 mg (+)-48-Acetat in 1,280 ml Methanol).

5.7. (+)-trans- $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethylallyl-3,4,5-trimethylphenyläther ((+)-trans-18).

5.7.1. *Thermische Umlagerung*: 0,183 g (+)-trans-18 wurden in 0,37 ml N,N-Diäthylanilin gelöst und im HV 6,5 Std. auf 180° erhitzt. Man erhielt ein Phenolgemisch, bestehend aus 77% trans-2-( $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethylallyl)-3,4,5-trimethylphenol (trans-49), 11,5% cis-49 und 9,5% 3,4,5-Trimethylphenol. Man trennte das Spaltungspheol durch Chromatographie an Kieselgel (Hexan-Benzol 7:3) ab. Man erhielt nach Destillation bei 80–90°/0,01 Torr 0,137 g (75%) (-)-trans/cis-49 (trans/cis-49 85:15).  $[\alpha]_D^{25} = -4,0^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} = -5,1^\circ$  ( $c = 5,8$ , Methanol)<sup>25</sup>. (-)-trans-49 liess sich durch 2malige präp. DC. (Hexan/Benzol 7:3) in reiner Form gewinnen (59,7 mg).  $[\alpha]_{546}^{25} = -2,10^\circ$  (59,7 mg (-)-trans-49 in 2,365 ml Methanol,  $l = 10$  cm). IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 982 (trans-CH=CH-), 856 (isoliertes arom. H). NMR. (60 MHz): 6,36 (s; H an C(6)), 6,1–5,6 (m; 2 H an C(2',3')), 5,30 (s; OH), 3,9 (breites m; H an C(1')), 2,18 und 2,14 (2 s; CH<sub>3</sub> an C(3,5)), 2,07 (s; CH<sub>3</sub> an C(4)), 1,74 (4 Linien m; CH<sub>3</sub> an C(3')), 1,32 (d,  $J = 7$  Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,33 H 9,94%

5.7.2. Für die durch Bortrichlorid bewirkte Umlagerung wurden 503 mg (+)-trans-18 (2,46 mMol) in 100 ml Chlorbenzol gelöst. Unter Rühren versetzte man bei -40° innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 193 mg Bortrichlorid in 4 ml Chlorbenzol. Nach der Zugabe des Bortrichlorids hielt man 2 Std. auf -40° und arbeitete wie üblich auf. Man erhielt 290 mg Phenolgemisch, das zu 60% aus 3,4,5-Trimethylphenol, zu 37% aus trans/cis-49 und zu 3% aus nichtidentifizierten Produkten bestand. Das Verhältnis trans-49 zu cis-49 betrug 11,8. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel und präp. DC. konnten 75,4 mg reines (-)-trans-49 gewonnen werden.  $[\alpha]_{546}^{25} = -1,26^\circ$  (für 75,4 mg (-)-trans-49 in 1,975 ml Methanol,  $l = 10$  cm).

**6. Umlagerungen der ortho- und para-Cyclohexadienone.** – Die Umlagerungen der Dienone mit Bortrichlorid wurden wie die Umlagerungen der Äther in Chlorbenzol ausgeführt. Für die Umlagerungen mit Chlorwasserstoff wurde mit Chlorbenzol gesättigter, trockener Chlorwasserstoff in Lösungen der Dienone in Chlorbenzol eingeleitet. Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgte wie bei den Äthern (vgl. 4) beschrieben.

## 6.1. Cyclohexa-2,4-dien-1-one (o-Dienone).

6.1.1. 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (126): Die Umlagerung dieses Dienons in 0,1 M Chlorbenzollösung mit der gleichen Volumenmenge 0,1 M Bortrichloridlösung in Chlorbenzol lieferte sowohl bei 0° als auch bei -15° reines 4-Allyl-2-methylphenol (61). NMR. (100 MHz): 6,75 (d,  $J_{meta} = 1,5$  Hz; H an C(3)), 6,69 (d x d,  $J_{ortho} = 8$  Hz; H an C(5)), 6,43 (d,  $J_{ortho} = 8$  Hz; H an C(6)), 6,0–5,6 (m; 1 H an C(2')), 5,1–4,75 (m; 2 H an C(3') + OH), 3,18 (d mit Feinstr.; 2 H an C(1')), 2,13 (s; CH<sub>3</sub> an C(2)).

## 6.1.2. 6-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (127).

6.1.2.1. *Umlagerung mit Bortrichlorid*: Das Dienon 127, bei 0° in 0,1 M Chlorbenzollösung mit der gleichen Volumenmenge 0,1 M Bortrichlorid-Chlorbenzollösung umgesetzt, ergab nach 14 Min. Reaktionsdauer nach der Aufarbeitung ein Phenolgemisch, das gemäss GC.-Analyse aus 70% 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (87), 28% 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (88) und 2% 2,6-Dimethylphenol bestand. Das Verhältnis 87/88 konnte im Gegensatz zur Umlagerung des entsprechenden Allyläthers 76 nur unbedeutend durch die Anwendung höherer molarer Bortrichloridmengen beeinflusst werden.

6.1.2.2. *Umlagerung mit Chlorwasserstoff*: Durch eine 0,1 M Lösung von 127 in Chlorbenzol leitete man 2 Std. bei 0° Chlorwasserstoff. Man erhielt ein Phenolgemisch, das zu 95% aus 87 und zu 5% aus 88 bestand, 2,6-Dimethylphenol konnte nicht nachgewiesen werden.

6.1.2.3. *Umlagerung mit einer Lösung von Bortrichlorid und Chlorwasserstoff in Chlorbenzol*: 16,2 mg 127 (0,1 mMol) wurden in 0,5 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° mit 0,5 ml einer Bortrichlorid-Chlorwasserstoff-Chlorbenzollösung (jeweils 0,2 M in bezug auf Bortrichlorid und auf Chlorwasserstoff) versetzt. Man schüttelte 30 Min. bei 0° und arbeitete auf. Das erhaltene Phenolgemisch bestand zu 75% aus 87 und zu 25% aus 88.

## 6.1.3. 6-Allyl-6-methyl-2-t-butyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (128).

<sup>25</sup>) Ein rac-Gemisch von trans/cis-49, dem optisch aktiven entsprechend, ergab bei der Hydrierung als einziges Produkt 2-(2'-Pentyl)-3,4,5-trimethylphenol.

6.1.3.1. *Umlagerung mit Bortrichlorid*: Man liess das Dienon in 0,1 M Lösung in Chlorbenzol mit der gleichen Volumenmenge 0,1 M Bortrichlorid-Chlorbenzollösung bei 0° 30 Min. reagieren. Das erhaltene Phenolgemisch bestand aus 86% 4-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**89**), 7% 5-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**91**), 3% 3-Allyl-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**90**) und 4% 2-*t*-Butyl-6-methylphenol. Die Umlagerung des Dienons **128** in Gegenwart von 2 Mol-Äqu. 2,6-Dimethylphenol ergab weder Kreuzprodukte noch eine Änderung der oben aufgeführten Zusammensetzung.

6.1.3.2. *Umlagerung mit Chlorwasserstoff*: Beim 4stdg. Durchleiten von Chlorwasserstoff durch eine auf 0° gekühlte 0,1 M Lösung des Dienons **128** in Chlorbenzol bildete sich in 95proz. Ausbeute **89**, **90** und **91** waren zu weniger als 0,5% entstanden.

6.1.3.3. *Umlagerung mit einer Lösung von Bortrichlorid und Chlorwasserstoff in Chlorbenzol*: Man verfuhr wie unter 6.1.2.3 beschrieben und erhielt aus **128** 96% **89** und 1% **91**.

6.1.3.4. *Vergleich der thermischen mit der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerungsgeschwindigkeit*: Eine 0,001 M Lösung von **128** in Chlorbenzol wurde einerseits thermisch bei 80° und 90° umgelagert, andererseits mit äquimolarer Menge Bortrichlorid bei 0°. Man verfolgte die Abnahme der Dienonkonzentration durch die Abnahme der Bande bei 306 nm im UV.-Spektrum. Der Bortrichloridansatz wurde durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonatlösung, jeweils abgestoppt. Man erhielt:  $\tau_{1/2}^{80^\circ} \approx 240$  Min.,  $\tau_{1/2}^{90^\circ} \approx 70$  Min.,  $\tau_{1/2}^{\text{BCl}_3/\text{O}^\circ} \approx 180$  Min.

6.1.4. *6-Allyl-6-methyl-4-*t*-butyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (134)*: Umlagerung mit Bortrichlorid: Die Reaktion des Dienons **134** in 0,1 M Chlorbenzollösung mit äquimolarer Menge Bortrichlorid in Chlorbenzol bei 0° ergab 50% 4-Allyl-2-methylphenol (**61**), 27% 2-Allyl-4-*t*-butyl-6-methylphenol (**65**) und 23% nichtidentifizierte Produkte.

6.1.5. *6-Allyl-6-methyl-2-chlor-cyclohexa-2,4-dien-1-on (129)*.

6.1.5.1. *Umlagerung mit Bortrichlorid*: Bei der Einwirkung von 1 bzw. 2 Mol-Äqu. 0,1 M Bortrichlorid-Chlorbenzollösung bei 0° bzw. –30° auf 0,1 M Dienon-Chlorbenzollösung bildeten sich gemäss GC.-Analyse 84% 4-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**92**), 13% 5-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**94**) und 3% 3-Allyl-2-chlor-6-methylphenol (**93**).

6.1.5.2. *Umlagerung mit Chlorwasserstoff*: Man leitete bei 0° während 2 Std. Chlorwasserstoff in eine 0,1 M Lösung des Dienons **129** in Chlorbenzol. Man erhielt 90% **92** neben <0,5% der *m*-Allylphenole **93** und **94**.

6.1.6. *6-Allyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (130)* (vgl. [12]): 176 mg *o*-Dienon **130** (1,0 mMol) wurden in 9 ml Chlorbenzol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 117 mg Bortrichlorid (1,0 mMol) in 2,6 ml Chlorbenzol versetzt. Schon nach 15 Min. war alles Dienon umgesetzt (DC.). Die Aufarbeitung lieferte nach Destillation bei 150–160°/11 Torr reines, kristallisiertes 3-Allylmesitol (**95**). Ausbeute 130 mg (74%), Smp. 77°, keine Depression mit dem Produkt der Ätherumlagerung (vgl. 4.16).

Die Behandlung von 17,6 mg **130** in 2 ml Chlorbenzol bei 0° mit ca. 1 mg Bortrichlorid ergab nach 20 Min. sowohl 3-Allylmesitol (**95**) als auch *p*-Dienon **136** (DC.) (vgl. 6.2.7 und [72]).

6.1.7. *6-trans-Crotyl-6-methyl-2-*t*-butyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (trans-132)*: Die in üblicher Weise ausgeführte Umlagerung dieses Dienons führte mit 1 als auch mit 2 Mol-Äqu. Bortrichlorid zur Bildung von 95% 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2-*t*-butyl-6-methylphenol (**124**), neben 3% 2-*t*-Butyl-6-methylphenol. Zum gleichen Ergebnis kam man bei der Umlagerung mit Chlorwasserstoff (2 Std., 0°). Auch die Umlagerung von *trans*-**132** durch ein Gemisch von Bortrichlorid und Chlorwasserstoff (vgl. 6.1.2.3) führte zum gleichen Resultat.

6.1.8. *6-trans-Crotyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (trans-131)*: Die Umlagerung dieses Dienons in 0,1 M Chlorbenzollösung bei 0° mit 1 Mol-Äqu. 0,1 M Bortrichloridlösung in Chlorbenzol ergab 6% 2,6-Dimethylphenol, 68% 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2,6-dimethylphenol (**120**), 18% 3-*trans*-Crotyl-2,6-dimethylphenol (*trans*-**123**), 2% *cis*-**123** und ca. 1% *trans*-4-Crotyl-2,6-dimethylphenol (*trans*-**121**). Für die Strukturzuordnung vgl. 4.30.

6.1.8.1. Die Umlagerung von *trans*-**131** (Dienon aus 3.1.8.1) wurde in Abhängigkeit von der Bortrichloridmenge bei –30° untersucht. Man tropfte eine 0,085 M Lösung des Dienons *trans*-**131** in Chlorbenzol zu 0,5, 1,0 bzw. 2,0 Mol-Äqu. einer 0,213 M Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol. Versuchsbedingungen wie unter 4.30. Die Ergebnisse sind in Tab. 24 zusammengestellt.

6.1.9. *1-Allyl-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (112)*: 60,2 mg des Dienons **112** (0,3 mMol) wurden in 3 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° mit 26,4 mg Bortrichlorid (0,225 mMol) in 0,37 ml

Chlorbenzol behandelt. Nach 7 Std. Reaktionsdauer erhielt man nach Aufarbeitung mit präp. DC. 23,7 mg (39%) Edukt **112** und 36,9 mg (61%) 4-Allyl-1-methyl-2-naphthol (**113**). **112** unter denselben Bedingungen bei 20° umgelagert, ergab nach 1 Std. 67,5% **113** und Edukt (vgl. 4.26).

6.1.10. 1-( $\beta,\gamma,\gamma$ - $d_3$ -Allyl)-1-methyl-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin ( $\beta,\gamma,\gamma$ - $d_3$ -**112**): 145 mg  $\beta,\gamma,\gamma$ - $d_3$ -**112** (0,723 mMol) wurden in 5 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° mit 84 mg Bortrichlorid (0,723 mMol) in 1,85 ml Chlorbenzol behandelt. Man hielt 1,5 Std. auf 0° und goss den Ansatz dann auf Eis. Aufarbeitung wie unter 5.5 beschrieben. Man erhielt nach Destillation bei 100–130°/0,01 Torr 123,3 mg (85%) kristallisiertes  $d_3$ -4-Allyl-1-methyl-2-naphthol ( $d_3$ -**113**), Smp. 109–111°. NMR. (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,1–7,1 (2 m; 4 arom. H), 6,80 (s; 1 H an C(3)), 5,5 (s; OH, nach Zugabe von etwas  $CF_3COOH$ ), 5,00 (*d*-artiges m,  $J = 2$  Hz; 2H an C(3')), 2,48 (s;  $CH_3$  an C(1)); bei 3,70 (H an C(1')) konnten keine Resonanzen festgestellt werden. MS.:  $M^+$  201, 186 ( $M^+ - 15$ ). Die Verbrennungsanalyse lieferte 2,75 D/Molekel.

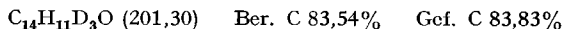


Tabelle 24. Produktzusammensetzung der durch Bortrichlorid bewirkten Umlagerung von 6-trans-Crotyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (trans-**131**) in Chlorbenzol in Abhängigkeit von der Bortrichloridmenge bei –30°

Mole $BCl_3$ / 1 Mol trans- <b>131</b>	Spaltung (%)	unbe- kannte Produkte (%)	Allylierte-2,6-dimethylphenole					
			3- $\alpha$ - Methyl- allyl <b>122</b> (%)	3-trans- Crotyl <b>123</b> (%)	3-cis- Crotyl <b>123</b> (%)	4- $\alpha$ - Methyl- allyl <b>120</b> (%)	4-trans- Crotyl <b>121</b> (%)	4-cis- Crotyl <b>121</b> (%)
0,5	1,3	8,1	1,4	8,3	–	89,1	1,2	–
1,0	2,3	11,2	3,0	16,0	–	79,4	1,5	–
2,0	2,7	10,7	3,0	15,9	–	79,2	1,8	–

6.1.11. 6-Benzyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**133**): 226 mg *o*-Dienon **133** wurden in 9 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° mit 117 mg Bortrichlorid in 2,6 ml Chlorbenzol versetzt. Nach 30 Min. Reaktionsdauer war kein Dienon mehr nachweisbar (DC.). Die Aufarbeitung lieferte nach Destillation bei 120–130°/0,1 Torr 170 mg (75%) 3-Benzyl-mesitol (**110**) vom Smp. 59–60°. NMR. (60 MHz): 7,3–6,7 (*m*; 5 arom. H), 6,68 (breites s; 1 arom. H), 4,25 (s; OH), 3,93 (s; 2H an C(1')), 2,13, 2,09, 20,3 (3 s; 3  $CH_3$  an C(2,4,6)). IR. ( $CCl_4$ ): 3560 (OH), 1607, 1497, 1453 (aromat. Ring), 868 (isol. arom. H). MS.:  $M^+$  226, 201 ( $M^+ - 15$ ), 135 ( $M^+ - \text{Benzyl}$ ).



## 6.2. Cyclohexa-2,5-dien-1-one (p-Dienone).

### 6.2.1. 4-Allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**135**).

6.2.1.1. Umlagerung mit Bortrichlorid: Das Dienon **135** ergab, bei verschiedenen Ansätzen in 0,05M Chlorbenzollösung bei 0–40° mit 1 bis 2 Mol-Äqu. Bortrichlorid in Chlorbenzol umgesetzt, in nahezu quantitativer Ausbeute 2-Allyl-4-methylphenol (**20**). **20** wurde dabei bis zu maximal 5% vom 3-Allyl-4-methylphenol (**142**) begleitet. Die Identifizierung der Produkte erfolgte mittels GC.-Analyse. **20** wurde auch als Phenylurethan, Smp. 69–69,5° charakterisiert. **142** wurde als Methyläther identifiziert (vgl. hierzu 7.4).

6.2.1.2. Umlagerung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure: 1,00 g des Dienons **135** wurde in 40 ml Essigsäureanhydrid gelöst und bei 20° mit 0,1 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Es trat eine schwache Gelbfärbung auf, die nach 2 Min. verschwand. Nach 3 Min. liess sich mit DC. kein Dienon mehr nachweisen. Man zog das Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 50° ab, nahm in Äther auf und schüttelte mit Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Man destillierte den Äther ab und verseifte die Acetate durch 1stdg. Kochen mit 50 ml 3proz. alkoholischer Kalilauge. Dann isolierte man die Phenole wie üblich. Rohausbeute 1,0 g (100%). Das erhaltene Phenolgemisch bestand gemäss GC.-Analyse zu 45% aus 2-Allyl-4-methylphenol (**20**) und zu 55% aus 3-Allyl-



4-methylphenol (**142**). Beide Phenole liessen sich durch Säulen-Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) trennen.

3-Allyl-4-methylphenol (**142**): IR. ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ): 3635 (OH frei), 3365 (OH, intermolekular gebunden), 1640 ( $=\text{CH}_2$ ), 994, 913 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 865, 810, 797 (2 benachb. und isol. arom. H). **142** zeigte in 0,045M Lösung in  $\text{CCl}_4$  bei 3606 nur die Bande für freies OH. **20** zeigte hingegen in 0,0092M Lösung in  $\text{CCl}_4$  bei 3606 die Bande für freies OH und bei 3536 eine Bande für intramolekular ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) gebundenes OH. NMR. (60 MHz): 7,25 (s; OH, mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  verschoben), 6,80 (d,  $J_{ortho} = 8,5$  Hz; 1H an C(5)), 6,6–6,35 (m; 2H an C(2,6), 6,2–5,4 (m; 1H an C(2')), 5,1–4,6 (m; 2H an C(3')), 3,15 (d mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,12 (s;  $\text{CH}_3$  an C(4)).

6.2.3. 10-Allyl-2-oxo- $\Delta^{1,9}$ ,<sup>3(4)</sup>-hexahydronaphthalin (**137**): 20,5 mg dieses Dienons (0,11 mMol) wurden in 1,3 ml Chlorbenzol gelöst und bei 20° mit 12,5 mg Bortrichlorid (0,11 mMol) umgelagert. Man erhielt 50% 1-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**30**) und 50% 3-Allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**31**) (GC.-Evidenz).

6.2.4. 4-Crotyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**138**): Das Dienon **138** (vgl. 3.2.4) wurde in 0,1M Chlorbenzollösung mit äquimolarer Menge 0,1M Bortrichlorid in Chlorbenzol bei 0° umgesetzt. Nach 1 Std. arbeitete man auf. Man erhielt 95% an 2-( $\alpha$ -Methylallyl)-4-methylphenol (**38**) und 5% *p*-Kresol (GC.-Evidenz). NMR. (60 MHz): 6,87–6,40 (m,  $J_{ortho} = 8,5$  Hz; 3 arom. H), 6,3–5,7 (m; 1H an C(2')), 5,3–4,85 (m; 2H an C(3')), 4,75 (s; OH), 3,9–3,25 (qi-artiges m,  $J = 7$  Hz; 1H an C(1')), 2,23 (s;  $\text{CH}_3$  an C(4)), 1,32 (d,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$  an C(1')).

6.2.5. 4-Benzyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**139**): 250 mg **139** (1,26 mMol) wurden in 0,13M Chlorbenzollösung mit 147,5 mg Bortrichlorid (1,26 mMol) in 7 ml Chlorbenzol bei –40° umgesetzt. Zutropfdauer 33 Min. Man hielt 3 Std. auf –40° und arbeitete auf. Man trennte durch Destillation bei 100–110°/11 Torr 59 mg (43%) *p*-Kresol ab und destillierte das verbleibende Öl bei 150–160°/11 Torr. Ausbeute 121 mg (48,5%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$  (198,25) Ber. C 84,81 H 7,12% Gef. C 84,68 H 7,13%

Im DC. erschien ein starker Fleck, dem ein schneller wandernder, schwacher Fleck vorgelagert war (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ). Dieser konnte, durch Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material, als dem 2-Benzyl-4-methylphenol (**160**) (hergestellt nach [64 b]) zugehörig, erkannt werden. Bei dem Hauptprodukt handelte es sich um 3-Benzyl-4-methylphenol (**143**). NMR. (60 MHz): Um 6,8 (m für 8 arom. H), 6,28 (s; OH), 3,73 (s; 2H an C(1')), 2,05 (s;  $\text{CH}_3$  an C(4)). Ein schwaches s bei 2,16 gehörte zur  $\text{CH}_3$  an C(4) für **160**. Dieses zeigte im NMR.-Spektrum um 6,8 (m für 8 arom. H), 4,65 (breites s; OH), 3,80 (s; 2H an C(1')), 2,17 (s;  $\text{CH}_3$  an C(4)).

6.2.6. 4-Benzyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**140**): 226 mg *p*-Dienon **140** wurden in 9 ml Chlorbenzol gelöst und bei 0° mit 117 mg Bortrichlorid in 2,6 ml Chlorbenzol umgesetzt. Nach 30 Min. Reaktionsdauer war kein Dienon mehr feststellbar (DC.). Nach Aufarbeitung erhielt man nach Destillation bei 120–130°/0,1 Torr 170 mg (75%) 3-Benzyl-mesitol (**110**) vom Smp. 59–60°. Keine Depression mit dem Produkt der Umlagerung des *o*-Dienons **133** (vgl. 6.1.11).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$  (226,30) Ber. C 84,91 H 8,02% Gef. C 84,81 H 8,03%

6.2.7. 4-Allyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**136**): 176 mg *p*-Dienon **136** (1,0 mMol) wurden in 9 ml Chlorbenzol bei 0° mit 117 mg Bortrichlorid (1,0 mMol) in 2,6 ml Chlorbenzol umgesetzt. Nach 15 Min. war das Dienon umgesetzt. Man isolierte nach Destillation bei 150–160°/11 Torr 140 mg (80%) 3-Allylmesitol vom Smp. 77° (vgl. 6.1.6).

Die Behandlung von 17,6 mg **136** in 2 ml Chlorbenzol bei 0° mit ca. 1 mg Bortrichlorid ergab nach 20 Min. neben Edukt nur 3-Allylmesitol, aber kein *o*-Dienon **130**.

6.2.8. Spiro[5,5]undeca-1,4-dien-3-on (**141**): Eine 0,13M Lösung dieses Dienons in Chlorbenzol gab mit äquimolarer Menge Bortrichlorid bei 0° behandelt nach 30 Min. unverändertes Edukt zurück. Liess man hingegen 4 Mol-Äqu. Bortrichlorid bei 20° einwirken, erhielt man nach etwa 43 Std. vollständige Umlagerung zum 2'-Hydroxy-benzocyclohepten (**144**) (vgl. [69]). Die Halbwertszeit der Umlagerung betrug ca. 2–3 Std.

## 7. Herstellung von einigen allylierten Phenolen bzw. der Methyläther der Phenole. -

7.1. 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**88**): 22,5 g 3-Allyl-2,6-dimethyl-4-*t*-butylphenol (**97**) (0,103 Mol) (vgl. 4.16) wurden in 90 ml Toluol gelöst und diese Lösung bei 0° im Verlauf von 15 Min. mit 9,35 g Aluminiumbromid in 94 ml Toluol versetzt. Das tiefblau gefärbte Reaktionsgemisch wurde

30 Min. auf 0° gehalten und dann 14 Std. bei 20° stehengelassen. Man verdünnte mit Pentan, zog mehrmals mit 2N HCl aus und schüttelte anschliessend mit ges. Kochsalzlösung und Natriumhydrogencarbonatlösung. Dann zog man die phenolischen Bestandteile mit *Claisen*-Lauge aus. Nach der Freisetzung der Phenole wurden diese mit überhitztem Wasserdampf (160°) destilliert. Anschliessend destillierte man das Produkt der Wasserdampfdestillation bei 57–63°/0,01 Torr. Aus diesem Destillat gewann man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan schliesslich 5,77 g (35,2%) gas-chromatographisch einheitliches 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**88**) vom Smp. 37–38°. NMR. (60 MHz): 6,77 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> ≈ 8 Hz; 1H an C(5)), 6,50 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> ≈ 8 Hz; 1H an C(4)), 6,2–5,55 (*m*; 1H an C(2')), 5,1–4,65 (*m*; 2H an C(3')), 4,40 (*s*; OH), 3,27 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')), 2,13 und 2,08 (2 *s*; CH<sub>3</sub> an C(2,6)).

7.1.1. Den Methyläther von **88** erhielt man, als man 3-Brom-2,6-dimethylanisol (vgl. 7.5) in Äther mit Magnesium und Allylbromid umsetzte.

7.2. 3-Allyl-mesitol (**95**): Man löste 2,04 g 6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (10,5 mMol), hergestellt nach [27], in 100 ml trockenem Äther und liess zu dieser Lösung bei 0° langsam 26 ml einer 0,82M Lösung von Allylmagnesiumbromid in Äther tropfen. Man kochte 15 Min. unter Rückfluss und versetzte dann unter Eiskühlung mit ges. Ammoniumchloridlösung. Die ätherische Lösung wurde mit *Claisen*-Lauge extrahiert und die Laugenauszüge angesäuert. Man nahm in Pentan auf. Der Rückstand der Pentanauszüge wurde bei 50–60°/0,01 Torr sublimiert und die erhaltenen Kristalle von 3-Allyl-mesitol (**95**) aus Pentan umkristallisiert. 70 mg (3,8%), Smp. 76°.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,87 H 9,25%

7.3. 4-( $\alpha$ -Methylallyl)-2,6-dimethylphenol (**120**): 1 g  $\alpha$ -Methylallyl-2,6-dimethylphenyläther (**117**) wurde in 2 g N,N-Diäthylanilin 24 Std. unter HV auf 180° erhitzt. Man erhielt nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation bei 100°/8 Torr 0,80 g **120**. IR. (Film): 1642 (=CH<sub>2</sub>), 990, 909 (–CH=CH<sub>2</sub>), 870 (isoliertes arom. H). NMR. (60 MHz): 6,67 (*s*; 2H an C(3,5)), 6,2–5,6 (*m*; H an C(2')), 5,15–4,70 (*m*; 2H an C(3')), 4,40 (*s*; OH), 3,24 (*qi* mit Feinstr., *J* ≈ 7 Hz; H an C(1')), 2,17 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2,6)), 1,28 (*d*, *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')).

7.3.1. Der Methyläther von **120** wurde mit Dimethylsulfat bereitet. NMR. (60 MHz): 6,72 (*s*; 2H an C(3,5)), 6,2–5,65 (*m*; H an C(2')), 5,15–4,75 (*m*; 2H an C(3')), 3,61 (*s*; OCH<sub>3</sub>), 3,27 (*qi* mit Feinstr., *J* = 7 Hz; H an C(1')), 2,20 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2,6)), 1,28 (*d*, *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')).

7.4. Methyläther des 3-Allyl-4-methylphenols (**142**): 4,3 g 2-Methyl-5-methoxy-brombenzol wurden mit 3,0 g Magnesium in 120 ml trockenem Äther unter Stickstoff zur *Grignard*-Verbindung umgesetzt. Zu dieser Lösung liess man 7 g Allylbromid tropfen. Es trat eine kräftige Reaktion ein, die durch Kühlung gemässigt wurde. Man kochte nach der Zugabe noch 1,5 Std. unter Rückfluss und arbeitete in der üblichen Weise mit Ammoniumchloridlösung auf. Nach Destillation bei 50°/0,02 Torr erhielt man 2,82 g (81,5%) gas-chromatographisch einheitlichen Methyläther des 3-Allyl-4-methylphenols (**142**).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70 OCH<sub>3</sub> 19,13% Gef. C 81,62 H 8,74 OCH<sub>3</sub> 19,08%

7.5. Methyläther von 3-( $\alpha$ -Methylallyl)-(**122**), 3-trans-Crotyl-(trans-**123**) und 3-cis-Crotyl-2,6-dimethylphenol (cis-**123**).

7.5.1. Nach *Auwers et al.* [61] gewann man, ausgehend vom 2,6-Dimethyl-nitrobenzol, 3-Brom-2,6-dimethylphenol, das in üblicher Weise mit Dimethylsulfat methyliert wurde. 6,5 g 3-Brom-2,6-dimethylanisol (0,03 Mol) wurden in 6,5 ml Äther gelöst und langsam zu 0,8 g Magnesiumspänen (0,033 Mol) in 10 ml Äther gegeben. Das Magnesium setzte sich nur langsam um. Man kochte 2 Std. unter Rückfluss und versetzte mit 3,3 g  $\alpha$ -Methylallylchlorid (0,036 Mol). Dann kochte man 4 Std. unter Rückfluss, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man nach Destillation bei 100–110°/8 Torr 3,9 g Produkte, die noch vom Edukt begleitet waren. Man trennte das Gemisch durch präp. GC. Der Methyläther des 3-( $\alpha$ -Methylallyl)-2,6-dimethylphenols (**122**) war noch von Edukt begleitet. Dieses wurde durch Kochen mit Magnesium entfernt.

**122**-Methyläther: IR. (Film): 1633 (=CH<sub>2</sub>), 905, 997 (–CH=CH<sub>2</sub>), 811 (2 benachb. arom. H). NMR. (60 MHz): 6,88, 6,80 (2 *d*, *J*<sub>ortho</sub> = 8 Hz; 2H an C(4,5)), 6,25–5,65 (*m*; 1H an C(2')), 5,15–

4,75 (*m*; 2H an C(3')), 3,64 (*s*; OCH<sub>3</sub>), 3,64 (*m*; 1H an C(1')), 2,21 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2,6)), 1,30 (*d*, *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub> an C(1')).

*trans*-**123**-Methyläther: IR. (Film): 963 (*trans*-CH=CII-), 811 (2 benachb. arom. H). NMR. (60 und 100 MHz): 6,80, 6,73 (2 *d*, *J*<sub>ortho</sub> = 8 Hz; 2H an C(4,5)), 5,80-5,10 (*m*; 2H an C(2',3')) aus Tripelresonanzexperiment: *J*<sub>2',3'</sub> = 15 Hz), 3,63 (*s*; OCH<sub>3</sub>), 3,20 (*m*; 2H an C(1')), 2,21; 2,16 (2 *s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2,6)), 1,67 (*d* mit Feinstr.; CH<sub>3</sub> an C(3')).

*cis*-**123**-Methyläther: Dieser Methyläther konnte wegen der geringen Menge nur als 1:1-Gemisch mit dem *trans*-**123**-Methyläther erhalten werden. Im IR. (Film) war die Bande bei 963 (*trans*-CH=CII-) gerade halb so intensiv wie beim reinen *trans*-**123**-Methyläther (bezogen auf C-H-Banden bei 2950).

7.6. *Thermische Umlagerung von Allyl-3-methylphenyläther (4)* (vgl. [17]): 3 g dieses Äthers wurden in 3 ml N,N-Diäthylanilin 24 Std. im HV auf 188° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man das Phenolgemisch bei 60-80°/0,02 Torr, Ausbeute > 90%. Das Gemisch bestand zu 41% aus 2-Allyl-5-methyl- und zu 59% aus 2-Allyl-3-methylphenol (**23** bzw. **22**). Beim Stehen bei 0° kristallisierte ein Teil von **23** aus (vgl. [49]) und konnte durch 2maliges Umkristallisieren aus Pentan in reiner Form vom Smp. 50-51° erhalten werden. IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 990, 909 (-CH=CH<sub>2</sub>), 809, 784 (2 benachb. arom. H). NMR. (60 MHz): 6,90 (*d*, *J*<sub>ortho</sub> = 7,5 Hz, 1 arom. H), 6,65, 6,50 (2 *s* mit Feinstr.; 2 arom. H), 6,3-5,65 (*m*; 1H an C(2')), 5,25-4,85 (*m*; 2H an C(3')), 5,05 (*s*; OH), 3,30 (*d* mit Feinstr., *J* ≈ 6 Hz; 2H an C(1')), 2,23 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(5)). Das Bild der Aromatenregion des NMR. stimmte mit der Aromatenregion von 2,5-Dimethylphenol, nicht aber mit der von 2,3-Dimethylphenol überein.

7.6.1. *Analytische Umlagerungen des Äthers 4* in 2proz. Lösung in N,N-Diäthylanilin bzw. Decan bei 162°/23 Std., 182°/24 Std. und 200°/2 Std. im HV lieferten folgende Isomerenzusammensetzungen: in N,N-Diäthylanilin (**22/23**): 56,3:43,7, 55,7:44,3, 55,7:44,3; in Decan (**22:23**): 56,9:43,1, 56,0:44,0, 55,7:44,3.

7.7. *Thermische Umlagerung von Allyl-3-bromphenyläther (6)* (vgl. [17]): Ausführung wie 7.6. Man erhielt in > 90proz. Ausbeute ein Phenolgemisch, das aus 65% 2-Allyl-3-brom- und 35% 2-Allyl-5-bromphenol (**26** bzw. **27**) bestand und aus dem sich durch präp. GC. die Isomeren in reiner Form gewinnen liessen. **27** kristallisierte nach der Destillation und schmolz nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan bei 48,8-49,1°.

2-Allyl-3-bromphenol (**26**): IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 1635 (=CH<sub>2</sub>), 909, 990 (-CH=CH<sub>2</sub>), 723, 845 (*m*), 768 (*st*) (3 benachb. arom. H). NMR. (60 und 100 MHz): 7,08 (*d* × *d*, *J*<sub>ortho</sub> = 7,8 Hz, *J*<sub>meta</sub> = 1,4 Hz; 1 arom. H), 6,87 (*t*, *J*<sub>ortho</sub> = 7,8 Hz, 1 arom. H an C(5)), 6,64 (*d* × *d*, *J*<sub>ortho</sub> = 7,8 Hz, *J*<sub>meta</sub> = 1,4 Hz; 1 arom. H), 6,3-5,65 (*m*; 1H an C(2')), 5,3-4,9 (*m*; 2H an C(3') und OH), 3,58 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')).

2-Allyl-5-bromphenol (**27**): IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 1640 (=CH<sub>2</sub>), 909, 990 (-CH=CH<sub>2</sub>), 807 (*m*), 873 (*st*) (2 benachb. arom. H und isol. arom. H). NMR. (60 und 100 MHz): 6,8-7,2 (*m*, wenig aufgelöst, erkennbar *J*<sub>ortho</sub> ≈ 8 Hz, *J*<sub>meta</sub> ≈ 1,4 Hz; 3 arom. H), 6,3-5,6 (*m*; 1H an C(1')), 5,3-4,9 (*m*; 2H an C(3') und OH), 3,30 (*d* mit Feinstr.; 2H an C(1')).

7.7.1. *Analytische Umlagerungen des Äthers 6* in 2proz. Lösung in N,N-Diäthylanilin bzw. Decan bei 162°/23 Std., 182°/24 Std. und 200°/2 Std. im HV lieferten folgende Isomerenzusammensetzungen: in N,N-Diäthylanilin (**26:27**): 62,6:37,4, 64,0:36,0, 64,1:35,9; in Decan (**26:27**): 67,0:33,0, 65,5:34,5, 66,8:33,2.

7.8. *Thermische Umlagerung von Allyl-3-trifluormethylphenyläther (7)* (vgl. [50]): Ausführung wie 7.6. Man erhielt in > 90proz. Ausbeute ein Phenolgemisch, das zu 62% aus 2-Allyl-3-trifluormethylphenol (**28**) und zu 38% aus 2-Allyl-5-trifluormethylphenol (**29**) bestand und das durch präp. GC. aufgetrennt wurde. Man erhielt beide Phenole als farblose Öle.

2-Allyl-3-trifluormethylphenol (**28**): IR. (Film): 1640 (-CH<sub>2</sub>), 921, 990 (-CH=CH<sub>2</sub>), 866 (*sch*), 793 (*m*), 747 (*m*), 723 (*m*), (3 benachb. arom. H). NMR. (60 und 100 MHz): 7,19 (*d* × *d*, *J*<sub>ortho</sub> = 7,8 Hz, *J*<sub>meta</sub> = 2,4 Hz; 1 arom. H), 7,11 (*t* mit CF<sub>3</sub>-Feinaufspaltung, *J*<sub>ortho</sub> = 7,8 Hz und 7,2 Hz; H an C(5)), 6,92 (*d* × *d*, stark verbreitert durch CF<sub>3</sub>-Kopplungen, *J*<sub>ortho</sub> = 7,2 Hz, *J*<sub>meta</sub> = 2,4 Hz; 1 arom. H), 6,3-5,6 (*m*; H an C(2')), 5,30 (breites *s*; OH), 5,25-4,9 (*m*; 2H an C(3')), 3,55 (*d* mit Feinstr., *J* ≈ 6 Hz; 2H an C(1')).

2-Allyl-5-trifluormethylphenol (**29**): IR. (Film): 1640 ( $=\text{CH}_2$ ), 909, 990 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 863 (m), 824 (m), 792 (m), 743 (m) (2 benachb. und 1 isol. arom. H). NMR. (60 und 100 MHz): 7,25–7,05 (m; 2 arom. H), 6,98 (breites s; 1 arom. H), 6,3–5,65 (m; H an C(2')), 5,35 (breites s; OH), 5,3–4,9 (m; 2H an C(3')), 3,40 (d mit Feinstr.,  $J \approx 6$  Hz; 2H an C(1')).

7.8.1. Analytische Umlagerungen des Äthers **7** in 2proz. Lösung in N,N-Diäthylanilin bei 162°/23 Std., 182°/24 Std. und 200°/2 Std. im HV lieferten folgende Isomerenzusammensetzung (**28/29**): 62,8:37,2, 63,5:36,5, 62,9:37,1; für die Umlagerung in Decan bei 162°/23 Std. erhielt man 61,5:38,5.

7.9. Thermische Umlagerung von Allyl-3-methoxyphenyläther (**5**) (vgl. [17]): Ausführung wie 7.6. Man erhielt ein Phenolgemisch, das zu 43% aus 2-Allyl-3-methoxyphenol (**24**) und zu 57% aus 2-Allyl-5-methoxyphenol (**25**) bestand. Das Phenolgemisch liess sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) auftrennen. Beide Phenole erhielt man nach Destillation bei 125°/11 Torr als farblose Öle.

2-Allyl-3-methoxyphenol (**24**): IR. (Film): 1640 ( $=\text{CH}_2$ ), 909, 990 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 773 (st), 733 (st) (3 benachb. arom. H). NMR. (60 und 100 MHz): 6,92 (t,  $J_{ortho} = 8,2$  Hz; H an C(5)), 6,38 (d × d,  $J_{ortho} = 8,2$  Hz,  $J_{meta} = 1$  Hz; 1 arom. H), 6,29 (d × d,  $J_{ortho} = 8,2$  Hz,  $J_{meta} = 1$  Hz; 1 arom. H), 6,25–5,6 (d × d × d mit t-Struktur,  $J_{trans} = 17$  Hz,  $J_{cis} = 10$  Hz,  $J_{2',1'} = 6$  Hz; H an C(2')), 5,38 (breites s; OH), 5,2–4,8 (m; 2H an C(3')), 3,75 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 3,38 (d mit Feinstr.,  $J_{1',2'} = 6$  Hz; 2H an C(1')).

2-Allyl-5-methoxyphenol (**25**): IR. (Film): 910, 990 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 827 (st), 778 (sch) (2 benachb. arom. H). NMR. (60 und 100 MHz): 6,87 (d,  $J_{ortho} = 8,2$  Hz; H an C(3)), 6,32 (d × d,  $J_{ortho} = 8,2$  Hz,  $J_{meta} = 2,5$  Hz; H an C(4)), 6,24 (d,  $J_{meta} = 2,5$  Hz; H an C(6)), 6,1–5,6 (m; H an C(2') und OH), 5,2–4,8 (m; 2H an C(3')), 3,65 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 3,28 (d mit Feinstr.,  $J = 6$  Hz; 2H an C(1')).

7.9.1. Analytische Umlagerungen des Äthers **5** in 2proz. Lösung in N,N-Diäthylanilin und in Decan bei 162°/23 Std., 182°/24 Std. und 200°/2 Std. im HV lieferten folgende Isomerenzusammensetzung (**24/25**): in N,N-Diäthylanilin 40,2:59,8, 41,2:58,8, 41,6:58,4; in Decan: 42,1:57,9, 42,3:57,7 und 41,8:58,2.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **52**, 335 (1969).
- [2] a) H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* **24**, 89 (1970); A. Jefferson & F. Scheinmann, *Quart. Rev.* **22**, 391 (1968); b) H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chemistry in Britain* **5**, 108 (1969).
- [3] L. J. Brjussova & M. L. Ioffe, *Z. obšč. Chim. (U.S.S.R.)* **11**, 722 (1941); *Chem. Zbl.* **1942**, I, 3198; *Chem. Abstr.* **36**, 430<sup>3</sup> (1942).
- [4] J. C. Petropoulos & D. S. Tarbell, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1249 (1952).
- [5] C. Blomberg, A. D. Vreugdenhil & P. Vink, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 1409 (1965).
- [6] R. I. Meltzer & J. A. King, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1355 (1953).
- [7] W. Gervard, M. F. Lappert & H. B. Silver, *Proc. chem. Soc.* **1957**, 19; vgl. auch W. Gervard & M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **58**, 1081 (1958).
- [8] W. Gervard & M. F. Lappert, *J. chem. Soc.* **1951**, 1020; **1962**, 1486.
- [9] F. M. Sonnenberg, *J. org. Chemistry* **35**, 3166 (1970).
- [10] U. Swanholm & V. D. Parker, *Chem. Commun.* **1972**, 645.
- [11] H. F. Stewart & R. P. Seibert, *J. org. Chemistry* **33**, 4560 (1968).
- [12] P. Fahrni, A. Habich & H. Schmid, *Helv.* **43**, 448 (1960).
- [13] H. Schmid, *Gazz. chim. ital.* **92**, 968 (1962).
- [14] J. Borgulya, Dissertation, Universität Zürich 1965.
- [15] A. Habich, R. Barner, R. M. Roberts & H. Schmid, *Helv.* **45**, 1943 (1962).
- [16] R. M. Roberts & R. G. Landolt, *J. org. Chemistry* **31**, 2699 (1966).
- [17] W. N. White & C. D. Slater, *J. org. Chemistry* **26**, 3631 (1961).
- [18] a) J. Borgulya, H.-J. Hansen, R. Barner & H. Schmid, *Helv.* **46**, 2444 (1963); b) H. Schmid, *Österr. Chemiker-Ztg.* **65**, 109 (1964).
- [19] H. L. Goering & W. J. Kimoto, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1748 (1965).
- [20] H. W. J. Hill, J. Kenyon & H. Phillips, *J. chem. Soc.* **1936**, 576.
- [21] H.-J. Hansen, Dissertation, Universität Zürich 1968.

- [22] H.-J. Hansen in B. S. Thyagarajan's «Mechanisms of Molecular Migrations», Wiley-Interscience, New York 1971, Vol. 3, p. 177.
- [23] E. N. Marvell, B. Richardson, R. Anderson, J. L. Stephenson & T. Crandall, *J. org. Chemistry* **30**, 1032 (1965).
- [24] D. McHale & J. Green, *J. chem. Soc.* **1965**, 5060.
- [25] E. N. Marvell, B. J. Burresson & T. Crandall, *J. org. Chemistry* **30**, 1030 (1965).
- [26] E. Piers & R. K. Brown, *Can. J. Chem.* **41**, 2917 (1963); M. J. Baldwin & R. K. Brown, *ibid.* **44**, 1743 (1966).
- [27] F. Wessely & E. Schinzel, *Mh. Chem.* **83**, 1253 (1952); O. Polansky, E. Schinzel & F. Wessely, *ibid.* **87**, 24 (1956).
- [28] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv.* **51**, 828 (1968).
- [29] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *idem*, «Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie», Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [30] a) M. S. Newman & R. M. Layton, *J. org. Chemistry* **33**, 2338 (1968); b) H. Hart & J. D. DeVrieze, *Tetrahedron Letters* **1968**, 4257.
- [31] Z. Dillenberger, Diplomarbeit, Universität Zürich 1968; Z. Dillenberger, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.*, in Vorbereitung; vgl. auch. S. Wold, *Acta chem. scand.* **23**, 1266, 2978 (1969).
- [32] J. Green & D. McHale, *Chem. & Industry* **1964**, 1801.
- [33] a) E. C. Friedrich, *J. org. Chemistry* **33**, 413 (1968); b) W. Regel & W. v. Philipsborn, *Helv.* **51**, 867 (1968).
- [34] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **53**, 1212 (1970); *idem*, *Helv.* **55**, 1113 (1972); J. Zsindely, Dissertation, Universität Zürich 1971.
- [35] B. Miller in B. S. Thyagarajan's «Mechanisms of Molecular Migrations», Wiley-Interscience, New York 1968, Vol. 1, p. 247.
- [36] B. Miller, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6246, 6252 (1970).
- [37] A. Wunderli, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* in Vorbereitung.
- [38] a) W. Gerrard, «The Organic Chemistry of Boron», Academic Press, New York 1961; b) H. Steinberg, «Organoboron Chemistry», J. Wiley & Sons, New York 1964; c) T. D. Coyle & F. G. A. Stone in H. Steinberg's und A. L. McCloskeys «Progress in Boron Chemistry», Pergamon Press, Oxford 1964, S. 82; d) G. Urry in E. L. Muetterties' «The Chemistry of Boron and its Compounds», J. Wiley & Sons, New York 1967, S. 325; e) M. Rabinovitz & A. Grinvald, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 2724 (1972).
- [39] [38c], S. 119.
- [40] E. Gore & S. S. Danyluk, *J. phys. Chemistry* **69**, 89 (1965) und die dort angegebene Literatur.
- [41] R. M. Healy & A. A. Palko, *J. chem. Physics* **28**, 211 (1958); vgl. auch A. A. Palko, R. M. Healy & L. Landau, *ibid.* **28**, 214 (1958).
- [42] T. Colclough, W. Gerrard & M. F. Lappert, *J. chem. Soc.* **1955**, 907; **1956**, 3006.
- [43] M. F. Lappert, *J. chem. Soc.* **1956**, 1768.
- [44] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 75 (1973).
- [45] W. Gerrard & M. F. Lappert, *J. chem. Soc.* **1951**, 1020.
- [46] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); *ibid.* **51**, 718 (1968).
- [47] A. Habich, R. Barner, W. v. Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* **48**, 1297 (1965).
- [48] D. S. Tarbell in R. Adams «Organic Reactions», J. Wiley, New York 1944, Vol. II p. 1.
- [49] L. Claisen & O. Eisleb, *Liebigs Ann. Chem.* **401**, 57 (1913).
- [50] E. T. McBee & E. Rapkin, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2375 (1951).
- [51] H. L. Goering & R. R. Jacobson, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3277 (1958); F. Mauthner, *J. prakt. Chem.* **102**, 41 (1921).
- [52] F. Kalberer, K. Schmid & H. Schmid, *Helv.* **39**, 555 (1956).
- [53] P. Fahrni & H. Schmid, *Helv.* **42**, 1102 (1959).
- [54] S. Marcinkiewicz, J. Green & P. Mamalis, *Tetrahedron* **14**, 208 (1961); L. Claisen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45**, 3157 (1912).
- [55] J. v. Braun & G. Kirschbaum, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **53**, 1399 (1920); S. I. Sergievskaya & A. E. Gavrilova, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **11**, 1027 (1941); *Chem. Abstr.* **39**, 4601a (1945).
- [56] L. D. Huestis & L. J. Andrews, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1963 (1961).
- [57] W. N. White & B. E. Norcross, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1968 (1961).

- [58] E. N. Marvell, J. L. Stephenson & J. Ong, J. Amer. chem. Soc. 87, 1267 (1965).  
 [59] R. Barner & H. Schmid, Helv. 43, 1393 (1960).  
 [60] H. Schmid & K. Schmid, Helv. 36, 489 (1953).  
 [61] K. Auwers & Th. Markovits, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2336 (1908).  
 [62] W. v. E. Doering & H. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 72, 147 (1950).  
 [63] D. Y. Curtin & R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 79, 1356 (1957).  
 [64] a) F. Kalberer & H. Schmid, Helv. 40, 779 (1957); b) D. Y. Curtin, R. J. Crawford & M. Wilhelm, J. Amer. chem. Soc. 80, 1391 (1958).  
 [65] B. Miller, J. Amer. chem. Soc. 87, 5515 (1965).  
 [66] B. Miller, J. Amer. chem. Soc. 87, 5115 (1965).  
 [67] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth & R. Robinson, J. chem. Soc. 1942, 682.  
 [68] R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. v. Philipsborn, C. von Planta, A. Fürst & H. Schmid, Helv. 48, 94 (1965).  
 [69] M. Dvolaitzky & A. S. Dreiding, Helv. 48, 1988 (1965).  
 [70] Gy. Fráter & H. Schmid, Helv. 49, 1957 (1966).  
 [71] P. I. Paetzold & H.-J. Hansen, Z. anorg. allg. Chem. 345, 79 (1966).  
 [72] B. Miller, Chem. Commun. 1968, 1435.

### 3. Säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerungen von Allylcyclohexadienen; ladungsinduzierte und ladungskontrollierte sigmatropische Reaktionen<sup>1)</sup>

von U. Widmer<sup>2)</sup>, J. Zsindely, Hans-Jürgen Hansen und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(6. X. 72)

**Summary.** The rearrangement of 10-allyl-2-oxo- $\Delta^{1(9),3}$ -hexahydronaphthalene (**12**) catalysed by trifluoroacetic acid and other *Bronsted* acids yielded almost exclusively the [3s, 3s]-products, 1- and 3-allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**16** and **15**, respectively). The rearrangement of **12** with trifluoroacetic anhydride or acetic anhydride/sulfuric acid, yields, besides **15** and **16**, appreciable amounts of the [1s, 2s]-rearrangement product, 4-allyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**14**) (table 1).

The  $\text{CF}_3\text{COOH}$  catalysed dienone-phenol-rearrangement of 6-allyl-5,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one (**11**) in hexane at 0° yields 4-allyl-2,3-dimethyl-phenol (**19**). Rearrangement of  $\text{d}_3$ -**11** containing a specifically deuteriated allyl group proves that the formation of  $\text{d}_3$ -**19** occurs *via* a [3s, 3s]-sigmatropic reaction. On the other hand, treatment of **11** with  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  at 0° in hexane gives (after saponification) 4-allyl-, 5-allyl- and 6-allyl-2,3-dimethyl-phenol (**19**, **20** and **21**, respectively). This reaction occurs *via* an acyloxybenzenium-ion intermediate. The reactions performed with  $\text{d}_3$ -**11** demonstrate that the formation of  $\text{d}_3$ -**19** occurs both by a direct [3s, 3s]-shift and by a twofold [1s, 2s]-shift, respectively.  $\text{d}_3$ -**20** is formed by a [3s, 4s]-sigmatropic reaction.  $\text{d}_3$ -**21** is obtained with about 95% inversion of the carbon skeleton of the allyl group. Thus  $\text{d}_3$ -**21** is mainly formed by a [1s, 2s]- followed by a [3s, 4s]-sigmatropic rearrangement.

6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one (**4**) yields with  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in hexane 4-allyl-2-methyl-phenol (**5**), whereas with  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  in hexane **5**, 3-allyl- and 5-allyl-2-methyl-phenol (**24** and **25**, respectively) are formed in comparable amounts. As a minor product 6-allyl-2-methyl-phenol (**26**) was observed.

Based on these observations, the concept of charge-induced, *e.g.* schemes 2 and 3, and charge-controlled, *e.g.* scheme 7, sigmatropic reactions, has been elaborated. In the former, the charge

<sup>1)</sup> Zum Teil aus der geplanten Dissertation von U. Widmer, Universität Zürich.

<sup>2)</sup> Stipendiat des *Fonds für Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie*.