

Allyl-dimethyl-aluminium (**2**), m.p. 52–57° (dec.), was isolated in 61% yield. The gas-volumetric analysis gave the following result: 0.165 g of **2** on hydrolysis yielded 107 ml (at normal conditions) of gas (calc. 113 ml), 68% methane and 32% propylene evaluated by VPC.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *H. Lehmkuhl & K. Ziegler*, in *Houben-Weil*, «Methoden der Organischen Chemie», Vol. XIII/4, a) p. 144, b) p. 16, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.
- [2] *H. Lehmkuhl & D. Reinehr*, *J. organomet. Chemistry* **23**, C 25 (1970).
- [3] *A. Stefani & P. Pino*, *Helv.*, in press.
- [4] *B. M. Mikhailov, V. S. Bogdanov, G. V. Lagodzinskaya & V. F. Pozdnev*, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **2**, 386 (1966).
- [5] *B. M. Mikhailov & F. B. Tutoriskaya*, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **123**, 479 (1958).
- [6] *D. Abenhaim, E. Henry-Basch & P. Freon*, *Bull. Soc. Chim. France* **1969**, 4038.

114. Die Dienol-Benzol-Umlagerung von Propargylcyclohexadienolen: aromatische [1,2]-, [3,3]- und [3,4]-sigmatropische Umlagerungen

von **H. Heimgartner** [1], **J. Zsindely**, **H.-J. Hansen** und **H. Schmid**

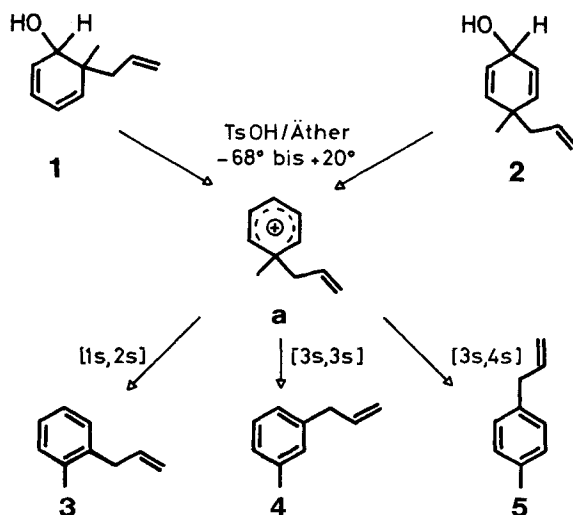
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(1. 3. 72)

Summary. The acid catalysed dienol-benzene rearrangement of methyl substituted *o*- and *p*-propargylcyclohexadienols (**18–22**, **34** and **35**) was investigated. In the first step water is eliminated to yield the corresponding methyl propargyl benzonium ions (cf. scheme 6, **a**), which undergo [1s, 2s] sigmatropic rearrangements to give propargylbenzenes (**28**, **29**, **30**, **38**) and [3s, 4s] sigmatropic rearrangements to give allenylbenzenes (**24–27**, **40**) (cf. schemes 2, 3, 5, 6). [3s, 3s] sigmatropic rearrangements occur only to a small extent. In the rearrangement of 2-propargyl-2,4,6-trimethylcyclohexa-3,5-dien-1-ol (**18**) a [1s, 2s] sigmatropic methyl shift is observed (4%).

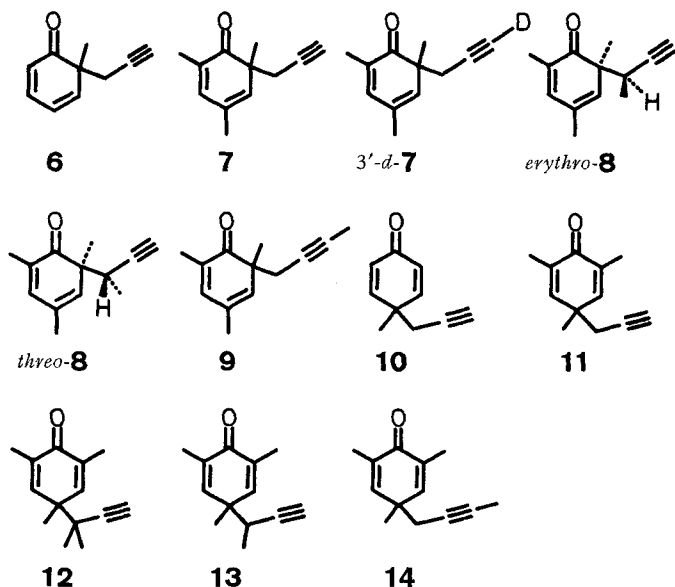
1. Einleitung. – Vor einiger Zeit berichteten wir ausführlich über die Dienol-Benzol-Umlagerung von Allylcyclohexadienolen [2], in deren Verlauf [1s, 2s]-, [3s, 3s]- und [3s, 4s]-sigmatropische Umlagerungen auftreten. So wird z. B. sowohl das *o*-Allyldienol **1** als auch das *p*-Allyldienol **2** bei der Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Äther über das Benzoniumion **a** in 2-, 3- und 4-Allyltoluol (**3**, **4** bzw. **5**) im Verhältnis von etwa 5:1:3 umgelagert. Wir untersuchten nun die Dienol-Benzol-Umlagerung einer Reihe von *o*- und *p*-Propargylcyclohexadienolen, bei denen [1s, 2s]-sigmatropische Umlagerungen zu Propargylbenzolen, [3s, 3s]- und [3s, 4s]-sigmatropische Umlagerungen hingegen zu Allenylbenzolen¹⁾ führen müssten. Die benötigten Propargyldienole wurden durch Propargylierung entsprechender Phenole und anschließende Reduktion der Propargyldienone mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.

¹⁾ Eine solche [3s, 4s]-Umwandlung wurde von uns schon bei der Umlagerung eines Propargyldibenzo-cyclohexadienols in Eisessig beobachtet [3]. Hierüber wird noch ausführlich berichtet.



2. Herstellung der Propargylcyclohexadienone. – Die für die Untersuchung hergestellten Propargylcyclohexadienone **6–12** sind in *Schema 1* zusammengestellt.

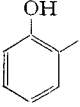
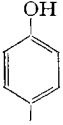
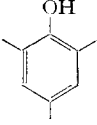
Schema 1



Alle Propargyldienone wurden in Anlehnung an die Herstellung von entsprechenden Allyldienolen (vgl. [2]) durch Propargylierung der Phenole in wässriger bzw. alkoholischer Kalilauge erhalten. Dabei wurde nach drei verschiedenen Methoden A, B, C verfahren. Bei Methode A wurde das Phenol in der äquimolaren Menge 1–2,5 M wässriger Kalilauge gelöst und bei 50° unter guter mechanischer Durchmischung mit

dem entsprechenden Propargylbromid in 5–10% molarem Überschuss tropfenweise versetzt. Nach der Zugabe des Bromids liess man noch 2–5 Std. bei 50–60° reagieren (vgl. exp. Teil). Die höher alkylierten Phenole ergaben dabei erwartungsgemäss die besseren Ausbeuten (vgl. Tab. 1). Bei Methode B (angewendet für die Herstellung der 1'-Methylpropargyldienone) wurde das Phenol mit der entsprechenden Formelgewichtsmenge Kaliumhydroxid in 95proz. Alkohol gelöst ($c = 2,3M$) und bei 20° mit der äquimolaren Menge 1-Methylpropargyltosylat unter Rühren versetzt. Die Reaktionszeit betrug etwa 15 Std. Methode C wurde nur für die Herstellung des Dienons **12** angewendet. Man liess hier das Mesityl in 2M wässriger Kalilauge bei Raumtemperatur unter guter Durchmischung mit 1,1-Dimethylpropargylchlorid während 4 Std. reagieren. In allen Fällen wurden nach der Reaktion die phenolischen Bestandteile durch Ausschütteln mit *Claisen*-Lauge oder 10proz. Kalilauge entfernt

Tabelle 1. Herstellung der *o*- und *p*-Propargyldienone durch Umsetzung der Phenole mit Propargylhalogeniden und -tosylaten^{a)}

Eingesetztes Phenol	Propargylierungsmittel Methode	Rohausbeute an Neutralprodukten (%)	Propargyläther (%)	<i>o</i> -Propargyldienon (%)	<i>p</i> -Propargyldienon (%)
	Propargylbromid A	42	13,0	6 2,0	–
	Propargylbromid A	34	13,5	–	10 4,0
	Propargylbromid A	73	12,5	7 30,0	11 10,1
	3-Methylpropargylbromid A	72	33,5	9 7,7	14 1,6
	1-Methylpropargyltosylat B	95	11,5 ^{b)}	<i>erythro</i> - 8 9,5 <i>threo</i> - 8 22,0	13 16,0
	1,1-Dimethylpropargylchlorid C	71	10,0 ^{c)}	– ^{d)}	12 4,0 ^{e)}

a) Methoden A, B und C siehe Text; die Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes und gereinigtes Material.

b) Die Propargylätherfraktion stellte ein ca. 3:2-Gemisch des entsprechenden Propargyl- und Allenyläthers dar.

c) Die Propargylätherfraktion stellte ein ca. 1:3-Gemisch des Propargyl- und Allenyläthers dar.

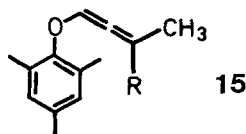
d) Es wurden ca. 14% eines 1:1-Gemisches der beiden Allenyldienone **16** und **17** erhalten.

e) Zusätzlich wurden noch 5% reines *p*-Allenyldienon **16** isoliert.

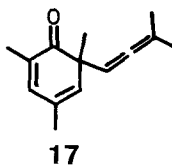
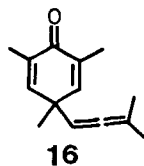
und die Dienone durch Säulenchromatographie oder präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel gereinigt. Als Elutions- bzw. Laufmittel dienten Pentan/Äther-Gemische (vgl. exp. Teil). Die bei der Propargylierung von Mesityl anfallenden *o*- und *p*-Dienone liessen sich leicht an Kieselgel trennen. Die *o*-Dienone besitzen grössere R_f-Werte als die entsprechenden *p*-Dienone. Auch die Trennung von *erythro*- und *threo*-**8** gelingt an Kieselgel mit Pentan/Äther-Gemischen. Die *threo*-Verbindung besitzt den grösseren R_f-Wert²⁾.

Die nach den Methoden A, B oder C erhaltenen präparativen Ausbeuten an Dienonen und den entsprechenden Propargyläthern sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Bei den Propargylierungen mit Propargylbromid und 3-Methylpropargylbromid wurden nur die aus der S_N2-Reaktion resultierenden Propargyldienone und -äther erhalten. Die aus einer S_N2'-Reaktion zu erwartenden Allenylverbindungen wurden in keinem Fall beobachtet. Bei der Umsetzung von Mesityl mit 1-Methylpropargylosylat traten bei den *o*- und *p*-Dienonen ebenfalls nur die 1'-Methylpropargyldienone auf. Aus der Propargylätherfraktion konnte in geringer Menge (ca. 3%) der in einer S_N2'-Reaktion gebildete 3'-Methylallenyl-mesityläther (**15**, R = H) isoliert werden, der durch die im IR.-Spektrum bei 1973 und 1959 cm⁻¹ auftretenden Allenbanden und sein NMR.-Spektrum eindeutig charakterisiert werden konnte (vgl. exp. Teil).



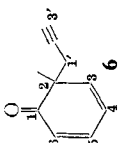
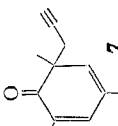
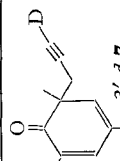
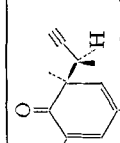
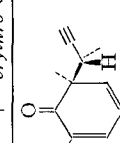
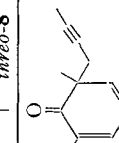
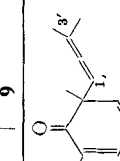
Bei der Reaktion von Mesityl mit 1,1-Dimethylpropargylchlorid überwiegen die S_N2'-Produkte. Die Propargylätherfraktion bestand hier zum grössten Teil aus dem 3',3'-Dimethylallenyl-mesityläther (**15**, R = CH₃), der durch sein NMR.-Spektrum charakterisiert wurde (vgl. exp. Teil). Aus der Dienonfraktion konnte durch präparative Dünnschichtchromatographie das gewünschte 4-(1',1'-Dimethylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**12**) in geringer Menge isoliert werden. Hauptprodukt war hier das 4-(3',3'-Dimethylallenyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**16**). Daneben konnte das *o*-3',3'-Dimethylallenyldienon **17** im Gemisch mit **16** erhalten werden (vgl. hierzu auch [6]).



Die Strukturen der beschriebenen Dienone folgen eindeutig aus ihren 100 MHz-NMR.-Spektren, ihren für *o*- bzw. *p*-Dienone charakteristischen UV.-Banden und Extinktionen sowie ihren IR.-Spektren. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der *o*-Dienone sind in Tab. 2, die der *p*-Dienone in Tab. 3 zusammengestellt. UV.-Maxima und Minima, sowie einige zur Charakterisierung benutzte IR.-

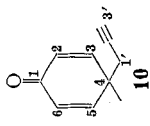
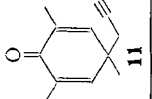
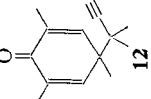
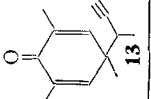
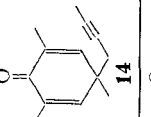
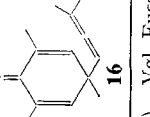
²⁾ Dies gilt allgemein für Propargyldienone, die in *threo*- und *erythro*-Form auftreten (vgl. [4] [5]).

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren von α -Dienonen in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

Verbindung	CH ₃ an C(2)	H an C(3)	H bzw. CH ₃ an C(4)	H an C(5)	H bzw. CH ₃ an C(6)	H bzw. CH ₃ an C(1')	H bzw. CH ₃ an C(3')
	1,22; s	6,50; $d \times d \times d$ $J_{3,4} = 9,5$ $J_{3,5} = 2,0$ $J_{3,6} = 0,9$	6,22; $d \times d \times d$ $J_{4,5} = 5,7$ $J_{4,6} = 1,0$	6,96; $d \times d \times d$ $J_{5,6} = 9,7$	5,95; $d \times t$	2,49 und 2,32; $d \times d$ $J_{\text{gem}} = 16,5$ $J_{1',3'} = 2,6$	1,93; t
	1,16; s	6,00; breites s	1,92; d $J_{3, \text{CH}_3} = 1,5$	6,61; m	1,83; breites s	2,43 und 2,23; $d \times d$ $J_{\text{gem}} = 16,0$ $J_{1',3'} = 2,6$	1,87; t
	1,17; s	6,00; breites s	1,94; d $J_{3, \text{CH}_3} = 1,5$	6,58; m	1,84; breites s	2,44 und 2,25; d $J_{\text{gem}} = 16,0$	—
	1,08; s	5,87; breites s	1,92; d $J_{3, \text{CH}_3} = 1,5$	6,55; m	1,81; d $J_{5, \text{CH}_3} \approx 1$	2,74; $q \times d$ $J_{1', \text{CH}_3} = 7,0$ $J_{1',3'} = 2,5$ 1,16; d	1,79; d
	1,19; s	6,09; breites s	1,95; d $J_{3, \text{CH}_3} = 1,5$	6,63; m	1,82; breites s	2,98; $q \times d$ $J_{1', \text{CH}_3} = 7,0$ $J_{1',3'} = 2,5$ 0,81; d	2,10; d
	1,12; s	5,98; breites s	1,91; d $J_{3, \text{CH}_3} = 1,5$	6,60; m	1,82; d $J_{5, \text{CH}_3} \approx 1$	2,45 und 2,06; $d \times q$ $J_{\text{gem}} = 16,0$ $J_{1', \text{CH}_3} = 2,5$	1,75; t
	1,17; s	5,78; breites s	1,87; d $J_{3, \text{CH}_3} = 1,5$	6,54; m	1,83; breites s	4,90; sp $J_{1', \text{CH}_3} = 3,0$	1,70; m

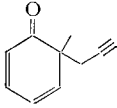
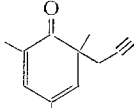
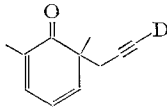
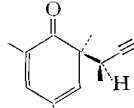
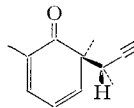
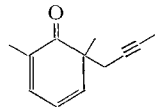
^{a)} Angaben in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als interner Standard; Beträge der Kopplungskonstanten in Hz; Spektren bei 100 MHz.
s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, sp = Septett und m = Multiplett.

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von p-Dienonen in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

Verbindung	H bzw. CH ₃ an C(2)	H an C(3)	CH ₃ an C(4)	H an C(5)	H bzw. CH ₃ an C(6)	H bzw. CH ₃ an C(1')	H bzw. CH ₃ an C(3')
	6,14; <i>m</i> (AA'BB'-Typ) $J_{2,3} = 10,2$	6,82; <i>m</i> (AA'BB'-Typ)	1,36; <i>s</i>	6,82; <i>m</i>	6,14; <i>m</i>	2,40; <i>d</i> $J_{1',3'} = 2,6$	2,10; <i>t</i>
	1,85; <i>s</i>	6,55; breites <i>s</i>	1,29; <i>s</i>	6,55; breites <i>s</i>	1,85; <i>s</i>	2,30; <i>d</i> $J_{1',3'} = 2,5$	2,05; <i>t</i>
	1,96; <i>s</i>	6,68; breites <i>s</i>	1,32; <i>s</i>	6,68; breites <i>s</i>	1,96; <i>s</i>	1,19; <i>s</i>	2,20; <i>s</i>
	1,83 bzw. 1,87; <i>d</i> $J_{3,CH_3} = 1,5$	6,68 bzw. 6,35; <i>m</i>	1,32; <i>s</i>	6,68 bzw. 6,35; <i>m</i>	1,83 bzw. 1,87; <i>d</i>	2,54; $q \times d$ $J_{1',CH_3} = 7,0$ $J_{1',3'} = 2,5$ 1,00; <i>d</i>	2,16; <i>d</i>
	1,83; <i>s</i>	6,58; <i>s</i>	1,24; <i>s</i>	6,58; <i>s</i>	1,83; <i>s</i>	2,22; <i>q</i> $J_{1',CH_3} = 2,5$	1,78; <i>t</i>
	1,82; <i>s</i>	6,42; <i>s</i>	1,22; <i>s</i>	6,42; <i>s</i>	1,82; <i>s</i>	4,75; <i>sp</i> $J_{1',CH_3} = 3,0$	1,72; <i>d</i>

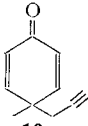
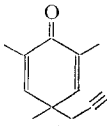
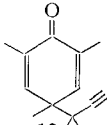
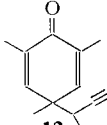
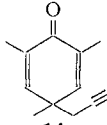
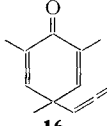
a) Vgl. Fussnote a) in Tab. 2.

Tabelle 4. IR.-Banden und UV.-Maxima der o-Dienone

Verbindung	IR.-Spektrum (Film) ^{a)}				UV.-Spektrum (95proz. Äthanol) ^{b)} $\lambda_{\max}$ (log ϵ)
	$\nu_{\equiv C-H}$	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C=O}$	ν_{C-C}	
 6	3300	2120	1663	1631 1560	301 (3,67)
 7	3300 3280	2120	1671	1650 1593	317 (3,65)
 3'-d-7	2590 ($\equiv C-D$)	1980	1671	1650 1593	
 <i>erythro</i> - 8	3300 3275	2118	1672	1653 1597	317 (3,47)
 <i>threo</i> - 8	3305 3278	2118	1671	1650 1593	317 (3,55)
 9	—	—	1669	1649 1590	317 (3,65)

^{a)} Angaben in cm^{-1} .^{b)} Angaben in nm.

Tabelle 5. IR.-Banden und UV.-Maxima der p-Dienone

Verbindung	IR.-Spektrum (Film) ^{a)}				UV.-Spektrum (95proz. Äthanol) ^{b)} λ_{max} (log ϵ)
	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	
 10	3292 3257	2120	1666	1663 1607	236 (4,12)
 11	^{c)} 3313 3273	2121	1673	1646 1610	243 (4,05)
 12	3308 3270	2112	1668	1640 1620	245 (4,11)
 13	3303 3258	2118	1672	1640 1608	244 (4,11)
 14	—	—	1671	1640 1605	244 (3,99)
 16	—	1967 (C=C=C)	1669	1640 1608	236 (4,02) 253 (S) ^{d)} (3,95)

a) Angaben in cm^{-1} .

b) Angaben in nm.

c) IR.-Spektrum in CCl_4/CS_2 aufgenommen.

d) S = Schulter.

Banden können den Tab. 4 bzw. 5 entnommen werden. Auf eine Diskussion der NMR.-Spektren wird hier verzichtet, da diese für entsprechende *o*- und *p*-Allyldienone erst kürzlich ausführlich vorgenommen wurde (vgl. [7] bzw. [8]). Die Zuordnung von *erythro*- und *threo*-**8**³⁾ erfolgte durch Vergleich der ihren NMR.-Spektren entnommenen chemischen Verschiebungen mit denjenigen anderer *erythro*- und *threo*-*o*-1'-Methylpropargyldienone, für die in einem anderen Zusammenhang eine eindeutige Strukturzuordnung vorgenommen wurde. Hierüber soll noch ausführlich berichtet werden [4]. In allen Fällen erscheint bei den *threoiden* Dienonen die Methylgruppe an C(1') im Vergleich zu den *erythroiden* Dienonen in Tetrachlorkohlenstoff um etwa 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben.

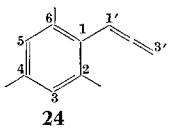
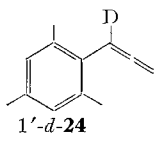
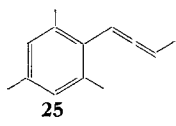
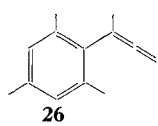
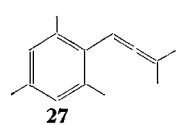
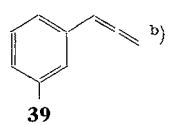
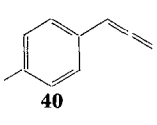
Aus dem 2-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (**7**) wurde noch 3'-d-**7** hergestellt. Der Austausch des Acetylenwasserstoffes erfolgte durch Erhitzen von **7** in D₂O/Dioxan in Gegenwart von Kaliumcarbonat im Bombenrohr auf 100° (vgl. auch [3]).

3. Säurekatalysierte Umlagerung der *o*- und *p*-Propargylcyclohexadienole. – Die für die Umlagerungen benötigten Propargyldienole wurden durch Reduktion der entsprechenden Propargyldienone in trockenem Äther bei 20° mit 2–3 Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid gewonnen, wobei die erfolgte Reduktion im Dünnschichtchromatogramm überprüft wurde. Die Dienole zeigten im Vergleich zu den entsprechenden Dienonen an Kieselgel (Laufmittel: Pentan/Äther-Gemische) 2–5mal kleinere R_f-Werte. In den meisten Fällen wurden die erhaltenen Dienole ohne weitere Reinigung und Charakterisierung umgelagert. Im Falle des 4-Methyl-4-propargyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ols (**35**) zeigte das NMR.-Spektrum die Anwesenheit von *syn*- und *anti*-Isomeren im Verhältnis von etwa 1:1 an (vgl. hierzu [2]). Diese traten mit Sicherheit auch bei der Reduktion der anderen *p*-Propargyldienone auf, denn die Dienole erschienen im Dünnschichtchromatogramm jeweils als Doppelfleck. *Syn*- und *anti*-Isomere entstanden auch bei der Reduktion der *o*-Propargyldienone, da auch diese Dienole im Dünnschichtchromatogramm als Doppelfleck auftraten. Im Falle des 2-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ols (**21**) betrug das NMR.-spektroskopisch ermittelte Verhältnis der beiden Isomeren etwa 1:2 (vgl. hierzu [2]).

Die Umlagerung der Propargyldienole wurde im allgemeinen in etwa 0,05N methanolischer Schwefelsäure bei 0° ausgeführt, wobei man z. B. 250 mg des Dienols in 40 ml Methanol löste, auf 0° abkühlte und diese Mischung mit 10 ml 0,25N auf 0° vorgekühlter methanolischer Schwefelsäure in einem Guss versetzte. Nach halbstündiger Reaktionszeit bei 0° versetzte man mit 100 ml Wasser und nahm die Reaktionsprodukte in Pentan auf. Die entstandenen Allenyl- und Propargylbenzole konnten in allen Fällen durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel aufgetrennt werden. Die Allenylbenzole besitzen die grösseren R_f-Werte. Die Struktur der Allenyl- und Propargylbenzole ist eindeutig durch ihre NMR.- und IR.-Spektren festgelegt. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Allenylbenzole sind in Tab. 6, diejenigen der Propargylbenzole

³⁾ *Erythro* soll dasjenige diastereoisomere Dienon genannt werden, bei dem in einer *Newman*-Projektion entlang der C(2)/C(1')-Bindung die Substituenten gleicher Priorität an C(2) und C(1') (bei ihrer Einstufung nach der Sequenzregel [9]) hintereinanderstehen.

Tabelle 6. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von Allenylbenzolen in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}*

Verbindung	CH ₃ an C(2) und C(6)	CH ₃ an C(4)	aromatische H	H bzw. CH ₃ an C(1')	H bzw. CH ₃ an C(3')
 24	2,28; <i>s</i>	2,21; <i>s</i>	6,70; breites <i>s</i>	6,13; <i>t</i> $J_{1',3'} = 7,0$	4,83; <i>d</i>
 1'- <i>d</i> -24	2,27; <i>s</i>	2,20; <i>s</i>	6,69; breites <i>s</i>	—	4,83; breites <i>s</i>
 25	2,25; <i>s</i>	2,20; <i>s</i>	6,69; breites <i>s</i>	6,07; $d \times q$ $J_{1',3'} = 7,0$ $J_{1',CH_3} = 3,5$	5,13; qi $J_{3',CH_3} = J_{1',3'}$ 1,72; $d \times d$
 26	2,22; <i>s</i>	2,22; <i>s</i>	6,72; breites <i>s</i>	1,86; <i>t</i> $J_{CH_3,3'} = 3,5$	4,56; <i>q</i>
 27	2,25; <i>s</i>	2,21; <i>s</i>	6,68; breites <i>s</i>	6,00; sp $J_{1',3'} = 3,5$	1,74; <i>d</i>
 39	2,28; <i>s</i> ^{c)}	—	7,10–6,80; <i>m</i>	6,26; <i>t</i> $J_{1',3'} = 7,0$	5,04; <i>d</i>
 40	—	2,30; <i>s</i>	7,03; <i>m</i>	6,03; <i>t</i> $J_{1',3'} = 7,0$	5,05; <i>d</i>

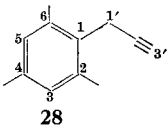
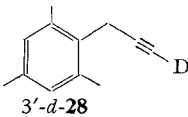
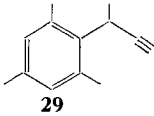
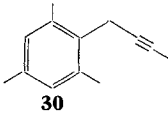
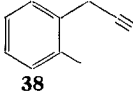
a) Siehe Fussnote ^{a)} in Tab. 2.b) Werte dem Spektrum eines 1:2-Gemisches von **39** und **40** entnommen.

c) Methylgruppe an C(3).

in Tab. 7 zusammengestellt. In den IR.-Spektren der Allene liegt die Allenbande im Bereich von 1960 bis 1940 cm^{-1} , während die Bande der C,C-Dreifachbindung im Falle der Propargylbenzole im Bereich von 2120 bis 2110 cm^{-1} erscheint. Die Streck-schwingung der $\equiv\text{C-H}$ -Gruppierung befindet sich bei 3315 bis 3300 cm^{-1} (vgl. Tab. 10 und 11, exp. Teil).

Sehr einheitlich und mit guten präparativen Ausbeuten verlief die Dienol-Benzol-Umlagerung der sich vom Mesityl ableitenden Propargyldienole **18–22**. Ausbeuten, Produkte und Produktverhältnisse der Umlagerungen (vgl. Schemata 2 und 3) sind in Tab. 8 zusammengestellt. Man erkennt, dass das Verhältnis der gebildeten Allenyl- und Propargylmesitylene unabhängig davon ist, ob man a) von einem *o*-Dienol oder dem entsprechenden *p*-Dienol (vgl. **18** und **19**) oder b) von einer *erythro*- oder *threo*-Form (Dienol **20**) ausgeht. Eine deutliche Abhängigkeit des Allenyl-/Propargylmesitylenverhältnisses beobachtet man hingegen bei den im Propargylrest methyl-

Tabelle 7. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von Propargylbenzolen in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

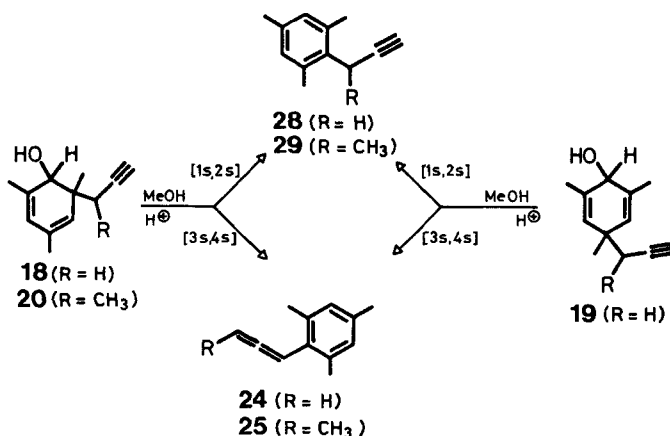
Verbindung	CH_3 an C(2) und C(6)	CH_3 an C(4)	aromatische H	H bzw. CH_3 an C(1')	H bzw. CH_3 an C(3')
 28	2,30; <i>s</i>	2,19; <i>s</i>	6,69; breites <i>s</i>	3,33; <i>d</i> $J_{1',3'} = 3,0$	1,75; <i>t</i>
 3'-d-28	2,32; <i>s</i>	2,22; <i>s</i>	6,72; breites <i>s</i>	3,36; <i>s</i>	—
 29	2,36; <i>s</i>	2,17; <i>s</i>	6,66; breites <i>s</i>	4,09; $q \times d$ $J_{1',\text{CH}_3} = 7,0$ $J_{1',3'} = 3,0$ 1,41; <i>d</i>	1,93; <i>d</i>
 30	2,26; <i>s</i>	2,17; <i>s</i>	6,68; breites <i>s</i>	3,25; q $J_{1',\text{CH}_3} = 2,5$	1,64; <i>t</i>
 38	2,27; <i>s</i>	—	7,30; <i>m</i> , 1 H 7,03; <i>m</i> , 3 H	3,42; <i>d</i> $J_{1',3'} = 2,5$	1,98; <i>t</i>

^{a)} Siehe Fussnote ^{a)} in Tab. 2.

substituierten Dienolen **20**, **21**, **22**. Während bei der Umlagerung von **18** oder **19** etwa gleiche Mengen an Allenyl- (**24**) und Propargylmesitylen (**28**) gebildet werden, überwiegt bei der Umlagerung von *erythro*- oder *threo*-**20** das Allenylprodukt **25**. Bei der Umlagerung von **22** ist die Bildung des 3',3'-Dimethylallenyl-mesitylens **27** neben der Spaltung zum Mesitylen die einzig beobachtbare Reaktion. Eine oder zwei Methylgruppen in 1'-Stellung der Dienole führen somit zu einer bevorzugten Bildung der Allenylmesitylene. Befindet sich im Dienol jedoch eine Methylgruppe in 3'-Stellung, so überwiegt die Bildung des entsprechenden Propargylmesitylens (vgl. die Umlagerung von **21**). Für diese Effekte lassen sich zweifellos sterische Faktoren verantwortlich machen. Wie ein Vergleich der Stellung der Methylgruppen im Propargylteil der Dienole und in den entsprechenden Allenyl- und Propargylmesitylenen zeigt, erfolgt

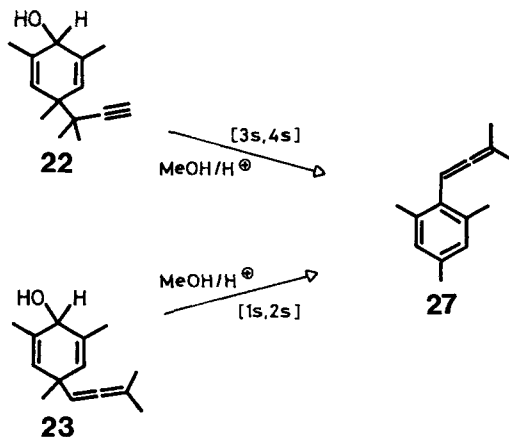
Schema 2

Säurekatalysierte Dienol-Benzol-Umlagerung von *o*- und *p*-Propargyldienolen in Methanol bei 0°

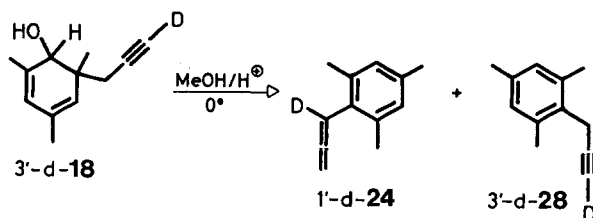


Schema 3

Säurekatalysierte Dienol-Benzol-Umlagerung von 4-(1',1'-Dimethylpropargyl)- (**22**) und 4-(3',3'-Dimethylallenyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**23**) in Methanol bei 0°

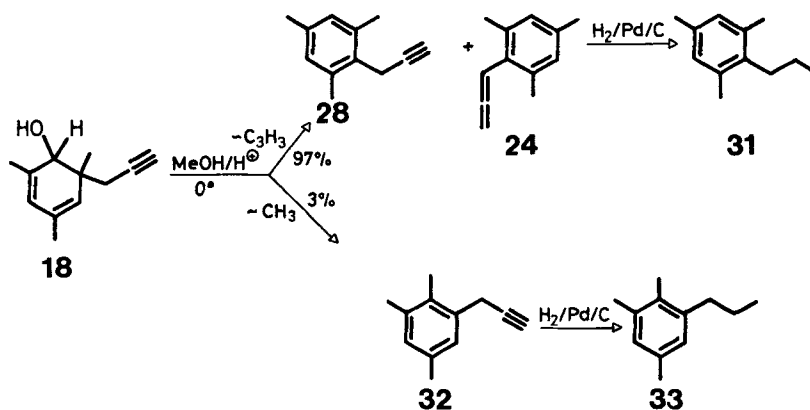


die Bildung der Allenylmesitylene unter Inversion und die Bildung der Propargylmesitylene unter Retention der Propargylkette. Die Allenylmesitylene können also nicht durch eine an sich schon unwahrscheinliche säurekatalysierte Isomerisierung der Propargylmesitylene entstanden sein. Umgekehrt können die Propargylmesitylene auch nicht aus den Allenylmesitylenen gebildet worden sein. Dies gilt auch für die Umlagerung des 2-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ols (**18**) bzw. seines *p*-Isomeren **19**, denn die Umlagerung von 3'-d-**18** ergab ausschliesslich 1'-d-**24** und 3'-d-**28**.



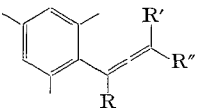
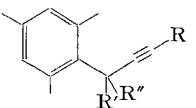
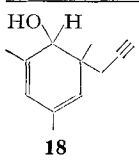
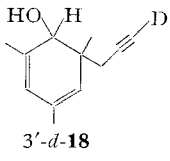
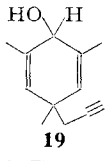
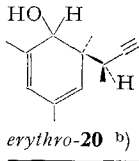
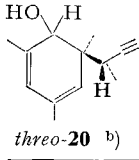
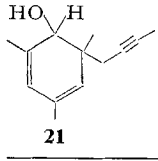
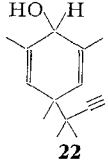
Alle beobachteten Produkte, wie auch die geringe Menge des gebildeten Mesitylens (in allen Fällen, ausgenommen **22**, < 5%), stehen im Einklang mit einem intramolekularen Verlauf der Umlagerungen. Die Propargylmesitylene entstehen dabei sicher durch eine [1s,2s]-Wanderung des Propargylrestes. Dass dabei fast ausschliesslich (97%) der Propargylrest und nur zu etwa 3% die Methylgruppe wandert (vgl. Schema 4), folgt aus der Beobachtung, dass neben **24** und **28** nur zu ca. 3% 6-Propargyl- (**32**) (oder 6-Allenyl) -pseudocumol auftritt.

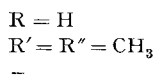
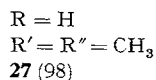
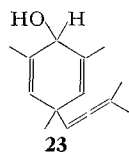
Schema 4



Im Falle der Umlagerung von **18** erhält man 54% Propargylmesitylen (**28**), 43% Allenylmesitylen (**24**) und 3% eines nicht identifizierten Produktes. Um die Struktur des nicht identifizierten Produktes abzuklären, wurde in einem Falle das ungereinigte Produktgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von **18** in Methanol mit Pd/C hydriert. Dabei isolierte man in 73% Ausbeute ein Gemisch aus Propylmesitylen (**31**) und 6-Propylpseudocumol (**33**) im Verhältnis von 96:4. **31** und **33** wurden auch durch Hydrierung von Allenylmesitylen [10] bzw. 6-Allylpseudocumol [2] erhalten. Die Iden-

Tabelle 8. Säurekatalysierte Dienol-Benzol-Umlagerung von 2,4,6-Trimethyl-propargyldienolen (18–22) in Methanol bei 0° a)

Edukt	Produkte		Neben- produkte (%)	Gesamt- ausbeute (isoliert) (%)
	 (%)	 (%)		
 18	R = R' = R'' = H 24 (42)	R = R' = R'' = H 28 (54)	(3)	(87)
 3'-d-18	R' = R'' = H R = D 1'-d-24 (44)	R' = R'' = H R = D 3'-d-28 (50)	(6)	(82)
 19	R = R' = R'' = H 24 (41)	R = R' = R'' = H 28 (55)	(4)	(87)
 <i>erythro-20</i> ^{b)}	R = R' = H R'' = CH ₃ 25 (82)	R = R' = H R'' = CH ₃ 29 (15)	(3)	(92)
 <i>threo-20</i> ^{b)}	R = R' = H R'' = CH ₃ 25 (83)	R = R' = H R'' = CH ₃ 29 (16)	(1)	(93)
 21	R' = R'' = H R = CH ₃ 26 (13)	R' = R'' = H R = CH ₃ 30 (67)	(20)	(88)
 22	R = H R' = R'' = CH ₃ 27 (60)	R = H R' = R'' = CH ₃ —	(40) ^{c)}	(82)



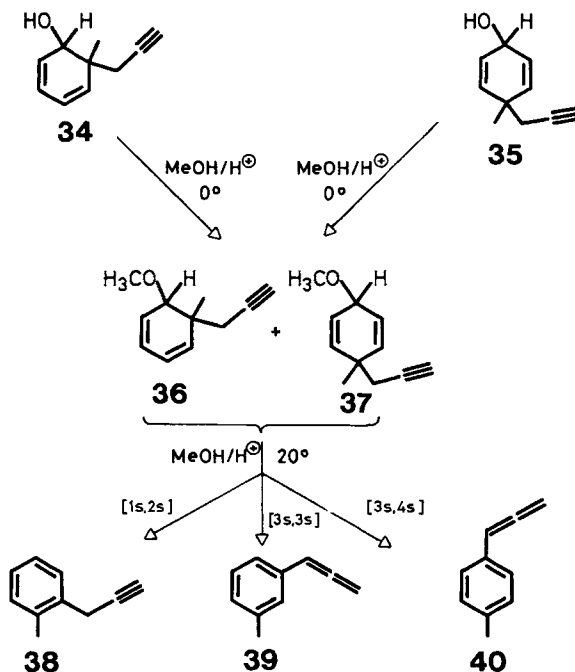
(2)

(89)

- a) Die relative Zusammensetzung des Produktgemisches wurde gas-chromatographisch bestimmt.
- b) *Erythro*- und *threo*-**20** werden die Dienolgemische (Epimere an C(1)) genannt, die durch Reduktion aus den entsprechenden Dienonen (*erythro*- und *threo*-**8**) erhalten wurden (vgl. ³⁾).
- c) Es handelt sich um das Spaltungsprodukt Mesitylen.

tifizierung von **33** im Hydriergemisch erfolgte auf gas-chromatographischem Wege. Das im Hydriergemisch zu 4% beobachtete 6-Propylpseudocumol (**33**) kann nur durch Hydrierung aus einem 6-Propargyl- (**32**) oder 6-Allenylpseudocumol gebildet worden sein. **32** kann bei der Umlagerung von **18** aber nur durch eine Methylgruppenwanderung entstanden sein. Für die Bildung der Allenylmesitylene stehen zwei Reaktionswege zur Verfügung: a) direkte [3s,4s]-Umlagerung, b) [3s,3s]- und nachfolgende [1s,2s]-Umlagerung. Aufgrund der Resultate der Dienol-Benzol-Umlagerung der Allylcyclohexadienole (vgl. [2] und Einleitung) scheint der Weg b) unwahrscheinlich zu sein, da [3s,3s]-Umlagerungen nur in untergeordnetem Ausmass beobachtet wurden. Allerdings zeigt die praktisch quantitativ verlaufende Umlagerung des

Schema 5

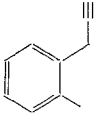
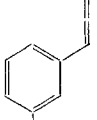
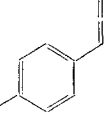
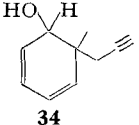
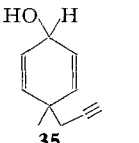


Allenyldienols **23** zum Allenylmesitylen **27** (Tab. 8), dass $[1s,2s]$ -Umlagerungen von Allenylresten, die der zweite Reaktionsschritt bei Weg b) erfordert, möglich sind.

Gegen den Weg b) sprechen auch die Ergebnisse der säurekatalysierten Umlagerungen von 2-Methyl-2-propargyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ol (**34**) und 4-Methyl-4-propargyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**35**) (vgl. Schema 5).

Die in Tab. 9 zusammengefassten Daten zeigen, dass die $[3s,3s]$ -Umlagerung wie im Falle der Allylcyclohexadienole [2] nur in untergeordnetem Masse auftritt. Die Produktverteilung ist nahezu unabhängig davon, ob das *o*-Propargyldienol **34** oder das *p*-Propargyldienol **35** eingesetzt wird. Die Umlagerungen von **34** und **35** in Äther führten in qualitativer und quantitativer Hinsicht zu denselben Produkten wie die entsprechenden Umlagerungen in Methanol (vgl. Tab. 9). Wurde die Umlagerung von **35** in Methanol bei 0° durchgeführt, so isolierte man nach 30 Min. Reaktionszeit 14% **38**, 10% **39** + **40** und zu 46% ein Diastereoisomerengemisch der Methoxycyclohexadiene **36** und **37**. Die Strukturzuordnung der letztgenannten Verbindungen

Tabelle 9. Säurekatalysierte Umlagerung von 2-Methyl-2-propargyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ol (**34**) und 4-Methyl-4-propargyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**35**)

Verbindung	Umlagerungsbedingungen	Gesamtausbeute (isoliert)			
		(%)	38 (%) ^{a)}	39 (%)	40 (%)
 34	Methanol 20°	75	66	4	30
	Äther 0°	65	64	4	32
 35	Methanol 20°	80	64	7	29
	Äther 0°	73	65	5	30

a) Die Produktverhältnisse wurden gas-chromatographisch an Kapillarkolonnen nach *Grob* [11] bestimmt.

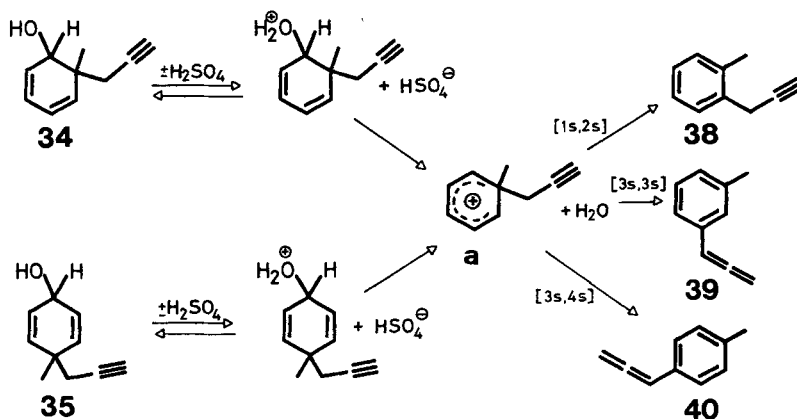
wurde aufgrund des NMR.- und IR.-Spektrums getroffen. Das Gemisch der Methoxycyclohexadiene **36** und **37** konnte sowohl in Methanol wie auch in Äther mit Schwefelsäure bei 20° in **38** (64%), **39** (6%) und **40** (30%) umgelagert werden.

Die Struktur des Propargyltoluols **38** ergibt sich aus seinen NMR.-, IR.- und Massen-Spektren. Für *o*-Substitution sprechen die im IR.-Spektrum bei 741 cm⁻¹ zu beobachtende Bande für 4 benachbarte aromatische H und das Multiplettmuster der Aromatenregion von **38** im NMR.-Spektrum. Ein aromatisches Proton erscheint als Multiplett bei 7,30 ppm, während die übrigen drei aromatischen H als Multiplett bei 7,03 ppm absorbieren. Diese Verschiebung um 0,3 ppm nach tieferem Feld kann

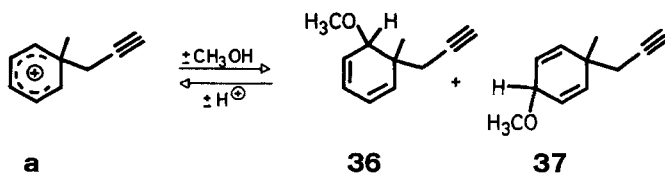
durch den Anisotropieeffekt der Dreifachbindung erklärt werden. Da nur ein *o*-ständiges Proton im Anisotropiebereich liegt, muss die zweite *o*-Stellung substituiert sein. NMR-, IR- und Massen-Spektrum der Verbindung **40** stehen mit der Struktur des 4-Allenyltoluols im Einklang (vgl. Tab. 10, exp. Teil). Die Hydrierung von **40** mit Pd/C ergab 4-Propyltoluol, das mit authentischem Material verglichen wurde. In einem Versuch wurde das im Gemisch mit **40** vorliegende 3-Allenyltoluol (**39**) durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel stark angereichert. Dieses Gemisch von **39** und **40** (1:2) wies im IR.-Spektrum nur eine Allenbande bei 1940 cm^{-1} aber keine Acetylenbande auf. Das NMR.-Spektrum bestätigte das Vorliegen von verschiedenen Allenyltoluolen. Dass es sich dabei nicht um das 2-Allenyltoluol handeln konnte, folgte aus der Hydrierung mit Pd/C, die zu einem ca. 1:2-Gemisch von 3- und 4-Propyltoluol führte.

4. Diskussion. – Die angeführten Versuche zeigen, dass die Dienol-Benzol-Umlagerung der *o*- und *p*-Propargylcyclohexadienole **18–22**, **34** und **35** (vgl. Schemata 2, 3 und 5) sehr einheitlich und analog zur Dienol-Benzol-Umlagerung von Allylcyclo-

Schema 6



hexadienolen [2] verläuft. Die Ergebnisse stehen mit Reaktionsschema 6, das für das *o*-Dienol **34** und das *p*-Dienol **35** angegeben wird, im Einklang. Nach einer raschen, reversiblen Protonierung der Hydroxylgruppe erfolgt die Wasserabspaltung zum Benzoniumion **a**. Dieses kann bei 0° mit Methanol abgefangen werden, wobei sich die Methoxycyclohexadiene **36** und **37** bilden. Die Bildung von **36** und **37** durch eine

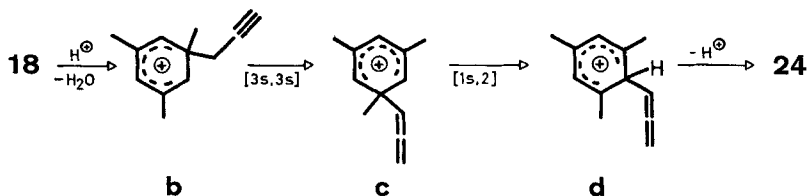


$\text{S}_{\text{N}}2$ - bzw. $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion zwischen Methanol und den O-protonierten Dienolen scheint unwahrscheinlich [11 a].

Die Bildung von **36** und **37** ist reversibel, denn bei der Behandlung der Methoxyverbindungen mit Schwefelsäure in Methanol oder Äther bei 20° isoliert man die Umlagerungsprodukte **38**, **39** und **40** im gleichen Verhältnis wie bei den direkten Umlagerungen der Dienole **35** und **36** in Äther. Der Protonierung der Methoxygruppe folgt somit eine Abspaltung von Methanol, wobei das Benzoniumion **a** zurückgebildet wird.

Die thermischen Umlagerungen im Ion **a** können als aromatische sigmatropische Umlagerungen der Ordnung [1,2], [3,3] und [3,4] betrachtet werden. Diese Umlagerungen müssen aufgrund der Erhaltung der Orbitalsymmetrie alle suprafacial verlaufen [12] (vgl. auch [2]). Auch bei der Umlagerung der Propargyldienole sind wie bei den Allyldienolen die [1s,2s]- und [3s,4s]-Umlagerungen, bei denen die Ladung im Übergangszustand besser delokalisiert werden kann, gegenüber der [3s,3s]-Umlagerung stark begünstigt. Für die relativen Geschwindigkeiten der Umlagerungen von **a** gilt nach statistischer Korrektur $k_{[3,4]} \approx k_{[1,2]} > k_{[3,3]}$. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bleibt sowohl beim Übergang vom *o*- (**34**) zum *p*-Dienol (**35**) bzw. deren Methyläther wie auch beim Wechsel des Lösungsmittels von Methanol zu Äther nahezu konstant. Dies ist ein Indiz dafür, dass in allen beschriebenen Versuchen die Umlagerungen in einem gemeinsamen Zwischenprodukt, dem Benzoniumion **a** ablaufen. Das *o*-Propargyltoluol **38** entsteht mit grosser Wahrscheinlichkeit durch eine [1s,2s]-Wanderung des Propargylrestes (mit Retention). Eine zum gleichen Produkt führende [1s,2s]-Methylverschiebung kann zwar nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch aufgrund der Ergebnisse bei der Umlagerung des Dienols **18** (siehe unten) unwahrscheinlich. Das Produktverhältnis, welches die Anteile von [1,2]-, [3,3]- und [3,4]-Umlagerung wiedergibt, beträgt bei der Umlagerung des Propargyldienols **34** in Äther 64:4:32 (vgl. Tab. 9) und im entsprechenden Allyldienol 62:8:30 (vgl. [2]). Da bei der Umlagerung von Allyldienolen keine Methylgruppenwanderung beobachtet werden konnte, ist eine Methylwanderung grösseren Ausmasses auch in Propargyldienolen sehr unwahrscheinlich, da die sehr ähnlichen Produktverhältnisse eine analoge Reaktionsweise nahelegen.

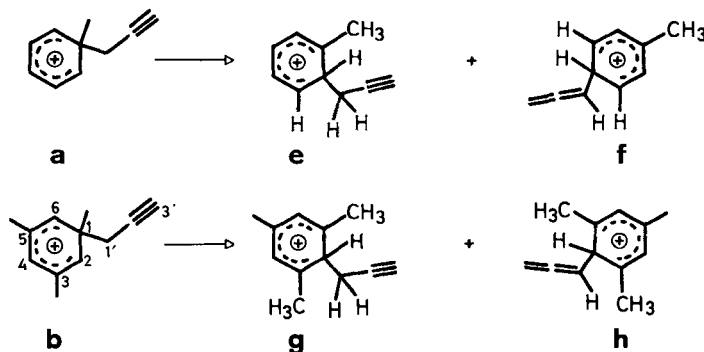
Analog zu den besprochenen Reaktionen verlaufen die Umlagerungen der aus Mesitol hergestellten Propargyldienole **18–22** (vgl. Schemata 2 und 3 und Tab. 8). Hauptprodukte sind die durch eine [1s,2s]-Umlagerung gebildeten Propargylmesitylene sowie die durch [3s,4s]-Wanderung entstandenen Allenylmesitylene. Die Bildung der Allene **24–27** durch eine [3s,3s]-Umlagerung des Ions **b** zum Allenylbenzoniumion **c** gefolgt von einer [1s,2s]-Verschiebung kann jedoch nicht eindeutig



ausgeschlossen werden. Durch die Umlagerung des Allenyldienols **23** konnte gezeigt werden, dass Benzoniumionen vom Typ **c** unter den gewählten Bedingungen sehr glatt in Allenylmesitylene übergehen, was dem Schritt **c** $\rightarrow$ **d** der obigen Reaktions-

folge entspricht. Dabei konnte nur eine Wanderung des Allenylrestes und nicht der Methylgruppe nachgewiesen werden. Gegen eine starke Beteiligung des zweistufigen Mechanismus spricht aber der geringe Anteil an [3,3]-Umlagerung, der bei den Dienolen **34** und **35** beobachtet wird. Als Nebenreaktion tritt im Benzoniumion **b** eine [1s,2s]-Methylwanderung ein, da zu 3% die Bildung des 6-Propargylpseudocumols (**32**) beobachtet wurde. Bei der säurekatalysierten Umlagerung von 2-Allyl-2,4,6-trimethylcyclohexa-3,5-dien-1-ol wurde das Auftreten von 6-Allylpseudocumol nicht beobachtet (Nachweisgrenze $< 0,25\%$) [2]. Dies spricht dafür, dass der Propargylrest bei der Dienol-Benzol-Umlagerung eine deutlich kleinere Wanderungstendenz aufweist als der Allylrest⁴⁾.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{[3,4]}/k_{[1,2]}$ hängt sehr stark von der Substitution der Propargylseitenkette wie auch des Sechsrings ab. Während dieses Verhältnis beim Benzoniumion **a** (generiert aus **34** oder **35**) ungefähr 1 beträgt (nach statistischer Korrektur), steigt es beim Benzoniumion **b** (generiert aus **18** oder **19**), das zusätzlich durch Methylgruppen an C(3) und C(5) substituiert ist, auf etwa 1,5. Wird nun im Propargylrest des Benzoniums **b** eine 1'-Methylgruppe eingeführt (Umlagerung von **20**), so steigt dieses Verhältnis auf 10. Befinden sich in **b** zwei Methylgruppen in 1'-Stellung, so wird keine [1,2]-Umlagerung mehr beobachtet. Die [1,2]-Umlagerung in den Ionen **a** bzw. **b** sollte unter Retention der Propargylgruppe zu den Ionen **e** bzw. **g**, die [3,4]-Umlagerung unter Inversion der Propargylgruppe zu den Benzoniumionen **f** bzw. **h** führen. Modellbetrachtungen zeigen, dass im Ion **g** die sterischen Wechselwirkungen zwischen der Methylengruppe und den beiden *o*-Methylgruppen erheblich grösser sind als entsprechende Wechselwirkungen im Ion **h**, während sich die Ionen **e** und **f** in Bezug auf sterische Wechselwirkungen

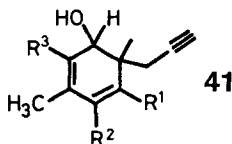


nur wenig unterscheiden sollten. Unter der Voraussetzung, dass in den Übergangszuständen der Umlagerungen sich diese sterischen Wechselwirkungen schon teilweise auswirken, kann die Änderung des Verhältnisses $k_{[3,4]}/k_{[1,2]}$ auf diese sterischen Effekte zurückgeführt werden. Wird im Ion **b** eine Methylgruppe an C(3') eingeführt, wird $k_{[3,4]}/k_{[1,2]} = 0,4$, d. h. die Bildung des Allenylbenzols wird erwartungsgemäss erschwert.

Da sich die Propargylbenzole durch Chromatographie an Kieselgel leicht von den Allenylbenzolen trennen lassen, stellt die Dienol-Benzol-Umlagerung von Propargyl-

⁴⁾ Versuche zur Abklärung der Wanderungstendenzen von Allyl- und Propargylresten bei der Dienol-Benzol-Umlagerung sind im Gange [5].

dienolen eine brauchbare präparative Methode zur Synthese von Phenylallen dar. Allerdings verlaufen die Umlagerungen weniger einheitlich, wenn sich an C(5) der *o*-Propargyldienole eine Methylgruppe befindet (z. B. **41**). Über Umlagerungen in solchen Systemen soll in Kürze berichtet werden [5].



Wir danken Herrn Prof. W. von Philipsborn für seine Hilfe bei der Aufnahme von NMR.-Spektren, Herrn Prof. M. Hesse für Massenspektren, Herrn Prof. K. Grob für Ratschläge bei gaschromatographischen Problemen und Herrn H. Frohofer für Analysen und IR.-Spektren. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Smp. mit dem Schmelzpunktapparat Mettler FP-2. – UV.-Spektren in 95proz. Feinsprit oder Hexan (Uvasol, Merck); Angaben der Extremwerte in nm (log ϵ). IR.-Spektren in CCl₄ und CS₂ oder als Film; Angaben in cm⁻¹. NMR.-Spektren in CCl₄ bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett, *sp* = Septett und *m* = Multipllett. Massenspektren (MS.) an einem CEC-Gerät Typ 21-110B bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%).

Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 30–40°/12 Torr. Die Destillation kleiner Substanzmengen erfolgte im Kugelrohr (Luftbad). – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel Merck HF₂₅₄₊₃₆₆ mit Pentan/Äther oder Benzol. Sprühreagenzien: 1proz. sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. – Präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an Kieselgel Merck PF₂₅₄ oder HF₂₅₄₊₃₆₆ auf Platten der Dimension 20 × 20 cm, beschichtet mit 30 g Adsorptionsmittel. – Präparative Chromatographie an Kieselgel Merck 0,05–0,2 mm.

Analytische Gas-Chromatogramme (KGC.) an den C. Erba-Geräten D-AID (FID) und GI (FID) mit Glaskapillarkolonen nach Grob [11], beladen mit F-50 oder XE-60 (26 bzw. 22 m × 0,35 mm); Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertung mit elektronischem Integrator (Infotronics CRS-101); die angegebenen Werte stellen die Mittel aus 3 Chromatogrammen dar; besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

1. Herstellung der Propargylcyclohexadienone. – 1.1. *4-Methyl-4-propargyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (**10**). – Zu einer Lösung von 40,0 g (0,37 Mol) *p*-Kresol in 150 ml 2,5M Kalilauge (0,37 Formelgewichte Kaliumhydroxid) wurden 100 g Sorbit und 1 g Kupferpulver gegeben. In Analogie zu [2] gab man unter intensiver Vibromischung bei 50° innerhalb 1 Std. tropfenweise 44,3 g (0,37 Mol) Propargylbromid zu und liess 5 Std. bei 50–60° reagieren. Danach wurde mit Pentan extrahiert und die Pentanphase fünfmal mit Claisen-Lauge ausgeschüttelt. Man wusch mit Wasser neutral und trocknete über geglühtem Kaliumcarbonat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 18,6 g (34%) Neutralteil (vgl. Tab. 1). Durch Chromatographie an 150 g Kieselgel (Laufmittel Pentan/Äther 9:1) wurde zuerst der Propargyl-*p*-kresyläther [13] abgetrennt. Ausbeute 7,4 g (13,5%). IR. (Film) (vgl. [14a]): 3280 (Acetylen-H), 2117 (C≡C), 1606, 1584 und 1505 (Aromat), 1212 und 1028 (Aryläther), 814 und 803 (2 benachbarte arom. H). NMR. (60 MHz) (vgl. [14b]): 7,07–6,66 (AA'BB'-System, 4 arom. H), 4,51 (*d*; *J* = 2,5 Hz; 2 H an C(1')), 2,31 (*t*; *J* = 2,5 Hz; Acetylen-H), 2,24 (*s*; CH₃ an C(4)).

C₁₀H₁₀O (146,18) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 81,93 H 6,88%

Als zweite Komponente wurde das Dienon **10** eluiert und bei 50–55°/0,02 Torr destilliert. Ausbeute 2,2 g (4,0%). Durch präp. DC. an Kieselgel und Kugelrohrdestillation wurde **10** jeweils direkt vor der Weiterverarbeitung nachgereinigt. Das Produkt wies im KGC. nur einen Pik auf

und war dünn-schichtchromatographisch einheitlich. UV. und IR.: s. Tab. 5. NMR.: s. Tab. 3. MS.: 146 (M^+), (39), 145 (25), 131 (34), 118 (23), 117 (32), 107 (49), 103 (19), 91 (19), 79 (53), 77 (100).

$C_{10}H_{10}O$ (146,18) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 82,31 H 6,82%

1.2. 2-Methyl-2-propargyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (6). – 40,0 g (0,37 Mol) *o*-Kresol wurden nach 1.1 (ohne Sorbit) propargyliert. Ausbeute an Neutralteil 23,0 g (42%) (vgl. Tab. 1). Bei der Chromatographie an 150 g Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 wurden zuerst 7,1 g (13,1%) Propargyl-*o*-kresyläther eluiert. IR. (Film): 3280 (Acetylen-H), 2118 ($C\equiv C$), 1601, 1589 und 1491 (Aromat), 1234, 1221, 1120 und 1025 (Aryläther), 748 (4 benachbarte arom. H). NMR. (60 MHz): 7,10–6,65 (*m*; 4 arom. H), 4,56 (*d*; $J = 2,5$ Hz; 2 H an $C(1')$), 2,31 (*t*; $J = 2,5$ Hz; Acetylen-H), 2,19 (*s*; CH_3 an $C(2)$).

$C_{10}H_{10}O$ (146,18) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 82,31 H 6,95%

Als zweite Fraktion erhielt man nach Destillation bei 40–45°/0,002 Torr 1,05 g (2%) 2-Methyl-2-propargyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (6). UV. und IR.: s. Tab. 4. NMR.: s. Tab. 2.

1.3. 2-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (7) und 4-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (11). – 13,6 g (0,1 Mol) Mesitol wurden in 40 ml 2,5 *m* wässriger Kalilauge mit 12,0 g (0,11 Mol) Propargylbromid umgesetzt und 2 Std. bei 50–60° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 12,0 g (64%) Neutralteil. Die leicht gelbe Neutralphase wies im DC. (Pentan/Äther 9:1) drei Flecken auf. Der Rf-Wert für den Propargyl-mesityläther betrug 0,61, für das *o*-Dienon 7 (starke Fluoreszenzlöschung bei 366 nm) 0,48 und für das *p*-Dienon (Fluoreszenzlöschung bei 245 nm) 0,35. Chromatographie an 240 g Kieselgel ergab 2,28 g (12,2%) Propargyl-mesityläther, 2,01 g (10,8%) 7 und 0,85 g (4,6%) 11. Die Dienone wurden bei 65–75°/0,02 Torr im Kugelrohr destilliert und waren im DC. und gas-chromatographisch rein.

In einem zweiten Ansatz wurden 25,7 g (0,19 Mol) Mesitol und 8,0 g (0,2 Formelgewichte) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser gelöst, ca. 1,2 g Kupferpulver beigemischt und unter gutem Rühren bei 50–60° 22,8 g (0,21 Mol) Propargylbromid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde wie unter 1.1 aufgearbeitet. Rohausbeute 23,8 g (73%) (vgl. Tab. 1). Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 betrugen die Ausbeuten an Propargyl-mesityläther 4,05 g (12,4%), an *o*-Dienon 7 9,8 g (30%) und 3,3 g (10,1%) an *p*-Dienon 11. Der Propargyl-mesityläther (vgl. [3] [15]) wies folgende spektrale Daten auf: IR. (Film): 3290 (Acetylen-H), 2125 ($C\equiv C$), 1600 und 1485 (Aromat), 1209, 1147 und 1009 (Aryläther), 853 (isoliertes arom. H). NMR. (60 MHz): 6,64 (*s*; 2 arom. H), 4,32 (*d*; $J = 2,5$ Hz; 2 H an $C(1')$), 2,27 (*t*; $J = 2,5$ Hz; H an $C(3')$), 2,19 (*s*; CH_3 an $C(2)$ und $C(6)$), 2,15 (*s*; CH_3 an $C(4)$).

$C_{12}H_{14}O$ (174,24) Ber. C 82,72 H 8,09% Gef. C 83,01 H 8,16%

2-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (7): UV. und IR.: s. Tab. 4. NMR.: s. Tab. 2. MS.: 174 (M^+) (62), 159 (34), 149 (18), 146 (6), 135 (100), 131 (30), 121 (9), 115 (18), 107 (18), 105 (16), 91 (78), 79 (28), 77 (30).

$C_{12}H_{14}O$ (174,24) Ber. C 82,72 H 8,09% Gef. C 82,99 H 8,18%

4-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (11): Smp. 41,5–42,0° (Hexan). UV. und IR.: s. Tab. 5. NMR.: s. Tab. 3. MS.: 174 (M^+) (19), 159 (6), 146 (2), 135 (100), 131 (3), 121 (3), 115 (4), 107 (5), 105 (6), 91 (31), 79 (10), 77 (8).

$C_{12}H_{14}O$ (174,24) Ber. C 82,72 H 8,09% Gef. C 82,59 H 8,33%

1.4. 2-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (8) und 4-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (13). – Zu einer Lösung von 35 g (0,5 Mol) 1-Butin-3-ol (Fluka prakt., 55proz. in Wasser) und 95 g (0,5 Mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurde bei Raumtemperatur tropfenweise 65 ml 35proz. Natronlauge gegeben. Das nach 5 Std. ausgefallene 1-Methylpropargyltosylat wurde abgutscht und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 76 g (68%); Smp. 53,5–54,0° [16]. 11,3 g (0,05 Mol) des Tosylats wurden portionenweise zu einer Lösung von 6,8 g (0,05 Mol) Mesitol und 2,8 g (0,05 Formelgewichte) Kaliumhydroxid in 22 ml 95proz. Äthanol gegeben und 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich von rosa nach gelb; dabei fiel das Kaliumsalz der *p*-Toluolsulfonsäure aus. Zum Schluss wurde 30 Min. auf 50° erwärmt, 100 ml Wasser zugegeben, mit Pentan ausgeschüttelt und die Pentanphasen mit Claisen-Lauge gewaschen. Nachdem über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft wurde, betrug die Rohausbeute an Neutralteil 9,0 g (95%) (vgl.

Tab. 1). Das DC. (Pentan/Äther 9:1) wies 6 Flecken auf. Die Rf-Werte betrugen für den 3'-Methylallenyl-mesityläther 0,85, für den 1'-Methylpropargyl-mesityläther 0,75, für die diastereoisomeren *o*-Dienone 0,47 (*threo*-**8**) bzw. 0,34 (*erythro*-**8**) (vgl. auch [4]) und für das *p*-Dienon 0,28. Bei der Chromatographie an 270 g Kieselgel mit Pentan/Äther 19:1 wurden zuerst 1,1 g (11,6%) eines Gemisches von Allenyl- und Propargyläther im Verhältnis von ca. 2:3 eluiert. Durch präp. DC. an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 konnten die beiden Äther rein gewonnen werden. 3'-Methylallenyl-mesityläther: IR. (Film) (vgl. [14a]): 1973 und 1959 (Allen), 1610 und 1485 (Aromat), 1206 und 1030 (Aryläther), 890 (>C=CH_2), 853 (isoliertes arom. H). NMR.: (100 MHz) (vgl. [14b]): 6,66 (*m*; 2 arom. H und H an C(1')), 5,46 (*q* $\times$ *d*; $J_{3',\text{CH}_3} = 7,0$ Hz, $J_{1',3'} = 5,8$ Hz; H an C(3')), 2,20 (*s*; CH₃ an C(4)), 2,14 (*s*; CH₃ an C(2) und C(6)); 1,56 (*d* $\times$ *d*; $J_{3',\text{CH}_3} = 7,0$ Hz, $J_{1',\text{CH}_3} = 2,0$ Hz; CH₃ an C(3')). 1'-Methylpropargyl-mesityläther: IR. (Film) (vgl. [14a]): 3290 (Acetylen-H), 2115 (C $\equiv$ C), 1611, 1600 und 1485 (Aromat), 1213, 1091 und 1032 (Aryläther), 856 (isoliertes arom. H). NMR. (60 MHz) (vgl. [14b]): 6,67 (*s*; 2 arom. H), 4,54 (*q* $\times$ *d*; $J_{1',\text{CH}_3} = 6,5$ Hz, $J_{1',3'} = 2,0$ Hz; H an C(1')), 2,21 (*s*; CH₃ an C(2), C(4) und C(6)), 2,19 (*d*; H an C(3')), 1,58 (*d*; $J_{1',\text{CH}_3} = 6,5$ Hz; CH₃ an C(1')).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,69 H 8,70%

Destillation der einzelnen Dienonfraktionen bei 60–75°/0,02 Torr ergab 2,1 g (22,0%) reines *threo*-**8**, 0,9 g (9,5%) *erythro*-**8** und 1,5 g (16%) **13**. *threo*-2-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (*threo*-**8**): UV. und IR.: s. Tab. 4. NMR.: s. Tab. 2. MS.: 188 (*M*⁺) (16), 187 (5), 173 (42), 160 (9), 159 (8), 145 (15), 136 (50), 135 (100), 121 (23), 115 (8), 107 (11), 105 (15), 91 (52), 79 (20), 77 (22).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 83,20 H 8,76%

erythro-2-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (*erythro*-**8**): UV. und IR.: s. Tab. 4. NMR.: s. Tab. 2. MS.: 188 (*M*⁺) (23), 187 (6), 173 (45), 160 (8), 159 (9), 145 (19), 136 (48), 135 (100), 121 (19), 115 (8), 107 (11), 105 (15), 91 (45), 79 (19), 77 (19).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,82 H 8,61%

4-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dien-1-on (**13**): UV. und IR.: s. Tab. 5. NMR.: s. Tab. 3. MS.: 188 (*M*⁺) (8), 187 (4), 173 (39), 160 (10), 159 (5), 145 (12), 136 (59), 135 (100), 121 (20), 115 (4), 107 (8), 105 (11), 91 (42), 79 (15), 77 (16).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,82 H 8,61%

1.5. 2-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (**9**) und 4-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dien-1-on (**14**). – 13,5 g (0,1 Mol) Mesitol wurden wie unter 1.3 mit 13,2 g (0,1 Mol) 3-Methylpropargylbromid [18] umgesetzt. Die Rohausbeute an Neutralteil betrug 13,5 g (72%). (vgl. Tab. 1). Das DC. mit Pentan/Äther 9:1 wies drei Flecken mit Rf-Werten von 0,77 (Äther), 0,48 (*o*-Dienon) und 0,37 (*p*-Dienon) auf. Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 ergab als erste Fraktion 6,3 g (33,5%) 3'-Methylpropargyl-mesityläther. IR. (Film): 2305 und 2240 (C $\equiv$ C), 1600 und 1484 (Aromat), 1208, 1149 und 990 (Aryläther), 855 (isoliertes arom. H). NMR.: (60 MHz): 6,75 (breites *s*; 2 arom. H), 4,35 (*q*; $J_{1',\text{CH}_3} = 2,3$ Hz; 2 H an C(1')), 2,23 (*s*; CH₃ an C(2) und C(6)), 2,21 (*s*; CH₃ an C(4)), 1,73 (*t*; $J_{1',\text{CH}_3} = 2,3$ Hz; CH₃ an C(3')).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,84 H 8,60%

Die zweite Fraktion wurde bei 70–75°/0,005 Torr destilliert und als 2-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (**9**) identifiziert. Ausbeute 1,45 g (7,7%). UV. und IR.: s. Tab. 4. NMR.: s. Tab. 2. MS.: 188 (*M*⁺) (49), 187 (7), 173 (25), 145 (35), 136 (52), 135 (100), 121 (14), 115 (10), 107 (14), 105 (18), 91 (57), 79 (24), 77 (26).

C₁₃H₁₆O (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Ber. C 82,69 H 8,29%

Die dritte Fraktion wurde ebenfalls bei 70–75°/0,005 Torr destilliert. Man erhielt 0,30 g (1,6%) 4-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dien-1-on (**14**). UV. und IR.: s. Tab. 5. NMR.: s. Tab. 3. MS.: 188 (*M*⁺) (20), 173 (13), 145 (18), 136 (32), 135 (74), 121 (13), 115 (9), 107 (15), 105 (20), 91 (82), 79 (29), 77 (33), 53 (100).

1.6. 4-(1',1'-Dimethylpropargyl)-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dien-1-on (**15**). – 19,0 g (0,14 Mol) Mesitol wurden in 70 ml 2 M Kalilauge (0,14 Formelgewicht Kaliumhydroxid) gelöst und bei Raumtemperatur 14,5 g (0,14 Mol) 1,1-Dimethylpropargylchlorid [19] unter Vibromischung zugetropft und 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde wie unter 1.1 aufgearbeitet. Die Rohaus-

beute an Neutralkörper betrug 20,1 g (71%) (vgl. Tab. 1). Im DC. mit Pentan/Äther 9:1 konnten 5 Hauptprodukte nachgewiesen werden. Das Rohprodukt wurde an 400 g Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 chromatographiert. Zuerst eluierte man 2,8 g (10%) eines 3:1-Gemisches von 3',3'-Dimethylallenyl-mesityläther ($R_f = 0,78$) und 1',1'-Dimethylpropargyl-mesityläther ($R_f = 0,72$) (vgl. auch [6]). Die beiden Äther konnten durch präp. DC. an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel aufgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. 3',3'-Dimethylallenyl-mesityläther: IR. (Film): 1973 und 1959 (Allen); 1608, 1573 und 1482 (Aromat), 1208, 1194, 1140 und 1060 (Aryläther), 853 (isoliertes arom. H). NMR. (100 MHz): 6,67 (s; 2 arom. H), 6,53 (sp; $J_{1',CH_3} = 2,0$ Hz; H an C(1')), 2,18 (s; CH_3 an C(4)), 2,13 (s; CH_3 an C(2) und C(6)), 1,55 (d; $J_{1',CH_3} = 2,0$ Hz; 2 CH_3 an C(3')). 1',1'-Dimethylpropargyl-mesityläther (vgl. auch [17]): IR. (Film): 3302 und 3283 (Acetylen-H), 2115 (C $\equiv$ C), 1611 und 1481 (Aromat), 1382 und 1362 ($>C(CH_3)_2$), 1213, 1129 und 1035 (Aryläther), 852 (isoliertes arom. H). NMR. (100 MHz): 6,67 (s; 2 arom. H), 2,23 (s; CH_3 an C(2) und C(6) und Acetylen-H), 2,18 (s; CH_3 an C(4); Integral von 2,4–2,0: 10 H), 1,58 (s; 2 CH_3 an C(1')).

Die Dienonfraktion von 7,9 g (28%) enthielt die drei Dienone **12**, **16** und **17** im Verhältnis von ca. 1:2:1. Durch mehrfache präp. DC. von 2 g dieses Gemisches an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 konnten 0,28 g (4,0%) 4-(1',1'-Dimethylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**12**, $R_f = 0,42$) rein gewonnen werden. UV. und IR.: s. Tab. 5. NMR.: s. Tab. 3.

$C_{14}H_{18}O$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,90 H 8,98%

Das Hauptprodukt der Dienonfraktion wurde als 4-(3',3'-Dimethylallenyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**16**, $R_f = 0,51$) identifiziert. Es wurden 0,35 g (5%) rein gewonnen. UV. und IR.: s. Tab. 5. NMR.: s. Tab. 3.

$C_{14}H_{18}O$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,00 H 9,02%

Als weitere Fraktionen der präp. DC. fielen 0,98 g (14%) eines ca. 1:1-Gemisches von 2-(3',3'-Dimethylallenyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (**17**, $R_f = 0,54$) und **16** an. Durch zwei weitere präp. DC., bei denen jeweils nur eine schmale Front der breiten Zone isoliert wurde, gewann man ca. 20 mg nahezu reines **17**. NMR.: s. Tab. 2.

1.7. 2-(3'-d-Propargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (3'-d-**7**). – 3,0 g (17,3 mMol) des Dienons **7** wurden in 36 ml Dioxan und 12 ml D_2O (Reaktor AG, Würenlingen, 99,7% Deuterium) gelöst und mit 180 mg frisch geglühtem Kaliumcarbonat in einem mit D_2O ausgeglühten Bombenrohr 20 Std. auf 80° erhitzt. Das Gemisch wurde in 200 ml Pentan aufgenommen und die Pentanphase mehrmals mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Austauschoperation wurde mit neuem D_2O wiederholt. Das Dienon wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 70–80°/0,02 Torr destilliert. IR.: s. Tab. 4. NMR.: s. Tab. 2. NMR.-spektroskopisch konnte der D-Gehalt nicht exakt bestimmt werden, da das Acetylen-H im Bereich der Methylgruppen an C(4) und C(6) absorbiert. Gesamt Integral von 2,10–1,70: 6,1 H; d.h. ca. 90% D an C(3'). MS.: 175 (M^+) (29), 160 (23), 135 (65), 132 (37), 117 (15), 116 (21), 107 (23), 105 (20), 92 (29), 91 (100), 79 (38), 77 (35).

Verbrennungsanalyse: 0,99 D/Molekel.

2. Herstellung und säurekatalysierte Umlagerung der Propargylcyclohexadienole. –

Zur Reduktion der Propargylcyclohexadienone wurden jeweils 2–3 Mol-Äqu. Lithiumaluminiumhydrid in abs. Äther gelöst (ca. 5proz.) und eine ätherische Lösung des entsprechenden Dienons bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren zutropft. Nach 1 Std. Rühren bei Raumtemperatur und 30 Min. unter Rückfluss konnte im DC. kein Dienon mehr nachgewiesen werden. Man zersetzte das überschüssige Lithiumalanat mit Wasser, versetzte mit gesättigter Seignettesalz-Lösung, trennte die ätherische Phase ab und extrahierte die wässrige Phase zweimal mit Äther. Die Ätherphasen wurden über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Vom rohen Dienolgemisch (*syn/anti*) wurde im allgemeinen ein NMR.-Spektrum aufgenommen.

Zur Umlagerung der Propargylcyclohexadienole wurden, wenn nicht anders beschrieben, 200–300 mg des Diastereomergemisches in 40 ml Methanol bei 0° gelöst und mit 10 ml auf 0° vorgekühlter 0,25N methanolischer Schwefelsäure versetzt. Nach 30 Min. gab man 100 ml Wasser zu und extrahierte mit Pentan. Die Pentanphasen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Verhältnis der Umlagerungsprodukte im KGC. bestimmt. Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurde das Umlagerungsgemisch nach Abdampfen des Lösungsmittels

im Kugelrohr destilliert. Durch Chromatographie oder präp. DC. an Kieselgel mit Pentan wurden die Produkte aufgetrennt und spektroskopisch identifiziert.

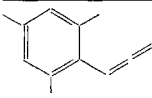
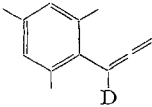
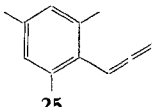
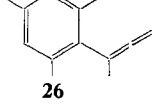
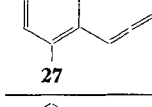
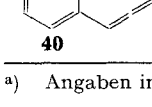
2.1. *Umlagerung des 4-Methyl-4-propargyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ols (35)*. – 650 mg (4,37 mMol) des Dienons **10** wurden mit 120 mg (3,16 mMol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Das Dienolgemisch, das im DC. als Doppelfleck auftrat, wurde durch präp. DC. mit Pentan/Äther 4:1 von einer Verunreinigung mit grösserem Rf-Wert abgetrennt und bei 75–85°/0,02 Torr destilliert. Man erhielt 622 mg (95,5%) *4-Methyl-4-propargyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ol (35)*. IR. (Film): 3330 (sehr breite OH-Bande), 3290 (Acetylen-H), 2112 (C≡C), 1016 (C–O). NMR. (60 MHz): 5,78 (*m*; 4 H an C(2), (3), (5), (6)), 4,40 (*m*; H an C(1)), 3,05 (breites *s*; OH), 2,22 und 2,14 (je *d*; $J_{1,3} = 2,5$ Hz; 2 H an C(1')), 1,97 und 1,91 (je *t*; $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(3')), 1,18 und 1,14 (je ein *s*; CH₃ an C(4)). Das Verhältnis der beiden gebildeten Dienole (*syn*- und *anti*-**35**) 48:52 konnte aus der Höhe der Singulette bei 1,18 und 1,14 bestimmt werden.

C₁₀H₁₂O (148,20) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 80,78 H 8,09%

59 mg (0,40 mMol) des Dienolgemisches **35** wurden in 20 ml Methanol gelöst und bei 20° mit 5 ml 0,25 N methanolischer Schwefelsäure versetzt. Nach 2 Std. wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Im KGC. konnten drei Produkte im Verhältnis von 64:29:7 bestimmt werden (vgl. Tab. 9). Präp. DC. mit Pentan als Laufmittel lieferte die beiden Hauptprodukte in reiner Form.

Fraktion 1 (Rf = 0,65) wurde bei 80–90°/15 Torr destilliert und ergab 12 mg (23%) *4-Allenyl-toluol (40)*. IR.: s. Tab. 10 (vgl. auch [20]). NMR.: s. Tab. 6. (vgl. auch [21]). MS.: 130 (*M*⁺) (100), 129 (46), 128 (33), 127 (16), 115 (94), 102 (10), 91 (16), 89 (8), 77 (15).

Tabelle 10. IR.-Banden der Allenylbenzole^{a)}

Verbindung	$\nu_{C=C-C}$	Aromat	$\delta_{=CH_2}$	$\delta_{arom. H}$
 24	1949	1615, 1575 1485	870, 840	850
 1'-d-24	1941	1615, 1570 1484	870, 840	850
 25	1960	1615, 1574 1484	—	852
 26	1952	1610, 1575 1481	870, 840	845
 27	1959	1613, 1574 1485	—	852
 40	1946	1610, 1517	870, 854	820

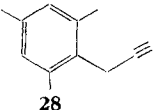
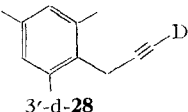
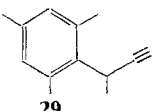
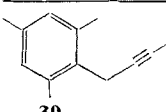
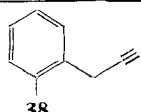
^{a)} Angaben in cm⁻¹; als Film aufgenommen.

Fraktion 2 ($R_f = 0,44$) ergab bei der Destillation bei $80-95^\circ/15$ Torr 30 mg (57,5%) 2-Propargyltoluol (**38**). IR.: s. Tab. 11. (vgl. auch [22]). NMR.: s. Tab. 7. MS.: 130 (M^+) (66), 129 (42), 128 (38), 127 (17), 115 (100), 105 (8), 102 (7), 91 (27), 89 (9), 77 (15).

In einem zweiten Ansatz löste man 100 mg des Dienols **35** in 40 ml Äther und versetzte bei 0° mit 10 ml 0,25 N ätherischer Schwefelsäure. Nach 35 Min. wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch bestand aus den gleichen drei Komponenten im Verhältnis 65:30:5 (KGC.) (vgl. Tab. 9) und wurde durch präp. DC. aufgetrennt. Dabei konnten von den beiden Hauptprodukten 4-Allyltoluol (**40**) 19 mg (19,8%) und 2-Propargyltoluol (**38**) 51 mg (53%) isoliert werden.

250 mg (1,69 mMol) des Dienolgemisches **35** wurden in einem dritten Versuch in 50 ml Methanol/ H_2SO_4 bei 0° umgelagert. Das Reaktionsgemisch wurde nach 30 Min. aufgearbeitet. Im DC. (Pentan) traten drei Komponenten mit R_f -Werten von 0,57, 0,39 bzw. 0,15 auf, die durch präp. DC. aufgetrennt und durch ihre Spektren identifiziert wurden.

Tabelle 11. IR.-Banden der Propargylbenzole^{a)}

Verbindung	$\nu \equiv C-H$	$\nu \equiv CC$	Aromat	$\delta_{\text{arom. H}}$
 28	3310	2120	1615, 1580 1485	850
 3'-d-28	3315 (s. schwach) 2600 ($\nu \equiv C-D$)	—	1617, 1582 1488	851
 29	3300	2113	1612, 1580 1481	851
 30	—	—	1612, 1580 1483	848
 38	3300	2120	1609, 1497	741

a) Angaben in cm^{-1} . b) In CCl_4/CS_2 aufgenommen. c) Als Film aufgenommen.

Fraktion 1 wurde bei $80-90^\circ/14$ Torr destilliert, Ausbeute 24 mg (10%). Sie erwies sich im KGC. als ein ca. 2:1-Gemisch von **40** und einer unbekannten Verbindung **39**. Das IR.-Spektrum des Gemisches wies eine intensive Allenbande bei 1940 cm^{-1} auf und stimmte weitgehend mit dem IR.-Spektrum von reinem **40** überein. Dem NMR.-Spektrum konnten neben den Signalen von **40** die in Tab. 6 zusammengestellten Daten der unbekannten Verbindung entnommen werden. Hydrierung des Gemisches mit Pd/C in Äthanol ergab ein Gemisch aus 4-Propyl- und 3-Propyltoluol. Die Struktur des 3-Propyltoluols konnte auf Grund der Aromatenregion im NMR.-Spektrum (100 MHz) des Hydriergemisches zugeordnet werden. Die zu Vergleichszwecken benötigten 2-, 3- und 4-Propyltoluole erhielt man durch Hydrierung der nach Literaturangaben hergestellten 2-, 3- und 4-Allyltoluole [23] (vgl. auch [2]). Ein Gemisch von authentischem 3- und 4-Propyltoluol im Verhältnis 1:2 ergab ein mit dem Hydrierungsgemisch der Fraktion 1 der Umlagerung identi-

sches NMR.-Spektrum. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurde der unbekannten Verbindung **39** die Struktur des 3-Allenyltoluols zugeordnet.

Durch Zumischen des Gemisches von **39** und **40** zu den Umlagerungsgemischen des Dienols **35** in Methanol bzw. Äther im KGC. (F-50, XE-60 und Apiezon) konnte das in ca. 7% auftretende Produkt als 3-Allenyltoluol (**39**) identifiziert werden.

Durch Destillation der Fraktion 2 erhielt man 10 mg (4%) 2-Propargyltoluol (**38**). Die Identifikation erfolgt durch GC.-Vergleich und aufgrund des 100 MHz NMR.-Spektrums.

Fraktion 3 ergab nach Destillation bei 75–85°/12 Torr 110 mg (46%) eines Gemisches von 1-Methoxy-2-methyl-2-propargyl-cyclohexa-3,5-dien (**36**; *syn* und *anti*) und 1-Methoxy-4-methyl-4-propargyl-cyclohexa-2,5-dien (**37**; *syn* und *anti*). Das KGC. des Gemisches wies 4 Pike auf. IR. (Film): 3295 und 3278 (Acetylen-H), 2817 (—O—CH₃), 2118 (C≡C), 1090 (aliph. Äther). NMR. (100 MHz): 5,94–5,62 (*m*; 4 Vinyl-H), 4,32 und 3,99 (*s* mit Feinstruktur), 3,61 (*d*; *J* ≈ 2 Hz; Integral von 4,40–3,50: 1 H an C(1)), 3,34, 3,30 und 3,14 (je *s*; Methoxylgruppe), 2,38–2,12 (*m*; 2 H an C(1')), 1,98–1,78 (*m*; H an C(3')), 1,18, 1,14 und 1,00 (je *s*; CH₃ an C(2) bzw. C(4)).

50 mg des Gemisches der Methoxycyclohexadiene **36** und **37** wurden in 90 ml Methanol gelöst, mit 10 ml ca. 0,25 N methanolischer Schwefelsäure versetzt und 24 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung konnten im KGC. die Produkte **38**, **39** und **40** im Verhältnis von 63:6:31 nachgewiesen werden. Bei einer analogen Umlagerung in Äther war das gaschromatographisch bestimmte Verhältnis 64:6:30.

2.2. Umlagerung des 2-Methyl-2-propargyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ols (**34**). – 60 mg (0,40 mMol) des Dienons **6** wurden mit 13 mg (0,34 mMol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Das Reduktionsgemisch wies im DC. zwei nicht vollständig getrennte Flecken auf. 30 mg (0,20 mMol) des rohen Dienols **34** wurden in 25 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 5 ml 0,25 N Schwefelsäure versetzt. Nach 30 Min. wurde aufgearbeitet. Rohausbeute 20 mg (75%). Im KGC. wurden die drei Produkte **38**, **39** und **40** im Verhältnis 66:4:30 nachgewiesen (vgl. Tab. 9).

20 mg (0,13 mMol) des Dienolgemisches **34**, gelöst in 25 ml Äther, wurden bei 0° mit 5 ml 0,25 N ätherischer Schwefelsäure umgelagert. Die Rohausbeute der Produkte **38**, **39** und **40**, deren Verhältnis im KGC. zu 64:4:32 bestimmt wurde (vgl. Tab. 9), betrug 11,5 mg (65%).

2.3. Umlagerung des 2-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ols (**18**). – 2,01 g (12 mMol) des Dienons **7** wurden mit 0,13 g (3,4 mMol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert und das Dienol **18** (Doppelfleck im DC.) bei 60–70°/0,07 Torr destilliert. Ausbeute 1,54 g (74%). 1,24 g des Dienolgemisches **18** löste man in 200 ml Methanol und gab bei 0° 50 ml 0,25 N methanolische Schwefelsäure zu. Die Rohausbeute betrug 0,88 g (79%). Chromatographie an Kieselgel mit Pentan ergab 0,38 g (34%) Allenylmesitylen (**24**). IR.: s. Tab. 10. NMR.: s. Tab. 6. MS.: 158 (*M*⁺) (69), 157 (16), 143 (100), 142 (30), 141 (30), 128 (45), 115 (23), 105 (4), 91 (8), 77 (11).

C₁₂H₁₄ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 91,36 H 9,04%

Als zweite Fraktion wurden 0,35 g (31,5%) Propargylmesitylen isoliert. Smp. 40,5–41,0° (Hexan). IR.: s. Tab. 11. NMR.: s. Tab. 7. MS.: 158 (*M*⁺) (51), 143 (100), 142 (21), 141 (29), 128 (69), 115 (40), 91 (19), 77 (23).

C₁₂H₁₄ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,90 H 9,22%

In einem zweiten Versuch wurden 260 mg (1,48 mMol) **18** in Methanol umgelagert. Das Umlagerungsgemisch wies im KGC. **24** (43%), **28** (54%) und ein weiteres Produkt (3%) auf. Destillation bei 90–110°/12 Torr ergab 205 mg (87%) des Produktgemisches (vgl. Tab. 8).

200 mg des destillierten Umlagerungsgemisches wurden in Methanol mit 10% Pd/C hydriert, wobei 1,83 Mol-Äqu. Wasserstoff aufgenommen wurden. Das Hydriergemisch wurde bei 90–100°/13 Torr destilliert. Ausbeute 147 mg (74%). Im KGC. (F-50, XE-60) konnten die zwei im Verhältnis von 96:4 auftretenden Produkte als Propylmesitylen (**31**) und 6-Propylpseudocumol (**33**) identifiziert werden. Authentisches **31** bzw. **33** erhielt man durch Hydrierung von Allylmesitylen [10] bzw. 6-Allylpseudocumol [2] mit 10% Pd/C in Äthanol in 85% bzw. 92% Ausbeute. Propylmesitylen (**31**): Dest. 80–90°/12 Torr. IR. (Film): 1618, 1580 und 1486 (Aromat), 1379 (δ_{CH₃}), 850 (isoliertes arom. H). NMR. (60 MHz): 6,70 (*s*; 2 arom. H), 2,65–2,40 (*m*; 2 H an C(1')), 2,24 (*s*; 2 CH₃ an C(1), (3)), 2,20 (*s*; CH₃ an C(5)), 1,75–1,20 (*m*; 2 H an C(2')), 1,00 (*t*-artiges *m*; CH₃ an C(2')). MS.: 162 (*M*⁺) (21), 133 (100), 117 (6), 115 (7), 105 (5), 91 (10), 77 (6).

C₁₂H₁₈ (162,26) Ber. C 88,83 H 11,17% Gef. C 89,02 H 11,45%

6-Propylpseudocumol (**33**): Dest. 90–95°/13 Torr. IR. (Film): 1615, 1580 und 1481 (Aromat), 1380 (δ_{CH_3}), 849 (isoliertes arom. H). NMR. (100 MHz): 6,66 (s; 2 arom. H), 2,60–2,40 (m; 2 H an C(1')), 2,19 und 2,18 (2 knapp getrennte s; 2 CH₃), 2,09 (s; 1 CH₃), 1,75–1,30 (m; 2 H an C(2')), 0,95 (t-artiges m; CH₃ an C(2')). MS.: 162 (M⁺) (32), 133 (100), 119 (9), 117 (6), 105 (6), 91 (10), 77 (6).

C₁₂H₁₈ (162,26) Ber. C 88,83 H 11,17% Gef. C 89,08 H 11,18%

2.4. Umlagerung des 4-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ols (**19**). – 300 mg (1,73 mMol) des Dienons **11** wurden mit 50 mg (1,3 mMol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Rohausbeute 256 mg (84%). Das rohe Dienol **19** wurde in Methanol/H₂SO₄ umgelagert. Im KGC. konnten **24** (41%), **28** (55%) und ein weiteres Produkt (4%) (vgl. 2.3) nachgewiesen werden. Nach Destillation bei 90–110°/12 Torr erhielt man 200 mg (87%) des Umlagerungsgemisches (vgl. Tab. 8).

2.5. Umlagerung des 2-(3'-d-Propargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ols (3'-d-**18**). – 3,0 g (17,1 mMol) 3'-d-**7** wurden mit 330 mg (8,7 mMol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Überschüssiges Lithiumalanat zersetzte man mit D₂O und gesättigter Seignettesalzlösung in D₂O. 2,0 g (11,4 mMol) des rohen Dienols 3'-d-**18** wurden in 90 ml Methanol gelöst und bei 0° 10 ml 0,5 N methanolische Schwefelsäure zugegeben. Man erhielt aus der Umlagerung 1,50 g (82%) eines Gemisches aus 1'-d-**24** (44%), 3'-d-**28** (50%) und eines weiteren Produktes (6%). Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan konnten die beiden Hauptprodukte isoliert werden. 1'-d-Allenylmesitylen (1'-d-**24**) wurde bei 95–105°/14 Torr destilliert. IR.: s. Tab. 10. NMR.: s. Tab. 6. Der NMR.-spektroskopisch bestimmte D-Gehalt an C(1') betrug 0,89 D (89%). MS.: 159 (M⁺) (88), 158 (30), 144 (100), 143 (41), 142 (28), 129 (35), 116 (16), 115 (12).

Verbrennungsanalyse: 0,85 D/Molekel.

3'-d-Propargylmesitylen (3'-d-**28**) wurde bei 100–105°/14 Torr destilliert. IR.: s. Tab. 11. NMR.: s. Tab. 7. NMR.-spektroskopisch wurde an C(3') 0,85 D (85%) bestimmt.

2.6. Umlagerung des 2-(1'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ols (**20**). – Aus 1,8 g (9,6 mMol) des Dienongemisches **8** (erythro + threo) erhielt man nach Reduktion mit 0,21 g (5,5 mMol) Lithiumaluminiumhydrid 1,33 g (74%) des Dienolgemisches **20**, das in 200 ml Methanol gelöst und bei 0° mit 100 ml 0,15 N methanolischer Schwefelsäure versetzt wurden. Das Umlagerungsgemisch destillierte bei 105–115°/12 Torr: 1,09 g (91%). Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan gewann man neben einer Mischfraktion 500 mg (41,7%) 3'-Methylallenylmesitylen (**25**): IR.: s. Tab. 10. NMR.: s. Tab. 6. MS.: 172 (M⁺) (44), 157 (100), 143 (21), 142 (69), 141 (35), 129 (16), 128 (23), 115 (24), 91 (10), 77 (14).

C₁₃H₁₆ (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,59 H 9,36%

Als weiteres Produkt isolierte man 80 mg (6,6%) 1'-Methylpropargylmesitylen (**29**): IR.: s. Tab. 11. NMR.: s. Tab. 7. MS.: 172 (M⁺) (45), 157 (100), 142 (27), 141 (25), 129 (7), 128 (13), 115 (19), 91 (9), 77 (11).

C₁₃H₁₆ (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,94 H 9,43%

In einem zweiten Ansatz reduzierte man 220 mg (1,17 mMol) threo-**8**. 260 mg (1,05 mMol) des Dienols threo-**20** wurden in Methanol unter den üblichen Bedingungen umgelagert und das Produktverhältnis im KGC. bestimmt: 82,6% **25** und 15,9% **29**. Destillation des Gemisches ergab eine Ausbeute von 170 mg (93%) (vgl. Tab. 8).

In analoger Weise wurden 160 mg (0,85 mMol) erythro-**8** reduziert und 150 mg (0,79 mMol) des Dienols erythro-**20** umgelagert. Im KGC. konnten die beiden Produkte **25** (82,4%) und **29** (15,3%) nachgewiesen werden. Die Gesamtausbeute an destilliertem Material betrug 125 mg (91,7%) (vgl. Tab. 8).

2.7. Umlagerung des 2-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-ols (**21**). – 440 mg (2,34 mMol) o-Dienon **9** ergaben bei der Reduktion 400 mg (90%) Dienolgemisch **21**. IR. (Film): 3380 (ν_{OH}), 1665 und 1604 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1375 (δ_{CH_3}), 1002 (C–O). NMR. (100 MHz): 5,50–5,10 (m; 2 H an C(3) und C(5)), 3,82 und 3,45 (je m; H an C(1)), 2,24–1,70 (m; 12 H für CH₃ an C(4), C(6) und C(3') sowie 2 H an C(1') und OH), 1,04 und 0,97 (je s; CH₃ an C(2)). Das Verhältnis von syn- und anti-Dienol wurde aus der Höhe der Singulette bei 0,97 und 1,04 zu 33:67 bestimmt.

350 mg (1,84 mMol) des Dienolgemisches **26** wurden in Methanol/H₂SO₄ umgelagert. Das Umlagerungsgemisch wies im KGC. mehrere Pike auf. Hauptprodukte waren das Propargylmesitylen **30** (67%) und das Allen **26** (13%). 6 weitere Pike (2–6%) wurden nicht identifiziert. Die

Gesamtausbeute betrug 280 mg (88%). Bei der Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel, wurden als erste Fraktion 38 mg (11,8%) 1'-Methylallenylmesitylen (**26**) isoliert. Destillation bei 65–75°/0,01 Torr. IR.: s. Tab. 10. NMR.: s. Tab. 6. MS.: 172 (M^+) (53), 157 (100), 142 (55), 141 (28), 129 (8), 128 (13), 115 (15), 91 (7), 77 (10).

Als zweite Fraktion eluierte man 150 mg (47,4%) 3'-Methylpropargylmesitylen (**30**). Destillation bei 70–85°/0,015 Torr. Smp. 33,5–35,0° (Hexan). IR.: s. Tab. 11. NMR.: s. Tab. 7. MS.: 172 (M^+) (68), 157 (100), 142 (40), 141 (28), 132 (19), 128 (20), 127 (11), 125 (15), 115 (23), 91 (15), 77 (19). $C_{13}H_{16}$ (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,51 H 9,38%

2.8. Umlagerung des 4-(1',1'-Dimethylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ols (**22**). – 100 mg (0,49 mMol) des Dienons **12** ergaben bei der Reduktion 90 mg (89%) *p*-Dienol **22**. NMR. (100 MHz): 5,50 (breites s; H an C(3) und C(5)), 3,99 (breites s; H an C(1)), 2,03 (s; H an C(3')), 1,81 (s; CH_3 an C(2) und C(6)), 1,13 und 1,09 (je s; CH_3 an C(4)), 1,05 (s; 2 CH_3 an C(1')), Das aus den Signalhöhen bei 1,09 bzw. 1,13 bestimmte *syn/anti*-Verhältnis betrug 30:70. Das Hydroxyl-H konnte nicht lokalisiert werden.

90 mg (0,44 mMol) **22** wurden in 20 ml Methanol (0,05N Schwefelsäure) bei 0° umgelagert. Im KGC. des Umlagerungsgemisches wurden neben 60% 3',3'-Dimethylallenylmesitylen (**27**) und 40% Mesitylen nur Spuren weiterer Produkte festgestellt. Destillation bei 60–120°/12 Torr ergab 65 mg (ca. 80%) Gemisch. 3',3'-Dimethylallenylmesitylen (**27**) wurde durch GC.-Vergleich mit **27** aus einer andern Umlagerung (vgl. unten) an zwei Glaskapillarkolonnen (F-50, XE-60) und durch ein NMR.-Spektrum (60 MHz) des Gemisches identifiziert.

2.9. Umlagerung des 4-(3',3'-Dimethylallenyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-ols (**23**). – 300 mg (1,49 mMol) Allenyldienon **16** wurden reduziert und das Dienol **23** bei 50–60°/0,05 Torr destilliert. NMR. (100 MHz): 5,30 (s; H an C(3) und C(5)), 4,70 (m; H an C(1')), 4,00 und 3,93 (je s; H an C(1)), 1,82 (s; CH_3 an C(2) und C(6)), 1,68 (d; $J_{1,CH_3} \approx 2,5$ Hz; 2 CH_3 an C(3')), 1,06 und 1,03 (je s; CH_3 an C(2)). *Syn/anti*-Verhältnis ca. 38:62.

150 mg (0,73 mMol) des Dienols **23** wurden in 20 ml Methanol (0,05N Schwefelsäure) bei 0° umgelagert. Nach 5 Min. wurde aufgearbeitet. Im KGC. konnte nur ein Produkt nachgewiesen werden. Destillation bei 120–125°/12 Torr lieferte 123 mg (89,5%) 3,3'-Dimethylallenylmesitylen (**27**). IR.: s. Tab. 10. NMR.: s. Tab. 6. MS.: 186 (M^+) (49), 171 (100), 156 (54), 155 (17), 143 (19), 141 (20), 129 (17), 128 (21), 115 (15), 91 (7), 77 (12).

$C_{14}H_{18}$ (186,30) Ber. C 90,26 H 9,74% Gef. C 89,99 H 9,80%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, Teil der Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [2] H.-J. Hansen, B. Suttler & H. Schmid, *Helv.* **51**, 828 (1968).
- [3] J. Zsindely, Dissertation, Universität Zürich 1971; J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* in Vorbereitung.
- [4] A. Wunderli, Diplomarbeit, Universität Zürich 1969; A. Wunderli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* in Vorbereitung. Vgl. auch G. H. Schmid, *Canad. J. Chem.* **46**, 3415 (1968).
- [5] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* in Vorbereitung.
- [6] J. W. Huffman & T. M. Hsu, *Tetrahedron Letters* **1972**, 141.
- [7] W. Regel & W. von Philipsborn, *Helv.* **51**, 867 (1968).
- [8] W. Regel & W. von Philipsborn, *Helv.* **52**, 1354 (1969); R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. von Philipsborn, C. von Planta, A. Fürst & H. Schmid, *Helv.* **48**, 94 (1965).
- [9] R. S. Cahn, C. K. Ingold & V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [10] R. T. Arnold, R. W. Liggett & S. Searles, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3938 (1948).
- [11] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); *ibid.* **51**, 718 (1968).
- [11a] P. B. D. de la Mare, in P. de Mayo's «Molecular Rearrangements», Interscience Publishers, New York 1963, Bd. 1, S. 27.
- [12] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969).
- [13] A. Habich, R. Barner, R. M. Roberts & H. Schmid, *Helv.* **45**, 1943 (1962); J. Colonge & R. Gelin, *Bull. Soc. chim. France* **1954**, 981.
- [14] a) G. Pourcelot & P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 3016, 3024; b) M.-P. Simonnin & G. Pourcelot, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **262**, 1279 (1966).

- [15] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* 51, 1510 (1968).
- [16] W. Reppe & Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* 596, 38 (1955).
- [17] R. Hug, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 54, 306 (1971).
- [18] P. J. Ashworth, G. H. Mansfield & M. C. Whiting, *Org. Synth.* 35, 20 (1955); K. E. Schulte & K. P. Reiss, *Chem. Ber.* 87, 964 (1954).
- [19] G. F. Hennion, J. J. Sheehan & D. E. Maloney, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3542 (1950).
- [20] L. Piaux, M. Gaudemar & L. Henry, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 794; J. H. Wotiz & D. E. Mancuso, *J. org. Chemistry* 22, 207 (1957); H. J. Bestmann & F. Seng, *Tetrahedron* 21, 1373 (1965).
- [21] J. Furukawa, N. Kawabata & T. Fujita, *Tetrahedron* 26, 243 (1970).
- [22] M. Bourguet & P. Daure, *Bull. Soc. chim. France* 1930, 1349, M. R. Lespieau & M. Bourguet, *ibid.* 1930, 1365.
- [23] C. D. Hurd & H. T. Bollman, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 447 (1934).

115. Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres. XI¹⁾

Synthèse des quatre didésoxy-3,5-méthyl-3-pentoses par l'intermédiaire de sucres insaturés ramifiés

par J. M. J. Tronchet et R. Graf

Institut de chimie pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(23 II 72)

Summary. Treated with methylthiomethylenetriphenylphosphorane, 5-deoxy-1,2-O-isopropylidene- β -D-threo- and - α -D-erythro-furanos-3-uloses led with good yields to a mixture of the *cis-trans* isomers of the corresponding methylthiovinylidenic sugars. There was no inversion of configuration at C(4) with the *threo*-furanosulose and a small one (7%) with its *erythro* isomer. These unsaturated branched-chain thio-sugars are useful synthetic intermediates. For examples, the desulfurization-hydrogenation (Raney Nickel) of each of these alkenes afforded in good yield two 3-deoxy-3-C-methyl-pentoses epimeric at C(3) and having the same configuration at C(4) as the starting alkenes. In all cases the isomer formed by attack from the less hindered face of the double bond was the preponderant one.

Dans des communications antérieures, nous avons décrit l'application de la réaction de Wittig à la synthèse de sucres ramifiés portant au point de ramification, outre la chaîne latérale, un groupement hydroxyle (sucres ramifiés de type **A**) [1] [2] [3] ou un hydrogène (sucres ramifiés de type **B**) [3] [4] [5] [6]. Nous donnons ci-dessous de nouveaux exemples de l'intérêt de ces techniques en décrivant la synthèse, dans la série *D*, des quatre didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-furannoses. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une communication préliminaire [4].

Le traitement du *céto*-sacre **1** [7] [1] par du méthylthiométhylènetriphénylphosphorane conduit à un mélange (75:25, CGL.) des sucres insaturés ramifiés **2** et **3** avec un rendement de plus de 70%. Le résidu de distillation du milieu réactionnel contient de faibles quantités (environ 10%) du dimère **5** dont la structure est prouvée par son analyse élémentaire, son SM., qui comporte des signaux de *m/e* 344 (*M*⁺), 329 (*M*⁺ – 15), 172 (*M*⁺/2, monomère), son IR. ($\nu_{C=O}$ et ν_{OH}) et son spectre RMN. (en particulier un seul H-C(4)). La configuration en C(4) et C(3') n'a pu être établie de façon défini-

¹⁾ La référence [1] constitue la dixième communication de cette série.