

202. Aromatische sigmatropische Wasserstoffverschiebungen in 2-Vinyl- und 2-Allylphenolen

von Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles
CH-1705 Fribourg

(14. VI. 77)

Aromatic Sigmatropic Hydrogen-Shifts in 2-Vinyl- and 2-Allyl-phenols

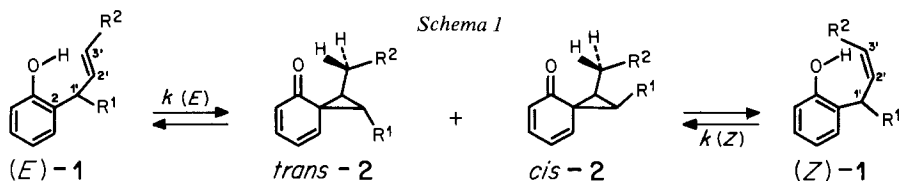
Summary

It is shown by deuterium labeling experiments that 2-vinylphenols, on heating at 142,5°, undergo aromatic [1,5]-H-shifts whereby *o*-quinone methides are formed as intermediates (*Scheme 7*). Thus, heating of 2-isopropenylphenol (**6**) in a D₂O/dioxane mixture leads to a rapid deuterium incorporation into the methyldiene group of the isopropenyl moiety (*Table 1*) whereas its methyl group shows only a slow uptake of deuterium. The latter exchange process can be attributed to intermolecular reactions (*Scheme 8*). The quinone methide intermediates (e.g. **26**, *Scheme 8*) can be regarded as vinyl homologues of alkyl ketones. Therefore, **26** can exchange hydrogen in both methyl groups by an acid- and base-catalysed mechanism. Indeed, when **6** is heated in D₂O/pyridine or D₂O/CH₃COOD/dioxane, an almost statistical incorporation of deuterium into the methyldiene and the methyl group of the isopropenyl moiety is observed (*Table 3*).

As a consequence of thermally induced [1,5]-H-shifts, 2-(1'-propenyl)-phenols undergo rapid (*E, Z*) isomerization with first order kinetics on heating above 140° in decane solution. Activation parameters are given in *Table 4*. The observed primary kinetic H/D isotope effect of 3.3 in the (*E, Z*) isomerization of phenol **8** is in agreement with intramolecular H/D-shifts in the rate determining step (*Scheme 9* and *Table 5*). As expected aromatic sigmatropic [1,5]-H-shifts in 2-(1'-propenyl)-phenols are much faster than aromatic homosigmatropic [1,5]-H-shifts in 2-(2'-batenyl)phenols (*Scheme 1* and *Table 6*). The structurally comparable phenols (*E*)/(*Z*)-**10** and (*E*)/(*Z*)-**14** (*Scheme 3*) show $k([1,5])/k(\text{homo-[1,5]}) \approx 2300$ at 225°¹⁾.

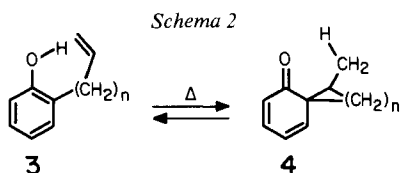
1. Einleitung. - Die bei ca. 200° erfolgende, sogenannte «abnormale» Claisen-Umlagerung (vgl. [1]) von 2-allylierten Phenolen **1** ist dadurch gekennzeichnet, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion das Wasserstoffatom der phenolischen OH-Gruppe auf C(3') der Allylseitenkette unter gleichzeitiger Ausbildung einer C(2), C(2')-Bindung übertragen wird (*Scheme 1*). Die dabei in nicht

¹⁾ A more detailed discussion in English is given in [1].



erfassbaren Mengen entstehenden *trans*- und *cis*-Spirodienone **2** können auf verschiedene Weisen weiterreagieren (vgl. [1] [2]). Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit interessiert nur, dass sich (*E*)- und (*Z*)-konfigurierte 2-Allylphenole **1** thermisch *via* abnormale *Claisen*-Umlagerung äquilibrieren lassen [3] [4], da aus *trans*- und *cis*-**2** durch Übertragung eines der diastereotopen Wasserstoffatome der R^2 -substituierten Methylengruppe auf das Dienon-sauerstoffatom (*E*)- oder (*Z*)-**1** entsteht.

Man kann die abnormale *Claisen*-Umlagerung als Glied ($n=1$; Schema 2) einer Reihe thermischer, aromatischer Umlagerungsreaktionen der Art $3 \rightleftharpoons 4$ ($n=0,1,2 \dots$) auffassen, die intramolekulare, suprafaciale Wasserstoffübertragungen darstellen. Während in der aliphatischen Reihe Reaktionen des Typs $3 \rightleftharpoons 4$ durch eine Vielzahl von Beispielen belegt sind (*vide infra*), ist in der aromatischen Reihe - abgesehen von einigen Einzelfällen [5] [6] (vgl. auch [7]) - bisher nur die erwähnte abnormale *Claisen*-Umlagerung ($n=1$; Schema 2) eingehender studiert worden.



Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem ersten Glied ($n=0$) Reihe der oben genannten aromatischen Umlagerungsreaktionen $3 \rightleftharpoons 4$, d. h. thermischen [1,5]-H-Verschiebungen in 2-Vinylphenolen **3** ($n=0$), die dabei *o*-Chinomethane **4** ($n=0$) übergehen. Solche Wasserstoffverschiebungen lassen sich u. a. durch den thermisch bewirkten, spezifischen Deuteriumeinbau (vgl. [8]) in der Vinylseitenkette *o*-deuterierter 2-Vinylphenole (Kap. 3) sowie durch die thermische, unkatalysierte (*E,Z*)-Isomerisierung von 2-(1'-Propenyl)phenolen (Kap. 4) nachweisen. Zu Vergleichszwecken kann die thermische, *via* abnormale *Claisen*-Umlagerung erfolgende (*E,Z*)-Isomerisierung von 2-(2'-Butenyl)phenolen herangezogen werden (Kap. 4). Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden schon an anderen Stellen diskutiert (vgl. [1] [9] [10]).

Reaktionen des Typs $3 \rightleftharpoons 4$ sind in entsprechenden aliphatischen bzw. alicyclischen Systemen für $n=1$ [11]²⁾, $n=2$ [11] [13] sowie $n>3$ [13]³⁾ untersucht worden⁴⁾. Für $n=1$ und 2 sind die Verbindungen des Typs **3** (Verlust der Ringspannung), für $n>3$ die Verbindungen des Typs **4** thermodynamisch begünstigt. Über vinyloge Enolisierungen in aliphatischen Systemen **4** ($n=0$), die *via* sigmatropische

2) Reaktionen dieser Art werden auch als homosigmatropische [1,5]-Umlagerungen bezeichnet (vgl. [1] [12]).

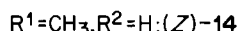
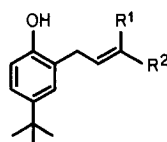
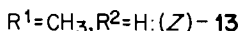
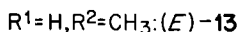
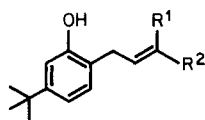
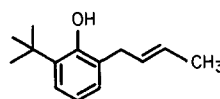
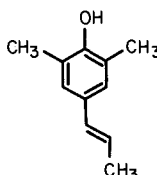
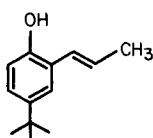
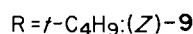
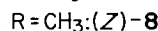
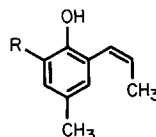
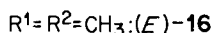
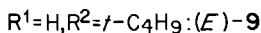
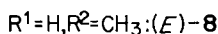
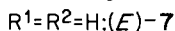
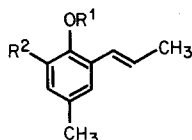
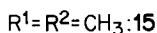
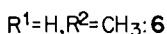
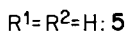
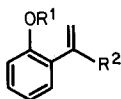
3) Diese Umlagerungen stellen intramolekulare *En*- bzw. *retro-En*-Reaktionen dar (vgl. [14]).

4) Bezüglich solcher Umlagerungen in reinen Kohlenwasserstoffsystemen siehe [15-18].

[1,5]-Wasserstoffverschiebungen verlaufen könnten und das Gegenstück zu den hier untersuchten aromatischen Umlagerungen darstellen, liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor (vgl. [19] und dort zitierte Literatur).

2. Herstellung der vinyl- und allylsubstituierten Phenole. - Für die Untersuchungen wurden die in *Schema 3* aufgeführten Vinyl- bzw. Propenylphenole **5-11**⁵⁾ und 2-(2'-Butenyl)phenole **12-14**⁴⁾ sowie die Äther **15** und **16** eingesetzt.

Schema 3



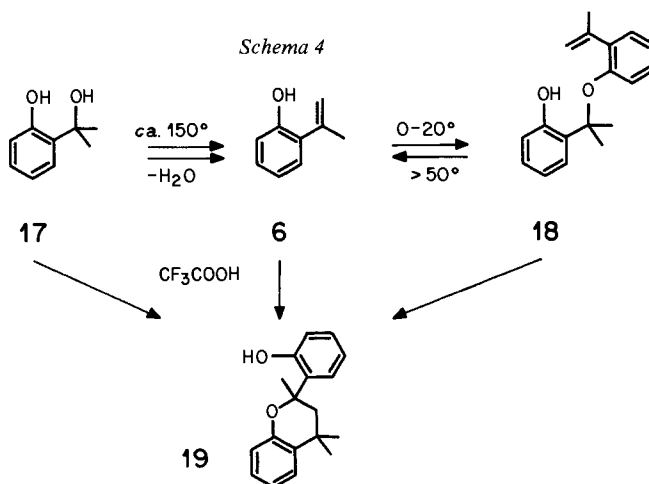
2-Vinylphenol (**5**) wurde durch Decarboxylierung von *o*-Cumarsäure (= *trans*-*o*-Hydroxyzimtsäure) bereitet [20].

2-Isopropenylphenol (**6**) wurde durch Wasserabspaltung aus 2-(1'-Hydroxy-1'-methyläthyl)phenol (**17**) bei Temperaturen $> 150^\circ\text{C}$ erhalten [22]. Beim Stehenlassen bei Temperaturen von $< 20^\circ$ schieden sich aus dem öligen **6** nach längerer Zeit farblose Prismen ab, die aufgrund des NMR.-Spektrums und des osmometrisch

⁵⁾ Unabhängig von der Anwesenheit zusätzlicher Substituenten am aromatischen Ring wird hier in den Namen von 2-Propenyl- und 2-Butenylphenolen sowie von **16** dem ungesättigten Substituenten der Lokant 2 zugeordnet; z. B. ist **8** demnach 4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol (IUPAC-Name: 2,4-Dimethyl-6-(1'-propenyl)phenol).

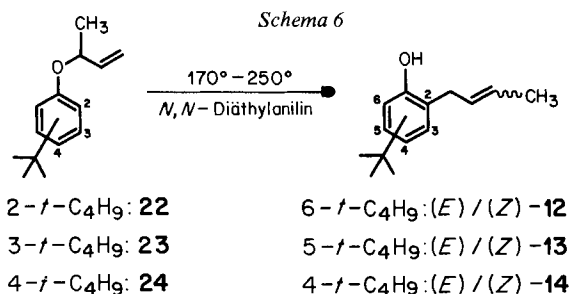
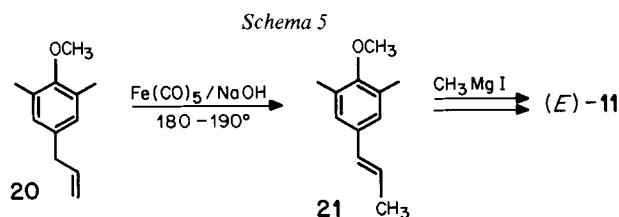
⁶⁾ Die Wasserabspaltung aus **17** erfolgt über einen pericyclischen Übergangszustand; in Pyridinlösung ist $\Delta H^\ddagger = 28,0$ kcal/mol, und $\Delta S^\ddagger = -11$ e. u. [21].

bestimmten Molekulargewichts (vgl. exper. Teil) aus dem dimeren Äther **18** bestanden (*Schema 4*). Bei Temperaturen von $> 50^\circ$ wurde **18** wieder quantitativ in **6** umgewandelt. In Tetrachlorkohlenstoff erfolgt diese Zerfallsreaktion mit $\Delta H^\ddagger = 24,2$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -5$ e. u. [21], was auf einen cyclischen Übergangszustand hinweist. Die Verbindungen **6**, **17** und **18** wurden in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Zugabe von Trifluoressigsäure augenblicklich in das bekannte 2'-Hydroxy-2,4,4-trimethylflavan (**19**) [23] (vgl. [22] [24] [25]) übergeführt (*Schema 4*).



Die 2-Propenylphenole **7-10** wurden durch basenkatalysierte Isomerisierung ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{KOH}$, 110°) der entsprechenden 2-Allylphenole gewonnen [26] [27], die ihrerseits durch *Claisen*-Umlagerung der Allyläther erhalten wurden (vgl. exper. Teil). Die 2-Propenylphenole fielen bei diesem Verfahren als (*E*)/(*Z*)-Gemische an, die zu 80–90% aus der (*E*)- und zu 10–20% aus der (*Z*)-Form bestanden. Die reinen (*E*)- und (*Z*)-Isomeren wurden aus den Gemischen teils durch fraktionierte Kristallisation und teils durch Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert. Die Verbindungen **7** [28] und (*E*)-**8** [26] [29] sind schon früher auf gleichem Wege bereitet worden. Das ebenfalls bekannte (*E*)-2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**11**) [30] wurde durch thermische Isomerisierung von (4-Allyl-2,6-dimethylphenyl)-methyläther (**20**) mit katalytischen Mengen Eisenpentacarbonyl in Gegenwart von Natriumhydroxid (vgl. [31]) und Ätherspaltung des so erhaltenen (2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenyl)-methyläthers (**21**) mit Methylmagnesiumjodid bei 160° (*Schema 5*) bereitet.

Die *t*-Butyl-substituierten 2-(2'-Butenyl)phenole **12-14** wurden durch *Claisen*-Umlagerung der entsprechenden (*a*-Methylallyl)-(*t*-butyl-phenyl)äther **22-24** hergestellt (*Schema 6*). Der Äther **22** lieferte bei der Umlagerung bei 170° nahezu reines (*E*)-**12** ((*Z*)-**12**-Gehalt 3%) [32]. Die Umlagerung von **23** und **24** bei $245-250^\circ$ führte zu (*E*)/(*Z*)-Gemischen, die 16% bzw. 30% der (*Z*)-Form enthielten. Bei der Umlagerung von **23** wurden noch zwei weitere phenolische Produkte (zusammen 7%) gebildet, bei denen es sich wahrscheinlich um die stellungsisomeren 2-(2'-Butenyl)-3-(*t*-butyl)phenole ((*E*)/(*Z*)-Gemisch) handelte, d. h. die Wanderung



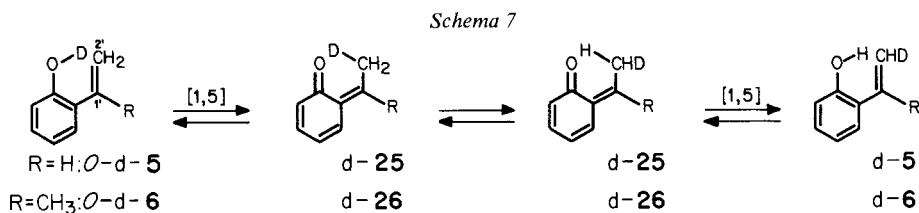
des Allylrestes in die sterisch weniger gehinderte 6-Stellung des Äthers **23** ist erwartungsgemäss stark begünstigt. Die (E)/(Z)-Gemische von **13** und **14** wurden durch präparative Gas-Chromatographie weitgehend aufgetrennt.

Die (E)-konfigurierten Propenylphenole zeigen im NMR.-Spektrum eine Kopplungskonstante $J(1',2')$ von ca. 16 Hz, die (Z)-konfigurierten eine solche von 11 Hz. Alle (E)-Phenole weisen im IR.-Spektrum (CCl₄) bei 965-970 cm⁻¹ für die «Aus-der-Ebene»-Schwingung der *trans*-ständigen Wasserstoffatome an der C(1'), C(2')- bzw. C(2'), C(3')-Doppelbindung eine starke Absorptionsbande auf, die in den Spektren der (Z)-Formen fehlt. Die (E)- und (Z)-2-(1'-Propenyl)-phenole weisen überdies im IR.-Spektrum zwei intensive Banden für $\nu(\text{OH})$ auf. Die bei höheren Wellenzahlen (ca. 3600 cm⁻¹) erscheinende Bande kann der freien OH-Gruppe und diejenige bei niedrigeren Wellenzahlen (3550-3530 cm⁻¹) der mit der C(1'), C(2')-Doppelbindung intramolekular chelierten OH-Gruppe zugeordnet werden (vgl. [33] [34]). Aus dem Verhältnis der Bandenintensitäten für die freie und chelierte OH-Gruppe ergibt sich (vgl. hierzu [35] [36]), dass im Falle von **8** und **9** die (Z)-Formen die stärkeren Wasserstoffbrücken besitzen (vgl. auch [33b]). Dies wurde auch für das (Z)-Isomere von 3,5-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol [37] (vgl. auch [33]) beobachtet⁷⁾.

3. Deuterierungsexperimente. - Gemäss *Schema 7* sollten in 2-Vinylphenol (**5**) beim Erhitzen in Gegenwart einer externen Deuteronenquelle (H/D-Austausch an der phenolischen Hydroxylgruppe) die H-Atome an C(2') der Vinylkette *via* sigmatropische [1,5]-Deuterium- bzw. Wasserstoffverschiebungen gegen D-Atome

⁷⁾ Die stärkere H-Brücke bei den (Z)-Phenolen scheint, wenigstens zum Teil, für die wesentlich kleineren gas-chromatographischen Retentionszeiten der (Z)-Phenole im Vergleich zu ihren (E)-Formen an Glaskapillarkolonnen (beladen mit XE60 oder Emulphor) verantwortlich zu sein (vgl. auch [38]). Die aufgrund sterischer Wechselwirkungen stärkere Störung der Konjugation zwischen der Propenylgruppe und dem Phenylring bei den (Z)-Formen spielt aber sicher ebenfalls eine Rolle (vgl. [39] [40]). Im Gegensatz zu den 2-(1'-Propenyl)phenolen besitzen bei den 2-(2'-Butenyl)phenolen, die ebenfalls schwache intramolekulare H-Brücken ausbilden [32], die (E)-Formen etwas kleinere Retentionszeiten als die (Z)-Formen. Die gas-chromatographischen Retentionszeitverhältnisse von (Z)- und (E)-Formen der 2-Propenyl- bzw. 2-Butenylphenole können also auch zur (Z)/(E)-Zuordnung herangezogen werden.

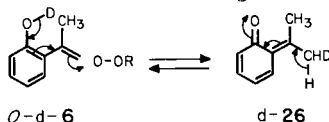
ausgetauscht werden. Hierbei muss transitorisch das *o*-Chinomethan d-**25** auftreten. Tatsächlich liessen sich nach 4stdg. Erhitzen von **5** in D₂O/Dioxan auf 150,0° (vgl. exper. Teil) NMR.-spektroskopisch 0,35 D an C(2') (17,5proz. H/D-Austausch) nachweisen⁸⁾.



Dass der H/D-Austausch in **5** in der postulierten Weise und nicht intermolekular, z. B. über eine Addition von D₂O an die Vinylseitenkette und anschliessende Eliminierung von HOD (vgl. die analoge Reaktionsfolge für **6** in Schema 8), erfolgt, ergaben Deuterierungsversuche mit 2-Isopropenylphenol (**6**). In dieses Phenol sollten bei einem intramolekularen, *via* [1,5]-Verschiebungen erfolgenden H/D-Austausch D-Atome ausschliesslich an C(2') eingebaut werden (Schema 7). Die Methylgruppe an C(1') von **6** muss hierbei im Chinomethan-Zwischenprodukt d-**26** die *trans*-Lage in bezug auf die Carbonylgruppe einnehmen, d. h. sie ist aus sterischen Gründen einem intramolekularen H/D-Austausch nicht zugänglich. Andererseits sollte jeglicher H/D-Austausch, der über einen intermolekularen Mechanismus verläuft (Schema 8), zu einem - unter Vernachlässigung von H/D-Isotopieeffekten - statistischen D-Einbau in die Methylengruppe (C(2')) und in die Methylgruppe an C(1') führen, so dass sich schliesslich d₅-**6** bilden müsste⁹⁾. Der H/D-Austausch könnte dabei durch eine reversible Deuteronierung und Deprotonierung der Isopropenylgruppe *via* das Benzylkation **27**, in welchem die beiden α -Methylgruppen gleichwertig sein sollten, eintreten. Auch die reversible Anlagerung von D₂O oder O-d-**6** an die Isopropenylgruppe von O-d-**6**, die *via* **27** oder pericyclisch *via* d-**26** in einer (2 σ + 4 π)-Gruppenübertragung (vgl. hierzu [21] [44]) erfolgen könnte, muss zu einem statistischen D-Einbau in die Isopropenylgruppe

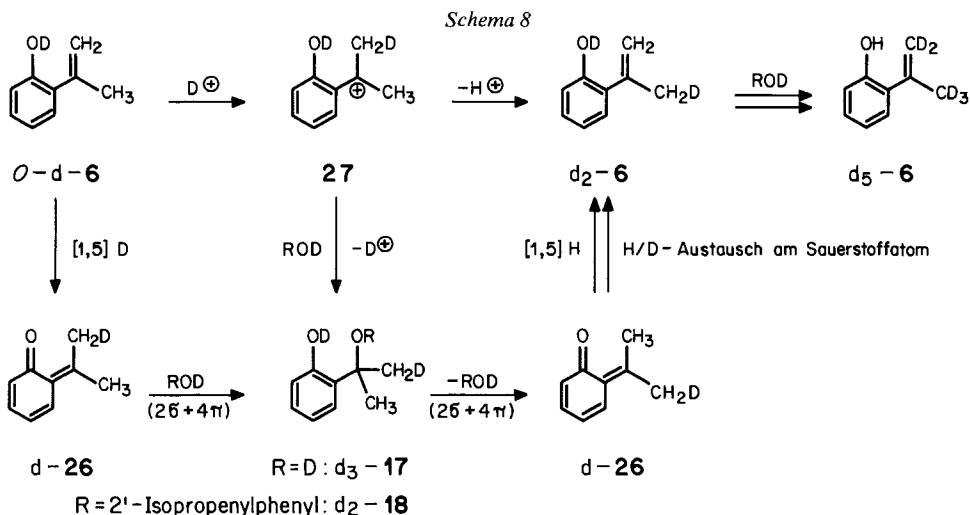
⁸⁾ Ein höherer H/D-Austausch liess sich nicht erreichen, da **5** unter den Reaktionsbedingungen polymerisierte.

⁹⁾ Es wurde noch ein hochspezifischer, bimolekularer Mechanismus zur Diskussion gestellt [41], bei welchem die Deuteriumübertragung nur in der *trans*-oiden Konformation der C(1'), C(2')-Doppelbindung in O-d-**6** in bezug auf die phenolische OH-Gruppe erfolgt (vgl. hierzu [42] [43]) und auch die Deprotonierung nur in der *trans*-ständigen Methylgruppe (in bezug auf die Carbonylgruppe) des Chinomethan-Zwischenproduktes d-**26** vonstatten geht. Ein solcher Mechanismus sollte prinzi-



piell auch für *p*-vinylierte Phenole gelten, die jedoch selbst bei 24stdg. Erhitzen auf 185° nahezu keinen H/D-Austausch an C(2') der Vinylkette eingingen (vgl. Versuche mit (*E*)-**11**). Ausserdem sei festgehalten, dass die Geschwindigkeit der thermischen (*E*), (*Z*)-Isomerisierung der 2-Propenylphenole konzentrationsunabhängig ist, was nur mit einem monomolekularen Prozess vereinbar ist (vgl. auch [37]).

führen, da intermediär entstehendes d_3 -**17** oder d_2 -**18** enantiotope Methylgruppen besitzt (Schema 8).



Wie die in Tab. 1 angegebenen experimentellen Werte zeigen, wurde beim Erhitzen von O - d -**6** in Octan auf $142,5^\circ$ Deuterium ausschliesslich an C(2') eingebaut, was mit einem Austauschprozess via [1,5]-D/H-Verschiebungen (Schema 7) im Einklang steht. Schon nach einer Reaktionsdauer von 15 Min. befanden sich 50% des vorhandenen Deuteriums an C(2') (25% bezogen auf die Methylengruppe), was einer statistischen Gleichverteilung zwischen der Hydroxylgruppe und der Methylengruppe entspricht. Selbst nach 60 Min. war noch kein signifikanter D-Einbau in

Tabelle 1. Deuteriumgehalt in der Isopropenylgruppe nach dem Erhitzen von O -deutერიertem 2-Isopropenylphenol (**6**) in Octan bzw. D_2O /Dioxan auf $142,5^\circ$

Erhitzungsdauer (Min.)	Octan ^{b)}		D_2O /Dioxan ^{c)}		
	D an C(2') (%)	D in CH_3 an C(1') (%)	D an C(2') (%)	D in CH_3 an C(1') (%)	D/Molekel ^{e)}
7,5	22,5	0	41,0	4,0	0,94
15,0	26,8	~ 1	74,3	2,7	1,56
22,5	-	-	85,3	5,2	1,86
30,0	25,8	0	-	-	-
45,0	-	-	88,5	17,2	2,29
60,0	25,8	3	-	-	-
360,0	-	-	92,3	84,0	4,36

^{a)} Die D-Bestimmungen erfolgten durch Integration der 1H -NMR.-Spektren des Methyläthers **15** von **6** (vgl. exper. Teil, Kap. 2, insbesondere auch Tab. 10 und 11).

^{b)} $c \approx 0,37$ mol/l.

^{c)} Ca. 2,2 mmol **6** gelöst in 8 ml D_2O /Dioxan 3:5.

^{d)} Bei Erhitzungsdauern von > 15 Min. liessen sich im Reaktionsgemisch steigende Mengen an **17** nachweisen (maximal ca. 15% nach 360 Min.).

^{e)} Aus NMR.-Integration bezogen auf Isopropenylgruppe.

der Methylgruppe an C(1') nachweisbar. In Octanlösung ($c \approx 0,37M$) haben also intermolekulare D-Übertragungen gegenüber den intramolekularen keine Bedeutung.

Auch beim Erhitzen von **6** in Gegenwart einer externen Deuteronenquelle ($D_2O/Dioxan$, *Tab. 1*) wurden sehr stark bevorzugt die H-Atome an C(2') gegen D-Atome ausgetauscht. Erst nachdem 85% der H-Atome an C(2') durch Deuterium ersetzt waren (Reaktionsdauer 22,5 Min.), liess sich auch in der Methylgruppe an C(1') eindeutig Deuterium nachweisen. Nach 360 Min. waren schliesslich auch in der Methylgruppe an C(1') etwa 85% der H- durch D-Atome ausgetauscht. Sehr wahrscheinlich erfolgte dieser Deuteriumeinbau in die Methylgruppe über die reversible Anlagerung von D_2O an die Isopropenylgruppe von **6**, denn nach Erhitzungsdauern von $> 22,5$ Min. trat gemäss dünnenschichtchromatographischem Befund **17** im Reaktionsgemisch auf. Nach 360 Min. betrug der Anteil an **17** etwa 15%. Wie erwähnt, zerfällt **17** bei Temperaturen von $> 135^\circ$ in Pyridinlösung in **6** und H_2O [21], wobei $\tau_{1/2}(145^\circ)$ ca. 120 Min. beträgt, was mit dem langsamen Deuteriumeinbau in die Methylgruppe in **6** im Einklang steht.

In *Tabelle 2* sind die Ergebnisse der Erhitzung von (2-Isopropenylphenyl)methyläther (**15**) in $D_2O/Dioxan$ -Mischungen zusammengestellt. Man erkennt, dass der D-Einbau in die Isopropenylseitenkette im Vergleich zu **6** ausserordentlich langsam (ca. 10% H/D-Austausch nach 5 Std.) und zudem noch statistisch erfolgte.

Tabelle 2. Deuteriumgehalt in der Isopropenylgruppe nach dem Erhitzen von (2-Isopropenylphenyl)methyläther (**15**) in $D_2O/Dioxan$ auf $142,5^\circ$ ^{a)}b)

Erhitzungsdauer (Std.)	D an C(2') (%)	D in CH_3 an C(1') (%)	D/Molekel ^{c)}
1	0	1	0,03
5	7,5	10,0	0,45
24	26,0	23,7	1,33

^{a)} Siehe Fussnote ^{a)} zu *Tab. 1* und *Tab. 13* im exper. Teil. ^{b)} Ca. 1,7 mmol **15** in 5 ml $D_2O/Dioxan$ 1:1.

^{c)} Siehe Fussnote ^{c)} zu *Tab. 1*.

Dies legt den Schluss nahe, dass der Deuteriumeinbau in die Methylgruppe vom Phenol **6** wahrscheinlich über die Reaktionssequenz $O-d-6 \rightarrow d-26 \rightarrow d_3-17 \rightarrow d_5-6$ (*Schema 8*) abläuft, denn bei einem ionischen Mechanismus gemäss $O-d-6 \rightarrow 27 \rightarrow d_2-6$ (*Schema 8*), der für **15** massgebend sein sollte, wäre mit einem vergleichbar raschen H/D-Austausch in der Methylgruppe an C(1') für **6** und **15** zu rechnen.

Es ist zu erwarten, dass die Aromatisierung (= Enolisierung) des *o*-Chinomethans **26** nicht nur durch [1,5]-sigmatropische Wasserstoffverschiebungen, sondern auch ionisch durch Protonenverschiebung mittels Basen- oder Säurekatalyse erfolgen kann, denn **26** stellt ein vinyloges Methylketon dar. Hierbei sollte die Abspaltung eines Protons aus der *cis*- bzw. *trans*-ständigen Methylgruppe in **26** etwa gleich rasch sein, d. h. der D-Einbau beim Erhitzen von **6** in Gegenwart einer Base (Pyridin) bzw. Säure (Essigsäure) muss weitgehend statistisch eintreten. Wie die in *Tabelle 3* aufgeführten Versuchsergebnisse zeigen, ist dies auch der Fall: Innerhalb der Messgenauigkeit findet man nach dem Erhitzen ($142,5^\circ$) von **6** in $D_2O/Pyridin$ gleich viel Deuterium an C(2') und in der Methylgruppe an C(1').

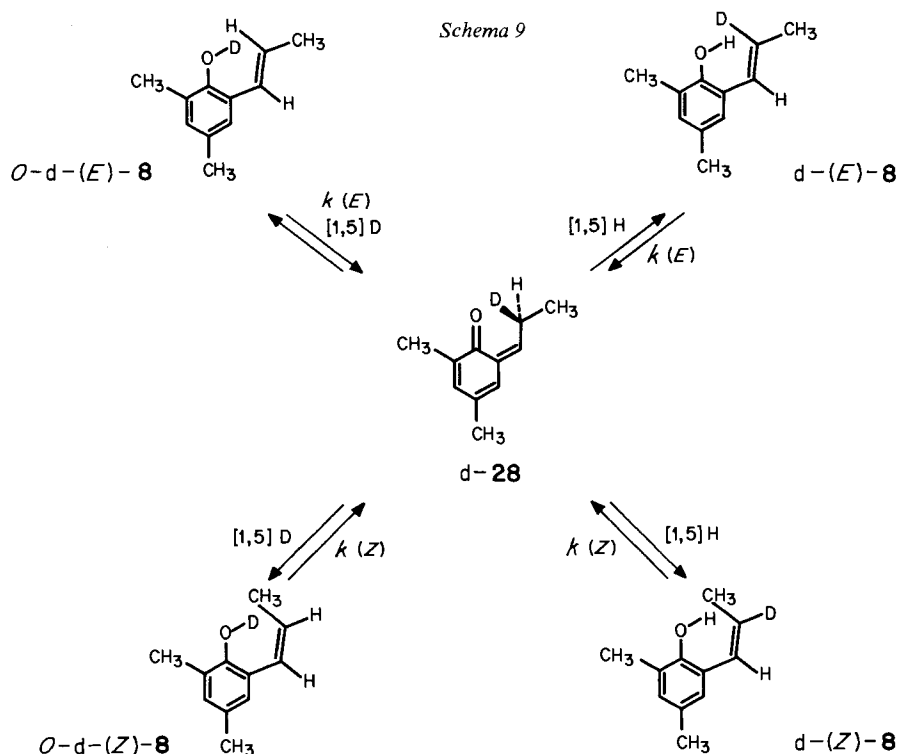
Tabelle 3. Deuteriumgehalt in der Isopropenylgruppe nach dem Erhitzen von 2-Isopropenylphenol (**6**) in D_2O /Pyridin bzw. D_2O/CH_3COOD /Dioxan auf $142,5^\circ a$)

Erhitzungs- dauer (Min.)	D_2O /Pyridin ^{b)}			D_2O/CH_3COOD /Dioxan ^{c)} d)		
	D an C(2') (%)	D in CH_3 an C(1') (%)	D/Molekel ^{e)}	D an C(2') (%)	D in CH_3 an C(1') (%)	D/Molekel ^{e)}
15	40,8	41,0	2,05	50,5	27,7	1,84
30	72,3	73,3	3,65	72,0	66,7	3,44

^{a)} Siehe Fussnote ^{a)} zu Tab. 1 und Tab. 12 im exper. Teil.
^{b)} Ca. 3,7 mmol **6** gelöst in 10 ml D_2O /Pyridin 1:1.
^{c)} Ca. 3,7 mmol **6** gelöst in 5 ml 20proz. CH_3COOD -Lösung in D_2O und 5 ml Dioxan.
^{d)} Im Reaktionsgemisch liess sich **17** nachweisen (DC.-Befund).
^{e)} Siehe Fussnote ^{e)} zu Tab. 1.

Dies trifft auch recht gut zu für die Erhitzung ($142,5^\circ$) von **6** in CH_3COOD/D_2O /Dioxan, wobei allerdings die Methylengruppe etwas rascher Deuterium aufnimmt als die Methylgruppe¹⁰⁾.

Die thermische (*E*), (*Z*)-Isomerisierung von 2-Propenylphenolen (Kap. 4) sollte in Gegenwart einer externen Deuteronenquelle zu einem spezifischen H/D-Austausch an C(2') der Propenylkette führen. Schema 9 zeigt die Möglichkeiten der



¹⁰⁾ Bei den Versuchen mit **6** in CH_3COOD/D_2O /Dioxan kann ein ionischer Mechanismus via **27** (Schema 8) nicht ganz ausgeschlossen werden.

Isomerisierung von *O*-deutertem (*E*)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol (*O*-d-(*E*)-**8**) auf. Berücksichtigt man, dass für die (*E*), (*Z*)-Isomerisierung von **8** bei 150° $k(Z)/k(E) \approx 4$ und $k(H)/k(D) \approx 3$ ist (Kap. 4), so lassen sich für *O*-d-(*E*)-**8** folgende Voraussagen machen: Durch eine sigmatropische [1,5]-D-Verschiebung bildet sich d-**28**, dem ausser der Rückreaktion zu *O*-d-(*E*)-**8** auch sigmatropische [1,5]-Reaktionen zu d-(*E*)-**8**, d-(*Z*)-**8** und *O*-d-(*Z*)-**8** offenstehen. Unter der Annahme, dass der kinetische H/D-Isotopieeffekt von *ca.* 3 auch für die sigmatropischen Aromatisierungsreaktionen von d-**28** gilt (vgl. [39]), sollten aus d-**28** zu etwa 75% die [1,5]-H-Wanderungsprodukte d-(*E*)-**8** und d-(*Z*)-**8** im Verhältnis von *ca.* 4:1 und zu etwa 25% *O*-d-(*E*)-**8** und *O*-d-(*Z*)-**8** ebenfalls im Verhältnis von *ca.* 4:1 entstehen. Die Phenole d-(*E*)-**8** und d-(*Z*)-**8** unterliegen einem raschen H/D-Austausch an der Hydroxylgruppe, so dass ihre weitere Isomerisierung nur wieder zu d-(*E*)-**8** und d-(*Z*)-**8** führen kann. Die im Vergleich zu *O*-d-(*E*)-**8** etwa viermal raschere Isomerisierung von *O*-d-(*Z*)-**8** liefert neben d-(*E*)-**8** weiteres d-(*Z*)-**8**. Bei der Isomerisierung von *O*-d-(*E*)-**8** entstehendes (*Z*)-**8** sollte demnach einen hohen D-Einbau an C(2') aufweisen, während entstehendes d-(*E*)-**8** durch nicht isomerisiertes *O*-d-(*E*)-**8** «verdünnt» wird, so dass der D-Gehalt an C(2') geringer sein muss als bei (*Z*)-**8**. Dies wird auch beobachtet: Beim 30stdg. Erhitzen von *O*-d-(*E*)-**8** in D₂O/Dioxan auf 144,6° wurde in 90% Ausbeute ein Gemisch erhalten, das aus 97,8% (*E*)-**8** und 2,2% (*Z*)-**8** bestand. Der NMR.-spektroskopisch bestimmte D-Gehalt (Integrationsstandard H₃C-C(2') bzw. H₃C-(4), -C(6)) in gereinigtem (*E*)-**8** betrug an C(3), C(5), C(1') und C(2') zusammen 0,50 D, d. h. im Maximum 0,50 D an C(2')¹¹. Das aus dem Gemisch isolierte (*Z*)-**8** (Gehalt an (*E*)-**8** 5%) zeigte bei der Integration seines NMR.-Spektrums 2,00 H für H-C(3) und -C(5) und 1,00 H für H-C(1'). Im Bereich von H-C(2') waren keine Signale mehr integrierbar, d. h. der D-Gehalt an C(2') betrug > 0,95 D¹².

Bei 48stdg. Erhitzen von *O*-d-(*E*)-**8** in D₂O/Dioxan auf 180° wurde auch in (*E*)-**8** das H an C(2') nahezu quantitativ gegen D ausgetauscht. Die NMR.-spektroskopische D-Bestimmung des gereinigten d-(*E*)-**8** ergab 0,94 D an C(2').

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wurde weder im (*E*)-(4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenyl)-methyläther ((*E*)-**16**; 116 Std., 154,4°) noch im (*E*)-2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**11**; 24 Std., 185°) H-C(2') signifikant gegen D ausgetauscht. Im ersten Fall wurde (*E*)-**16** unverändert zurückerhalten. Im zweiten Fall betrug die Ausbeute an zurückgewonnenem (*E*)-**11** 20%, wobei der Gehalt an (*Z*)-**11** in (*E*)-**11** von 2,5 auf 4,4% angestiegen war. Die NMR.-spektroskopische D-Bestimmung ergab einen Maximalwert von 0,17 D an C(2').



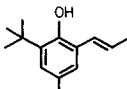

4. Kinetik der (*E*), (*Z*)-Isomerisierung der 2-Propenyl- und 2-Butenylphenole. - Die 2-Propenylphenole **7-10** erfuhren beim Erhitzen auf Temperaturen von

¹¹) Aufgrund der sich teilweise überlagernden Signalgruppen konnte H an C(2') nicht separat integriert werden. Dass das Deuterium aber nahezu ausschliesslich an C(2') lokalisiert ist, ergibt sich aus dem Auftreten eines neuen breiten Signals für H an C(1') bei 6,40 ppm, herrührend von d-(*E*)-**8**, da bei diesem $J(1'(H), 2'(D)) \approx {}^4J(1'(H), CH_3) \approx 2$ Hz beträgt. In entsprechender Weise wird auch das Signal der Methylgruppe an C(2') ($d \times d$ für (*E*)-**8**) bei 1,80 ppm beeinflusst, da für d-(*E*)-**8** ${}^3J(2'(D), CH_3) < 1$ Hz wird. Bezüglich NMR.-Angaben vgl. exper. Teil.

¹²) Entsprechend wird für H-C(1') ein breites Signal bei 6,29 ppm (d. h. $J(1'(H), 2'(D)) \approx {}^4J(1'(H), CH_3)$) und für die Methylgruppe ein breites Dublett gefunden, das nur ${}^4J(1'(H), CH_3) \approx 1$ Hz erkennen lässt.

> 140° eine unkatalysierte (*E*), (*Z*)-Isomerisierung, die sich gas-chromatographisch leicht verfolgen liess und nach einer Kinetik 1. Ordnung erfolgte¹³). Die für die Isomerisierung von **7-10** in *ca.* 2proz. Decanlösung ermittelten Reaktionsgrössen sind in *Tabelle 4* zusammengestellt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierung ist die Übertragung des Wasserstoffatoms der phenolischen OH-

Tabelle 4. Reaktionsgrössen der thermischen (*E*), (*Z*)-Isomerisierung der 2-Propenylphenole^{a)}

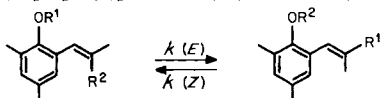
Phenol	$(k(E) + k(Z)) \cdot 10^3$ (Min. ⁻¹)	$(k(E) + k(Z))_{\text{rel}}$	$\Delta H^\ddagger(E)$ (kcal · mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger(Z)$ (kcal · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger(E)$ (cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger(Z)$ (cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta G(E)/(Z)$ (kcal · mol ⁻¹)
 (<i>E</i>)- 7	2,06	1,0	28,9	27,1	- 15	- 16	- 1,28
 (<i>E</i>)- 8	4,59	2,23	26,7	26,4	- 18	- 16	- 1,10
 (<i>E</i>)- 9	9,57	4,65	26,9	26,8	- 16	- 14	- 0,84
 (<i>E</i>)- 10	2,39	1,16	28,1	27,0	- 16	- 16	- 1,21

^{a)} Isomerisierungen in *ca.* 2proz. Decanlösung im Temperaturbereich von 145-170°. Alle Angaben beziehen sich auf 150,0°; Fehlergrenzen *ca.* ± 7,5% (Signifikanzniveau 95%). Weitere Angaben im exper. Teil, Kap. 3.1.

Gruppe auf die (*E*)- bzw. (*Z*)-konfigurierte Propenylgruppe ($k(E)$ bzw. $k(Z)$; vgl. auch *Schema 9*). Dies ergibt sich aus dem gemessenen primären kinetischen H/D-Isotopieeffekt von 3,3 bei der Isomerisierung von (*E*)-**8** und *O*, 2'-d₂-(*E*)-**8** (Tab. 5). Aufgrund der zu vergleichenden Isomerisierung von (*E*)-**8** und 2'-d-(*E*)-**8** lässt sich ausserdem feststellen, dass sekundäre kinetische H/D-Isotopieeffekte vernachlässigbar klein sind (vgl. auch Kap. 3.1.3, exper. Teil). Der beobachtete primäre k_H/k_D -Wert ist vergleichbar mit dem gemessenen Wert von 2,8 für die *via* eine

¹³⁾ (*E*)-2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**11**) blieb selbst bei 48stdg. Erhitzen auf 153° unverändert. Das isomere (*E*)- bzw. (*Z*)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol (**8**) besitzt bei dieser Temperatur ein $\tau_{1/2}$ der Isomerisierung von *ca.* 2 Std. Erwartungsgemäss unterlag auch (*E*)-(4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenyl-methyläther ((*E*)-**16**) beim 15stdg. Erhitzen auf 159,6° keiner (*E*), (*Z*)-Isomerisierung ($\tau_{1/2}(160^\circ)$) von (*E*)-**8** *ca.* 1,25 Std.).

Tabelle 5. Kinetischer Deuteriumisotopie-Effekt der (E),(Z)-Isomerisierung von (E)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol ((E)-8) bei 150,2^{9a}



R ¹	R ²	$(k(E) + k(Z)) \cdot 10^3$ (Min. ⁻¹)	$(k(E) + k(Z))_H / (k(E) + k(Z))_D$
H	H (E)-8	4,41 ± 0,06	-
H	D 2'-d-(E)-8	4,55 ± 0,05	0,97
D	D O,2'-d ₂ -(E)-8	1,35 ± 0,04	3,26

a) Isomerisierungen in Iproz. Decanlösung; vgl. auch Tab. 14 im exper. Teil.

homosigmatropische [1,5]-H-Verschiebung erfolgende (E),(Z)-Isomerisierung von 2-(1'-Methyl-2'-butenyl)phenol (in H₂O bzw. D₂O bei 205°) [4] (vgl. auch [45]). Er ist aber nur etwa halb so gross wie der für die «entartete» [1,5]-H/D-Verschiebung in (Z)-1,3-Pentadien für 150° berechenbare k_H/k_D -Wert von 6,1 [46] (vgl. auch [15]), d.h. im Vergleich zum Übergangszustand der [1,5]-H/D-Verschiebung im (Z)-1,3-Pentadien muss derjenige der [1,5]-H/D-Verschiebung in (E)-8 stark «asymmetrisch» sein. Dies ist für den unter Desaromatisierung verlaufenden Schritt (E)-8 (bzw. (Z)-8) → 28 (Schema 9) auch zu erwarten¹⁴), denn nach dem Hammond-Prinzip [47] wird der Übergangszustand ähnlich dem *o*-Chinomethan 28 sein. Es kommt noch hinzu, dass die [1,5]-H/D-Umlagerung in (E)- bzw. (Z)-8 von einem O-Atom auf ein C-Atom erfolgt.

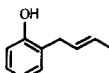
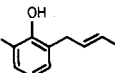
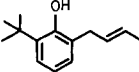
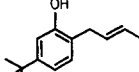
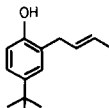
Werden die Ergebnisse der thermischen (E),(Z)-Isomerisierungen der 2-(2'-Butenyl)phenole 12-14, 29 und 30 (vgl. Tab. 6) mit in die Betrachtungen einbezogen, so erkennt man, dass die sigmatropischen und homosigmatropischen aromatischen [1,5]-H-Verschiebungen vergleichbare negative Aktivierungsentropien besitzen, sich aber erwartungsgemäss (Bildung eines gespannten Spiro[2.5]octadienon-Zwischenproduktes bei der Isomerisierung der 2-(2'-Butenyl)phenole; vgl. Schema 1) in den Aktivierungsenthalpien um 5-10 kcal/mol unterscheiden¹⁵). Für die einander entsprechenden Systeme (E)/(Z)-10 und (E)/(Z)-14 bedeutet dies, dass sich die sigmatropische [1,5]-H-Verschiebung bei 225° etwa 2300mal rascher vollzieht als ihre homosigmatropische Variante. Andererseits lässt sich feststellen, dass die k_{rel} -Werte der (E),(Z)-Isomerisierung der 2-Propenyl- und 2-Butenylphenole durch Substituenten in 6-Stellung in gleicher Weise beeinflusst werden: Eine Methylgruppe an C(6) beschleunigt die Isomerisierung etwa um den Faktor 2 und eine *t*-Butylgruppe um den Faktor 5. Ein solcher Effekt wird im übrigen auch bei der thermischen Claisen-Umlagerung von Allyl-phenyläthern beobachtet: Im Vergleich zum Allyl-phenyläther selbst lagert sich der Allyl-(2-methylphenyl)äther

¹⁴) Die ebenfalls unter Desaromatisierung erfolgende [1,5]-H/D-Verschiebung in (2'-Isopropylphenyl)allen besitzt bei 170,4° ein k_H/k_D von 3,45 [18]. Dieser Wert ist gegenüber dem Wert von (Z)-1,3-Pentadien (berechnet $k_H/k_D(170°) = 5,6$ [46]) um ca. 40% reduziert. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die [1,5]-H/D-Verschiebung in (2'-Isopropylphenyl)allen von einem sp^3 - an ein sp -hybridisiertes C-Atom erfolgt.

¹⁵) Die sigmatropische [1,5]-H-Verschiebung in (Z)-1,3-Pentadien und die vergleichbare homosigmatropische H-Verschiebung in (Z)-1,4-Hexadien zeichnen sich ebenfalls durch eine Differenz in den ΔH^\ddagger -Werten von etwa 6kcal/mol aus (vgl. Angaben in [15] [46] und [48]).

bei 170° doppelt so rasch um, und Allyl-(2-isopropylphenyl)äther weist einen Beschleunigungsfaktor von 2,6 auf [49] (vgl. auch die umfangreichen Übersichten in [50] [51]). Alle erwähnten Reaktionen erfolgen unter Desaromatisierung und ihr Übergangszustand ist demgemäss wie erwähnt produktähnlich. Dadurch wird aber im Übergangszustand der Substituent an C(6) schon zum Teil aus der Ebene des Benzolringes gedreht sein, was zu einem Abbau der sterischen Wechselwirkung zwischen O-C(1) und R-C(6) führen muss. Die beobachteten Beschleunigungseffekte sind also Ausdruck der verminderten sterischen Wechselwirkung im Übergangszustand. Die Geschwindigkeiten der (E),(Z)-Isomerisierung von **13** und **14** zeigen (Tab. 6), dass *t*-Butylgruppen in 5- oder 4-Stellung keinen Beschleunigungseffekt ausüben.

 Tabelle 6. Reaktionsgrössen der thermischen (E),(Z)-Isomerisierung der 2-(2'-Butenyl)phenole^{a)}^{b)}

Phenol	$(k(E) + k(Z)) \cdot 10^5$ (Min. ⁻¹)	$(k(E) + k(Z))_{rel}$	$\Delta H^\ddagger(E)$ (kcal · mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger(Z)$ (kcal · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger(E)$ (cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger(Z)$ (cal · grd ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta G(E)/(Z)$ (kcal · mol ⁻¹)
	3,18	1,0	-	-	-	-	-0,98 ^{c)}
(E)-29							
	6,53	2,05	-	-	-	-	-0,96 ^{c)}
(E)-30							
	15,6	4,91	31,7	30,3	-21	-22	-0,99 ^{c)} (-0,96)
(E)-12							
	2,38 ^{d)}	0,75	35,1	36,2	-17	-13	-0,91
(E)-13							
	2,15 ^{d)}	0,68	36,4	37,7	-14	-10	-0,86
(E)-14							

) Isomerisierungen in ca. 5proz. Decanlösung im Temperaturbereich von 200-250°. Wenn nichts anderes angegeben wird, beziehen sich die Angaben auf 230,0°; Fehlergrenzen ca. ± 5% (Signifikanzniveau 95%).

) Für die (E),(Z)-Isomerisierung von 2-(1'-Methyl-2'-butenyl)phenol in H₂O bei ca. 200° wurden folgende Werte gefunden: $\Delta H^\ddagger(E) = 35$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger(Z) = 33$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger(E) = -12$ cal · grd⁻¹ · mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger(Z) = -13$ cal · grd⁻¹ · mol⁻¹ [4].

c) Bei 200,5°.

d) Aus den Aktivierungsgrössen berechnet; vgl. auch exper. Teil, Kap. 3.3.

Bei einem Vergleich der ΔG_{150° -Werte in *Tabelle 4* und der ΔG_{200° -Werte in *Tabelle 6* fällt auf, dass ein Substituent an C(6) bei den 2-Propenylphenolen einen deutlichen Einfluss ausübt und das Gleichgewicht zugunsten des (Z)-Phenols verschiebt ($\Delta G_{150^\circ} = -1,28$ kcal/mol für (E)/(Z)-**7** bzw. $-0,84$ kcal/mol für (E)/(Z)-**9**), während bei den 2-Butenylphenolen **12**, **29** und **30** ein solcher Effekt nicht beobachtet wird. Es ist anzunehmen, dass die in der Reihe **7-9** zunehmende Stärke der intramolekularen H-Brücke (vgl. Kap. 2 und exper. Teil) in den (Z)-konfigurierten 2-Propenylphenolen hierfür verantwortlich ist ¹⁶).

Wie *Tabelle 4* entnommen werden kann, betragen die ΔS^\ddagger -Werte der [1,5]-H-Verschiebungen in den 2-Propenylphenolen etwa -16 bis -18 cal \cdot grad⁻¹ \cdot mol⁻¹. Andererseits findet man für [1,5]-H-Verschiebungen in reinen C-Systemen ΔS^\ddagger -Werte von etwa -5 bis -12 cal \cdot grad⁻¹ \cdot mol⁻¹ (vgl. die ausgezeichnete Zusammenstellung von *Spangler* [52]), während für die (E),(Z)-Isomerisierung von *N*-Methyl-2-(1'-propenyl)anilin ΔS^\ddagger -Werte von -20 und -22 cal \cdot grad⁻¹ \cdot mol⁻¹ ermittelt wurden [37], d. h. bei [1,5]-H-Verschiebungen scheint der Ordnungsgrad der Übergangszustände im Vergleich zu den Ausgangszuständen in der Reihe C, C[1,5]-H-, O, C-[1,5]-H- und N, C[1,5]-H-Verschiebung zuzunehmen ¹⁷). Möglicherweise ist hierfür das *n*-Elektronenpaar am Heteroatom (O bzw. N) verantwortlich, dessen Konjugation mit dem π -System auch im Übergangszustand zum Teil erhalten bleibt und ihm damit einen hohen Ordnungsgrad aufzwingt.





Abschliessend sei noch auf die bisher bei 2-Alkenyl- und 2-Alkadienylphenolen untersuchten H-Verschiebungen eingegangen. Sie sind in *Tabelle 7* zusammengestellt. Man erkennt, dass Ausdehnung der Konjugation wie in (E)-**31** die [1,5]-H-Verschiebung nach C(2') der Pentadienylgruppe erschwert, da hierbei die Konjugation im Butadiensystem der Seitenkette unterbrochen wird. Im ausgeprägten Kontrast hierzu steht die [1,5]-H-Verschiebung im 2-Allylphenol (**32**), die mit grosser Leichtigkeit schon bei $57,5^\circ$ erfolgt und *via* ω -Vinyl-*o*-chinomethan (= 6-(2'-Propenyliden)-2,4-cyclohexadienon) zur Bildung von 2*H*-Chromen führt (vgl. [1] [9] [54] [55]). Als treibende Kraft dieser Reaktion kann die schon im Übergangszustand weit fortgeschrittene Umwandlung von einem *sp*-hybridisierten in ein *sp*²-hybridisiertes C-Atom und die dadurch bedingte Ausdehnung der Konjugation verantwortlich gemacht werden (vgl. auch [18]). Beim Erhitzen von (1'*Z*, 3'*E*)-2-(1',3'-Pentadienyl)-phenol ((Z, E)-**31**) auf etwa 100° tritt eine (E),(Z)-Isomerisierung an der 3',4'-Doppelbindung ein, die *via* [1,7]-H-Verschiebung abläuft [38] (für weitere Beispiele siehe [52]). Die [1,7]-H-Verschiebung in (Z, E)- bzw. (Z, Z)-**31** ist demnach gegenüber der [1,5]-H-Verschiebung in (E),(Z)-**7** deutlich begünstigt. Auf 145° berechnet beträgt $k[1,7]/k[1,5] \approx 19$, was in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen steht [56].

Isomer zu 2-Vinylphenol (**5**) ist 2-Methylbenzaldehyd, in welchem im Vergleich zu **5** O und C(2') vertauscht sind. Ein Erhitzungsversuch (185° , 24 Std.) mit 2-Methylbenzaldehyd in D₂O/Dioxan zeigte, dass in dieser Verbindung unter den

¹⁶) Bei (E)- und (Z)-3,5-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol ist der Effekt noch ausgeprägter: $\Delta G_{150^\circ}(E)/(Z)$ beträgt $-0,26$ kcal/mol [37]. Auch hier weist die (Z)-Form die stärkere intramolekulare H-Brücke auf.

¹⁷) Ähnliches gilt auch für *Cope*-, *Claisen*- und *Amino-Claisen*-Umlagerungen (vgl. [53]). - Vor der Ordnung der Umlagerung werden die Umlagerungstermini angegeben.

Tabelle 7. *H*-Verschiebungen in 2-Alkenyl- und 2-Alkadienylphenolen

Reaktand	Reaktionstyp	Isomerisierungstemp. (°C)	$\tau_{1/2}$ (Std.)	E_a (kcal/mol)	Produkt	Lit.
 (<i>E</i>)-7	[1,5]	150°	5,6 ^{a)}	29,7	(<i>Z</i>)-7	b)
 (<i>E</i>)-31	[1,5]	190°	- ^{c)}	-	2-Äthyl-2 <i>H</i> -chromen	[38]
	[1,5]	57,5°	0,8 ^{d)}	-	2 <i>H</i> -Chromen	[54]
 (<i>Z,E</i>)-31	[1,7]	105°	11,9 ^{e)}	26,8	(<i>Z,Z</i>)-31	[38]

^{a)} In Decan.

^{b)} Diese Arbeit.

^{c)} In Octan; quantitative Umlagerung in 48 Std.

^{d)} In Benzol.

^{e)} In Octan.

genannten Bedingungen keine thermischen [1,5]-*H*-Verschiebungen eintreten¹⁸⁾. Bekannt ist hingegen, dass Systeme vom Typ des 2-Methylbenzaldehyds einer leichten Photo-enolisierung unterliegen (vgl. [43]).

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass sich die Bildung von *o*-Chinmethanen beim Erhitzen von 2-Vinylphenolen zur Synthese von Benzobicyclen heranziehen lässt, da sich die thermisch gebildeten *o*-Chinomethane durch intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion abfangen lassen [21]. Weitere interessante Beispiele wurden von *Gutsche et al.* [59] aufgefunden.

Die vorliegende Arbeit ist in den Jahren 1968/69 am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt worden. Ich danke meinem damaligen Laboranten, Herrn *Thomas Müller*, für die Ausführung zahlreicher Experimente und den analytischen und spektroskopischen Abteilungen des Institutes für Analysen und Spektren. Insbesondere danke ich Herrn *H. Frohofer* für D-Bestimmungen und Herrn Prof. *K. Grob* (EAWAG, Dübendorf/ZH) für die Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

¹⁸⁾ Bezüglich Tautomeriegleichgewichten bei Salicylaldiminen (= 2-Hydroxybenzylidenamine) und *o*-Hydroxy-azobenzolen vgl. [57] bzw. [58].

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. wurden mit dem *Mettler*-Gerät FP-2 bestimmt. - IR.-Spektren: Angaben in cm^{-1} . - NMR.-Spektren in CCl_4 bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Breite oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (= 0 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quartett, qi = Quintett, m = Multipllett und $br.$ = breit. - Die analytischen Gas-Chromatogramme (GC.) wurden an einem Fractovap, Modell D (FID) der Firma *C. Erba* ausgeführt. Die quantitativen Auswertungen der GC. erfolgten mit einem Disc-Integrator bei gestopften Säulen bzw. mit einem elektrischen Integrator der Firma *C. Erba* bei Glaskapillarkolonnen. Kolonnen: 4% XE-60 auf silanisiertem *Chromosorb G* (80-100 mesh), Länge 200 cm, Durchmesser 2 mm; Glaskapillarkolonnen (Kapillar-GC.) nach *Grob* [60] beladen mit XE-60, Länge 25-40 m, Durchmesser 0,4 mm. Trägergase: Wasserstoff für Kapillar-GC. und Stickstoff für GC. Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.) mit einem *F&M*-Gerät, Modell 770; Kolonne: 16% XE-60 auf *Chromosorb W* (60-80 mesh), $244 \times 1,9$ cm. - Die Bestimmung von $(E)/(Z)$ -Verhältnissen bei den Isomerisierungen wurde ohne Eichgemische durchgeführt. Bei Kinetik-Experimenten wurde ein Standard zugesetzt. - Dünnschichtchromatographie (DC.), auch präparative (präp. DC.), an Kieselgel $\text{HF}_{2.54}$ (*Merck*) mit Penthan/Äther 6,3:1 als Laufmittel, sofern keine anderen Angaben gemacht werden. Sprühreagens: 15proz. alkoholische Phosphormolybdänsäure. Säulenchromatographie an Kieselgel (0,05-0,2 mm: *Merck*). Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.). Destillation kleiner Substanzmengen im Kugelrohr mit Angabe der Luftbadtemperatur. - Das für die Kinetikversuche verwendete Decan wurde über Calciumhydrid im Vakuum unter Argon destilliert und aufbewahrt. Die Isomerisierungen erfolgten in gereinigten Pyrex-Bömbchen (Volumen 2-3 ml), die in Hochvakuum abgeschmolzen wurden, im Ölthermostaten (Konstanz $\pm 0,1^\circ$). Bei allen Deuterierungsexperimenten wurden die Bömbchen mit D_2O ausgekocht und unter trockenem Argon aufbewahrt. - Die quantitativen D-Bestimmungen erfolgten durch Verbrennung nach *Horáček* [61]-*Frohofer* mit IR.-spektroskopischer Analyse des erhaltenen Verbrennungswassers. Bezüglich der D-Bestimmungen mittels NMR. vgl. [8] und Kap. 2, exper. Teil.

1. Herstellung der Phenole. - 1.1. 2-Vinylphenol (**5**). Dieses Phenol wurde in Ausbeuten von 35-45% durch Decarboxylierung von *o*-Cumarsäure (= *trans-o*-Hydroxycimtsäure) i. V. bei 240-250° [20] erhalten. Vakuumdestillation unter Argon lieferte **5** in farblosen Kristallen, Smp. 29°. - NMR. (60 MHz): 7,4-6,45 (m , 4 arom. H, überlagert vom $d \times d$ von $\text{H}-\text{C}(1')$), 6,86 ($d \times d$, $J(1',2')$) = 17,8, $J(1',2'; \text{cis})$ = 11,0, $\text{H}-\text{C}(1')$, 5,63 ($d \times d$, $J(1',2')$; *trans*) = 17,8, $J(\text{gem})$ = 1,8, $\text{H}-\text{C}(2')$ *cis* zu Ar, 5,20 ($d \times d$, $J(1',2'; \text{cis})$) = 11,0, $J(\text{gem})$ = 1,8, $\text{H}-\text{C}(2')$ *trans* zu Ar, 5,75 ($br. s, \text{HO}$).

1.2. 2-Isopropenylphenol (**6**) und Derivate. 1.2.1. 2-(1'-Hydroxy-1'-methyläthyl)phenol (**17**). 0,1 mol Methylmagnesiumjodid in 50 ml Äther wurden mit 4,6 g (0,03 mol) Salicylsäure-methylester in 10 ml Äther umgesetzt [24]. Vorsichtige Aufarbeitung mit Ammoniumchloridlösung lieferte 2,6 g **17**, das beim Stehen im Eisschrank kristallisierte. Umkristallisation aus Hexan ergab **17** in grossen farblosen Prismen, Smp. 41,3°-41,8° (43-44° [24]). - IR. (CCl_4): 3610 (OH, frei), 3365 (OH, geb.), 1620, 1580, 1490 (Aromat), 1380, 1370 (gem. CH_3), 750 (4 benachb. arom. H). - NMR. (60 MHz): 9,2 (sehr $br. s, \text{HO}$), 7,15-6,50 (m , 4 arom. H), 4,5 (sehr $br. s, \text{HO}$), 1,50 ($s, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ und $3 \text{H}-\text{C}(2')$).

Bei Zugabe von einem Tropfen reiner Trifluoressigsäure zur Lösung von **17** in CCl_4 wurde sofort 2'-Hydroxy-2,4,4-trimethylflavan (**19**) (vgl. 1.2.4) erhalten. Beim Erhitzen von **17** in Pyridinlösung auf 135° entstand **6** (vgl. [21]).

1.2.2. 2-Isopropenylphenol (**6**) (vgl. [22] [24]). Durch Erhitzen von **17** auf etwa 150° bei 300 Torr wurde **6** in Ausbeuten von 70-75% erhalten. Auch bei sorgfältigster Fraktionierung (82-83°/10 Torr) enthielt das ölige **6** immer Spuren einer Begleitsubstanz (DC.-Evidenz), deren Anteil beim Stehen bei 0-20° rasch zunahm. Die Substanz, die einen grösseren R_f -Wert als **6** besass, liess sich durch Säulenchromatographie (Pentan/Äther 9:1) abtrennen. Sie wurde als (1-(2-Hydroxyphenyl)-1-methyläthyl)-(2'-isopropenylphenyl)äther (**18**) charakterisiert (vgl. 1.2.3). Chromatographisch reines **6** war nur für einige Stunden frei von **18**. - IR. (CCl_4 ; Film): 3620 (OH, frei), 3545 (OH, intramol. geb.), 1688, 1640 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 908 ($\text{C}=\text{CH}_2$). - NMR. (60 MHz): 7,2-6,55 (4 arom. H), 5,72 (s, HO), 5,25 (qi -artiges m , $^4J(2', \text{CH}_3) \approx 1,7$, $J(\text{gem}) \approx 2$, $\text{H}-\text{C}(2')$ *trans* zu Ar), 5,06 (qi -artiges m , $^4J(2', \text{CH}_3) \approx 1$, $J(\text{gem}) \approx 2$, $\text{H}-\text{C}(2')$ *cis* zu Ar), 2,04 ($d \times d$, $J \approx 1,7$ und 1, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$).

1.2.3. (1-(2-Hydroxyphenyl)-1-methyläthyl)-(2'-isopropenylphenyl)äther (**18**). Beim mehrwöchigen Stehen bei 0° schied sich **18** aus dem öligen **6** in grossen Prismen ab. Sie konnten durch Waschen mit Hexan und Umkristallisation aus Hexan rein erhalten werden, Smp. 86°. Der dimere Äther **18** liess sich

aus **6** auch durch Säulenchromatographie erhalten (vgl. 1.2.2). - IR. (CCl_4 ; CS_2): 3390 (OH, geb.), 1640 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1385, 1370 (gem. CH_3), 1220 ($\text{C}-\text{OH}$, Phenol), 897 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 749 (4 benachb. arom. H). - NMR. (60 MHz): 8,01 (*s*, HO), 7,35-6,40 (*m*, 8 arom. H), 5,12 (*m*, 1 $\text{H}-\text{C}(2')$), 5,02 (*m*, 1 $\text{H}-\text{C}(2')$), 2,15 (*d* \times *d*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$), 1,67 (*s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$). - MS.¹⁹⁾ (vgl. [62]): 268 (M^+ , sehr schwach), 135, 134 (100), 133, 132, 131, 119. - Molekulargewicht (osmometrisch): 269.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (268,34) Ber. C 80,56 H 7,51% Gef. C 80,35 H 7,73%

Durch Erwärmen in $\text{CCl}_4 > 50^\circ$ wurde **18** in **6** übergeführt (vgl. [21]).

1.2.4. 2'-Hydroxy-2,4,4-trimethylflavan (**19**) (vgl. [22-25]). Bei Zugabe von reiner Trifluoressigsäure zu Lösungen von **6**, **17** oder **18** in CCl_4 entstand augenblicklich **19** (NMR.-Evidenz). Nach dem Abdestillieren des CCl_4 wurde **19** aus Hexan umkristallisiert, Smp. 98° . - IR. (CCl_4 ; CS_2): 3600 (OH, frei), 3415 (OH, geb.), 1608, 1580, 1490 (Aromat), 749 (4 benachb. arom. H). - NMR. (60 MHz): 7,4-6,7 (*m*, 8 arom. H), 2,33 (*AB*-System, $J(AB)=15$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$), 1,73 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$), 1,47 und 1,22 (2*s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$). - MS.: 268 (M^+), 253, 135, 134. - Molekulargewicht (osmometrisch): 273.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (268,34) Ber. C 80,56 H 7,51% Gef. C 80,75 H 7,72%

1.2.5. (2-Isopropenylphenyl)methyläther (**15**). Reines **6** wurde unter Argon mit Dimethylsulfat in Natriumhydroxidlösung umgesetzt. Der Äther **15** wurde durch Kugelrohrdestillation bei $70-80^\circ/10$ Torr rein erhalten. - IR. (Film): 1635 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1240 (arom. Äther), 890 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 750 (4 benachb. arom. H). - NMR. (60 MHz): 7,3-6,6 (*m*, 4 arom. H), 4,80 (br. *m*, 2 $\text{H}-\text{C}(2')$), 3,74 (*s*, CH_3O), 2,07 (*m*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$).

1.3. (E)- und (Z)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol ((E)- und (Z)-**8**; vgl. [26] [29]). 50,0 g (0,31 mol) 2-Allyl-4,6-dimethylphenol [26] wurden in 150 ml gesättigter methanolischer Kaliumhydroxidlösung gelöst. Dann wurde unter N_2 solange Methanol abdestilliert, bis die Innentemp. 110° erreicht hatte. Das Gemisch wurde 6 Std. auf dieser Temp. gehalten, dann auf Eis gegossen und angesäuert. Das Phenolgemisch wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 47,3 g (94%) kristallines Rohprodukt erhalten, das laut Kapillar-GC. zu 79% aus (E)- und zu 21% aus (Z)-**8** bestand. Ausgangsmaterial war nicht mehr vorhanden. Dreimaliges Umkristallisieren aus Hexan ergab reines (E)-**8** (Gehalt an (Z)-**8** $< 0,1\%$, Kapillar-GC.-Evidenz) in farblosen, verfilzten Nadeln, Smp. 74° ($73,5-74^\circ$ [26]). - IR. (CCl_4 ; CS_2): 3590 (OH, «frei»²⁰⁾), 3535 (OH, chel. an Propenylgruppe; A(frei)/A(chel.) $\approx 1,5$), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 853 (isol. arom. H). - NMR. (60 und 100 MHz): 6,77 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(5)$), 6,64 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(3)$), 6,40 (*d* mit Feinaufspaltung, $J(1',2')=16$, $^4J(1', \text{CH}_3)\approx 1,5$, $\text{H}-\text{C}(1')$), 6,00 (*d* \times *qa*, $J(2',1')=16$, $^3J(2', \text{CH}_3)=6$, $\text{H}-\text{C}(2')$), 4,77 (*s*, HO), 2,16 und 2,10 (2*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$, $-\text{C}(6)$), 1,80 (*d* \times *d*, $^3J(\text{CH}_3, 2')=6$, $^4J(\text{CH}_3, 1')\approx 1,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$). - MS.: 162 (M^+ , 100), 147 (53), 119 (22).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,64 H 8,79%

(Z)-**8** liess sich in den Filtraten von (E)-**8** durch wiederholtes Auskristallisieren der (E)-Form bis auf etwa 80% anreichern. Säulenchromatographie und anschliessende präp. DC. lieferten nahezu reines (Z)-**8** (Gehalt an (E)-**8** 5,0%, Kapillar-GC.) als farbloses Öl, das bei $50-60^\circ/0,01$ Torr destilliert wurde. - IR. (CCl_4 , CS_2): 3565 (OH, «frei»²⁰⁾), 3530 (OH, chel. an Propenylgruppe; A(frei)/A(chel.) $\approx 0,7$), 680, 708 ($\text{CH}=\text{CH}$, *cis*). - NMR. (60 und 100 MHz): 6,78 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(5)$), 6,66 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(3)$), 6,30 (*d* mit Feinaufspaltung, $J(1',2')=11$, $\text{H}-\text{C}(1')$), 5,91 (*d* \times *qa*, $J(2',1')=11$, $^3J(2', \text{CH}_3)=6,7$, $\text{H}-\text{C}(2')$), 4,82 (*s*, HO), 2,18 (br. *s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$, $-\text{C}(6)$), 1,65 (*d* \times *d*, $^3J(\text{CH}_3, 2')=6,7$, $^4J(\text{CH}_3, 1')=1,7$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,14 H 8,72%

1.3.1. (E)-(4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenyl)methyläther ((E)-**16**). Es wurde aus reinem (E)-**8** mit Dimethylsulfat in Natriumhydroxidlösung bereitet. (E)-**16**, destilliert bei $90^\circ/6$ Torr, stellte ein farbloses Öl dar. - IR. (CCl_4 , CS_2): 1220 (arom. Äther), 996 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 852 (isol. arom. H). - NMR. (100 MHz): 6,92 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(5)$), 6,70 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(3)$) und Teil des *d* von $\text{H}-\text{C}(1')$), 6,54 (*d* mit Feinaufspaltung, $J(1',2')=16$, $\text{H}-\text{C}(1')$), 6,09 (*d* \times *qa*, $J(2',1')=16$, $^3J(2', \text{CH}_3)=6$, $\text{H}-\text{C}(2')$), 3,57 (*s*, CH_3O), 2,18 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$, $-\text{C}(6)$), 1,86 (*d* \times *d*, $^3J(\text{CH}_3, 2')=6$, $^4J(\text{CH}_3, 1')\approx 1$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$).

¹⁹⁾ Alle Massenspektren (MS.) an einem CEC-21-110B-Gerät bei 70 eV.

²⁰⁾ Möglicherweise handelt es sich hierbei ebenfalls um eine Bande für intramolekular chelierte OH-Gruppen (vgl. hierzu [33b]).

1.4. (*E*)- und (*Z*)-6-(*t*-Butyl)-4-methyl-2-(1'-propenyl)phenol ((*E*)- und (*Z*)-**9**). 2-Allyl-6-(*t*-butyl)-4-methylphenol (vgl. [63]) wurde wie unter 1.3 beschrieben zur Propenylverbindung **9** isomerisiert, die als (*E*)/(*Z*)-Gemisch (72% (*E*)- und 28% (*Z*)-**9**) in 90% Ausbeute isoliert wurde. Säulenchromatographie von 5,0 g des öligen (*E*)/(*Z*)-Gemisches an der 30fachen Menge Kieselgel mit Hexan lieferte zuerst 0,50 g reines (*Z*)-**9** und dann nach Mischfraktionen ca. 1,0 g reines (*E*)-**9**. Beide Isomere wurden nach Destillation bei 60–70°/0,01 Torr als farblose Öle erhalten. (*E*)-**9**: IR. (CCl₄; Film): 3640 (OH; vgl. [64]), 3590 (OH, «frei»²⁰), 3532 (OH, chel. an Propenylgruppe; A (frei)/A (chel.) ≈ 1,0), 1397, 1363 (C(CH₃)₃), 1178 (C–OH, Phenol), 964 (CH=CH, *trans*), 860 (isol. arom. H). – NMR. (60 und 100 MHz): 6,85 (br. s, H–C(5)), 6,73 (br. s, H–C(3)), 6,29 (*d* mit Feinaufspaltung, $J(1',2') = 15$, $^4J(1',\text{CH}_3) \approx 1.2$, H–C(1')), 5,99 ($d \times qa$, $J(2',1') = 15$, $^3J(2',\text{CH}_3) = 6.5$, H–C(2')), 4,92 (*s*, HO), 2,19 (*s*, H₃C–C(4)), 1,82 ($d \times d$, $^3J(\text{CH}_3, 2') \approx 6$, $^4J(\text{CH}_3, 1') \approx \text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$). 1.38 (*s*, (CH₃)₃C–C(6)).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,36 H 10,28%

(*Z*)-**9**: IR. (CCl₄; Film): 3570 (OH, «frei»²⁰), 3528 (OH chel. an Propenylgruppe; A (frei)/A (chel.) ≈ 0,4), 1393, 1363 (C(CH₃)₃), 1178 (C–OH, Phenol), 862 (isol. arom. H), 718 (CH=CH, *cis*;?).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 81,86 H 10,44%

1.5. (*E*)-4-Methyl-2-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**7**; vgl. [28]). Die in üblicher Weise durchgeführte Isomerisierung (vgl. 1.3) von 2-Allyl-4-methylphenol [28] lieferte ein Gemisch aus 90% (*E*)- und 10% (*Z*)-**7**. (*E*)-**7** liess sich durch mehrfache Kristallisation aus Hexan bei –5° in reiner Form gewinnen, Smp. ca. 11°. – IR. (CCl₄; CS₂): 3605 (OH, frei), 3540 (OH chel. an Propenylgruppe), 1178 (C–OH, Phenol), 965 (CH=CH, *trans*). – NMR. (60 MHz): 7,00 (schmales *m*, H–C(3)), 6,77 ($d \times d$, $J(\textit{ortho}) = 8$, $J(\textit{meta}) = 2,3$, H–C(5)), 6,55 (*d*, $J(\textit{ortho}) = 8$, H–C(6)), 6,48 (*d* mit Feinaufspaltung, $J(1',2') = 16$, H–C(1')), 6,11 ($d \times qa$, $J(2',1') = 16$, $^3J(2',\text{CH}_3) = 6,5$, H–C(2')), 4,98 (*s*, HO), 2,22 (*s*, H₃C–C(4)), 1,84 ($d \times d$, $^3J(\text{CH}_3, 2') = 6,5$, $^4J(\text{CH}_3, 1') \approx 1$, H₃C–C(2')).

C₁₀H₁₂O (148,20) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 80,94 H 8,27%

1.6. (*E*)-4-(*t*-Butyl)-2-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**10**). 2-Allyl-4-(*t*-butyl)phenol [65] wurde wie unter 1.3 beschrieben isomerisiert, wobei ein 9:1-Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-**10** erhalten wurde. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) wurde daraus reines (*E*)-**10** ((*Z*)-Gehalt < 0,5%) gewonnen. (*E*)-**10** stellte nach Destillation bei 70–80°/0,01 Torr ein farbloses Öl dar, das im Eisschrank erstarrte, Smp. 46–47,5°. – IR. (CCl₄; CS₂): 3605 (OH, frei), 3550 (OH chel. an Propenylgruppe; A (frei)/A (chel.) ≈ 2,3), 1365 (C(CH₃)₃), 1210 (C–OH, Phenol), 968 (CH=CH, *trans*), 822, 810 (2 benachb. arom. H). – NMR. (60 MHz): 7,19 (*d*, $J(\textit{meta}) = 2,2$, H–C(3)), 6,96 ($d \times d$, $J(\textit{ortho}) = 8,2$, $J(\textit{meta}) = 2,2$, H–C(5)), 6,56 (*d*, $J(\textit{ortho}) = 8,2$, H–C(6)), 6,48 (*d* mit Feinaufspaltung, $J(1',2') = 15,5$, H–C(1')), 6,10 ($d \times qa$, $J(2',1') = 15,5$, $^3J(2',\text{CH}_3) = 6$, H–C(2')), 5,31 (*s*, HO), 1,82 ($d \times d$, $J(\text{CH}_3, 2') = 6$, $J(\text{CH}_3, 1') \approx 1$, H₃C–C(2')), 1,27 (*s*, (CH₃)₃C–C(4)).

C₁₃H₁₈O (190,27) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,51 H 9,31%

1.7. (*E*)-2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**11**; vgl. [30]). – 1.7.1. (2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenyl)-methyläther (**21**). 39,5 g (4-Allyl-2,6-dimethylphenyl)methyläther (**20**), bereitet durch Methylierung von 4-Allyl-2,6-dimethylphenol [66] mit Dimethylsulfat in Natriumhydroxidlösung, wurden zusammen mit 0,13 g pulverisiertem Natriumhydroxid und 0,13 ml Eisenpentacarbonyl (vgl. [31]) unter N₂ und unter Rühren 20 Min. auf 180–190° erhitzt. Das Gemisch wurde in Äther aufgenommen und nacheinander mit 2N Essigsäure, 10proz. Natriumhydroxidlösung und Wasser gewaschen. Destillation bei 130–134°/10 Torr ergab **21** in 79% Ausbeute als farbloses Öl. – NMR. (60 MHz): 6,81 (br. s, H–C(3), –C(5)), 6,11 (*d*, Linien schwach verbreitert, $J(1',2') = 15,5$, H–C(1')), 6,01 ($d \times qa$, $J(2',1') = 15,5$, $^3J(2',\text{CH}_3) = 5,5$, H–C(2')), 3,62 (*s*, CH₃O), 2,20 (*s*, H₃C–C(2), –C(6)), 1,82 (*d*, Linien schwach verbreitert, $^3J(\text{CH}_3, 2') = 5$, H₃C–C(2')).

1.7.2. (*E*)-2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**11**). 15,0 g **21** wurden zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid in Äther, bereitet aus 4,1 g Magnesiumspänen und 25,5 g Methyljodid in 125 ml Äther, gegeben. Der Äther wurde abdestilliert, bis die Innentemp. 160–170° erreichte und die Äthanentwicklung begann. Nach beendeter Äthanentwicklung liess man abkühlen und nahm den Kolbeninhalt in Äther auf. Die ätherische Lösung wurde auf Eis gegossen und mit Ammoniumchlorid- und Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der kristalline Rückstand (13,8 g) portionsweise im Kugelrohr bei 160°/10 Torr destilliert. Die Destillate wurden vereinigt und 2mal

aus Hexan umkristallisiert: 4,8 g (35%) (*E*)-**11** als farblose Nadeln vom Smp. 80,9–81,2° (72–76° [30a], 73–74° [30b]); Gehalt an (*E*)-**11** > 99,5% (Kapillar-GC.-Evidenz). - IR. (CCl₄; CS₂): 3616 (OH, frei), 1192 (C–OH, Phenol), 960 (CH=CH, *trans*), 873 (isol. arom. H). - NMR. (60 und 100 MHz): 6,79 (br. s, H–C(3), –C(5)), 6,07 (*d* mit schwach verbreiterten Linien, $J(1',2') = 16$, H–C(1')), 5,97 ($d \times qa$, $J(2',1') = 16$, $^3J(2',CH_3) = 5,5$, H–C(2')), 4,47 (s, HO), 2,11 (s, H₃C–C(2), –C(6)), 1,79 (*d*, schwach strukturiert, $^3J(CH_3, 2') = 5$, H₃C–C(2')).

C₁₁H₁₄O (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,70 H 8,70%

1.8. (*E*)-2-(2'-Butenyl)-6-(*t*-butyl)phenol ((*E*)-**12**). Das Phenol (*E*)-**12** wurde nach früheren Angaben [32] durch thermische Umlagerung des entsprechenden (*a*-Methylallyl)-(2-(*t*-butyl)phenyl)äthers (**22**) bereitet. Es enthielt 3,0% des (*Z*)-Isomeren.

1.9. (*E*- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-5-(*t*-butyl)phenol ((*E*- und (*Z*)-**13**)²¹). - 1.9.1. (*a*-Methylallyl)-(3-(*t*-butyl)phenyl)äther (**23**). 22,5 g (0,15 mol) 3-(*t*-Butyl)phenol wurden in eine Lösung von 6,0 g (0,15 mol) Natriumhydroxid in 150 ml Dimethylformamid (DMF) und 10 ml Wasser gegeben. Es wurde mit 14,8 g (0,165 mol) 3-Chlor-1-buten versetzt und 4 Std. bei 45° gerührt. Dann wurde Wasser zugegeben, in Pentan aufgenommen und phenolische Produkte aus der Pentanphase durch Ausschütteln mit Claisen-Lauge [67] entfernt. Es wurden 25,3 g (83%) Rohäther **23** erhalten, der ein Gemisch aus 88% **23** und 12% des (2'-Butenyl)-Isomeren (GC.-Evidenz) darstellte. Durch Fraktionierung wurden bei 111,5–113°/0,2 Torr 12,3 g **23** erhalten (Gehalt an (2'-Butenyl)äther 2%). - IR. (CCl₄; CS₂): 1642 (CH=CH₂), 1600, 1580 (Aromat), 1270 (arom. Äther), 980, 923 (CH=CH₂), 783, 775 (3 benachb. arom. H). - NMR. (60 MHz): 7,1–6,3 (*m*, 4 arom. H), 6,1–5,5 (8-Linien-*m*, H–C(β)), 5,3–4,9 (*m*, 2 H–C(γ)), 4,63 (*qi*, $J(a,\beta) \approx ^3J(a, CH_3) \approx 6$, H–C(α)), 1,36 (*d*, $^3J(CH_3, \alpha) = 6$, H₃C–C(α)), 1,25 (*s*, (CH₃)₃C–C(3)).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,13 H 10,12%

1.9.2. Thermische Umlagerung des Äthers **23**. 6,1 g **23** wurden in 6,1 g *N,N*-Diäthylanilin (DÄA) gelöst und im abgeschmolzenen Bombenrohr i.HV. 1 Std. auf 245° erhitzt. Übliche Aufarbeitung (vgl. [32]) ergab 6,1 g Phenolgemisch, das laut GC. zu 77% aus (*E*)-**13**, zu 16% aus (*Z*)-**13** und zu 7% aus zwei weiteren Phenolen - wahrscheinlich (*E*- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-3-(*t*-butyl)phenol - bestand. Präp. GC. dieses Gemisches lieferte 1,1 g (*E*)-**13** (0,25% (*Z*)-**13** und 0,5% der isomeren 3-(*t*-Butyl)phenole enthaltend) und 0,41 g (*Z*)-**13** (16% (*E*)-**13** enthaltend). (*E*)-**13**: IR. (CCl₄; CS₂): 3610 (OH, frei), 3520 (OH, chel.), 1208 (C–OH, Phenol), 971 (CH=CH, *trans*), 813, 793 (2 benachb. arom. H). - NMR. (60 und 100 MHz): 6,87 (*d*, $J(ortho) = 8$, H–C(3)), 6,75 ($d \times d$, $J(ortho) \approx 8$, $J(meta) \approx 1,8$, H–C(4)), 6,69 (*d*, $J(meta) \approx 1,8$, H–C(6)), 5,52 (*m*, H–C(2'), –C(3')), 4,84 (s, HO), 3,22 (*m*, 2 H–C(1')), 1,68 (*m*, H₃C–C(3')), 1,24 (s, (CH₃)₃C–C(5)). - MS.: 204 (*M*⁺, 49), 189 (100), 147 (31).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,38 H 9,86%

(*Z*)-**13**: IR. (CCl₄; CS₂): 3610 (OH, frei), 3510 (OH, chel.), 1205 (C–OH, Phenol), 811, 788 (2 benachb. arom. H), schwache Bande bei 971 (CH=CH, *trans*), 700 (CH=CH, *cis*). - NMR. (60 und 100 MHz): 6,90 (*d*, $J(ortho) = 7,5$, H–C(3)), 6,76 ($d \times d$, $J(ortho) = 7,5$, $J(meta) \approx 2$, H–C(4)), 6,62 (*d*, $J(meta) \approx 2$, H–C(6)), 5,55 (*m*, H–C(2'), –C(3')), 4,79 (s, HO), 3,28 (*d*-artiges *m*, $J(1',2') \approx 5,5$, 2 H–C(1')), 1,75 (*d* mit Feinaufspaltung, $^3J(CH_3, 3') \approx 5$, H₃C–C(3')), 1,24 (s, (CH₃)₃C–C(5)). - MS.: 204 (*M*⁺, 53), 189 (100), 147 (31).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,13 H 9,64%

Bei der Hydrierung eines (*E*)/(*Z*)-Gemisches von **13** wurde als einziges Produkt 2-Butyl-5-(*t*-butyl)phenol erhalten.

1.10. (*E*- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-4-(*t*-butyl)phenol ((*E*- und (*Z*)-**14**)²¹). - 1.10.1. (*a*-Methylallyl)-(4-(*t*-butyl)phenyl)äther (**24**). Es wurde wie unter 1.9.1 beschrieben verfahren und aus 4-(*t*-Butyl)phenol **24** in 85% Ausbeute (Gehalt an (2'-Butenyl)äther ca. 12%) erhalten. Fraktionierung bei 84–86°/0,02 Torr ergab reines **24**, das noch 1,5% des (2'-Butenyl)isomeren enthielt. - IR. (CCl₄; CS₂): 1369 (C(CH₃)₃), 1243 (arom. Äther), 985, 923 (CH=CH₂), 827 (2 benachb. arom. H). - NMR. (60 MHz): 7,00 und 6,62 (*AA'**BB'*-System, $J(ortho) = 8,5$, H–C(3), –C(5), –C(2), –C(6)), 6,05–5,50 (*m*, H–C(β)), 5,25–4,85

²¹) Diese Versuche wurden unter Mitarbeit von Frau Dr. M. Gocoli-Greuter und Dr. H. Heimgartner ausgeführt (Zürich 1967).

(*qa*-artiges *m*, 2 H-C(γ)), 4,59 (*qi*, $J(a,\beta)=6$, H-C(*a*)), 1,33 (*d*, $^3J(\text{CH}_3, a)=6$, H₃C-C(*a*)), 1,25 (*s*, (CH₃)₃C-C(*4*)).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,17 H 9,43%

1.10.2. *Thermische Umlagerung von 24*. 5,0 g **24** wurden in 5,0 g DÄA gelöst und im abgeschmolzenen Bombenrohr i.HV. 15 Std. auf 250° erhitzt. Die Umlagerung verlief quantitativ und lieferte ein Gemisch aus 70% (*E*)-**14** und 30% (*Z*)-**14**, aus dem durch präp. GC. 1,23 g (*E*)-**14** (9,2% (*Z*)-**14** enthaltend) und 0,59 g (*Z*)-**14** (13,0% (*E*)-**14** enthaltend) isoliert wurden. (*E*)-**14**: IR. (CCl₄; CS₂): 3610 (OH, frei), 3520 (OH, chel.), 1205 (C-OH, Phenol), 973 (CH=CH, *trans*), 822, 807 (2 benachb. arom. H). - NMR. (100 MHz): 7,00 (*d* × *d*, teilweise verdeckt, $J(\textit{ortho})=8$, $J(\textit{meta})=2$, H-C(*5*)), 6,95 (*d*, schwach erkennbar, H-C(*3*)), 6,60 (*d*, schwach strukturiert, $J(\textit{ortho})=8$, H-C(*6*)), 5,56 (*m*, $J(2',3')\approx 16$, H-C(*2'*), -C(*3'*)), 4,86 (*s*, HO), 3,36 (*m*, 2 H-C(*1'*)), 1,70 (*m*, H₃C-C(*3'*)), 1,26 (*s*, (CH₃)₃C-C(*4*)). - MS.: 204 (*M*⁺, 36), 189 (100), 147 (24).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,39 H 9,82%

(*Z*)-**14**: IR. (CCl₄; CS₂): 3610 (OH, frei), 3510 (OH, chel.), 1368 (C(CH₃)₃), 1215 (C-OH, Phenol), 822, 807 (2 benachb. arom. H), 702 (CH=CH, *cis*). - NMR. (100 MHz): 6,98 (*m*, H-C(*3*), -C(*5*)), 6,54 (*d*, $J(\textit{ortho})=9$, H-C(*6*)), 5,55 (*m*, $J(2',3')=11$, H-C(*2'*), -C(*3'*)), 4,79 (*s*, HO), 3,32 (*d* mit Feinaufspaltung, $J(1',2')\approx 5$, 2 H-C(*1'*)), 1,77 (*d* mit Feinaufspaltung, H₃C-C(*3'*)), 1,25 (*s*, (CH₃)₃C-C(*4*)). - MS.: 204 (*M*⁺, 36), 189 (100), 147 (25).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,36 H 9,91%

1.11. (*E*)-2-(2'-Butenyl)-6-methylphenol ((*E*)-**29**) und (*E*)-2-(2'-Butenyl)phenol ((*E*)-**30**). Siehe [32].

2. Deuterierungsexperimente. - Für die Experimente wurde unter Argon destilliertes 99,7proz. Deuteriumoxid eingesetzt. Dioxan, Pyridin und Octan wurden über Calciumhydrid in Argon-Atmosphäre destilliert. Alle Experimente erfolgten in Pyrex-Bombenrohren, die mit Deuteriumoxid ausgedämpft und i.HV. getrocknet worden waren. Der Deuteriumeinbau in die Vinylseitenkette der Substrate wurde NMR.-spektroskopisch anhand der Abnahme der ¹H-NMR.-Signale verfolgt; für quantitative Bestimmungen wurden 10 Integrationen ausgeführt. Bei den Phenolen diente die Summe der aromatischen Protonen als interner Integrationsstandard. Genauere Werte ergaben sich bei der Vermessung der aus den Phenolen hergestellten Methyläther unter Verwendung der Methoxygruppe als Integrationsstandard.

2.1. *Erhitzen von 2-Vinylphenol (5) in Deuteriumoxid/Dioxan*. In zwei Bombenrohre (Versuch A und B) wurden je 0,500 g **5**, 5,0 ml Dioxan und 5,0 ml Deuteriumoxid sowie ca. 1% Hydrochinon (bezogen auf **5**) gegeben. Die Bombenrohre wurden i.HV. abgeschmolzen und 4 Std. auf 150,0 ± 0,1° erhitzt. Dann wurde mit Wasser und Natriumchlorid versetzt und die Phenolphase in Äther aufgenommen. Die Ätherphase wurde mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das zurückgewonnene **5** wurde rasch bei 60-90°/10 Torr destilliert (Ausbeute 67%; NMR.-Integrationswerte, siehe Tab. 8).

Tabelle 8. Integrationswerte des deuterierten 2-Vinylphenols (**5**) und seines Methyläthers

Versuch	2-Vinylphenol (5)		Methyläther von 5		
	4 arom. H, HO und H-C(<i>1'</i>)	2 H-C(<i>2'</i>)	4 arom. H, H-C(<i>1'</i>)	CH ₃ O	2 H-C(<i>2'</i>)
A	6,00	1,68	5,02	3,00	1,65
B	6,00	1,61	4,97	3,00	1,66

Methylierung des deuterierten **5** wurde wie folgt vorgenommen: 1 mmol **5** wurde unter Argon in 2 mmol 10proz. Natriumhydroxidlösung gelöst und bei 35-40° mit 1,5 mmol Dimethylsulfat unter Rühren versetzt. Es wurde 1 Std. auf 40° erwärmt, dann 10 Min. auf 80°. Die organische Phase wurde in Pentan aufgenommen, mit 10proz. Natriumhydroxidlösung gewaschen und eingengt. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Spuren von Dimethylsulfat (Störung bei der NMR.-Integration) 10 Min. mit *Claisen-Lauge* [67] auf 40° erwärmt und dann wie üblich aufgearbeitet. Der Methyläther von **5** wurde bei 60-70°/10 Torr destilliert (NMR.-Integrationswerte siehe Tab. 8).

Versuche, den D-Einbau in die Methylengruppe (H an C(2')) von **5** durch längeres Erhitzen von **5** in D₂O/Dioxan zu steigern, scheiterten an der raschen Polymerisation von **5**.

2.2. *Erhitzen von 2-Isopropenylphenol (6) in Deuteriumoxid/Dioxan.* In jeweils zwei Bombenrohre wurden je ca. 300 mg **6**, 5,0 ml Dioxan, 3,0 ml Deuteriumoxid und ca. 1% Hydrochinon (bezogen auf **6**) gegeben. Nach dem Abschmelzen wurde i.HV. 7,5 (Versuch A, B), 15,0 (Versuch C, D), 22,5 (Versuch E, F), 45 (Versuch G, H) bzw. 360 Min. (Versuch I, K) auf 142,5±0,1° erhitzt. Die Aufarbeitung, Methylierung und NMR.-Integrationen erfolgten wie unter 2.1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in den Tab. 9 und 10 zusammengestellt.

Mit zunehmendem Deuterierungsgrad der Methylidengruppe in **6** (2 H-C(2')) verschwand im IR. (Film) des Methyläthers **15** ν(C=C) bei 1635 cm⁻¹ und γ(=CH₂) bei 890 cm⁻¹; eine neue Bande tauchte bei 718 cm⁻¹ auf (γ(=CD₂)?).

Tabelle 9. *Deuterierung von 2-Isopropenylphenol (6) in Deuteriumoxid/Dioxan bei 142,5°*

Versuch	Eingesetzte Menge 6 (mg)	Erhitzungs-dauer (Min.)	Zurückgewonnene Menge 6 ^{a)} nach Destillation (mg%)	Destillations-rückstand von 6 ^{b)} (mg%)	Destillat 6 und Rückstand ^{c)} (%)
A	303,5	7,5	273,9/90,5	7,2/2,4	93
B	309,1	7,5	250,2/83	26,6/8,8	92
C	301,5	15,0	265,6/86	12,2/4	90
D	310,0	15,0	226,3/73	61,3/20	93
E	308,2	22,5	225,6/73	62,8/20	93
F	299,9	22,5	217,8/73	64,8/21	94
G	323,5	45,0	204,7/63	103,0/32	95
H	322,4	45,0	206,8/64	96,1/30	94
I	491,0 ^{d)}	360,0	295,0/60	156,3/32	92
K	496,0 ^{d)}	360,0	298,0/60	160,2/32	92

^{a)} Destillation bei 40-50°/0,01 Torr.

^{b)} Die Destillationsrückstände bestanden in allen Fällen zur Hauptsache aus einem ca. 1:1-Gemisch (DC.-Evidenz) von **6** und **17**.

^{c)} Bezogen auf die eingesetzte Menge **6**.

^{d)} Es wurde ein Gemisch von 5,0 ml Deuteriumoxid und 5,0 ml Dioxan verwendet.

Tabelle 10. *Integrationswerte der deuterierten 2-Isopropenylphenole (6) und der entsprechenden Methyläther 15*

Versuch	2-Isopropenylphenol (6)			(2-Isopropenylphenyl)methyläther (15)				D/Molekel	
	4 arom. H	2 H-C(2')	H ₃ C-C(1')	arom. H	2 H-C(2')	H ₃ C-C(1')	CH ₃ O	aus NMR.	aus Ver-brennungs-analyse
A	4,00	1,14	2,84	- ^{a)}	-	-	-	-	-
B	4,00	1,16	2,91	4,08	1,18	2,88	3,00	0,94	1,06
C	4,00	0,45	2,82	3,98	0,50	2,89	3,00	1,61	1,90
D	4,00	0,48	2,89	4,01	0,53	2,95	3,00	1,52	1,82
E	4,00	0,21	2,50	4,03	0,31	2,80	3,00	1,89	2,34
F	4,00	0,22	2,56	4,00	0,28	2,89	3,00	1,83	2,30
G	4,00	0,12	2,27	4,05	0,23	2,48	3,00	2,29	2,87
H	4,00	0,12	2,35	4,06	0,23	2,49	3,00	2,28	2,84
I	4,00	<0,1	<0,4	3,86	0,18	0,64	3,00	4,18	-
K	4,00	<0,1	<0,4	3,90	0,13	0,32	3,00	4,55	-

^{a)} Versuch A bei der Methylierung verlorengegangen.

2.3. Erhitzen von *O*-Deuterio-2-isopropenylphenol (*O*-d-6) in Octan. 5,0 g reines 6 wurden in 30 ml trockenem Äther gelöst und die Lösung 4mal mit je 3,0 ml Deuteriumoxid geschüttelt. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther durch Abdestillieren (in einer mit Deuteriumoxid vorbehandelten Apparatur) entfernt und *O*-d-6 im Kugelrohr (mit Deuteriumoxid vorbehandelt) bei 45–55°/0,01 Torr destilliert. Die Verbrennungsanalyse lieferte 1,02 D/Molekel. In jeweils zwei Bombenrohre wurden je 0,500 g *O*-d-6, gelöst in 10,0 ml Octan, gegeben und nach dem Abschmelzen i.HV. 7,5 (Versuch A, B), 15,0 (Versuch C, D), 30 (Versuch E, F) und 60 Min. (Versuch G, H) auf 142,5 ± 0,1° erhitzt. Das Octan wurde bei 30° i.V. abdestilliert und der Rückstand nach 2.1 methyliert. Die NMR.-Integrationswerte des destillierten Methyläthers 15 sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. Integrationswerte des Methyläthers 15 aus dem auf 142,5° in Octan erhitzten *O*-Deuterio-2-isopropenylphenol (*O*-d-6)

Versuch	Erhitzungsdauer (Min.)	4 arom. H	2 H-C(2')	H ₃ C-C(1')	CH ₃ O
A	7,5	- ^{a)}	-	-	-
B	7,5	3,99	1,55	3,00	3,00
C	15,0	4,00	1,45	2,97	3,00
D	15,0	3,93	1,48	2,98	3,00
E	30,0	3,94	1,48	2,98	3,00
F	30,0	4,02	1,49	3,03	3,00
G	60,0	3,92	1,49	2,91	3,00
H	60,0	3,98	1,48	2,92	3,00

^{a)} Versuch A bei der Methylierung verlorengegangen.

2.4. Erhitzen von 2-Isopropenylphenol (6) in Deuteriumoxid/Pyridin. In jeweils zwei Bombenrohre wurden je 0,500 g 6, 5,0 ml Pyridin und 5,0 ml Deuteriumoxid sowie 1% Hydrochinon (bezogen auf 6) gegeben. Nach dem Abschmelzen i.HV. wurde 15,0 (Versuch A, B) bzw. 30,0 Min. (Versuch C, D) auf 142,5 ± 0,1° erhitzt und wie unter 2.1 angegeben verfahren. Der destillierte Methyläther 15 wurde der NMR.-Integration unterworfen (siehe Tab. 12).

Tabelle 12. Integrationswerte des Methyläthers 15 aus dem auf 142,5° in D₂O/Pyridin erhitzten 2-Isopropenylphenol (6)

Versuch	Erhitzungsdauer (Min.)	4 arom. H	2 H-C(2')	H ₃ C-C(1')	CH ₃ O
A	15,0	3,81	1,17	1,76	3,00
B	15,0	3,79	1,20	1,78	3,00
C	30,0	3,69	0,55	0,80	3,00
D	30,0	3,77	0,56	0,80	3,00

2.5. Erhitzen von 2-Isopropenylphenol (6) in Deuteriumoxid/*O*-Deuterio-essigsäure/Dioxan. In jeweils zwei Bombenrohre wurden je 0,500 g 6, 5,0 ml 20proz. *O*-Deuterio-essigsäure in D₂O, 5,0 ml Dioxan und ca. 1% 2,4,6-Tri-*t*-butylphenol (bezogen auf 6) gegeben. Nach dem Abschmelzen i.HV. wurde 15,0 (Versuch A, B) bzw. 30 Min. (Versuch C, D) auf 142,5 ± 0,1° erhitzt. Aus den Ansätzen A und B wurde 6 nach Destillation bei 40–50°/0,02 Torr in 71% Ausbeute (Destillationsrückstand 4,5%), aus den Ansätzen C und D in 66% Ausbeute (Destillationsrückstand 16%) zurückerhalten. Die NMR.-Integration von A und B ergab 0,99 H für 2 H-C(2') und 2,17 H für H₃C-C(1'); für C und D 0,56 H für 2 H-C(2') und 1,00 H für H₃C-C(1'). Die Destillationsrückstände enthielten noch 17 (DC.-Befund).

2.6. Erhitzen von (2-Isopropenylphenyl)methyläther (15) in Deuteriumoxid/Dioxan. In drei Bombenrohre wurden jeweils 0,220–0,250 g 15, 2,5 ml Dioxan, 2,5 ml Deuteriumoxid und ca. 1% Hydrochinon (bezogen auf 15) gefüllt. Nach dem Abschmelzen i.HV. wurde 1,5 bzw. 24 Std. auf 142,5 ± 0,1° erhitzt

Tabelle 13. Integrationswerte von (2-Isopropenylphenyl)methyläther (15) nach Erhitzen in Deuteriumoxid/Dioxan auf 142,5°

Erhitzungsdauer (Std.)	4 arom. H	2 H-C(2')	H ₃ C-C(1')	CH ₃ O
1	3,94	2,00	2,97	3,00
5	3,92	1,85	2,70	3,00
24	3,85	1,48	2,29	3,00

und der Äther 15 danach zurückgewonnen (95-99% Ausbeute). Die NMR.-Integrationswerte des gereinigten 15 sind in Tab. 13 zusammengestellt.

2.7. Erhitzen von (E)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol ((E)-8) in Deuteriumoxid/Dioxan. 1,003 g (E)-8 (Gehalt an (Z)-8 < 0,1%) wurden im Bombenrohr mit 5,0 ml Dioxan, 5,0 ml Deuteriumoxid und 1,4% Hydrochinon (bezogen auf (E)-8) versetzt. Nach dem Abschmelzen wurde i.HV. 30 Std. auf 144,6° erhitzt, dann das Phenol in Äther aufgenommen, mit Wasser geschüttelt, die Ätherphase getrocknet und anschliessend der Äther abdestilliert: 900 mg phenolischer Rückstand, der zu 97,8% aus (E)-8 und 2,2% aus (Z)-8 bestand. Durch mehrfache Kristallisation aus Hexan wurden 600 mg (E)-8 (Gehalt an (Z)-8: < 0,1%) und aus den vereinigten Mutterlaugen ein (E)-8/(Z)-8-Gemisch mit einem Anteil von 11% (Z)-8 erhalten. Hieraus wurden durch präp. DC. 15,6 mg (Z)-8 (Gehalt an (E)-8: 5,0%) isoliert. Die NMR.-Integration von (E)-8 ergab (Standard H₃C-C(4) und -C(6)): 3,55 H für H-C(3) und -C(5) sowie H-C(1') und -C(2'), 3,08 H für H₃C-C(2'); Standard H₃C-C(2'): 3,45 H für H-C(3) und -C(5) sowie H-C(1') und C(2'), 5,83 H für H₃C-C(4) und -C(6). An C(2') befanden sich im Minimum also 0,50 H.

Die NMR.-Integration von (Z)-8 ergab (Standard H₃C-C(4) und -C(6)): 2,01 H für H-C(3) und -C(5), 1,02 H für H-C(1') und -C(2'), 3,04 H für H₃C-C(2'); Standard H₃C-C(2'): 1,98 H für H-C(3) und -C(5), 1,00 H für H-C(1') und -C(2'), 5,92 H für H₃C-C(4) und -C(6). An C(2') befanden sich also < 0,05 H. Entsprechend erschien H-C(1') als br. s (6,29) und H₃C-C(2') als schwach aufgespaltenes br. d (1,69).

In einem zweiten Ansatz wurde (E)-8 wie voranstehend beschrieben 48 Std. auf 180° erhitzt. Aus dem Gemisch wurde (E)-8 in 50% Ausbeute zurückgewonnen und durch Kristallisation aus Hexan gereinigt. - NMR. (60 und 100 MHz): 6,77 (br. s, H-C(5)), 6,65 (br. s, H-C(3)), 6,40 (br. s mit Feinaufspaltungen, H-C(1')), 6,00 (m, restl. H-C(2')), 4,76 (s, HO), 2,14 und 2,08 (2s, H₃C-C(4) und -C(6)), 1,80 (s mit Feinaufspaltung, H₃C-C(2')). Die Integration von H-C(1') und -C(2') (Standard H₃C-C(4) und -C(6) bzw. H₃C-C(2')) ergab 1,06 H, also 0,94 D an C(2'). - MS.: 164 (15,5), 163 (54,5), 162 (30,0). Dies entspricht ca. 0,86 D/Molekel.

2.8. Erhitzen von (E)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenylmethyläther ((E)-16) in Deuteriumoxid/Dioxan. In einem Bombenrohr wurden 0,820 g (E)-16, 2,5 ml Deuteriumoxid, 2,5 ml Dioxan und 1% Hydrochinon (in bezug auf (E)-16) i.HV. abgeschmolzen. Es wurde 116 Std. auf 154,4 ± 0,1° erhitzt und 16 nach Destillation bei 95°/10 Torr in 83% Ausbeute zurückgewonnen. Im Kapillar-GC. war nur der Pik von (E)-16 erkennbar. Die NMR.-Integration (CH₃O-Gruppe als Standard) ergab: 2,86 H für H-C(3), -C(5) und -C(1'), 0,96 H für H-C(2'), 6,01 H für H₃C-C(4) und -C(6) und 3,00 H für H₃C-C(2'). Dies entspricht 0,18 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 0,13 D/Molekel.

2.9. Erhitzen von (E)-2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenol ((E)-11) in Deuteriumoxid/Dioxan. 0,250 g (E)-11 (Gehalt an (Z)-11 2,5%) wurden in 2,5 ml Deuteriumoxid und 2,5 ml Dioxan im abgeschmolzenen Bombenrohr 24 Std. auf 185° erhitzt. Es wurde wie üblich aufgearbeitet. Kugelrohrdestillation ergab 50 mg (20%) (E)-11 (Gehalt an (Z)-11 4,4%) zurück. Die NMR.-Integration (Standard H₃C-C(2) und -C(6)) ergab: 1,83 H für H-C(1') und -C(2'), 3,00 H für H₃C-C(2'), das als d bei 1,79 erschien. An C(2') können also maximal 0,17 H gegen D ausgetauscht worden sein.

2.10. Erhitzen von 2-Methylbenzaldehyd in Deuteriumoxid/Dioxan. 0,250 g 2-Methylbenzaldehyd wurden wie unter 2.9 beschrieben 24 Std. auf 185° erhitzt. Im zurückgewonnenen Aldehyd war laut NMR.-Integration (Standard: CHO-Gruppe bei 10,03 ppm) kein Deuterium in die Methylgruppe eingebaut worden.

3. Kinetik der (E),(Z)-Isomerisierung der 2-Propenyl- und 2-Butenylphenole. - Die Isomerisierungskinetiken wurden bei den 2-Propenylphenolen in ca. 2proz. Decanlösung, der 1% Hydrochinon (in bezug auf Substanz) zugesetzt worden war, und bei den 2-Butenylphenolen in ca. 5proz. Decanlösung

in Pyrexbömbchen (Volumen 2-3 ml) ausgeführt. Die Pyrexbömbchen wurden i.HV. unter Feuchtigkeitsausschluss (Trocknungsrohr mit $Mg(ClO_4)_2$ beim Vakuumansatz) abgeschmolzen.

Das Erhitzen erfolgte bei den 2-Propenylphenolen im Ölthermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0.05^\circ$), bei den 2-Butenylphenolen im Bombenofen (Temperaturkonstanz $\pm 0.3^\circ$). Die (E)/(Z)-Verhältnisse wurden mittels Kapillar-GC. (XE60-Beschichtung) für die Propenyl- und mittels GC. (XE60-beladene Kolonne) für die Butenylphenole ohne Verwendung von Eichkurven bestimmt. Bei den Propenylverbindungen verwendete man 3-Allylmesitol (AM) oder 2-(*t*-Butyl)-4-methylphenol (BMP) als Standard; die Stoffbilanz war bei allen Versuchen $> 95\%$. Die Auswertungen erfolgten entweder graphisch (Butenylverbindungen) oder mit einem Kleincomputer (Wang 600) unter Verwendung der Beziehungen: $k(E) + k(Z) = 1/t \cdot \ln[(A_0 - A_G)/(A_t - A_G)]$ bzw. $k(E) + k(Z) = 1/t \cdot \ln[(K \cdot a - a')/(K \cdot a - a') - (K + 1)x]$, wobei t = Zeit, $k(E)$, $k(Z)$ = spezifische Geschwindigkeit der Isomerisierung des (E)- bzw. (Z)-Phenols, A_0 = Konzentration (%) des Phenols zur Zeit $t = 0$, A_t = Konzentration (%) des Phenols zur Zeit t , A_G = Konzentration (%) des Phenols im Gleichgewicht, K = Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung, a = Anfangskonzentration (%) des (E)- bzw. (Z)-Phenols, a' = Anfangskonzentration (%) des (Z)- bzw. (E)-Phenols und x = Konzentration des (Z)- bzw. (E)-Phenols zur Zeit t vermindert um a' . Bei den $k(E) + k(Z)$ -Werten werden die Standardabweichungen angegeben.

3.1. 2-Propenylphenole. - 3.1.1. (E)-4-Methyl-2-(1'-propenyl)phenol ((E)-7). Temp. 145,0-155,0°, Standard BMP. 145,0°: (E)-7(Gl.) = 82,44%, (Z)-7(Gl.) = 17,56%, nach 72 Std., $K = 4,69$; $k(E) + k(Z) = (1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 10 MP.²², $\tau_{1/2} = 550 \text{ Min.}$

150,0°: (E)-7(Gl.) = 82,12%, (Z)-7(Gl.) = 17,88%, nach 48 Std., $K = 4,59$; $k(E) + k(Z) = (2,06 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 336 \text{ Min.}$

154,9°: (E)-7(Gl.) = 81,71%, (Z)-7(Gl.) = 18,29%, nach 44 Std., $K = 4,47$; $k(E) + k(Z) = (2,76 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 251 \text{ Min.}$

3.1.2. (E)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol ((E)-8). Temp. 144,5-156,0°, Standard AM. 144,6°: (E)-8(Gl.) = 79,03%, (Z)-8(Gl.) = 20,97%, nach 42 Std., $K = 3,77$; $k(E) + k(Z) = (3,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 231 \text{ Min.}$

150,0°: (E)-8(Gl.) = 78,75%, (Z)-8(Gl.) = 21,25%, nach 22 Std., $K = 3,70$; $k(E) + k(Z) = (4,59 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 151 \text{ Min.}$

155,7°: (E)-8(Gl.) = 78,87%, (Z)-8(Gl.) = 21,13%, nach 23 Std., $K = 3,73$; $k(E) + k(Z) = (7,03 \pm 0,10) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 98,5 \text{ Min.}$

3.1.3. Vergleichende Isomerisierung von (E)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol ((E)-8), (E)-2'-Deuterio-4,6-dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol (2'-d-(E)-8) und (E)-O,2'-Dideuterio-4,6-dimethyl-2-(1'-propenyl)phenol (O,2'-d₂-(E)-8). Die genannten Phenole wurden i.HV. bei 50° sublimiert. O,2'-d₂-(E)-8 wurde durch Schütteln einer ätherischen Lösung von 2'-d-(E)-8 mit D₂O (3mal) bereitet. O,2'-d₂-(E)-8 wurde in Glaswaren gehandhabt, die mit D₂O vorbehandelt worden waren. Das Abschmelzen der Pyrexbömbchen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit. Die Isomerisierungen wurden in Iproz. Decanlösung ohne Standard bei 150,2° ausgeführt; vgl. Tab. 14. 2'-d-(E)-8 enthielt 0,94 D an C(2') (vgl. 2.7).

Tabelle 14. Isomerisierung von (E)-8, 2'-d-(E)-8 und O,2'-d₂-(E)-8 in Decanlösung bei 150,2°^{a)}

Zeit (Min.)	(E)-8		2'-d-(E)-8		O,2'-d ₂ -(E)-8	
	(E)-Form (%)	(Z)-Form (%)	(E)-Form (%)	(Z)-Form (%)	(E)-Form (%)	(Z)-Form (%)
0	100,0	< 0,1	99,73	~ 0,27	100,0	< 0,1
90	93,35	6,65	93,62	6,38	97,49	2,51
180	88,68	11,32	89,80	10,20	95,38	4,62
300	85,27	14,73	86,76	13,24	93,39	6,61
72 Std.	79,82	20,18	79,90	20,10	79,85	20,15

^{a)} Alle Werte sind aus Doppelbestimmungen ermittelt.

²²⁾ Gl. = Gleichgewicht, MP. = Messpunkte.

Die Werte in *Tab. 14* liefern folgende Geschwindigkeitskonstanten: (*E*)-**8**: $k(E) + k(Z) = (4,41 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$; *O*,2'-d₂-(*E*)-**8**: $k(E) + k(Z) = (1,35 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$. Die *k*-Werte von 2'-d-(*E*)-**8** sind erwartungsgemäss zeitabhängig. Es ergibt sich für $k(E) + k(Z)$: $4,24 \cdot 10^{-3}$ (90 Min.), $3,93 \cdot 10^{-3}$ (180 Min.) und $3,58 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$ (300 Min.). Extrapolation auf $t=0$ ergibt $k(E) + k(Z) \approx (4,55 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$.

3.1.4. (*E*)-4-(*t*-Butyl)-2-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**10**). Temp. 150,0–170,0°, Standard BMP. 150,0°: (*E*)-**10**(Start) = 98,10%, (*Z*)-**10**(Start) = 2,90%; (*E*)-**10**(Gl.) = 80,80%, (*Z*)-**10**(Gl.) = 19,20%, nach 41 Std., $K = 4,21$; $k(E) + k(Z) = (2,39 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 290 \text{ Min.}$

160,0°: (*E*)-**10**(Start) = 96,38%, (*Z*)-**10**(Start) = 3,62%; (*E*)-**10**(Gl.) = 79,60%, (*Z*)-**10**(Gl.) = 20,40%, nach 30 Std., $K = 3,90$; $k(E) + k(Z) = (5,04 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 138 \text{ Min.}$

170,0°: (*E*)-**10**(Start) = 96,25%, (*Z*)-**10**(Start) = 3,75%; (*E*)-**10**(Gl.) = 79,90%, (*Z*)-**10**(Gl.) = 20,10%, nach 30 Std., $K = 3,97$; $k(E) + k(Z) = (10,80 \pm 0,18) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 64 \text{ Min.}$

3.1.5. (*E*)- und (*Z*)-6-(*t*-Butyl)-4-methyl-2-(1'-propenyl)phenol ((*E*)- und (*Z*)-**9**). Temp. 145,0–155,0°, Standard BMP. 145,0°: (*E*)-**9**(Start) = 98,71%, (*Z*)-**9**(Start) = 1,29%; (*E*)-**9**(Gl.) = 73,19%, (*Z*)-**9**(Gl.) = 26,81%, nach 16 Std., $K = 2,73$; $k(E) + k(Z) = (6,50 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 107 \text{ Min.}$

150,0°: (*E*)-**9**(Start) = 98,52%, (*Z*)-**9**(Start) = 1,48%; (*E*)-**9**(Gl.) = 73,18%, (*Z*)-**9**(Gl.) = 26,82%, nach 16 Std., $K = 2,73$; $k(E) + k(Z) = (9,57 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 72 \text{ Min.}$

150,0°: (*E*)-**9**(Start) = 5,02%, (*Z*)-**9**(Start) = 94,98%; (*E*)-**9**(Gl.) = 72,91%, (*Z*)-**9**(Gl.) = 27,09%, nach 18 Std., $K = 2,69$; $k(E) + k(Z) = (9,27 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 75 \text{ Min.}$

154,9°: (*E*)-**9**(Start) = 98,20%, (*Z*)-**9**(Start) = 1,80%; (*E*)-**9**(Gl.) = 73,21%, (*Z*)-**9**(Gl.) = 26,79%, nach 8 Std., $K = 2,73$; $k(E) + k(Z) = (14,04 \pm 0,10) \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 8 MP., $\tau_{1/2} = 49 \text{ Min.}$

3.2. *Kontrollexperimente*. - 3.2.1. *Erhitzen von* (*E*)-2,6-Dimethyl-4-(1'-propenyl)phenol ((*E*)-**11**). Eine 2proz. Lösung von (*E*)-**11** in Decan, der 1‰ Hydrochinon und Methyl-(2-naphthyl)äther als Standard zugesetzt worden war, wurde 22,5 bzw. 48 Std. auf 153° in abgeschmolzenen Bömbchen erhitzt. (*E*)-**11** blieb unter diesen Bedingungen unverändert. Der Gehalt an (*Z*)-**11** (1,0%) änderte sich ebenfalls nicht.

3.2.2. *Erhitzen von* (*E*)-4,6-Dimethyl-2-(1'-propenyl)phenyl)methyläther ((*E*)-**16**). 200,0 mg (*E*)-**16** wurden in 1,8 ml Decan, das ca. 0,2 mg Hydrochinon enthielt, i.HV. 15 Std. auf 159,6° erhitzt. Es wurde keine Veränderung festgestellt (GC.-Evidenz). (*E*)-**16** wurde nach Destillation in 93% Ausbeute zurückerhalten. IR. und NMR. dieser Probe waren vollkommen identisch mit den Spektren von nicht erhitztem (*E*)-**16**.

3.3. 2-Butenylphenole. - 3.3.1. (*E*)-2-(2'-Butenyl)phenol ((*E*)-**30**). 200,5°: (*E*)-**30**(Start) = 91,92%, (*Z*)-**30**(Start) = 8,08%; (*E*)-**30**(Gl.) = 73,81%, (*Z*)-**30**(Gl.) = 26,19%, nach 125 Tagen, $K = 2,82$; $k(E) + k(Z) = 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 2,18 \cdot 10^4 \text{ Min.}$ (= 363 Std.).

3.3.2. (*E*)-2-(2'-Butenyl)-6-methylphenol ((*E*)-**29**). 200,5°: (*E*)-**29**(Start) = 96,24%, (*Z*)-**29**(Start) = 3,76%; (*E*)-**29**(Gl.) = 73,40%, (*Z*)-**29**(Gl.) = 26,60%, nach 70 Tagen, $K = 2,76$; $k(E) + k(Z) = 6,53 \cdot 10^{-5} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 1,06 \cdot 10^4 \text{ Min.}$ (= 177 Std.).

3.3.3. (*E*)-2-(2'-Butenyl)-6-(*t*-butyl)phenol ((*E*)-**12**). 200,5°: (*E*)-**12**(Start) = 97,74%, (*Z*)-**12**(Start) = 2,26%; (*E*)-**12**(Gl.) = 74,07%, (*Z*)-**12**(Gl.) = 25,93%, nach 700 Std., $K = 2,86$; $k(E) + k(Z) = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 5 MP., $\tau_{1/2} = 4,44 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 74 Std.).

230,0°: (*E*)-**12**(Start) = 97,05%, (*Z*)-**12**(Start) = 2,95%; (*E*)-**12**(Gl.) = 72,28%, (*Z*)-**12**(Gl.) = 27,72%, nach 286 Std., $K = 2,61$; $k(E) + k(Z) = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 621 \text{ Min.}$ (= 10,4 Std.).

240,0°: (*E*)-**12**(Start) = 97,05%, (*Z*)-**12**(Start) = 2,95%; (*E*)-**12**(Gl.) = 71,85%, (*Z*)-**12**(Gl.) = 28,15%, nach 127 Std., $K = 2,55$; $k(E) + k(Z) = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 333 \text{ Min.}$ (= 5,55 Std.).

3.3.4. (*E*)- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-5-(*t*-butyl)phenol ((*E*)- und (*Z*)-**13**²¹). 225,0°: (*E*)-**13**(Start) = 99,72%, (*Z*)-**13**(Start) = 0,28%; (*E*)-**13**(Gl.) = 70,50%, (*Z*)-**13**(Gl.) = 29,50%, nach 750 Std., $K = 2,39$; $k(E) + k(Z) = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 5 MP., $\tau_{1/2} = 4,11 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 68,5 Std.).

225,0°: (*E*)-**13**(Start) = 16,60%, (*Z*)-**13**(Start) = 83,40%; (*E*)-**13**(Gl.) = 70,20%, (*Z*)-**13**(Gl.) = 29,80%, nach 750 Std., $K = 2,36$; $k(E) + k(Z) = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 5 MP., $\tau_{1/2} = 4,02 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 67 Std.).

230,0°: (*E*)-**13**(Start) = 86,24%, (*Z*)-**13**(Start) = 13,76%; (*E*)-**13**(Gl.) = 71,33%, (*Z*)-**13**(Gl.) = 28,67%, nach 311 Std., $K = 2,49$; $k(E) + k(Z) = 2,495 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 2,78 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 46,3 Std.).

240,0°: (*E*)-**13**(Start) = 86,24%, (*Z*)-**13**(Start) = 13,76%; (*E*)-**13**(Gl.) = 71,02%, (*Z*)-**13**(Gl.) = 28,98%, nach 127 Std., $K = 2,45$; $k(E) + k(Z) = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2} = 1,37 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 22,8 Std.).

3.3.5. (*E*)- und (*Z*)-2-(2'-Butenyl)-4-(*t*-butyl)phenol ((*E*)- und (*Z*)-**14**²¹). 225,0°: (*E*)-**14**(Start) = 89,80%, (*Z*)-**14**(Start) = 10,20%; (*E*)-**14**(Gl.) = 70,20%, (*Z*)-**14**(Gl.) = 29,80%, nach 602 Std., $K = 2,36$; $k(E) + k(Z) = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 5 MP., $\tau_{1/2} = 4,55 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 75,9 Std.).

- 225,0°: (E)-**14**(Start)=13,00%, (Z)-**14**(Start)=87,00%; (E)-**14**(Gl.)=69,50%, (Z)-**14**(Gl.)=30,50%, nach 602 Std., $K=2,29$; $k(E)+k(Z)=1,61 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2}=4,31 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 71,8 Std.).
- 230,0°: (E)-**14**(Start)=93,90%, (Z)-**14**(Start)=6,10%; (E)-**14**(Gl.)=70,30%, (Z)-**14**(Gl.)=29,70%, nach 311 Std., $K=2,37$; $k(E)+k(Z)=2,42 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2}=2,87 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 47,8 Std.).
- 240,0°: (E)-**14**(Start)=93,80%, (Z)-**14**(Start)=6,10%; (E)-**14**(Gl.)=70,65%, (Z)-**14**(Gl.)=29,35%, nach 127 Std., $K=2,41$; $k(E)+k(Z)=4,84 \cdot 10^{-4} \text{ Min.}^{-1}$, 6 MP., $\tau_{1/2}=1,43 \cdot 10^3 \text{ Min.}$ (= 23,9 Std.).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H.-J. Hansen*, in *B.S. Thyagarajan's 'Mechanisms of Molecular Migrations'*, Wiley-Interscience, New York 1971, Vol. 3, S. 177.
- [2] *E. Schmid, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 55, 1625 (1972).
- [3] *Gy. Fráter & H. Schmid*, *Helv.* 49, 1957 (1966).
- [4] *E. N. Marvell & B. Schatz*, *Tetrahedron Letters* 1967, 67.
- [5] *Y. Nakamura, R. Hollenstein, J. Zsindely, H. Schmid & W. E. Oberhänsli*, *Helv.* 58, 1949 (1975); *M. Müly, J. Zsindely & H. Schmid*, *ibid.* 58, 610 (1975).
- [6] *Gy. Fráter*, *Tetrahedron Letters* 1976, 4517.
- [7] *C. Moreau, F. Rouessac & J. M. Conia*, *Tetrahedron Letters* 1970, 3527.
- [8] *A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn & H. Schmid*, *Helv.* 48, 1297 (1965).
- [9] *H.-J. Hansen*, Symposium on 'Orbital Symmetry Correlations in Organic Chemistry', Cambridge 1969; *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chimia* 23, 190 (1969); *idem*, *ibid.* 24, 89 (1970).
- [10] *M. R. Willcott, R. L. Cargill & A. B. Sears*, *Progress in phys. org. Chemistry* 9, 25 (1972).
- [11] *R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Green & E. W. Heyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1404 (1967).
- [12] *D. S. Glass, R. S. Boikess & S. Winstein*, *Tetrahedron Letters* 1966, 999.
- [13] *J. M. Conia*, *Bull. Soc. chim. France* 1968, 3057; *R. Bloch, P. Le Perchec, F. Rouessac & J. M. Conia*, *Tetrahedron* 24, 5971 (1968); *J. M. Conia*, in 'XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry', Boston 1971, Vol. 1, S. 228.
- [14] *H. M. R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* 81, 597 (1969).
- [15] *W. R. Roth*, *Chimia* 20, 229 (1966).
- [16] *H. M. Frey & R. Walsh*, *Chem. Rev.* 69, 103 (1969).
- [17] *W. Oppolzer, E. Pfenniger & K. Keller*, *Helv.* 56, 1807 (1973); *W. Oppolzer*, *ibid.* 56, 1812 (1973).
- [18] *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 56, 2924 (1973).
- [19] *E. N. Marvell & W. Whalley*, in *S. Patai's 'The Chemistry of the Hydroxyl Group'*, Interscience Publ., New York 1971, Part 2, S. 719.
- [20] *B. B. Corson, W. J. Heintzelmann, L. H. Schwarzman, H. E. Tiefenthal, R. J. Lokken, J. E. Nickels, G. R. Atwood & F. J. Pavlik*, *J. org. Chemistry* 23, 544 (1958).
- [21] *R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 55, 1675 (1972).
- [22] *K. Fries, W. Gross-Selbeck & O. Wicke*, *Liebigs Ann. Chem.* 402, 305 (1914).
- [23] *W. Baker, R. F. Curtis & J. F. W. McOmie*, *J. chem. Soc.* 1952, 1774.
- [24] *L. I. Smith & W. W. Prichard*, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 771 (1940).
- [25] *M. Grunetz*, *Ann. Chim.* 10, 378 (1938).
- [26] *L. Claisen & E. Tietze*, *Liebigs Ann. Chem.* 449, 81 (1926).
- [27] *D. S. Tarbell*, *Org. Reactions* 2, 1 (1944).
- [28] *L. Claisen & O. Eisleb*, *Liebigs Ann. Chem.* 401, 34 (1913).
- [29] *E. N. Marvell, R. J. Dupzyk, J. L. Stephenson & R. Anderson*, *J. org. Chemistry* 25, 608 (1960).
- [30] a) *A. Nickon & B. R. Aaronoff*, *J. org. Chemistry* 29, 3014 (1964); b) *E. Zbiral, O. Saiko & F. Wessely*, *Mh. Chem.* 95, 512 (1964); vgl. auch *H. Griengl & W. Sieber*, *ibid.* 104, 1008 (1973).
- [31] *G. Riezebos, A. G. Peto & B. North*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 86, 31 (1967).
- [32] *Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 52, 335 (1969).
- [33] a) *A. W. Baker & A. T. Shulgin*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5358 (1958); b) *idem*, *Spektrochim. Acta* 20, 153 (1964).
- [34] *M. Ōki, H. Hosoya & H. Iwamura*, *Bull. chem. Soc. Japan* 34, 1391 (1961).
- [35] *Y. Armand & P. Arnaud*, *Ann. Chim.* 9, 433 (1964).
- [36] *M. Ōki & H. Iwamura*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 576 (1967); *M. Ōki, H. Iwamura, T. Onoda & M. Iwamura*, *Tetrahedron* 24, 1905 (1968).

- [37] R. Wehrli, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 2034 (1977).
- [38] R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1828 (1972).
- [39] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1385 (1972).
- [40] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 54, 2313 (1971).
- [41] C. W. Jefford, priv. Mitteilung 1975.
- [42] C. W. Jefford, A. F. Boschung & C. G. Rimbault, *Tetrahedron Letters* 1974, 3387.
- [43] P. G. Sammes, *Tetrahedron* 32, 405 (1976).
- [44] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 853 (1969); N. T. Anh, «Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972, S. 220, 224ff.
- [45] A. F. Thomas, 'Deuterium Labeling in Organic Chemistry', Meredith Corp., New York 1971, S. 188ff.
- [46] W. R. Roth & J. König, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 24 (1966).
- [47] G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 334 (1955).
- [48] W. R. Roth & J. König, *Liebigs Ann. Chem.* 688, 28 (1965).
- [49] E. N. Marvell, B. J. Bureson & T. Crandall, *J. org. Chemistry* 30, 1030 (1965).
- [50] S. J. Rhoads & N. R. Raulins, *Org. React.* 22, 1 (1975).
- [51] K.-F. Wedemeyer, in «Phenole», Houben-Weyl Bd. 6, Teil 1c, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976, S. 502ff.
- [52] C. W. Spangler, *Chem. Rev.* 76, 187 (1976).
- [53] S. Jolidon & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 978 (1977).
- [54] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* 51, 1510 (1968); *idem*, *ibid.*, in Vorbereitung; vgl. auch J. Zsindely, Dissertation Universität Zürich 1971.
Dissertation Universität Zürich 1971.
- [55] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chemistry in Britain* 5, 111 (1970).
- [56] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2511 (1965).
- [57] G. O. Dudek & E. P. Dudek, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2407 (1966).
- [58] E. Lippert, D. Samuel & E. Fischer, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69, 155 (1965); G. Wettermark, M. E. Langmuir & D. G. Anderson, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 476 (1965).
- [59] B. A. M. Oude-Alink, A. W. K. Chan & C. D. Gutsche, *J. org. Chemistry* 38, 1993 (1973).
- [60] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); *idem*, *ibid.* 51, 718 (1968).
- [61] J. Horáček, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 26, 772 (1961).
- [62] H. J. Veith & M. Hesse, *Helv.* 52, 2004 (1969).
- [63] B. Miller, *J. org. Chemistry* 30, 1964 (1965).
- [64] R. F. Goddu, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4533 (1960).
- [65] A. B. Sen & R. P. Rastogi, *J. Indian chem. Soc.* 30, 355 (1953).
- [66] D. S. Tarbell & J. F. Kincaid, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 728 (1940); F. Kalberer, K. Schmid & H. Schmid, *Helv.* 39, 555 (1956).
- [67] L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* 418, 96 (1919).