

Aromatische sigmatropische H-Verschiebungen und Claisen-Umlagerungen*

Von H.-J. HANSEN und H. SCHMID

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

A general introduction into sigmatropic H- and C-shifts is given. In the following chapter aromatic sigmatropic H-transfers as well as O,C and C,C [3,3]- and [5,5]-rearrangements are discussed. Thermal [1,5s] H-transfers occur in *ortho*-vinyl phenols (cf. scheme 11). This can be demonstrated by deuterium labelling experiments. The thermal *cis-trans* isomerisation of *ortho*-propenyl phenols is also induced by [1,5s] H-shifts (cf. scheme 12). Thermal [1,5s] homosigmatropic H-shifts are observed in *ortho*-allyl substituted phenols (cf. scheme 14 and 15). [1,7a] sigmatropic H-transfers occur when *ortho*- (buta-1,3-dienyl) phenols are transformed thermally into Δ^2 -chromenes (cf. scheme 17 and 19). H,C/H,C [1,7a]-rearrangements cause the thermal equilibration of *cis,cis*- and *cis,trans-ortho*-dipropenyl benzene (cf. scheme 22).

Aromatic [3s,3s] sigmatropic rearrangements represent the first reaction step of the conversion of propargyl aryl ethers into Δ^3 -chromenes (cf. scheme 31 and 32).

The Claisen rearrangement of *ortho*-allyl cyclohexadienones, also a [3s,3s] rearrangement, proceeds *via* a chair-like and boat-like geometry of the activated complex (cf. scheme 29 and 30). [5s,5s] sigmatropic rearrangements were established in the thermolysis of penta-2,4-dienyl phenyl ethers which are transformed into *para*-penta-2,4-dienyl-phenole (cf. scheme 33). The thermal behaviour of certain quinone ketals can also be explained by degenerated [5s,5s] rearrangements (cf. scheme 37).

1. Einleitung

Unter sigmatropischen Reaktionen¹ versteht man einstufige unkatalysierte Umlagerungen organischer Moleküle, bei denen eine durch ein oder mehrere Doppel- oder Dreifachbindungen (π -Systeme) flankierte Einfachbindung (σ -Bindung) unter Reorganisation des π -Systems in eine neue Position wandert. Bekannte Beispiele für diesen Reaktionstyp sind [1,5]- und [1,7]-H-Verschiebungen sowie die Claisen- und Cope-Umlagerungen.

Die denkbar einfachste sigmatropische Umlagerung in einem neutralen, ungeladenen System – und nur solche werden im folgenden behandelt – stellt die [1,3]-H-Verschiebung dar (Abb.1). Die «wandernde» σ -Bindung ist die C–H-Bindung. Erfolgt die Lösung der C(1)-H-Bindung und die hierzu synchrone Erzeugung der neuen

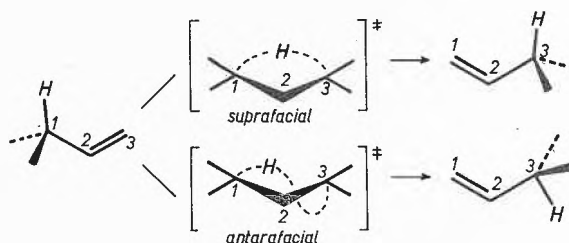


Abb. 1

C(3)-H-Bindung auf derselben Seite des 3C-Systems (Allylsystem), so spricht man von einem in bezug auf das Allylsystem suprafacialen (s) Prozeß, im anderen Fall (Bindungslösung und Bindungserzeugung auf den entgegengesetzten Seiten des Allylsystems) handelt es sich um einen antarafacialen (a) Vorgang. Aus Symmetriegründen entfallen beim wandernden H-Atom natürlich diese Unterscheidungsmöglichkeiten.

Der aktivierte Komplex (Übergangszustand) dieser und anderer sigmatropischer Reaktionen läßt sich in erster Näherung durch zwei aufeinander einwirkende Quasiradikale darstellen, die aus der homolytischen Spaltung der wandernden σ -Bindung resultieren (Abb.2). Die Bindungsbeziehung zwischen den zwei formalen Radikalpartnern wird dabei im Sinne von WOODWARD und HOFFMANN u. a.^{1,2,3,4} durch die obersten, einfach besetzten Atom (AO)- bzw. Hückel-Molekülorbitale (HMO's) kontrolliert*. Eine bindende Beziehung ist nur zwischen einfach besetzten AO's bzw. HMO -Zentren gleicher Phase möglich. Der aktivierte Komplex der thermischen [1,3]-Umlagerung, bei der keiner der Quasiradikalpartner elektronisch angeregt ist, kann

* Vgl. auch die Übersichtsartikel^{5,6,7,8,9}.

² K. FUKUI und H. FUJIMOTO, in B. S. THYAGARAJAN, *Mechanisms of Molecular Migrations*, Interscience, New York 1969, Vol. II, S. 117.

³ M. J. S. DEWAR, in *Aromaticity*, Special Publication No. 21 of the Chemical Society, London 1967, S. 177; M. J. S. DEWAR, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.

⁴ H. E. ZIMMERMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1563, 1566.

⁵ S. I. MILLER, in V. GOLD, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, London 1968, Vol. 6, S. 185.

⁶ G. B. GILL, *Quart. Rev.* 22 (1968) 338.

⁷ J. A. BERSON, *Accounts Chem. Res.* 1 (1968) 152.

⁸ D. SEEBACH, *Fortsch. chem. Forsch.* 11 (1969) 177.

⁹ H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Chem. Britain* 5 (1969) 111.

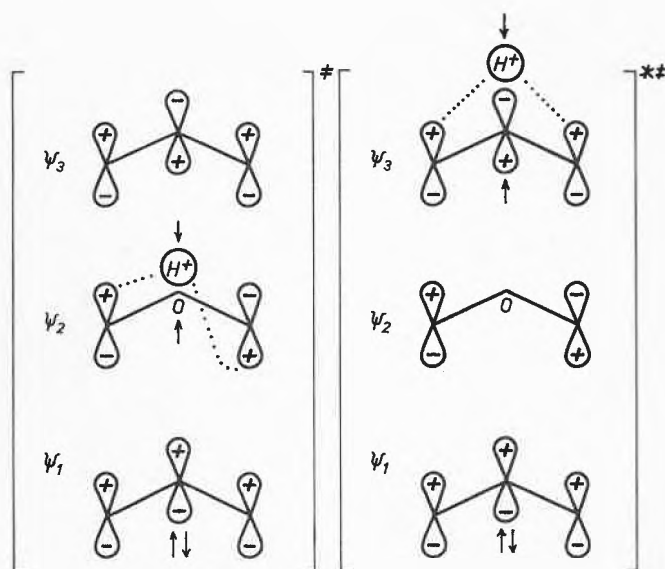
* Etwas erweiterte Fassung eines an der Universität Lausanne am 19. November 1969 gehaltenen Vortrages.

¹ R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2511; R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797.

somit durch das mit einem Elektron besetzte $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms und durch das doppelt besetzte unterste $\text{HMO}\psi_1$ und durch das mit einem Elektron besetzte $\text{HMO}\psi_2$ des Allylradikals versinnbildlicht werden. Man erkennt, daß nur eine antarafaciale Wanderung des H-Atoms, d.h. eine $[1,3a]$ -Umlagerung möglich ist. Der $[1,3s]$ -Prozeß ist thermisch verboten! Die Ordnung $[i,j]$ der Reaktion wird dabei durch die formal kleinstmögliche Zahl der im aktivierten Komplex involvierten Zentren der beiden Quasiradikalpartner bestimmt.

Energetisch günstig wäre eine $[1,3a]$ -H-Verschiebung nur in einem starren Allylsystem. Aus sterischen Gründen ist sie aber dort äußerst unwahrscheinlich und bisher auch noch nicht beobachtet worden.

Bei einer photochemischen Umlagerung ist der Allylteil angeregt, d.h. das sich im Grundzustand in ψ_2 befindende Elektron wird in ψ_3 promoviert. Eine photochemische $[1,3s]$ -H-Umlagerung erscheint deshalb möglich¹⁰ (Abb. 2).



thermisch ($[1,3a]$ -Prozeß) photochemisch ($[1,3s]$ -Prozeß)
Abb. 2. Schema der aktivierten Komplexe der $[1,3]$ -H-Umlagerung

Stereochemisch äquivalent den photochemischen Reaktionen können H-Verschiebungen an Komplexen der Übergangmetalle ablaufen^{11, 12, 13}.

Betrachten wir nun den Fall einer thermischen C,C- $[1,3]$ -sigmatropischen Umlagerung (Abb. 3). Das Kohlenstoffatom 1', in dem sich das einsame Elektron in einem sp^3 - oder $2p$ -Orbital befindet, kann entweder suprafacial, d.h. unter Retention der Konfiguration, oder antarafacial, d.h. unter Inversion der Konfiguration wandern. Aus dem HMO-Schema ist ersichtlich (Abb. 3),

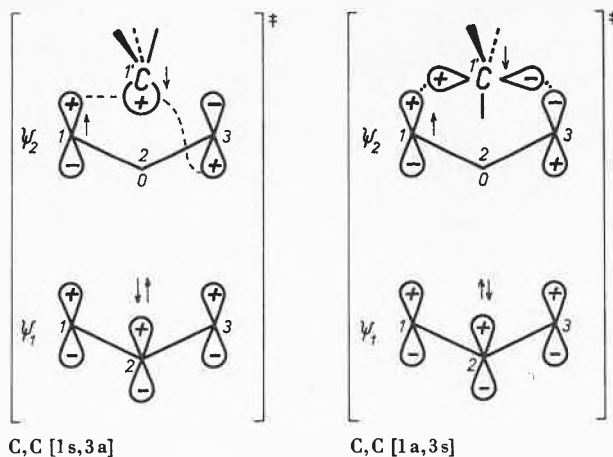


Abb. 3. Schema der aktivierten Komplexe der $[1,3]$ -C-Umlagerung

daß thermisch im ersten Fall nur ein $[1s,3a]$ -, im zweiten Fall hingegen ein $[1s,3s]$ -Prozeß «erlaubt» ist. Ein C,C- $[1s,3a]$ -Prozeß ist wie eine $[1,3a]$ -H-Umlagerung sterisch höchst unwahrscheinlich. Die $[1a,3s]$ -Verschiebung ist kürzlich in starren, gespannten bicyclischen Systemen realisiert worden^{7, 14}. Photochemische C,C- $[1s,3s]$ -Verschiebungen sind ebenfalls bekannt^{15, 16}.

Von der nächsthöheren Ordnung sind $[1,5]$ -H-Verschiebungen, die in Penta-1,3-dienen zu beobachten sind (Abb. 4).

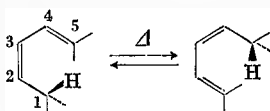


Abb. 4. $[1,5s]$ -H-Verschiebung

Man erkennt aus dem MO-Diagramm des Übergangszustandes, daß thermisch nur $[1,5s]$ -Umlagerungen möglich sind (Abb. 5, Reaktionskomplex aus Pentadienyl-

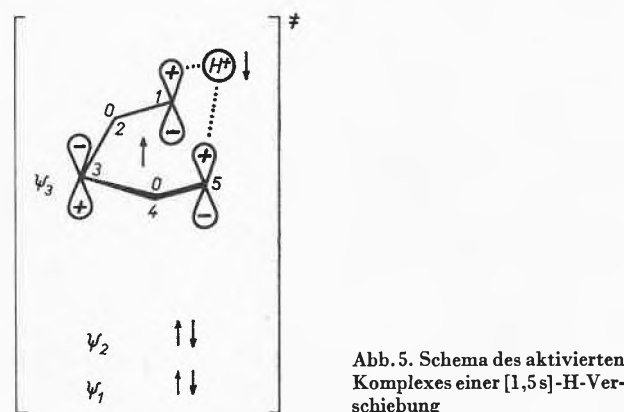


Abb. 5. Schema des aktivierten Komplexes einer $[1,5s]$ -H-Verschiebung

¹⁰ W. G. DAUBEN und W. T. WIPKE, *Pure Appl. Chem.* 9 (1964) 539.

¹¹ F. D. MANGO und J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2484.

¹² L. ROOS und M. ORCHIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 5502.

¹³ W. T. HENDRIX, F. G. COWHERD und J. L. V. ROSENBERG, *Chem. Comm.* 1968, 97; F. G. COWHERD und J. L. V. ROSENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 2158.

¹⁴ S. MASAMUNE, S. TAKADA, N. NAKATSUKA, R. VUKOV und E. N. CAIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4322; W. R. ROTH und A. FRIEDRICH, *Tetrahedron Letters* 1969, 2607.

¹⁵ R. C. COOKSON, *Quart. Rev.* 22 (1968) 423

¹⁶ E. BAGGIOLINI, H. P. HAMLOW, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Chimia* 23 (1969) 181; *ibid.*, *Chem. Comm.* 1969, 1103.

und H-Radikal). Reaktionen dieser Art sind weit verbreitet und gut untersucht (vgl.^{17, 18, 19}).

Kürzlich ist auch eine photochemische [1,5a]-H-Umlagerung beschrieben worden²⁰.

Die *cis*-Doppelbindung kann im Pentadienylsystem durch einen Dreiring ersetzt werden. Bei 160 bis 180° lagert sich *cis*-Methyl-vinylcyclopropan (1) in einer [1,5s]homosigmatropischen Reaktion in *cis*-Hexa-1,4-dien (2) um (Abb. 6)²¹. Bei etwa 400° stehen 1 und 2 im Gleichgewicht, in welchem 2 stark vorherrscht²².

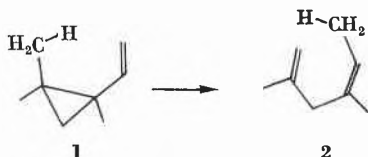


Abb. 6

[1,7]-H-Verschiebungen erfolgen thermisch antarafacial (Abb. 7), photochemisch suprafacial hinsichtlich des Heptatrienylrestes.

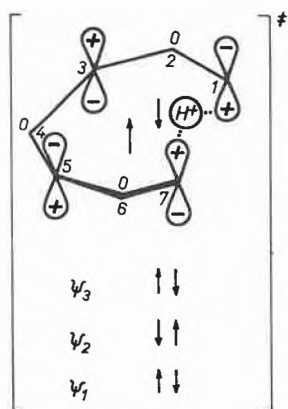


Abb. 7. Schema des aktivierten Komplexes einer [1,7a]-H-Verschiebung

Bekanntestes Beispiel einer [1,7a]-H-Verschiebung stellt die thermische Äquibrierung von Vitamin D₂ und Praecalciferol dar²³.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die thermischen H-Verschiebungen in Polyenylsystemen suprafacial verlaufen können, wenn die formal kleinstmögliche Zahl der im aktivierten Komplex involvierten Elektronen (dieje-

nigen der wandernden σ -Bindung und der beteiligten π -Bindungen) den Hückel-Zahlen $4n + 2$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) entsprechen. Antarafaciale Umlagerungen sind thermisch bei einer Elektronenzahl von $4n$ (Anti-Hückel-Zahl) «erlaubt»³. Bei photochemischen und an Metallkomplexen ablaufenden H-Verschiebungen gilt das Umgekehrte. Die Realisierbarkeit der Umlagerungen wird, abgesehen von den genannten Regeln, in starkem Maße von geometrischen und anderen Faktoren bestimmt.

2. Aromatische sigmatropische Umlagerungen

Wir kommen nun auf die sogenannten aromatischen sigmatropischen Umlagerungen zu sprechen⁹. Es sind dies Umlagerungen, bei denen mindestens einer der Quasiradikalpartner des Aktivierungskomplexes sich durch aromatische MO's beschreiben läßt. Im folgenden soll zunächst näher auf aromatische sigmatropische H-Verschiebungen eingegangen werden.

2.1. Sigmatropische H-Verschiebungen

[1,3]-H-Verschiebungen

Formal würde die thermische Isomerisierung von 5-Methylcyclohexa-1,3-dien (3) in Toluol (4) eine [1,3]-H-Verschiebung darstellen (Abb. 8). Entsprechend der oben gegebenen Definition läßt sich der aktivierte Komplex einer solchen Verschiebung als Kombination eines Quasi-H- und Quasibenzyl-Radikals formulieren (Abb. 9). Erlaubt wäre also nur eine [1,3a]-Umlagerung.

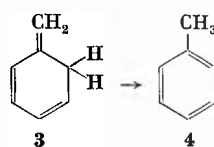


Abb. 8

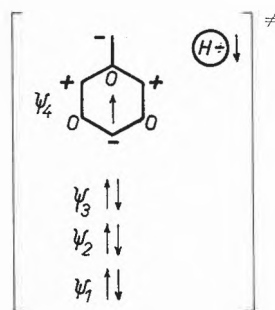


Abb. 9. Schema des aktivierten Komplexes einer aromatischen [1,3]-H-Verschiebung

Physikalisch realisierbar ist aber nur eine [1,3s]-Verschiebung. Diesem Umstande mag 3 seine vergleichsweise große thermische Stabilität verdanken²⁴. Für eine

²⁴ W. J. BAILEY und R. A. BAYLOUNY, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3476.

¹⁷ W. R. ROTH, *Chimia* 20 (1966) 229.

¹⁸ D. S. GLASS, R. S. BOIKESS und S. WINSTEIN, *Tetrahedron Letters* 1966, 999.

¹⁹ H. M. FREY und R. WALSH, *Chem. Rev.* 69 (1969) 103.

²⁰ E. F. KIEFER und J. Y. FUKUNAGA, *Tetrahedron Letters* 1969, 773;

E. F. KIEFER und C. H. TANNA, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4478.

²¹ R. J. ELLIS und H. M. FREY, *J. Chem. Soc.* 1964, 5578.

²² W. R. ROTH und J. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem.* 688 (1965) 28.

²³ E. HAVINGA und J. L. M. A. SCHLATMANN, *Tetrahedron* 16 (1961) 146; J. M. L. A. SCHLATMANN, J. POT und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 83 (1964) 1173.

aromatische C,C-[1,3]-Umlagerung wurde kürzlich durch chemisch-induzierte dynamische Kernpolarisation gezeigt, daß sie über freie Radikale abläuft²⁵.

[1,5]-H-Verschiebungen

Thermisch recht stabil ist auch 3-Methylen-cyclohexa-1,4-dien (5) (Abb. 10), obwohl hier die suprafaciale [1,5]-H-Verschiebung unter Bildung von Toluol orbitalsymmetrisch erlaubt ist (vgl. Abb. 9)²⁶.

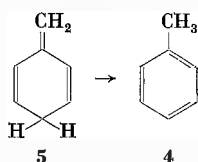
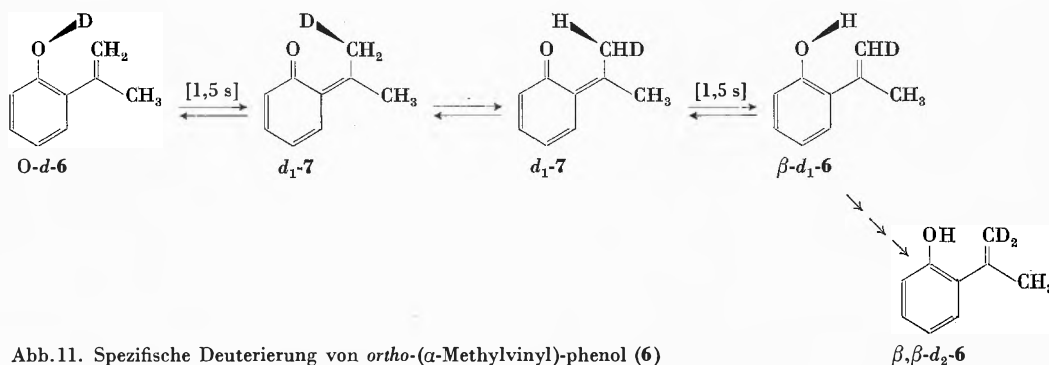


Abb. 10

Der Abstand des C(6)-Atoms vom Methylkohlenstoffatom (*transoide* Pentadien-Struktur!) ist hier für eine intramolekulare H-Übertragung zu groß. Für entsprechende C,C-[1,5]-Umlagerungen (*p*-Semibenzol → Benzol-Umlagerungen) wurde ein radikalischer Verlauf experimentell gesichert^{27, 28}.

Gut untersucht sind aromatische H,O/H,C-[1,5s]-Umlagerungen in *ortho*-Vinylphenolen²⁹. So inkorporiert am Sauerstoff deuteriertes *ortho*-(α -Methylvinyl)-phenol (6) (Abb. 11) beim Erhitzen in D₂O-Dioxan-Mischungen auf 150° Deuterium nahezu ausschließlich in die Methylengruppe der Vinylkette. Intermediat bei dieser spezifischen Deuterierung ist das Chinonmethid 7.

Abb. 11. Spezifische Deuterierung von *ortho*-(α -Methylvinyl)-phenol (6)

Würde als Zwischenprodukt das *ortho*-Hydroxy-dimethylbenzylkation 8 auftreten, so erfolgte der D-Einbau statistisch in die Methylene- und α -Methylgruppe der Vinylseitenkette. Erwartungsgemäß baut der Methyläther von 6 unter den gleichen Versuchsbedingungen kein Deuterium in die Seitenkette ein.

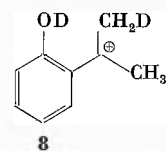
²⁵ J. E. BALDWIN und J. E. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3647.

²⁶ H. PLEININGER und W. MAIER-BORST, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2504.

²⁷ H. HART und J. D. DeVRIEZE, *Tetrahedron Letters* 1968, 4257.

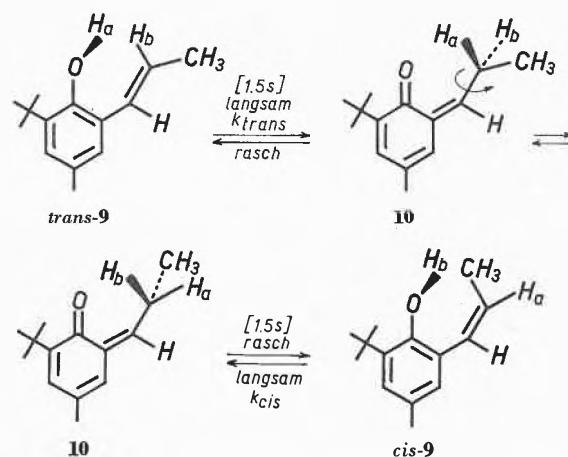
²⁸ M. S. NEWMAN und R. M. LAYTON, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2338.

²⁹ H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Chimia* 23 (1969) 191; *ibid.*, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.



Erhitzt man 6 in D₂O/Dioxan in Gegenwart von Pyridin, so werden die Methylene- und die α -Methylgruppe gleich schnell deuteriert, da im Chinonmethid 7 durch die Base rasch ein Proton entweder von der *cis*- oder von der *trans*-ständigen Methylgruppe abgespalten werden kann.

Auf aromatische [1,5s]-H-Verschiebungen geht auch die thermische *trans-cis*-Isomerisierung von *ortho*-Propenylphenolen zurück (Abb. 12)²⁹.

Abb. 12. *trans-cis*-Isomerisierung von *trans*-2-Propenyl-4-methyl-6-tert. butylphenol (*trans*-9)

Die Aktivierungsparameter für die *trans* → *cis*-Isomerisierung sind $\Delta H^\ddagger = 27,9$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -13$ e.u., für die *cis* → *trans*-Umwandlung $\Delta H^\ddagger = 27,9$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -11$ e.u. Bei 150° beträgt $k_{cis}/k_{trans} = 2,7$. Der kinetische Isotopieeffekt $k_H/k_D \approx 3$ weist darauf hin, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die O-H-Bindung gelöst wird. *para*-Propenylphenole sowie die Methyläther der *ortho*-Propenylphenole zeigen keine thermische *trans-cis*-Isomerisierung. Das MO-Diagramm für diese aromatischen [1,5s]-H-Verschiebungen ist in Abb. 13 für *ortho*-Vinylphenol angegeben.

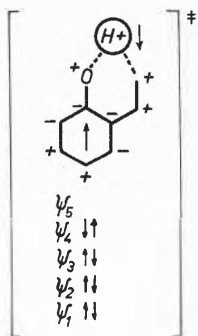


Abb. 13. Schema des aktivierten Komplexes der [1,5s]-H-Verschiebung im *ortho*-Vinylphenol

Die homosigmatropische Variante der [1,5s]-H-Umlagerungen ist schon längere Zeit bekannt^{30,31}. Sie führt, sichtbar in geeignet substituierten *ortho*-Allylphenolen, zu struktureller (vgl. Abb. 14)³² und zu geometrischer Isomerisierung (vgl. Abb. 15)³³ der Allylseitenkette (vgl. auch³⁴).

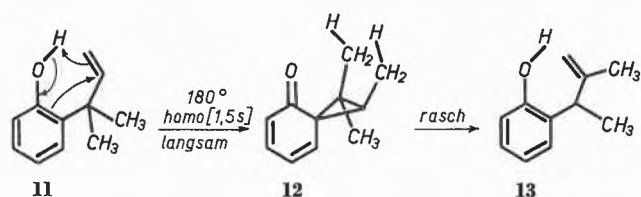


Abb. 14. Strukturelle Isomerisierung der Allylseitenkette in 2-(α,α -Dimethylallyl)-phenol (11)

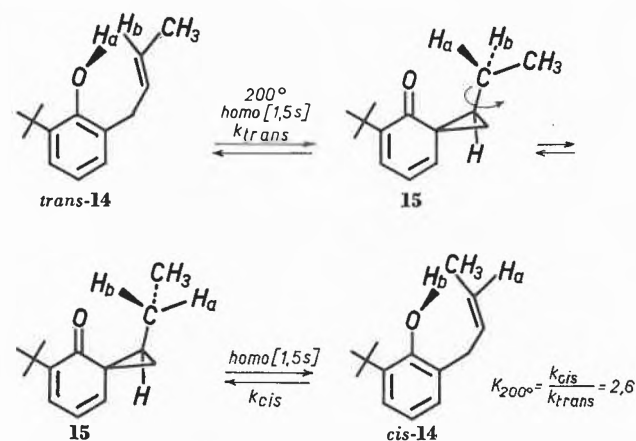


Abb. 15. Geometrische Isomerisierung von *trans*-2-Crotyl-6-tert-butylphenol (*trans*-14)

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter der *trans*-*cis*-Isomerisierung von *trans*-9 und von *trans*-14 zeigt, daß die aromatische [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebung bei 150° etwa 4000 mal rascher erfolgt als die aromatische homosigmatropische Reaktion. Deren Reaktionsparameter betragen für die *trans* → *cis*-Umlagerung $\Delta H^\ddagger = 31,9$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -20$ e.u., für die *cis* → *trans*-Umlagerung $\Delta H^\ddagger = 30,9$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = -21$ e.u.²⁹.

Sehr glatt verläuft auch die [1,5]-sigmatropische Verschiebung eines phenolischen H-Atoms an ein *sp*-hybridisiertes Kohlenstoffatom. So gibt *ortho*-Allenylphenol (16) (Abb. 16) schon bei etwa 60° in unpolaren Lösungsmitteln das ω -Vinylchinonmethid 17, das allerdings sofort zum Δ^3 -Chromen (18) zyklisiert^{9,35}.

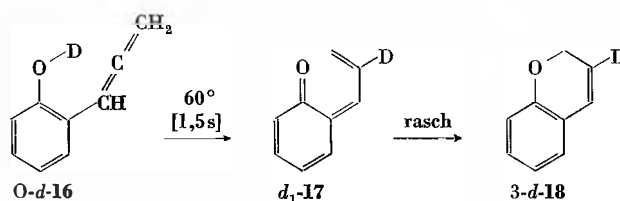


Abb. 16. Thermische Isomerisierung von *ortho*-Allenylphenol-O-d (*O-d-16*)

[1,7]-H-Verschiebungen

Solche antarafacial verlaufenden H-Verschiebungen wurden beim Erhitzen des *cis-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenols (*cis*-19) auf 121° beobachtet. Auch hier entsteht zunächst, jetzt durch eine [1,7a]-H-Übertragung auf die Seitenkette, ein ω -Vinylchinonmethid 20, das durch rasche Zyklisierung in 2-Äthyl- Δ^3 -chromen (21) übergeht. Bei Einsatz des O-deutierten Phenols *cis*-19 findet sich das Deuterium nach der Umlagerung ausschließlich in der Methylengruppe der Äthylkette (Abb. 17)³⁶ (vgl. auch³⁷).

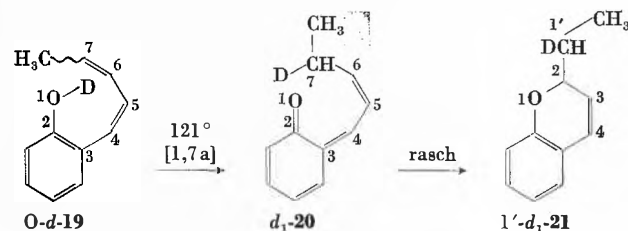


Abb. 17. Thermische Isomerisierung von *cis-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol-O-d (*O-d-19*)

Abb. 18 zeigt das MO-Diagramm für die H-Verschiebungen in *ortho*-(Buta-1,3-dienyl)-phenol.

³⁰ E. N. MARVELL, D. R. ANDERSON und J. ONG, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1109.

³¹ A. HABICH, R. BARNER, W. VON PHILIPSBORN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 48 (1964) 1297.

³² F. SCHEINMANN, R. BARNER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 51 (1969) 1603; A. JEFFERSON und F. SCHEINMANN, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 243.

³³ GY. FRÁTER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1957; E. N. MARVELL und B. SCHATZ, *Tetrahedron Letters* 1967, 67.

³⁴ H.-J. HANSEN, in B. S. THYAGARAJAN, *Mechanisms of Molecular Migrations*, Interscience, New York 1970, Vol. III, in Vorbereitung.

³⁵ J. ZSINDELY und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1510; *ibid.*, unveröffentlichte Versuche.

³⁶ R. HUG, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Chimia* 23 (1969) 108.

³⁷ E. E. SCHWEIZER, D. M. CROUSE und D. L. DALRYMPLE, *Chem. Comm.* 1969, 354.

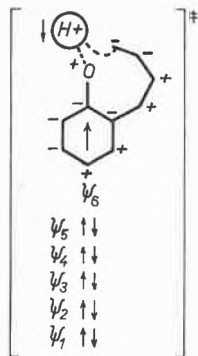


Abb. 18. Schema des aktivierten Komplexes der [1,7a]-H-Verschiebung in *ortho*-(Buta-1,3-dienyl)-phenol

Das *trans-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (*trans-19*) ist bei 121° stabil, da aus sterischen Gründen eine [1,7a]-H-Wanderung nicht möglich ist. Bei 190° aber wird auch *trans-19* in 2-Äthyl- Δ^3 -chromen (**21**) überführt (Abb. 19). Markierungsexperimente mit Deuterium haben gezeigt, daß diese Umlagerung durch die eine *trans* → *cis*-Isomerisierung bewirkende [1,5]-H-Verschiebung eingeleitet wird, wobei zunächst *cis-19* entsteht. Dieses wandelt sich dann wie vorher beschrieben in **21** um³⁶.

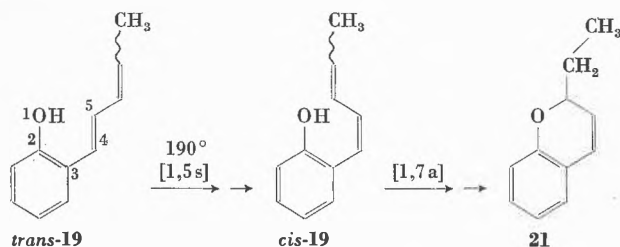


Abb. 19. Thermische Isomerisierung von *trans-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (*trans-19*)

Wird in **19** die endständige Methylgruppe durch einen Phenylrest ersetzt, so stellt sich bei längerem Erhitzen auf 200° über [1,5s]- und [1,7a]-Umlagerungen ein Gleichgewicht zwischen dem Phenol **22** und dem Chromen **23** ein (Abb. 20)³⁸.

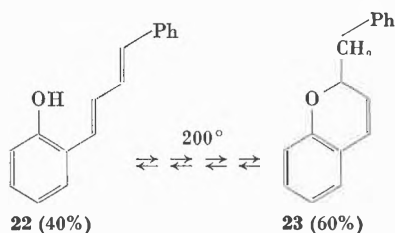


Abb. 20

³⁸ R. HUG, geplante Dissertation, Universität Zürich.

Die Kombination von aromatischen [1,5s]- und [1,7a]-H-Verschiebungen läßt sich u. a. zum Anhängen von Methylgruppen an C-2 von Δ^3 -Chromenen (**18**, **24**, **25**) verwenden (vgl. Abb. 21)³⁸.

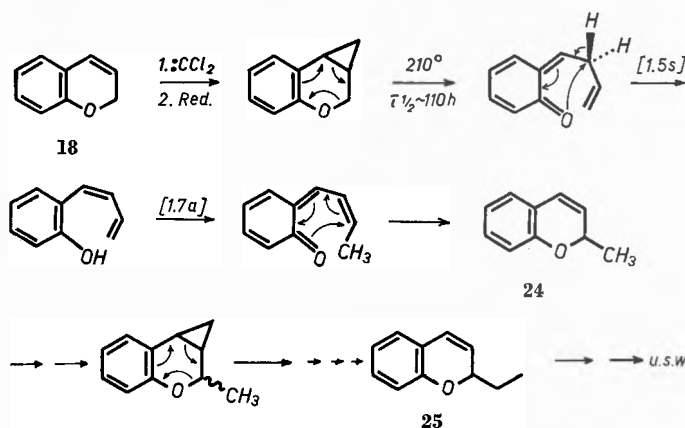


Abb. 21. Transformation von Δ^3 -Chromenen

Neuerdings sind auch aromatische H,C/H,C [1,7a]-Transformationen aufgefunden worden³⁹. Die mittlere *cis*-konfigurierte Doppelbindung im Heptatrien-System ist dabei durch einen Benzolkern ersetzt (Abb. 22). Beim längeren Erhitzen auf 225° stellt sich zwischen *cis,cis-ortho*-Dipropenylbenzol (*cis,cis-26*) und dem *trans,cis*-Isomeren **26** ein Gleichgewicht mit $k_{cis}/k_{trans} = 8,3$ ein. Bei Einsatz der β,β' -dideuterierten Verbindung *cis,cis-26* ist nach etwa 70prozentigem Umsatz – die Rückreaktion *trans,cis-26* → *cis,cis-26* kann hierbei noch vernachlässigt werden – die Deuterium-Verteilung im Ausgangsmaterial gleichgeblieben, während sie im *trans,cis*-Isomeren **26** die angegebene Verteilung besitzt. Massenspektrometrisch ließen sich keine Molekeln, die nur 1 oder 3D enthalten, nachweisen. Dies stützt die intramolekulare Natur der H-Verschiebungen.

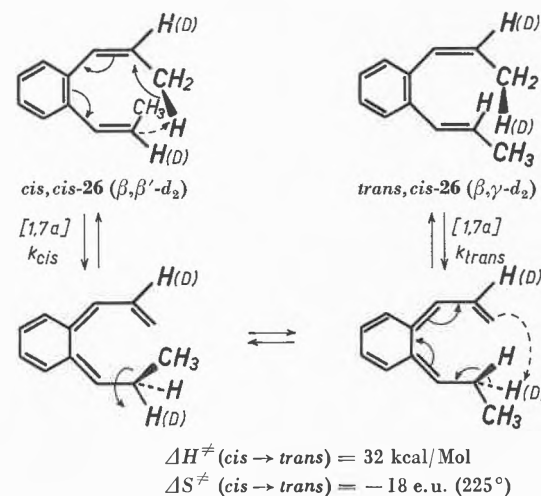


Abb. 22. Stereospezifische [1,7a]-H-Verschiebungen in *cis,cis*- und *trans,cis-ortho*-Dipropenylbenzol (**26**)

³⁹ H. HEIMGARTNER, geplante Dissertation, Universität Zürich; vgl. H. HEIMGARTNER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 173.

trans,trans-ortho-Dipropenylbenzol (*trans,trans*-26) oder seine Folgeprodukte sollten nicht gebildet werden, was mit dem Experiment übereinstimmt.

Der *trans,trans*-Kohlenwasserstoff 26 geht beim Erhitzen auf 225° eine andere Reaktion ein³⁹ (Abb.23):

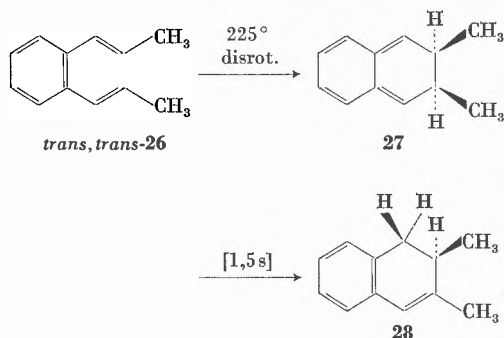


Abb.23. Thermische Isomerisierung von *trans,trans-ortho*-Dipropenylbenzol (*trans,trans*-26)

Unter disrotatorischem Ringschluß entsteht zunächst das nicht faßbare *cis*-2,3-Dimethyl-2,3-dihydronaphthalin (27), welches durch eine [1,5s]-H-Verschiebung rasch in 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (28) übergeht.

2.2. Aromatische Claisen-Umlagerung und verwandte Reaktionen

[3,3]-sigmatropische Umlagerungen

Besonders wichtig sind die thermischen Cope- und Claisen-Umlagerungen, die C,C- und O,C-[3,3]-sigmatropische Verschiebungen repräsentieren (Abb.24)^{40, 41}.

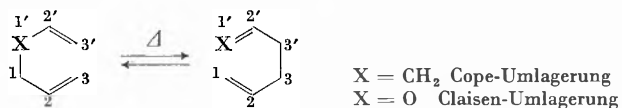


Abb.24. Cope- und Claisen-Umlagerung

Das HMO-Diagramm für den aktivierten Komplex der (nichtaromatischen) Cope-Umlagerung ist in Abb.25 dargestellt. Aus dem Schema ist sofort ablesbar, daß thermisch nur [3s,3s]- oder [3a,3a]-Prozesse «erlaubt» sind. Der letztgenannte Reaktionstyp ist allerdings mit einer starken Verdrehung der beiden Allylhälften und damit mit einer starken Verminderung der π -Elektronendelokalisierung (Allylresonanz⁴²) verbunden. Er

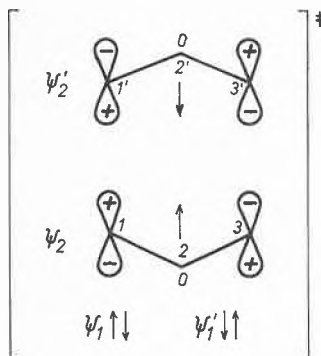


Abb.25. Schema des aktivierten Komplexes der [3,3]-sigmatropischen Cope-Umlagerung

kann deshalb in der Regel nicht mit dem [3s,3s]-Umlagerungsmodus konkurrieren*.

Bei der [3s,3s]-Reaktion kann die notwendige bindende Wechselwirkung zwischen den zwei Quasiallylradikalen durch zwei geometrisch unterscheidbare Anordnungen des Aktivierungskomplexes vermittelt werden. Es sind dies die sesselartige Form S und die bootartige (oder wannenartige) Form W (Abb.26). Diese Anordnungen bestimmen das stereochemische Edukt-Produkt-Verhältnis^{45, 46} (siehe auch später). Bei den nichtaromatischen Cope- und Claisen-Umlagerungen ist, soweit bekannt, die S-Form sehr stark gegenüber der W-Form begünstigt^{45, 46, 47}.

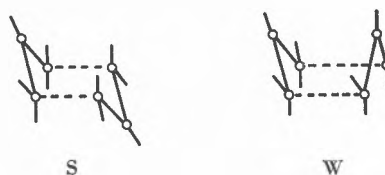


Abb.26. Konformationen des aktivierten Komplexes der [3,3s]-Umlagerung

Die Phänomenologie der aromatischen, von LUDWIG CLAISEN schon 1912 aufgefundenen und auch nach ihm benannten Umlagerung von Allyl-aryläthern ist in Abb. 27 dargestellt. Beim Erhitzen des Äthers 29 resultiert zuerst durch eine [3s,3s]-Umlagerung das *ortho*-Dienon 30, in dem die Allylgruppe invertiert ist. Im Falle, daß R = H ist, tritt rasche Enolisierung zum *ortho*-Allylphenol 31 ein. Ist R \neq H, wandert der Allylrest im *ortho*-Dienon 30 teils unter Inversion an den Sauerstoff

* Nur in stark gespannten bicyklischen Systemen, in denen der [3s,3s]-Prozeß physikalisch unmöglich ist, wurde eine [3a,3a]-Umlagerung beobachtet⁴³ (vgl. auch⁴⁴).

⁴³ T. MIYASHI, M. NITA und T. MUKAI, *Tetrahedron Letters* 1967, 3433.

⁴⁴ GY. FRÁTER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 335.

⁴⁵ W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, *Tetrahedron* 18 (1962) 67; *ibid.*, *Angew. Chem.* 75 (1963) 27.

⁴⁶ P. VITTORELLI, T. WINKLER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1457.

⁴⁷ R. K. HILL und N. W. GILMAN, *Chem.* 1967, 619; *ibid.*, *Tetrahedron Letters* 1967, 1421.

⁴⁰ S. J. RHODES, in P. DE MAYO, *Molecular Rearrangements*, Interscience, New York 1963, Vol. I, S. 655.

⁴¹ A. JEFFERSON und F. SCHEINMANN, *Quart. Rev.* 22 (1968) 391.

⁴² D. M. GOLDEN, A. S. RODGERS und S. W. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3196; D. M. GOLDEN, N. A. GAC und S. W. BENSON, *ibid.* 91 (1969) 2136.

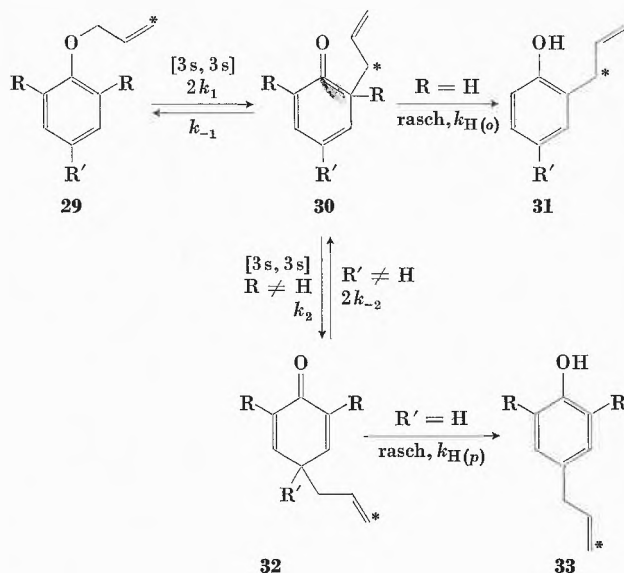
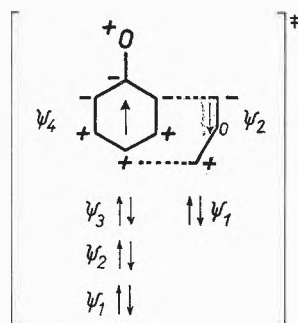


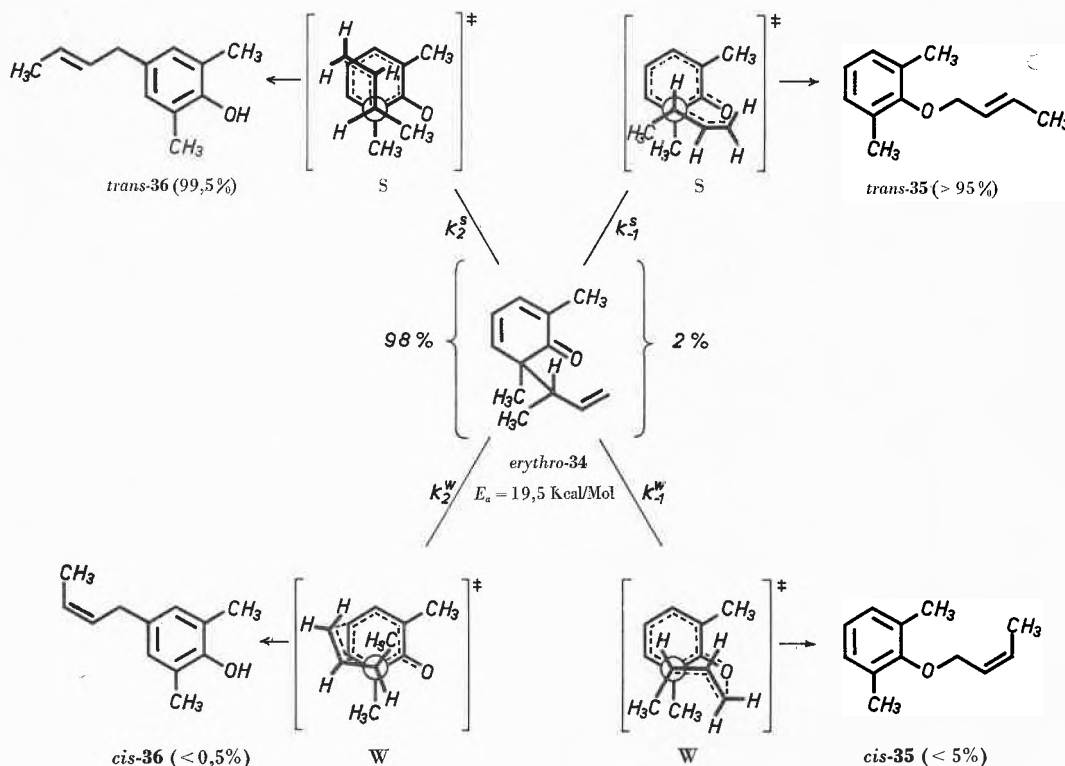
Abb. 27. Aromatische Claisen-Umlagerung

zurück, teils durch eine C,C-[3s, 3s]-Umlagerung («Cope»-Typ) in die *para*-Stellung. Das so gebildete *para*-Dienon 32 geht bei $R' = H$ in das *para*-Allylphenol 33 über. Falls R und R' von H verschieden sind, werden alle sigmatropischen Umlagerungen reversibel, und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen 29, 30 und 32 aus, in dem 29 stark vorherrscht⁴⁸.

Der aktivierte Komplex für die Umlagerung $30 \rightleftharpoons 32$ ist in Abb. 28 (unter Weglassung der Ringsubstituenten) wiedergegeben. Kontrollierend für das Reaktionsgeschehen ist wiederum das höchste einfach besetzte aromatische HMO ψ_4 des Phenoxyradikals und ψ_2 des Allylradikals. Dasselbe Schema gilt auch für die Umlagerung $29 \rightleftharpoons 30$. Eine einstufige *o,o'*-Umlagerung (entsprechend einem [3s, 5s]-Prozeß) unter Inversion des Allylrestes ist verboten (vgl. 48).

Abb. 28. Schema des aktivierten Komplexes der aromatischen Claisen-Umlagerung $30 \rightleftharpoons 32$

Erst in wenigen Fällen wurde untersucht, ob der aktivierte Komplex der aromatischen Claisen-Umlagerungen die Sessel- oder Bootform bevorzugt (vgl. 9, 44). Es gelang kürzlich, die beiden *ortho*-Dienone *erythro*-34 und

Abb. 29. Edukt-Produkt-Korrelation bei der thermischen Umlagerung von *erythro*-2-(α -Methylallyl)-2,6-dimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (*erythro*-34)

⁴⁸ P. FAHRNI und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1102.

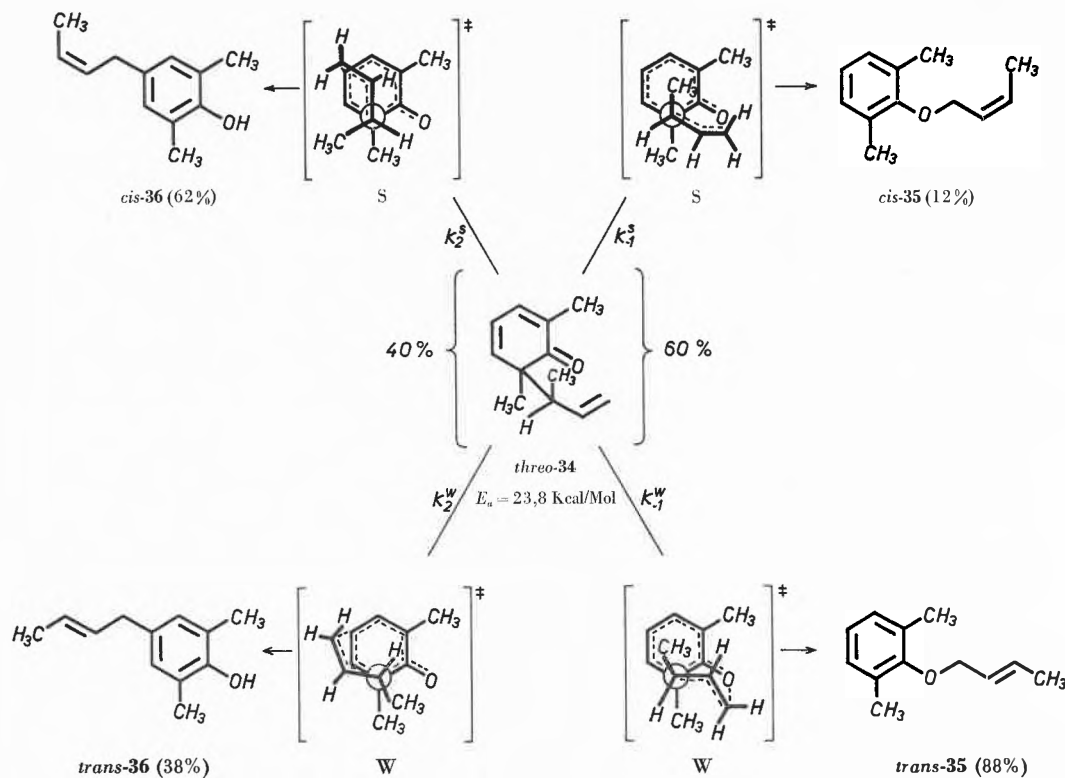


Abb. 30. Edukt-Produkt-Korrelation bei der thermischen Umlagerung von *threo*-2-(α -Methylallyl)-2,6-dimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (*threo*-34)

threo-34 herzustellen und ihre relative Konfiguration zu bestimmen⁴⁹ (Abb. 29 und 30). *erythro*-34 lagert sich schon bei Raumtemperatur entsprechend dem Reaktionschritt k_{-1} ($= K_{-1}^S + K_{-1}^W$) in ein Gemisch aus *trans*- und *cis*-Crotyl-2,6-dimethylphenyläther (*trans*- und *cis*-35) und entsprechend k_2 ($= K_2^S + K_2^W$) in ein Gemisch aus *trans*- und *cis*-4-Crotyl-2,6-dimethylphenol (*trans*- und *cis*-36) um (Abb. 29). In ganz überwiegendem AusmaÙe entstehen dabei die *trans*-Verbindungen, was eine S-Anordnung des Aktivierungskomplexes erfordert, d.h. $K_{-1}^S \gg K_{-1}^W$ und $K_2^S \gg K_2^W$.

Anders verhält sich das *threo*-Dienon 34 (Abb. 30). Es lagert sich erst bei 40 bis 60° um. Bei dem gebildeten Äthergemisch (35) überwiegt *trans*-35, das über die W-Form des Aktivierungskomplexes entstanden sein muß. Bei der Umlagerung zu den Phenolen konkurrieren W- und S-Anordnung miteinander. Bei der Umlagerung des *threo*-Dienons 34 wird die Ausbildung der S-Anordnung durch die pseudodiale 1,3 CH₃/H-Wechselwirkung im Allylteil des aktivierten Komplexes relativ erschwert.

Nur mit Hilfe indirekter Methoden kann die Stereoselektivität der *ortho*-Claisen-Umlagerung (k_1 , Abb. 27) von Allyl-aryläthern bestimmt werden⁴⁴. *trans*-Crotyl-aryläther bevorzugen zu mehr als 90% die S-Form des

aktivierten Komplexes. Sterisch uneinheitlicher scheinen die *cis*-Crotyl-aryläther umzulagern⁴⁴.

Elektronisch vergleichbar mit Doppelbindungen sind Dreifachbindungen. Tatsächlich werden auch Propargyl-aryläther thermisch umgelagert⁵⁰. Der Propargylrest wandert unter Inversion, d.h. unter Umwandlung in einen Allenylrest. Der unsubstituierte Propargylphenyläther (37) (Abb. 31) liefert dabei aber nicht das erwartete *ortho*-Allenylphenol (16), sondern Δ^3 -Chromen (18), da 16 wie schon beschrieben unter den Umlagerungsbedingungen in 18 übergeht (vgl. Abb. 16)³⁵.

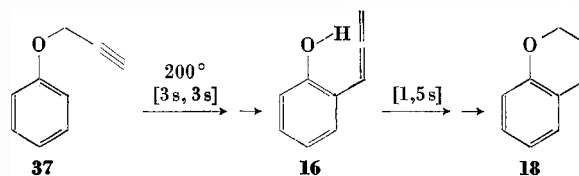


Abb. 31. Thermische Umlagerung von Propargyl-phenyläther (37)

Interessant sind die Claisen-Umlagerungen von Propargyl-2,6-dialkylphenyläthern (38) (Abb. 32). Das intermediär gebildete *ortho*-Allenylaldienon (39) geht durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion in den

⁴⁹ A. WUNDERLI, T. WINKLER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung; A. WUNDERLI, Diplomarbeit, Universität Zürich 1969.

⁵⁰ I. IWAI und J. IDE, *Chem. Pharmac. Bull. (Japan)* 10 (1962) 926, 11 (1963) 1042; B. S. THYAGARAJAN, K. K. BALASUBRAMANIAN und R. BHIMA RAO, *Tetrahedron* 23 (1967) 1893.

Trizyklus **40** über³⁵. Die thermische Transformation **38** → **40** stellt eine der glattest verlaufenden thermischen Desaromatisierungsreaktionen dar. Es sei erwähnt, daß auch der Trizyklus **40** interessante Reaktionen eingeht und sowohl thermisch als auch photochemisch in substituierte β -Indanone überführt werden kann³⁵.

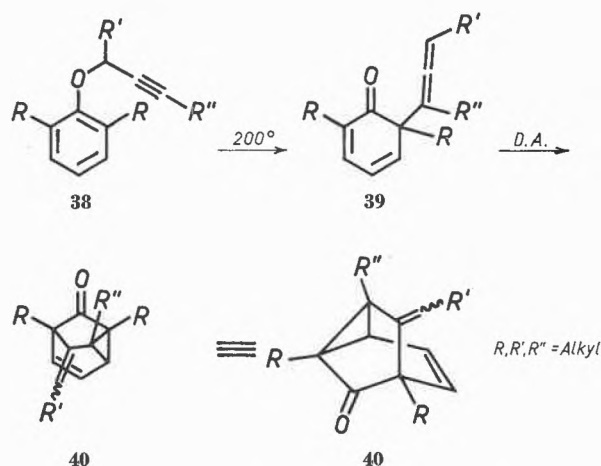


Abb. 32. Thermische Umlagerung von Propargyl-2,6-dialkylphenyläthern (**38**)

[5,5]-sigmatropische Umlagerungen

Thermische Umlagerungen dieser Ordnung sind erst in letzter Zeit bekannt geworden und treten beim Erhitzen verdünnter Lösungen von Penta-2,4-dienyl-phenyläthern auf. So liefert etwa der *trans, trans*-Äther **41** zur Hauptsache das *trans, trans*-4-(1'-Methyl-penta-2',4'-dienyl)-phenol (*trans, trans*-**42**) neben dem *ortho*-Claisen-Umlagerungsprodukt **43** (Abb. 33). Der isomere *trans*-Äther mit 1'-ständiger Methylgruppe (*trans*-**44**) ergibt bei der Umla-

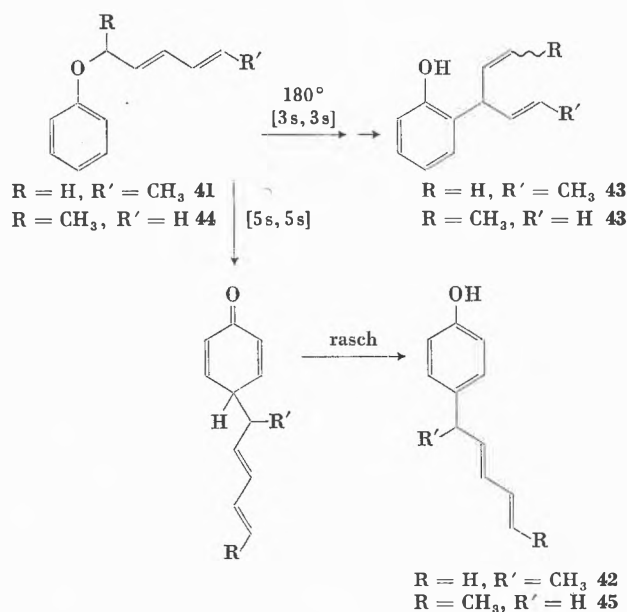


Abb. 33. Thermische Umlagerung von Penta-2,4-dienylphenyläthern

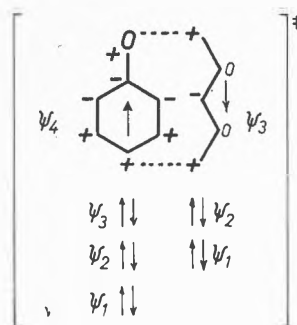


Abb. 34. Schema des aktivierten Komplexes der [5s,5s]-Umlagerung von Penta-2',4'-dienylphenyläther

gerung ebenfalls das *ortho*-substituierte Phenol **43**, zur Hauptsache aber *trans,trans*-4-(Hexa-2',4'-dienyl)-phenol (*trans,trans*-**45**). Dasselbe thermische Verhalten zeigt *trans*-Penta-2',4'-dienyl-phenyläther⁵¹. Der Pentadienylrest wandert somit stets intramolekular und unter Inversion an die *para*-Stellung. Es handelt sich also um eine [5s,5s]-Umlagerung (vgl. hierzu Abb. 34), die vorteilhaft konkurriert mit der [3s,3s]-Reaktion, die zu den *ortho*-substituierten Phenolen **43** führt. Im aktivierten Komplex der [5s,5s]-Umlagerung muß der Pentadienylrest auf Grund der stereochemischen Edukt-Produkt-Beziehung eine zickzackartige Anordnung einnehmen (Abb. 35).

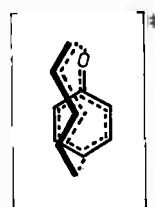


Abb. 35. Zickzack-Anordnung des Pentadienylrestes im aktivierten Komplex des [5s,5s]-Umlagerung von *trans*-Penta-2',4'-dienylphenyläthern

cis-Penta-2',4'-dienylphenyläther (*cis*-**46**) gibt beim Erhitzen zur Hauptsache unter [1,5]-H-Verschiebung den isomeren Äther **47** (Abb. 36)⁵¹.

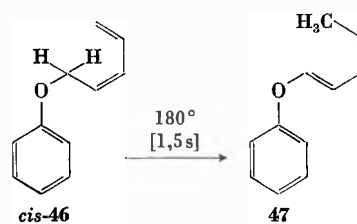


Abb. 36. Thermisches Verhalten von *cis*-Penta-2',4'-dienylphenyläther (*cis*-**46**)

⁵¹ GY. FRÄTER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 190; *ibid.* 53 (1970) im Druck.

Eine rein aromatische Variante des [5s,5s]-Prozesses ist bei Chinonketalen beobachtet worden. NMR-spektroskopisch ließ sich nachweisen, daß das Chinonketal **48** (Abb.37) eine entartete Umlagerung erfährt, bei der Edukt und Produkt identisch sind⁵². Der chinoide Ring A geht dabei in den benzoiden Ring B über und *vice versa*. Die Reaktion ist im Bereich von -10° bis $+20^\circ$ von 1. Ordnung und verläuft vergleichsweise rasch. Oberhalb 20° wurde die reversible homolytische Spaltung von **48** in zwei Phenoxyradikale beobachtet.

Aromatische sigmatropische Umlagerungen wurden auch in kationoiden und anionoiden Systemen festgestellt (vgl. z. B.¹).

Das Konzept der sigmatropischen Umlagerungen hat sich nicht nur als fruchtbares Ordnungsprinzip bewährt,

sondern ist auf Grund seines hohen heuristischen Wertes Stimulans zur Deutung und zur Auffindung neuer Reaktionen.

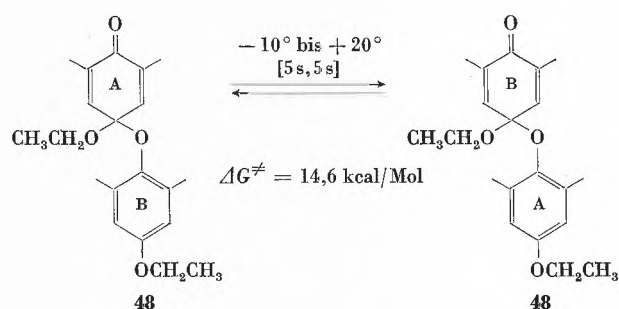


Abb.37. Entartete [5s,5s]-Umlagerung eines Chinonketals (**48**)

⁵² W. G. B. HUYSMANS, W. J. MIJS, J. G. WESTRA, W. J. VAN DEN HOEK, H. ANGAD GAUR und J. SMIDT, *Tetrahedron* 25 (1969) 2249; W. G. B. HUYSMANS, *Chem. Weekblad* 65 (1969) 7; vgl. auch D. J. WILLIAMS und R. KRELICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2775.

Soweit die voranstehend besprochenen Arbeiten im Zürcher Universitätslaboratorium ausgeführt wurden, erfuhren sie die tatkräftige Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds, dem herzlich dafür gedankt sei.