

42. Umlagerungsreaktionen von (2'-Propinyl)cyclohexadienolen und -semibenzolen¹⁾

von Josef Lukáč²⁾ und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

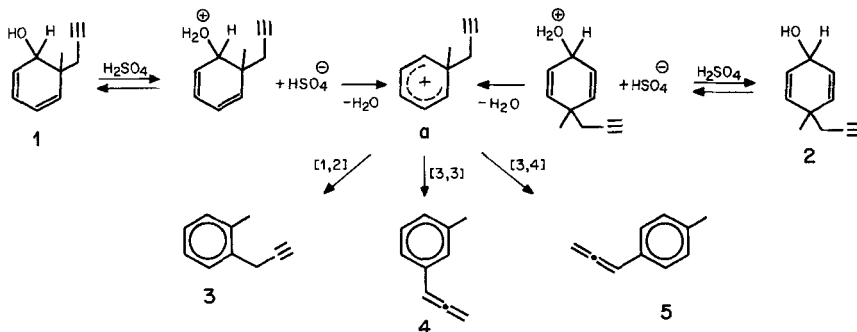
(18.XII.84)

Rearrangements of (2'-Propinyl)cyclohexadienols and -semibenzenes

The acid-catalyzed dienol-benzene rearrangement of 3- and 5-methyl-substituted (2'-propinyl)cyclohexadienols has been investigated. Treatment of the dienols with CF_3COOH in CCl_4 yields allenyl- and (2'-propinyl)benzenes *via* [3,4]- and [1,2]-sigmatropic rearrangements, respectively. The reaction with H_2SO_4 in Et_2O leads to a mixture of allenyl-, 2'-propinyl-, 3'-butinyl- and (2',3'-butadienyl)benzenes (Scheme 3). The latter are products of a thermal semibenzene-benzene rearrangement (*cf.* Scheme 9). The corresponding semibenzenes have been prepared by dehydration of the cyclohexadienols with H_2SO_4 or POCl_3 (Schemes 6 and 7). Under acidic conditions, the *p*-(2'-propinyl)semibenzenes 33–35 (Scheme 8) undergo [3,4]- and [1,2]-sigmatropic rearrangements to give again allenyl- and (2'-propinyl)benzenes, whereas the thermal rearrangements to the 3'-butinyl- and (2',3'-butadienyl)benzenes (Scheme 9) involves a radical mechanism. In contrast, the *o*-(2'-propinyl)semibenzene **b** (Scheme 7) leads to (2',3'-butadienyl)benzene **32** *via* a thermal [3,3]-sigmatropic rearrangement.

1. Einleitung. – Säurekatalysierte Umlagerungen von Cyclohexadienonen und Cyclohexadienolen, die zu Phenolen bzw. Benzolen führen, sind unter den Namen Dienon-Phenol- bzw. Dienol-Benzol-Umlagerungen bekannt (s. z. B. [2]). Die Untersuchung dieser Reaktionen sowohl vom mechanistischen [3] als auch vom synthetisch-präparativen Standpunkt aus [4] sind noch immer von aktuellem Interesse. An unserem Institut wurden insbesondere die Reaktionen von Allyl-[5–9] und 2'-Propinyl-Derivaten [10–12] studiert, bei denen neben ladungsaccelerierten sigmatropen [3,3]-Umlagerungen auch

Scheme 1



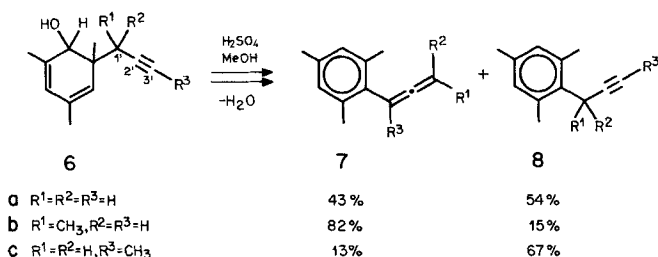
¹⁾ Im folgenden werden nach einem Vorschlag von v. Auwers [1] die Bezeichnungen *o*- und *p*-Semibenzol für 6-Alkyliden-1,3-cyclohexadiene bzw. 6-Alkyliden-1,4-cyclohexadiene verwendet.

²⁾ Teil der Dissertation von J. L., Universität Zürich 1979.

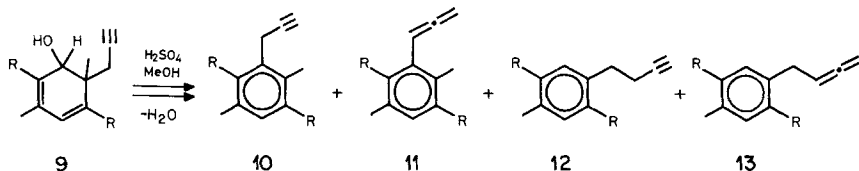
ladungskontrollierte sigmatrope [1,2]- und [3,4]-Umlagerungen auftreten. So lieferte z. B. die Behandlung einer methanolischen Lösung von *cis/trans*-6-Methyl-6-(2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-ol (**1**) bzw. *cis/trans*-4-Methyl-4-(2'-propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**2**) mit H₂SO₄ ein (65:5:30)-Gemisch von 2-(2'-Propinyl)-, 3-Allenyl-³⁾ und 4-Allenyltoluol [11] (**3**, **4** bzw. **5**, *Schema 1*).

Die Reaktionen mit (2'-Propinyl)cyclohexadienolen, die an C(2) und/oder C(4) bzw. in der Propinylseitenkette substituiert sind, verlaufen einheitlich und mit guten Ausbeuten. Dabei wird das Verhältnis von [1,2]- zu [3,4]-Umlagerung offenbar hauptsächlich durch sterische Faktoren bestimmt. So betrug beispielsweise das Verhältnis von Allenyl- zu (2'-Propinyl)mesitylen bei der Umlagerung des in der Seitenkette unsubstituierten Dienols **6a** etwa 0,8, für **6b** dagegen etwa 5,5 und für **6c** etwa 0,2 [11] (*Schema 2*).

Schema 2



Schema 3

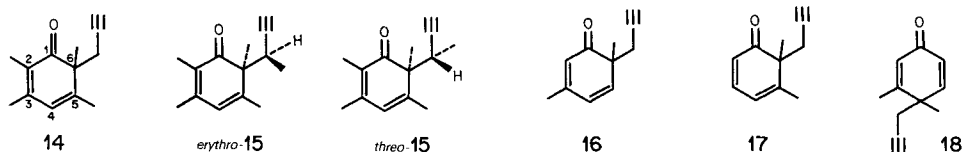


Wie vor kurzem gezeigt worden ist, handelt es sich bei der säurekatalysierten Dienol-Benzol-Umlagerung um eine brauchbare Methode zur Synthese von Allenylbenzolen [12] (vgl. [14]). Allerdings beobachteten wir, dass die Umlagerungen der (2'-Propinyl)cyclohexadienole **9**, die an C(3) und/oder an C(5) CH₃-Gruppen tragen, weniger einheitlich verlaufen [11] [15]. Bei den je nach Reaktionsbedingungen neben **10** und **11** in wechselnden Mengen gebildeten Produkten handelt es sich um (3'-Butinyl)- und (2',3'-Butadienyl)benzole **12** bzw. **13** (*Schema 3*). Eine plausible Erklärung für das Auftreten der Verbindungen **12** und **13** ist die intermediäre Bildung eines Semibenzols (Methylencyclohexadien)¹⁾, gefolgt von einer Semibenzol-Benzol-Umlagerung (vgl. z. B. [16–19]).

Im folgenden sind Versuche beschrieben, die mit dem Ziele ausgeführt worden sind, die Mechanismen der zu den verschiedenen Produkten führenden Reaktionen abzuklären und die Grenzen der Dienol-Benzol-Umlagerung von (2'-Propinyl)cyclohexadienolen aufzuzeigen.

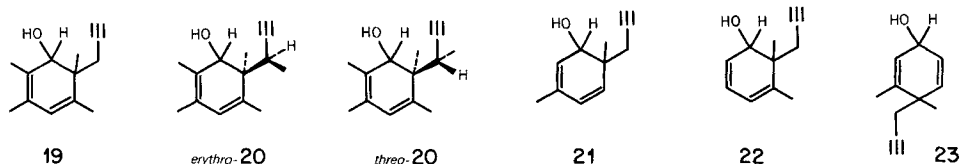
³⁾ Im Gegensatz zu den ladungskontrollierten Umlagerungen zu **3** und **5** handelt es sich bei der Reaktion zu **4** um eine ladungsaccelerierte [3,3]-sigmatrope Umlagerung (vgl. dazu [5] [13]).

2. Synthese der (2'-Propinyl)cyclohexadienole. – Die für die Untersuchungen benötigten Cyclohexadienole wurden durch LiAlH_4 -Reduktion der entsprechenden Cyclohexadienone **14**–**18** erhalten, welche durch Alkylierung der Phenolate mit 2-Propinylbromid bzw. mit 1-Methyl-2-propinyl-tosylat synthetisiert worden waren (vgl. [5] [11]). Die



Trennung der Diastereomeren *erythro*- und *threo*-**15**⁴⁾ erfolgte chromatographisch an Kieselgel, wobei *threo*-**15** den grösseren R_F -Wert aufwies (vgl. [7] [11]). Die Struktur der Cyclohexadienone wurde mit Hilfe der spektroskopischen Daten und deren Vergleich mit Literaturwerten (vgl. [5] [11] [21] [22]) bestimmt. Die Zuordnung von *erythro*- und *threo*-**15** erfolgte in Analogie zu [7] [11]: Wie bei den anderen bisher zugeordneten Diastereomerenpaaren erscheint $\text{H}-\text{C}(1')$ in *threo*-**15** um ca. 0,5 ppm nach höherem Feld verschoben als in *erythro*-**15**.

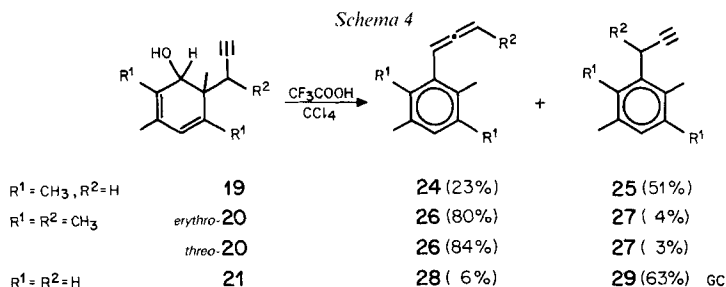
Die LiAlH_4 -Reduktion zu den Cyclohexadienolen **19**–**23** erfolgte in Et_2O bei RT. und führte zu *cis/trans*-Gemischen. Die anfallenden Stereoisomerengemische wurden als solche durch UV-, IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren charakterisiert und direkt für weitere Reaktionen verwendet. Die Reduktionen von *erythro*- und *threo*-**15** verliefen laut ^1H -NMR-Spektrum stereoselektiv, indem jeweils nur eines der möglichen stereoisomeren Dienole *erythro*-**20** bzw. *threo*-**20** gebildet wurde⁵⁾. Bemerkenswert ist der Befund, dass bei der Reduktion des Dienons **16** neben 64% **21** auch 14% 2,5-Dimethyl-5-(2'-propinyl)cyclohexa-1,3-dien gebildet wurde. Die Bildung dieses Nebenproduktes konnte unterdrückt werden, wenn mit einem Unterschuss an LiAlH_4 gearbeitet wurde.



3. Säurekatalysierte Umlagerungen der (2'-Propinyl)cyclohexadienole. – Bei der Behandlung der (2'-Propinyl)cyclohexadienole **19**–**21** mit einer ca. 5proz. CF_3COOH -Lösung in CCl_4 bei RT. färbte sich das Gemisch sofort violett. Nach 5 min wurde die Lösung neutralisiert und die Allenyl- und (2'-Propinyl)benzole durch präp. DC an Kieselgel (Hexan) aufgetrennt. Dabei wiesen die Allenylbenzole durchwegs den grösseren R_F -Wert auf. Die Strukturen der Produkte (*Schema 4*) wurden anhand der spektroskopischen Daten in Analogie zu [11] abgeleitet (s. *Exper. Teil*). Da im GC keine Produkte unbekannter Struktur > 1% auftraten, wird angenommen, dass durch [1,2]- CH_3 -Wanderung

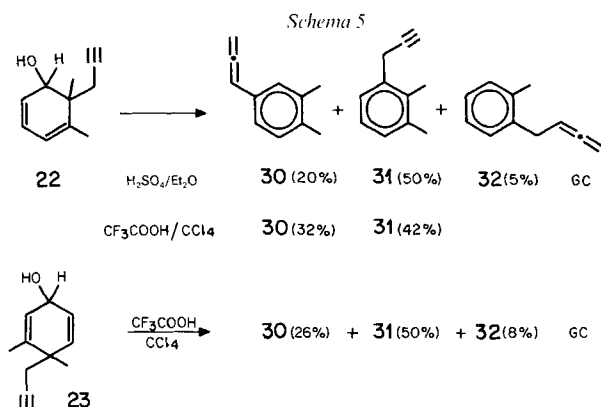
⁴⁾ In Anlehnung an die Arbeiten [7] [10] [11] wird dasjenige Diastereomere von **15** *erythro* genannt, das bei der ekliptischen *Newman*-Projektion entlang der $\text{C}(6), \text{C}(1')$ -Bindung die Substituenten gleicher Priorität [20a] hintereinander trägt. Nach einem neuen Vorschlag für die Bezeichnung relativer Konfigurationen (like/unlike) [20b] handelt es sich bei *erythro*-**15** um *u*-**15** und bei *threo*-**15** um *l*-**15**.

⁵⁾ *erythro*- bzw. *threo*-**20** wird hier dasjenige Dienol genannt, das durch Reduktion aus *erythro*- bzw. *threo*-**15** erhalten wurde (vgl. ⁴⁾). Die relative Konfiguration an $\text{C}(19)$ wurde nicht bestimmt.



gebildete Produkte – in [11] experimentell nachgewiesen – höchstens in Mengen < 1% entstanden sind.

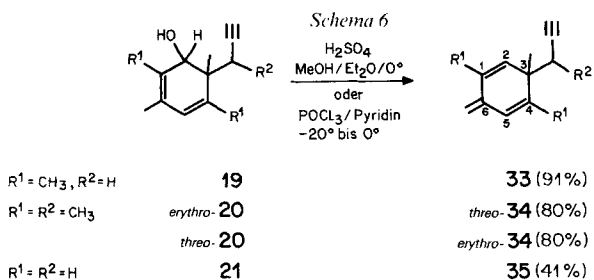
Die Umlagerung des Dienols **22** führte unter den gleichen Bedingungen ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CCl}_4$) zu einem Gemisch von 1-Allenyl-3,4-dimethylbenzol (**30**) und 2,3-Dimethyl-1-(2'-propinyl)benzol (**31**, Schema 5), während die entsprechende Umlagerung des Dienols **23** neben den erwarteten Produkten **30** und **31** auch 8% 1-(2',3'-Butadienyl)benzol (**32**) lieferte. Fast das gleiche Produktgemisch wurde bei der Behandlung von **22** mit H_2SO_4 in Et_2O bei RT. erhalten (Schema 5).



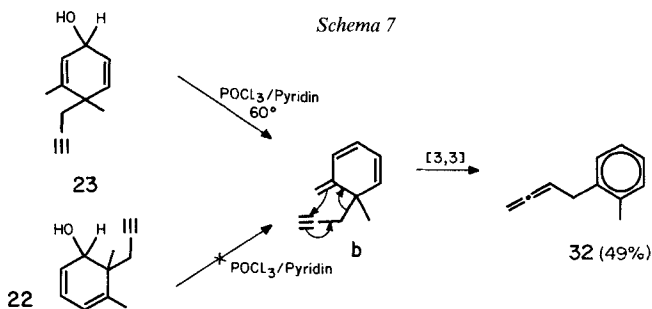
Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Umlagerung des Dienols **19**, das wie erwähnt mit CF_3COOH in CCl_4 das Allenylbenzol **24** und das (2'-Propinyl)benzol **25** (Schema 4) liefert, bei der Umlagerung mit H_2SO_4 in MeOH aber zusätzlich 1-(2',3'-Butadienyl)-2,4,5-trimethyl- und 1-(3'-Butinyl)-2,4,5-trimethylbenzol (**13** bzw. **12**, $\text{R} = \text{CH}_3$, Schema 3). Dabei wurde der Anteil der Produkte **12** und **13** mit steigender Reaktionstemperatur grösser. Da vermutet wurde, dass die Verbindungen vom Typ **12** und **13** *via* die entsprechenden Semibenzole entstehen, wurden diese synthetisiert und anschliessend umgelagert.

4. Synthese der (2'-Propinyl)semibenzole. – Die *p*-Semibenzole **33–35** (Schema 6) sind durch 1,4- H_2O -Abspaltung aus den Cyclohexadienolen **19–21** hergestellt worden. Dazu wurden die Dienole entweder mit 0,025N H_2SO_4 in MeOH/ Et_2O bei 0°⁶⁾ oder mit

⁶⁾ Diese Bedingungen entsprechen den bei der Dienol-Benzol-Umlagerung von (2'-Propinyl)cyclohexadienolen verwendeten [11][12]. Aus dem Dienol **19** hatte sich z. B. nach 2 h 97% Semibenzol **33** gebildet (GC), während nach 24 h hauptsächlich die Umlagerungsprodukte **24** und **25** vorlagen.

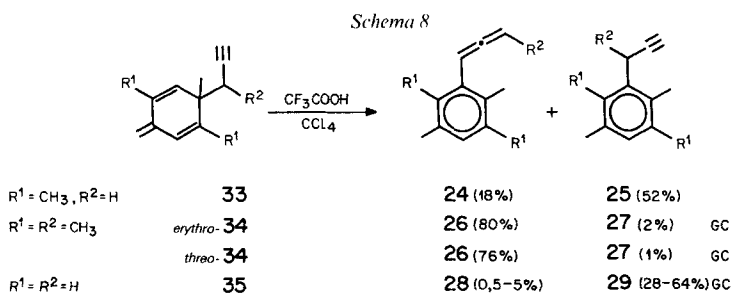


POCl_3 in Pyridin bei -20° (vgl. dazu [16]) hergestellt. Die Struktur der Semibenzole folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten (s. *Exper. Teil*; vgl. auch [16–18] [23–25]). Bei dem aus *erythro*-**20** gebildeten Semibenzol handelt es sich gemäss der gewählten Konfigurationszuordnung um *threo*-**34**⁵⁾, aus *threo*-**20** wird *erythro*-**34** gebildet. Für die 1,4- H_2O -Abspaltung im Dienol **21** sind energiereichere Bedingungen erforderlich: Nach 14 h bei 0° ($\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$) wurde **35** in 41 % Ausbeute isoliert.



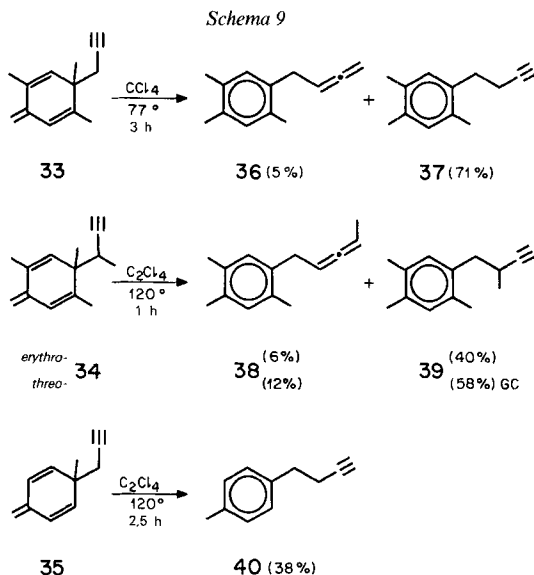
Beim Versuch, durch H_2O -Abspaltung aus dem Cyclohexadienol **23** das *o*-Semibenzol **b** (Schema 7) zu erhalten, wurde nur dessen Folgeprodukt **32** in 49% Ausbeute isoliert. Für die Bildung von **32** ist offensichtlich eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung in **b** verantwortlich, die in analogen Fällen schon bei Temperaturen $< 30^\circ$ abläuft [17]. Die Versuche, **b** durch 1,6- H_2O -Abspaltung mit $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$ aus **22** zu erzeugen, scheiterten. In geringer Ausbeute wird dagegen **32**, ein Folgeprodukt von **b** erhalten, wenn die H_2O -Abspaltung mit H_2SO_4 in Et_2O durchgeführt wird (s. Schema 5).

5. Säurekatalysierte Umlagerungen der (2'-Propinyl)semibenzole. – Die *p*-Semibenzole **33**, *erythro*- und *threo*-**34** sowie **35** wurden wie in Kap. 3 beschrieben in einer ca. 5proz. CF_3COOH -Lösung in CCl_4 umgelagert. Die dabei erhaltenen Produkte



(*Schema 8*) waren identisch mit den Produkten der säurekatalysierten Umlagerung der entsprechenden Cyclohexadienole (vgl. *Schema 4*). Insbesondere fallen auch die durchwegs vergleichbaren Ausbeuten der beiden Reaktionen auf.

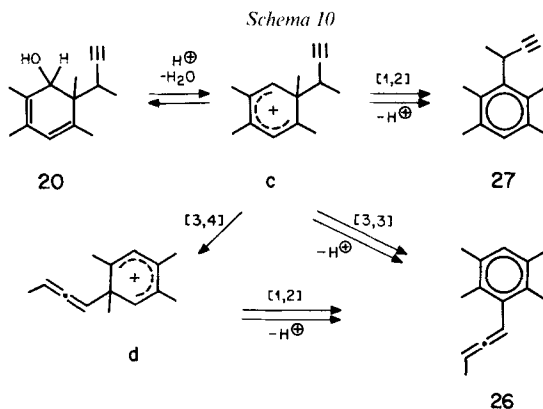
6. Thermische Umlagerungen der (2'-Propinyl)semibenzole. – Die thermische Umlagerung von **33**, *erythro*- und *threo*-**34** und **35** erfolgte in chlorierten Kohlenwasserstoffen bei Siedetemperatur unter N₂ oder im entgasten Bombenrohr. Beim Erhitzen von **33** in CCl₄ unter Rückfluss wurden nach Aufarbeitung mittels präp. DC **36** (5%) und **37** (71%) erhalten (*Schema 9*). Die Umlagerungen von *erythro*- und *threo*-**34** führten ebenfalls zu



Produktgemischen (**38/39**) im Verhältnis von *ca.* 1:5 (GC). Im Falle von *erythro*-**34** wurden die Produkte mittels präp. GC aufgetrennt. Bei der Thermolyse von **35** trat eine relativ starke Verharzung ein; als einziges Produkt wurde nach präp. DC das Acetylenderivat **40** erhalten. Die Strukturen der Produkte folgen aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie den Massenspektren und Elementaranalysen (s. *Exper. Teil*).

In diesem Zusammenhang muss noch einmal auf den in *Schema 7* dargestellten Versuch hingewiesen werden. Unter den für die Bildung von **b** erforderlichen Temperaturen tritt schon die Umlagerung zu **32** ein. Bemerkenswert ist, dass kein Acetylenderivat gebildet wird.

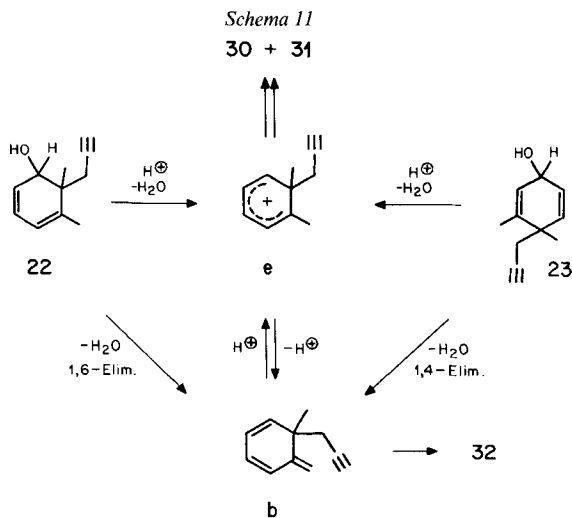
7. Diskussion. – Die in *Kap. 3* beschriebenen Versuche zeigen, dass auch die an C(3) bzw. C(5) CH₃-substituierten (2'-Propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-ole **19–22** mit CF₃COOH in CCl₄ eine Dienol-Benzol-Umlagerung zu den entsprechenden (2'-Propinyl)- und Allenylbenzolen eingehen (*Schema 4* und *5*). Dabei wird für die (1'-Methyl-2'-propinyl)dienole *erythro*- und *threo*-**20** wiederum die schon in der Einleitung erwähnte Begünstigung des Allenylderivates beobachtet (vgl. [11]). Dieser Befund kann auf sterische Gründe zurückgeführt werden, wird doch aus **19** und **21** jeweils das (2'-Propinyl)benzol bevorzugt gebildet. Als Mechanismus für die Bildung der Allenylbenzole **24**,



26 und **28** kommt sowohl eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung als auch eine Folge von [3,4]- und [1,2]-sigmatropen Umlagerungen in Frage (Schema 10). Aufgrund der früher beschriebenen Ergebnisse mit Dienolen, die an C(3) keinen Substituenten tragen [11], muss angenommen werden, dass der Weg *via* [3,4]- und [1,2]-Umlagerung bei weitem überwiegt.

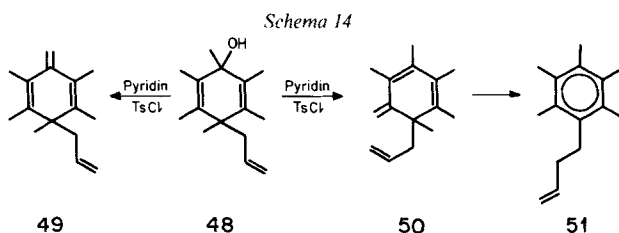
Bei der Umlagerung des *p*-Dienols **23** tritt unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie für **19–21** verwendet wurden, neben den erwarteten Produkten **30** und **31** auch **32** auf, dessen Entstehung über eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung im primär gebildeten **b** (Schema 7) erklärt werden kann. Konzentrierte Semibenzol-Benzol-Umlagerungen sowohl in 5-(2'-Propinyl)- als auch in 5-Allyl-*o*-Semibenzolen laufen schon bei RT. rasch ab [17]. Aus diesem Grunde ist es nicht erstaunlich, dass alle Versuche, das *o*-Semibenzol **b** zu isolieren, fehlschlagen. Die Umlagerung des *o*-Cyclohexadienols **22** mit H_2SO_4 in Et_2O liefert die Produkte **30–32** in praktisch denselben Ausbeuten wie die voranstehend diskutierte Umlagerung von **23**. Es ist anzunehmen, dass auch in diesem Falle **b** für die Bildung von **32** verantwortlich ist.

Das Auftreten von **b** als Zwischenprodukt der Umlagerung von **22** und **23** muss *via* säurekatalysierte 1,6- bzw. 1,4-Dehydratisierung erklärt werden (Schema 11). Es scheint,



dass dabei die 1,4-Eliminierung viel leichter verläuft als die entsprechende 1,6-Eliminierung⁷⁾, für welche in der Reihe der Cyclohexadienole bisher noch kein Beispiel beschrieben worden ist⁸⁾.

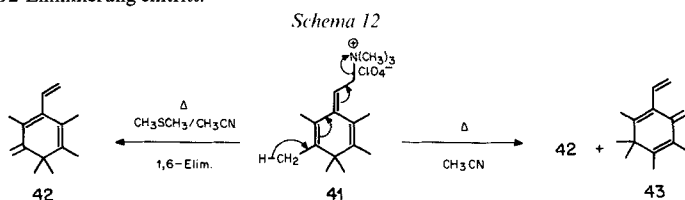
1,4-H₂O-Abspaltungen in CH₃-substituierten Cyclohexadienolen sind dagegen gut bekannt [16] [23–26]. Sie führen fast ausschliesslich zu den thermodynamisch stabileren *p*-Semibenzolen⁹⁾. Das Auftreten des 3'-Butenylbenzols **51**, das neben **49** bei der Dehydratisierung von **48** entsteht, und dessen Bildung auch beim Arbeiten unterhalb von 0° nicht ganz unterdrückt werden konnte [16], ist wahrscheinlich auf eine 1,4-H₂O-Abspaltung zum *o*-Semibenzol **50**, gefolgt von einer raschen [3,3]-sigmatropen Umlagerung, zurückzuführen (Schema 14) (vgl. auch [17] [18]).



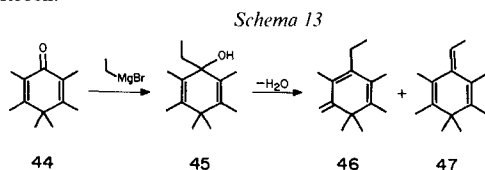
Die in Kap. 5 beschriebene säurekatalysierte Umlagerung der (2'-Propinyl)semibenzole vom Typ **35** (Schema 8 und 15) führen in vergleichbaren Ausbeuten zu den Produkten, die auch aus der Umlagerung der entsprechenden Dienole erhalten werden. Es darf deshalb angenommen werden, dass Benzeniumionen vom Typ **f** als gemeinsames Zwischenprodukt auftreten (Schema 15).

⁷⁾ Ob die Eliminierungen im Sinne von konzertierten Reaktionen ablaufen, oder im ersten Schritt das Benzeniumion **e** gebildet wird, kann nicht entschieden werden.

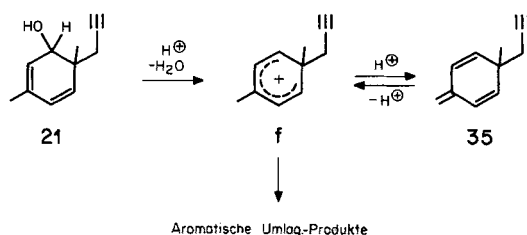
⁸⁾ Eine zum Semibenzol **42** führende 1,6-Eliminierung ist von Hünig und Schilling [25] beschrieben worden (Schema 12): Beim Erwärmen von **41** in MeCN in Gegenwart von Me₂S wurde quantitativ das linearkojugierte Semibenzol **42** gebildet. In Abwesenheit von Me₂S wird dagegen ein Gemisch von **42** und dem umgelagerten Semibenzol **43** beobachtet. Es wird angenommen, dass diese Eliminierungsreaktion nach einem E1-Mechanismus erfolgt. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass in Gegenwart von Basen (z. B. Me₂S) eine E2-Eliminierung eintritt.



⁹⁾ Die Bildung eines *o*-Semibenzols, nämlich **46** (Schema 13), bei der Dehydratisierung des Cyclohexadienols **45** wurde in [25] beschrieben.

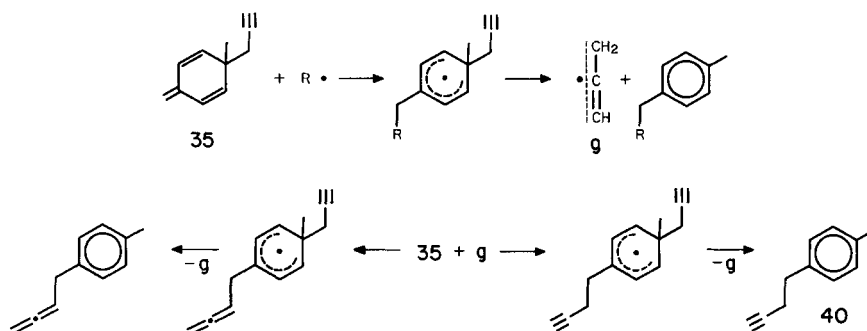


Schema 15



Die in Kap. 6 behandelte thermische Umlagerung von **33** und **34** (Schema 9) liefert jeweils ein Gemisch der (3'-Butinyl)- und (2',3'-Butadienyl)benzole. In [16] und [28] ist gezeigt worden, dass der Mechanismus der thermischen Umlagerung kreuzkonjugierter Semibenzole als Kettenreaktion über freie Radikale verläuft (vgl. auch [17]), wobei einer der Substituenten am sp^3 -hybridisierten C-Atom des Semibenzols als Kettenträger fungiert. Für die *p*-(2'-Propinyl)semibenzole ergibt sich damit der in Schema 16 formulierte

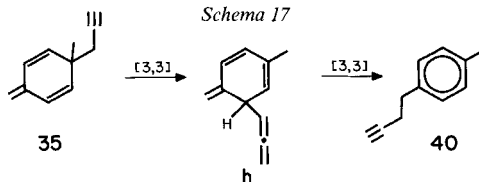
Schema 16



Mechanismus. Radikalkettenträger ist in diesem Fall das resonanzstabilisierte Propinylradikal **g**. Dieser Mechanismus wird durch das folgende Experiment gestützt: Nach 15 min Erhitzen des Semibenzols **33** in CCl_4 auf 80° lagen noch 20% **33** vor. In Gegenwart von Dibenzoylperoxid oder α,α' -Azobisisobutyronitril als Radikalkettenstarter wurden unter sonst gleichen Bedingungen noch 6% bzw. 12% **33** nachgewiesen, während die Umlagerung in Gegenwart von Ph_2NH oder Probuco¹⁰⁾ deutlich verlangsamt wurde.

Für die Bildung der (3'-Butinyl)benzole bei der thermischen Umlagerung der *p*-Semibenzole vom Typ **35** wäre im Prinzip auch ein Mechanismus *via* zwei aufeinanderfolgende [3,3]-sigmatrope Umlagerungen denkbar (Schema 17). Allerdings kann mit diesem Re-

Schema 17



¹⁰⁾ 2,2-[3,5-Di(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenylthio]propan; zur Verwendung als Radikalfänger vgl. z. B. [12] [29].

aktionsweg die Bildung von (2',3'-Butadienyl)benzolen nicht erklärt werden. Die zweite [3,3]-sigmatrope Umlagerung von **h** zu **40** müsste in Analogie zu den in [17] beschriebenen Versuchen sehr leicht ablaufen. Im Gegensatz dazu würde die erste [3,3]-sigmatrope Umlagerung von **35** zum thermodynamisch weniger stabilen **h** als Zwischenprodukt führen, was einem energetisch ungünstigen Prozess entspricht. Die [3,3]-sigmatrope Umlagerung von *o*-(2'-Propinyl)semibenzolen (vgl. *Schema 7*) führt dagegen direkt zum aromatischen Endprodukt, was sich schon in einer Stabilisierung des Übergangszustandes bemerkbar macht. In diesem Falle ist offenbar der sigmatrope Reaktionsweg gegenüber dem radikalischen bevorzugt (vgl. dazu [18]).

Mit der Bildung von *p*-Semibenzolen ist auch der in der Einleitung erwähnte Befund erklärbar, wonach bei der säurekatalysierten Umlagerung von 3-CH₃-substituierten (2'-Propinyl)-2,4-cyclohexadienolen bei RT. neben den erwarteten Allenyl- und (2'-Propinyl)benzolen auch (3'-Butinyl)- und (2',3'-Butadienyl)benzole auftreten (*Schema 3*; vgl. [11]). Zweifellos ist die radikalische Umlagerung von intermediär gebildeten *p*-Semibenzolen, die beim Arbeiten unterhalb 0° isoliert worden sind, für deren Bildung verantwortlich.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Elementaranalysen sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [30]. Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) in der Regel bei 25°/12 Torr. Anal. DC an Kieselgel-Fertigfolien (Polygram SIL N-HR/UV₂₅₄, Macherey-Nagel) mit Hexan oder Hexan/Et₂O. Präp. DC an PSC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck). Anal. GC an Glaskapillarkolonnen nach Grob [31], beladen mit Emulphor oder XF-1105. UV-Spektren in Hexan (Uvasol, Merck); IR-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in CCl₄; ¹H-NMR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CCl₄ bei 100 MHz und ca. 30°; Massenspektren (MS) an einem CEC-Gerät des Typs 21-110B bzw. an einem Varian MAT 711-Gerät bei 70 eV.

1. Herstellung der (2'-Propinyl)cyclohexadienone. – 1.1. 2,3,5,6-Tetramethyl-6-(2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-on (**14**). In Analogie zu [11] wurden 15,0 g (0,1 mol) Durophenol mit 13,1 g (0,12 mol) 2-Propinyl-bromid umgesetzt (5 h, 50–60°). Nach üblicher Aufarbeitung wurden 10,3 g (55%) Neutralprodukte erhalten, die an 200 g Kieselgel mit Pentan/Et₂O 9:1 chromatographiert wurden. Destillation der ersten Fraktion bei 115–130°/14 Torr ergab 2,98 g (15%) 2,3,5,6-Tetramethylphenyl(2'-propinyl)äther. IR (Film): 3292 und 3280 (C≡CH), 2125 (C≡C), 1244, 1090 und 1000 (Aryläther), 865 (isol. arom. H). ¹H-NMR (60 MHz): 6,65 (br. s, H–C(4)); 4,33 (d, *J* = 2,5, 2H–C(1')); 2,31 (*t*, *J* = 2,5, H–C(3')); 2,16 (s, CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(5) und CH₃–C(6)). Anal. ber. für C₁₃H₁₆O (188,26): C 82,93, H 8,57; gef.: C 82,72, H 8,32.

Die zweite Fraktion wurde bei ca. 80°/10^{–2} Torr destilliert; 2,55 g (14%) **14** als gelbliches Öl. UV (EtOH): 318,5 (3,75). IR (Film): 3288 und 3255 (C≡CH), 2118 (C≡C), 1656, 1637 und 1583 (*o*-Dienon). ¹H-NMR: 5,88 (br. s, H–C(4)); 2,73 und 2,31 (*AB*-Teil eines *ABM*-Systems, *J*(A, B) = 16, *J*(A, 3') = *J*(B, 3') = 2,5, 2H–C(1')); 2,00 (*s* mit Feinstruktur, CH₃–C(5)); 1,95 (*s*, CH₃–C(3)); 1,80 (*s*, CH₃–C(2)); 1,68 (*t*, *J* = 2,5, H–C(3')); 1,12 (*s*, CH₃–C(6)). MS: 188 (88, *M*⁺), 187 (15), 173 (100), 158 (21), 150 (31), 145 (22), 141 (14), 135 (38), 129 (25), 128 (35), 115 (32), 105 (18), 91 (34), 77 (31). Anal. ber. für C₁₃H₁₆O (188,26): C 82,93, H 8,57; gef.: C 82,68, H 8,66.

1.2. erythro- und threo-2,3,5,6-Tetramethyl-6-(1'-methyl-2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-on (**15**). Zu einer Lsg. von 5,8 g (38 mmol) Durophenol und 2,1 g (0,038 mmol) KOH in 20 ml 95proz. EtOH wurden portionenweise 8,8 g (38 mmol) 1-Methyl-2-propinyl-tosylat gegeben und 15 h bei RT. gerührt (vgl. [11]). Übliche Aufarbeitung lieferte 5,1 g (72%) Neutralprodukte. Durch Chromatographie an Kieselgel wurden der gebildete 2'-Propinyl- und Allenyläther abgetrennt und 0,84 g (11%) bzw. 0,99 g (13%) der diastereoisomeren Dienone erythro-**15** und threo-**15** isoliert.

threo-**15**: gelbliche Kristalle vom Schmp. 79–80° (Benzol). UV: 315 (3,78). IR: 3318 (C≡CH), 2122 (C≡C), 1658, 1643 und 1590 (*o*-Dienon). ¹H-NMR: 5,89 (br. s, H–C(4)); 3,24 (*qd*, *J* = 7 bzw. 3, H–C(1')); 2,15 (br. s, CH₃–C(5) und H–C(3')); 2,04 (*s*, CH₃–C(3)); 1,84 (*s*, CH₃–C(2)); 1,34 (*s*, CH₃–C(6)); 0,91 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(1')). MS: 202 (11, *M*⁺), 187 (88), 174 (29), 159 (51), 150 (53), 149 (83), 135 (46), 121 (27), 115 (26), 105 (77), 91 (100), 77 (88). Anal. ber. für C₁₄H₁₈O (202,29): C 83,12, H 8,96; gef.: C 82,90, H 8,80.

erythro-15: gelbliches, wenig stabiles Öl, dest. bei $70^{\circ}/10^{-2}$ Torr. UV: 312,5 (3,71). IR: 3315 (C≡CH), 2115 (C≡C), 1665–1645 (br. s, H–C(4)); 2,77 (qd, $J = 7$ bzw. 3, H–C(1')); 1,97 (schmales m , CH₃–C(5) und CH₃–C(3'), H–C(3')); 1,79 (s, CH₃–C(2)); 1,27 (s, CH₃–C(6)); 1,03 (d, $J = 7$, CH₃–C(1')). MS: 202 (81, M^{+}), 187 (100), 172 (27), 159 (23), 150 (32), 149 (18), 135 (36), 105 (17), 91 (23). Anal. ber. für C₁₄H₁₈O (202,29): C 83,12, H 8,96; gef.: C 82,82, H 8,95.

1.3. **3,6-Dimethyl-6-(2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-on (16)**. Analog zu [11] wurden 12,2 g (0,1 mol) 2,5-Dimethylphenol mit 12,5 g (0,11 mol) 2-Propinyl-bromid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung (9,9 g Neutralprodukte) und Chromatographie wurden 1,20 g (8%) reines **16** isoliert. UV (EtOH): 301 (3,72). IR (Film): 3285 und 3255 (C≡CH), 2118 (C≡C), 1656, 1637 und 1571 (ν -Dienon). ¹H-NMR: 6,45 und 6,07 (AB-Teil eines ABM-Systems, $J(4,5) = 9,5$, $J(4,2) = 1,5$, H–C(5) und H–C(4)); 5,79 (schmales m , H–C(2)); 2,46 und 2,26 (AB-Teil eines ABM-Systems, $J(A, B) = 17$, $J(A, 3') = J(B, 3') = 2,5$, 2H–C(1')); 2,06 (d, $J(\text{CH}_3, 2) = 1,5$, CH₃–C(3)); 1,90 (t, $J(3', 1') = 2,5$, H–C(3')); 1,19 (s, CH₃–C(6)). MS: 160 (63, M^{+}), 145 (90), 132 (61), 131 (39), 121 (27), 117 (98), 115 (55), 105 (57), 91 (100), 77 (61), 65 (43). Anal. ber. für C₁₁H₁₂O (160,21): C 82,46, H 7,55; gef.: C 82,18, H 7,83.

1.4. **5,6-Dimethyl-6-(2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-on (17)**. Das Dienon **17** wurde nach [5] durch Propinylierung von 2,3-Dimethylphenol synthetisiert und durch direkten Vergleich mit authentischem Material [5] identifiziert.

1.5. **3,4-Dimethyl-4-(2'-propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-on (18)**. Analog zu [11] wurden 12,2 g (0,1 mol) 3,4-Dimethylphenol mit 12,5 g (0,11 mol) 2-Propinyl-bromid umgesetzt. Übliche Aufarbeitung lieferte 9 g (56%) Neutralprodukte, welche durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Et₂O 4:1 getrennt wurden. Als erste Fraktion wurde 3,4-Dimethylphenyl(2'-propinyl)äther isoliert: Farbloses Öl, dest. bei $70^{\circ}/10^{-2}$ Torr. IR: 3315 (C≡CH), 2125 (C≡C), 1045 (Äryläther), 865 (isol. arom. H). ¹H-NMR: 7,05–6,8 (m , 1 arom. H); 6,75–6,4 (m , 2 arom. H); 4,52 (d, $J = 2,5$, 2H–C(1')); 2,32 (t, $J = 2,5$, H–C(3')); 2,21 und 2,18 (2s, CH₃–C(3) und CH₃–C(4)). MS: 160 (59, M^{+}), 159 (60), 145 (100), 122 (29), 121 (68), 117 (39), 115 (31), 107 (31), 93 (36), 91 (80), 77 (76). Anal. ber. für C₁₁H₁₂O (160,21): C 82,46, H 7,54; gef.: C 82,19, H 7,52.

Die zweite Fraktion lieferte nach Umkristallisation aus Hexan/Et₂O 0,9 g (6%) **18** als gelbliche Kristalle vom Schmp. 75,0–75,5°. UV: 234 (3,94). IR: 3315 (C≡CH), 2125 (C≡C), 1675 und 1640 (ν -Dienon). ¹H-NMR: 6,81 und 6,16 (AB-Teil eines ABM-Systems, $J(5, 6) = 10$, $J(6, 2) = 1,5$, H–C(5) und H–C(6)); 6,06 (schmales m , H–C(2)); 2,55 und 2,41 (AB-Teil eines ABM-Systems, $J(A, B) = 16$, $J(A, 3') = J(B, 3') = 2$, 2H–C(1')); 2,02 (schmales m , CH₃–C(3) und H–C(3')); 1,37 (s, CH₃–C(4)). MS: 160 (19, M^{+}), 159 (28), 145 (78), 132 (31), 131 (15), 121 (59), 117 (44), 115 (23), 93 (41), 91 (100), 77 (95). Anal. ber. für C₁₁H₁₂O (160,21): C 82,46, H 7,54; gef.: C 82,29, H 7,72.

2. Herstellung der (2'-Propinyl)cyclohexadienole. – Zur Reduktion der Propinylcyclohexadienone wurde analog zu [11] jeweils eine Et₂O-Lösung des entsprechenden Dienons bei RT. unter intensivem Rühren zu einer Lsg. von 3–4 Mol-Äquiv. LiAlH₄ in abs. Et₂O (ca. 5proz. Lösung) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei RT. konnte im DC jeweils kein Dienon mehr nachgewiesen werden. Nach üblicher Aufarbeitung [11] wurden im allgemeinen vom rohen Dienolgemisch (*cis/trans*) UV-, IR- und NMR-Spektren aufgenommen.

2.1. **2,3,5,6-Tetramethyl-6-(2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-ol (19)**. Reduktion von 715,5 mg (3,8 mmol) **14** mit 144 mg (3,8 mmol) LiAlH₄ ergab 702,7 mg (96%) **19**: Farbloses Öl, dest. bei $70^{\circ}/10^{-2}$ Torr. IR: 3590 (OH), 3315 (C≡CH), 2120 (C≡C), 1665 und 1588 (C=C, Dien). ¹H-NMR: 5,45 (br. s, H–C(4)); 3,62 (br. s, H–C(1')); 2,7–1,6 (m , mit br. s für CH₃ bei 1,84, 1,74 und 1,68, CH₃–C(2), CH₃–C(3) und CH₃–C(5), 2H–C(1'), H–C(3') und OH); 1,19 und 1,01 (2s im Verhältnis 1:2, CH₃–C(6)). Anal. ber. für C₁₃H₁₈O (190,29): C 82,06, H 9,53; gef.: C 82,02, H 9,77.

2.2. **erythro- und threo-2,3,5,6-Tetramethyl-6-(1'-methyl-2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-ol (erythro- und threo-20⁵)**. – **erythro-20**. Reduktion von 102,1 mg (0,51 mmol) **erythro-15** mit 19,1 mg (0,50 mmol) LiAlH₄ ergab 94 mg (93%) **erythro-20**. Farbloses Öl, dest. unter teilweiser Zersetzung bei ca. $60^{\circ}/10^{-2}$ Torr. UV: 267 (3,71). IR: 3595 (OH), 3315 (C≡CH), 2110 (C≡C), 1669 (C=C, Dien). ¹H-NMR: 5,43 (br. s, H–C(4)); 3,56 (br. d, H–C(1)); 2,81 (qd, $J = 7$ bzw. 2,5, H–C(1')); 2,02 (d, $J = 2,5$, H–C(3')); 1,93, 1,86 und 1,70 (3s, CH₃–C(5), CH₃–C(3) und CH₃–C(2), Integration von 2,2–1,6 ergab 11H: H–C(3'), 3 CH₃ und OH); 1,34 (d, $J = 7$, CH₃–C(1')); 1,03 (s, CH₃–C(6)). MS: 204 (10, M^{+}), 189 (20), 151 (100), 136 (35), 119 (26), 91 (26), 77 (19).

threo-20. Reduktion von 232,9 mg (1,15 mmol) **threo-15** mit 43,7 mg (1,15 mmol) LiAlH₄ ergab 232,2 mg (98%) **threo-20**. Farbloses Öl, bei RT. nicht stabil. UV: 268 (3,71). IR: 3590 und 3560 (OH), 3315 (C≡CH), 2110 (C≡C), 1671 und 1659 (C=C, Dien). ¹H-NMR: 5,50 (br. s, H–C(4)); 3,71 (d, H–C(1)); 2,75 (qd, $J = 7$ bzw. 3, H–C(1')); 1,99 (d, $J = 3$, H–C(3')); 1,92, 1,84 und 1,71 (3s, CH₃–C(5), CH₃–C(3) und CH₃–C(2), Integration von 2,1–1,6 ergab 11H: H–C(3'), 3 CH₃ und OH); 1,29 (d, $J = 7$, CH₃–C(1')); 1,02 (s, CH₃–C(6)). MS: 204 (10, M^{+}), 186 (23), 171 (48), 161 (20), 156 (29), 133 (100), 119 (38), 115 (16), 105 (16), 91 (22), 77 (15).

2.3. 3,6-Dimethyl-6-(2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-ol (**21**). Reduktion von 334,6 mg (2,09 mmol) **16** mit 79,2 mg (2,10 mmol) LiAlH_4 lieferte 307,8 mg Rohprodukt. Mittels präp. DC (Al_2O_3 , Hexan) wurden zwei Produkte isoliert. Dasjenige mit dem grösseren R_F -Wert (46,6 mg (14%)) wurde als 2,5-Dimethyl-5-(2'-propinyl)cyclohexa-1,3-dien charakterisiert: IR (Film): 3298 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2117 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660 und 1591 ($\text{C}=\text{C}$, Dien). $^1\text{H-NMR}$: 5,66 und 5,52 (AB -Teil eines ABM -Systems, $J(A, B) = 9$, $J(A, 1) = 1,5$, $J(B, 1) < 1$); 5,4–5,25 (m , $\text{H}-\text{C}(1)$); 2,45–2,0 (m , $2\text{H}-\text{C}(6)$ und $2\text{H}-\text{C}(1')$); 1,82 (t , $J(3', 1') = 2,5$, $\text{H}-\text{C}(3')$); 1,71 (q -artiges m , $\text{CH}_3-\text{C}(2)$); 1,08 (s , $\text{CH}_3-\text{C}(5)$). MS: 146 (12, M^+), 131 (33), 107 (95), 106 (24), 105 (26), 91 (100), 77 (16), 65 (15), 51 (15), 39 (21), 27 (15). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146,23): C 90,35, H 9,65; gef.: C 90,06, H 9,64.

Das Produkt mit dem kleineren R_F -Wert (212,1 mg (64%)) erwies sich als **21**. Farbloses Öl, Zersetzung bei ca. $60^\circ/10^{-2}$ Torr. UV: 256 (3,43). IR: 3600 (br., OH), 3315 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2125 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1665 ($\text{C}=\text{C}$, Dien). $^1\text{H-NMR}$: 5,75–5,41 (m , $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(4)$ und $\text{H}-\text{C}(5)$); 4,08 und 3,78 (2 br. s, $\text{H}-\text{C}(1)$ der zwei Diastereoisomeren); 2,55–1,71 (m , $2\text{H}-\text{C}(1')$, $\text{H}-\text{C}(3')$ und $\text{CH}_3-\text{C}(2)$); 1,65 (br. s, OH); 1,10 und 1,07 (2s im Verhältnis 2:1, $\text{CH}_3-\text{C}(6)$ der beiden Diastereoisomeren). MS: 162 (3, M^+), 161 (6), 147 (19), 133 (15), 123 (100), 108 (26), 105 (19), 91 (31), 77 (28), 39 (45).

2.4. 5,6-Dimethyl-6-(2'-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-ol (**22**). Reduktion von 163,8 mg (1,02 mmol) **17** mit 38,8 mg (1,02 mmol) LiAlH_4 lieferte 158,1 mg (95%) **22**. Farbloses Öl, dest. unter teilweiser Zersetzung bei $60^\circ/10^{-2}$ Torr. UV: 264,5 (3,68). IR: 3595 (br., OH), 3315 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1650 und 1594 ($\text{C}=\text{C}$, Dien). $^1\text{H-NMR}$: 6,0–5,5 (m , $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,23 und 3,99 (2d im Verhältnis 1:2, $\text{H}-\text{C}(1)$ der beiden Diastereoisomeren); 2,6–2,0 (m , AB -Teile von ABX -Systemen, Verhältnis ca. 2:1, $2\text{H}-\text{C}(1')$); 1,95–1,8 (m , $\text{H}-\text{C}(3')$ und $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,49 (br. s, OH); 1,12 (s , $\text{CH}_3-\text{C}(6)$). MS: 162 (2, M^+), 144 (42), 123 (100), 122 (60), 115 (29), 105 (54), 91 (65), 77 (33).

2.5. 3,4-Dimethyl-4-(2'-propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-ol (**23**). Reduktion von 220,8 mg (1,38 mmol) **18** mit 52,3 mg (1,3 mmol) LiAlH_4 ergab 203,9 mg (91%) **23**. Farbloses Öl, dest. unter teilweiser Zersetzung bei ca. $50^\circ/10^{-2}$ Torr. IR: 3600, 3550–3400 (OH), 3315 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2115 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1688 ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$: 5,9–5,5 (m , $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(5)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$); 4,4–4,2 (m , $\text{H}-\text{C}(1)$); 2,45–2,0 (m , $2\text{H}-\text{C}(1')$); 1,9–1,65 (m , $\text{H}-\text{C}(3')$, $\text{CH}_3-\text{C}(3)$ und OH); 1,14 und 1,08 (2s im Verhältnis 3:4, $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ der beiden Diastereoisomeren). MS: 162 (2, M^+), 160 (4), 159 (5), 144 (38), 129 (100), 128 (57), 119 (24), 117 (25), 115 (20), 105 (59), 91 (84), 77 (31).

3. Herstellung der 3-Methyl-6-methyliden-3-(2'-propinyl)cyclohexa-1,4-diene (Semibenzole). – Die spektralen Daten der Semibenzole wurden von nichtdestillierten Materialien gewonnen. Nach der beschriebenen Aufarbeitung wurde jeweils noch $3\times$ in CCl_4 gelöst und das Lsgm. bei Temp. $\leq 0^\circ$ abgedampft.

3.1. 1,3,4-Trimethyl-6-methyliden-3-(2'-propinyl)cyclohexa-1,4-dien (**33**). Zu einer auf 0° gekühlten Lsg. von 607,1 mg (3,19 mmol) des Diastereoisomerengemisches **19** in 40 ml MeOH und 50 ml Et_2O wurden 10 ml 0,25N methanolische H_2SO_4 (0°) gegeben. Nach 2 h Stehen bei 0° wurde das Gemisch in ges. Na_2CO_3 -Lösung gegossen und mehrmals mit Et_2O extrahiert. Die Et_2O -Phase wurde über geglühtem K_2CO_3 getrocknet und nach dem Abdampfen des Lsgm. ($< 0^\circ$) 552 mg (91%) **33** isoliert (Reinheit 97% (GC)). UV: 246 ($\sim 4,22$), 253,5 sh ($\sim 4,17$). IR: 3315 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2125 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1678 und 1591 ($\text{C}=\text{C}$, Dien), 882. $^1\text{H-NMR}$: 5,96 und 5,59 (2 br. s, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(5)$); 4,81 und 4,68 (2 br. s, $\text{CH}_2=\text{C}(6)$); 2,27 (dd -artiges m , $2\text{H}-\text{C}(1')$); 1,85 und 1,79 (2 br. s mit Feinstruktur, Integration 7H, $\text{CH}_3-\text{C}(1)$, $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ und $\text{H}-\text{C}(3')$); 1,17 (s , $\text{CH}_3-\text{C}(3)$).

3.2. threo- und erythro-1,3,4-Trimethyl-6-methyliden-3-(1'-methyl-2'-propinyl)cyclohexa-1,4-dien (threo- und erythro **34**). – threo-**34**. Zu 109,7 mg (0,54 mmol) erythro-**20** in 6 ml Pyridin wurden bei -20° 86,0 mg (0,6 mmol) POCl_3 gegeben und bei -20° 16 h stehengelassen. Nach Zugabe von Eiswasser wurde das Semibenzol mit Pentan extrahiert und die org. Phase nach $4\times$ Waschen mit H_2O über geglühtem K_2CO_3 getrocknet. Die mittels GC bestimmte Ausbeute betrug 80%. Das Semibenzol lagerte sich schon bei RT. langsam um. UV: 255 sh ($\sim 4,21$), 248 ($\sim 4,24$). IR: 3315 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1678 und 1590 ($\text{C}=\text{C}$, Dien), 882 (exo -Methylen), 862. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -8°): 5,99 und 5,72 (2 br. s, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(5)$); 4,82 und 4,68 (2 br. s, $\text{CH}_2=\text{C}(6)$); 2,62 (qd , $J = 7$ bzw. 2,5, $\text{H}-\text{C}(1')$); 2,00 (d , $J = 2,5$, $\text{H}-\text{C}(3')$); 1,90 und 1,73 (2s, $\text{CH}_3-\text{C}(1)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(4)$); 1,25 (s , $\text{CH}_3-\text{C}(3)$); 0,90 (d , $J = 7$, $\text{CH}_3-\text{C}(1')$).

erythro-**34**. Zu 125,4 mg (0,613 mmol) threo-**20** in 4 ml Pyridin wurden bei -20° 105 mg ($\sim 0,7$ mmol) POCl_3 gegeben. Nach Aufarbeitung wurde 80% erythro-**34** erhalten (GC). UV: 254 sh ($\sim 4,27$), 248 ($\sim 4,31$). IR: 3315 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1677 und 1591 ($\text{C}=\text{C}$, Dien), 880 (exo -Methylen), 862. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , -8°): 5,99 und 5,27 (2 br. s, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(5)$); 4,76 und 4,68 (2 br. s, $\text{CH}_2=\text{C}(6)$); 2,39 (qd , $J = 7$ bzw. 2,5, $\text{H}-\text{C}(1')$); 1,98 (d , $J = 2,5$, $\text{H}-\text{C}(3)$); 1,92 und 1,85 (2s, $\text{CH}_3-\text{C}(1)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(4)$); 1,26 (s , $\text{CH}_3-\text{C}(3)$); 1,02 (d , $\text{CH}_3-\text{C}(1')$).

3.4. 3-Methyl-6-methyliden-3-(2'-propinyl)cyclohexa-1,4-dien (**35**). Eine Lsg. von 51,5 mg (0,32 mmol) **21** in 3 ml Pyridin wurde bei 0° mit 60 mg (0,39 mmol) POCl_3 versetzt. Nach 14 h Stehen bei 0° und 30 min bei RT. wurde wie unter 3.2 aufgearbeitet und 18,8 mg (41%) **35** gewonnen. UV: 250 ($\sim 4,15$), 241,5 ($\sim 4,19$), 234,5 sh (4,07);

min 247 ($\sim 4,11$). IR: 3315 (C $\equiv$ CH), 2120 (C $\equiv$ C), 1668 und 1588 (C=C, Dien), 865 (*exo*-Methylen). $^1\text{H-NMR}$: 6,10 und 5,69 (2 br. d, *AA'*/*BB'*-System, $J_{AB} = 10$, H-C(1), H-C(2), H-C(4) und H-C(5)); 4,77 (s, CH₂=C(6)); 2,19 (d, $J = 3$, 2H-C(1')); 1,88 (t, $J = 3$, H-C(3')); 1,22 (s, CH₃-C(3)).

4. Säurekatalysierte Umlagerungen der (2'-Propinyl)dienole und -semibenzole. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Zu ca. 250 mg des entsprechenden Dienols oder Semibenzols in 10 ml CCl₄ wurden bei RT. 0,75 ml CF₃COOH in 4,25 ml CCl₄ (ca. 5proz. TFE-Lsg.) gegeben. Die Lösungen färbten sich sofort gelb bis violett. Nach ca. 5 min Rühren wurde die Mischung in ges. KHCO₃-Lsg. gegossen, wobei sich die Lsg. entfärbte. Nach 3× Ausschütteln der wässr. Phase mit CCl₄ wurde die org. Phase eingedampft, der Rückstand in Pentan gelöst und über K₂CO₃ getrocknet. Die Produktzusammensetzung wurde mittels GC bestimmt und die Produkte durch präp. DC (Kieselgel, Hexan) getrennt.

4.1. Umlagerungen zu 1-Allenyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol (24) und 1-(2'-Propinyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol (25). – 4.1.1. *Umlagerung des Dienols 19.* 248 mg (1,30 mmol) **19** wurden in 15 ml TFE-Lsg. umgelagert; 210 mg (93%) Rohprodukte (GC: **24/25** = 1:2,25). Nach präp. DC wurden 52,1 mg (23%) **24** und 115,0 mg (51%) **25** erhalten.

24: Dest. bei ca. 70°/10⁻² Torr. UV: 281 sh (2,5), 239,5 (3,56). IR: 1954 (C=C=C), 867 oder 839 (isol. arom. H, C=C=CH₂). $^1\text{H-NMR}$: 6,70 (s, H-C(4)); 6,07 (t, $J = 7$, H-C(1')); 4,71 (d, $J = 7$, 2H-C(3')); 2,13 (s, CH₃-C(2), CH₃-C(3), CH₃-C(5) und CH₃-C(6)). MS: 172 (35, M^+), 157 (100), 156 (24), 142 (78), 141 (41), 119 (19), 118 (17), 105 (24), 91 (11), 77 (14). Anal. ber. für C₁₃H₁₆ (172,27): C 90,63, H 9,36; gef.: C 90,37, H 9,22.

25: Farblose Kristalle, Schmp. 82,5–83,5° (EtOH). UV: 280,5 (2,71), 276,5 (2,68), 270,5 (2,71), 267 sh (2,61), 264 sh (2,50), 252 sh (2,31); min. 278 (2,63), 274 (2,63). IR: 3315 (C $\equiv$ CH), 2118 (C $\equiv$ C), 866 (isol. arom. H). $^1\text{H-NMR}$: 6,72 (s, H-C(4)); 3,39 (d, $J = 3$, 2H-C(1')); 2,18 und 2,16 (2s im Verhältnis 1:1, CH₃-C(2), CH₃-C(3), CH₃-C(5) und CH₃-C(6)); 1,74 (t, $J = 3$, H-C(3')). MS: 172 (73, M^+), 157 (100), 142 (55), 141 (33), 133 (23), 115 (16), 91 (9), 77 (10). Anal. ber. für C₁₃H₁₆ (172,27): C 90,63, H 9,36; gef.: C 90,34, H 9,52.

4.1.2. Umlagerung des Semibenzols 33. 204,3 mg (1,19 mmol) **33** wurden in 15 ml TFE-Lsg. umgelagert; 191,7 mg (94%) Rohprodukte (GC: **24/25** = 1:3,45). Mittels präp. DC wurden die zwei Hauptprodukte getrennt: 36,1 mg (18%) **24** und 105,8 mg (52%) **25**. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch GC- und IR-Vergleich (s. 4.1.1.).

4.2. Umlagerungen zu 1-(1',2'-Butadienyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol (26) und 1-(1'-Methyl-2'-propinyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol (27). – 4.2.1. *Umlagerung des Dienols threo-20.* 501,5 mg (2,45 mmol) *threo-20* wurden in 30 ml TFE-Lsg. umgelagert; Verhältnis **26/27** = 30,2:1 (GC). Nach präp. DC wurden 384,0 mg (84%) **26** und 15,3 mg (3%) **27** erhalten.

26: Farbloses Öl, dest. bei ca. 70°/10⁻² Torr. UV: 279 sh (2,90), 236 (3,91). IR: 1965 (C=C=C), 865 (br., isol. arom. H, C=C=CH₂). $^1\text{H-NMR}$: 6,54 (s, H-C(4)); 5,96 (dq, $J = 7$ bzw. 3,5, H-C(1')); 5,02 (*quint.*, $J = 7$, H-C(3')); 2,16 (s, CH₃-C(2), CH₃-C(3), CH₃-C(5) und CH₃-C(6)); 1,68 (*dd*, $J = 7$ bzw. 3,5, CH₃-C(3')). MS: 186 (49, M^+), 171 (100), 156 (47), 141 (16), 128 (12), 119 (10), 115 (10), 77 (8). Anal. ber. für C₁₄H₁₈ (186,29): C 90,26, H 9,73; gef.: C 90,12, H 9,87.

27: Farblose Kristalle, Schmp. 71,5–72,5° (MeOH). UV: 279,5 (2,69), 275,5 (2,67), 270,5 (2,73), 267 sh (2,64), 262,5 sh (2,57); min. 277,5 (2,65), 273,5 (2,65). IR: 3310 (C $\equiv$ CH), 2110 (C $\equiv$ C), 860 (isol. arom. H). $^1\text{H-NMR}$: 6,84 (s, H-C(4)); 4,26 (*qd*, $J = 7$ bzw. 3, H-C(1')); 2,29 und 2,19 (2s im Verhältnis 1:1, CH₃-C(2), CH₃-C(3), CH₃-C(5) und CH₃-C(6)); 1,96 (d, $J = 3$, H-C(3)); 1,46 (d, $J = 7$, CH₃-C(1')). MS: (75, M^+), 171 (100), 156 (41), 155 (20), 141 (30), 128 (20), 115 (23), 91 (20), 77 (40), 53 (88), 51 (90), 39 (56). Anal. ber. für C₁₄H₁₈ (186,29): C 90,26, H 9,73; gef.: C 90,51, H 9,92.

4.2.2. Umlagerung des Semibenzols erythro-34. Aus 5,0 mg *threo-20* nach 3.2 erzeugtes *erythro-34* wurde, wie unter 4.1.2 beschrieben, umgelagert. Laut GC wurden 80% **26** und 2,4% **27** gebildet (bezogen auf Semibenzol, interner Standard Heptadecan); Verhältnis **26/27** = 33,3:1.

4.2.3. Umlagerung des Dienols erythro-20. 214 mg (1,05 mmol) *erythro-20* wurden in 15 ml TFE-Lsg. umgelagert; Verhältnis **26/27** = 60,7:1 (GC). Nach präp. DC wurden 151,2 mg (77%) **26** und 12,8 mg (7%) einer Mischfraktion aus 23% **26** und 77% **27** erhalten.

4.2.4. Umlagerung des Semibenzols threo-34. Aus 5,2 mg *erythro-20* hergestelltes *threo-34* (vgl. 3.2) wurde in Analogie zu 4.1.2 umgelagert. Laut GC wurden 75,8% **26** und 0,9% **27** gebildet; Verhältnis **26/27** = 84,2:1. Aus einem zweiten Ansatz mit 82,2 mg *erythro-20* wurden nach üblicher Aufarbeitung 44,9 mg (60%) **26** isoliert.

4.3. Umlagerungen zu 1-Allenyl-2,5-dimethylbenzol (28) und 2,5-Dimethyl-1-(2'-propinyl)benzol (29). – 4.3.1. *Umlagerung des Dienols 21.* 113,5 mg (0,7 mmol) **21** wurden in 10 ml TFE-Lsg. umgelagert; laut GC wurden 6,0% **28** und 63,0% **29** gebildet (Pentadecan interner Standard); Verhältnis **28/29** = 1:10,5. Nach präp. DC wurden 6,8 mg (7%) **28** und 36,8 mg (37%) **29** erhalten.

28: Dest. unter teilweiser Zersetzung bei ca. $60^{\circ}/10^{-2}$ Torr. IR: 1945 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 865 (br., isol. arom. H, $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$). $^1\text{H-NMR}$: 7,02 (schmales *m*, $\text{H}-\text{C}(6)$); 6,87 und 6,74 (*AB*-System, $J = 8$, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$); 6,18 (*t*, $J = 7$, $\text{H}-\text{C}(1')$); 4,99 (*d*, $J = 7$, $2\text{H}-\text{C}(3')$); 2,22 (*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(2)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(5)$). MS: 144 (43, M^+), 143 (16), 141 (15), 129 (100), 128 (100), 127 (30), 115 (18), 91 (13), 77 (10).

29: Farbloses Öl, dest. bei ca. $50^{\circ}/10^{-2}$ Torr. UV: 300 sh (2,05), 274,5 (2,74), 268,5 sh (2,68), 265,5 (2,72), 260,5 (2,63), 252,5 (2,63), 245 sh (2,51); min. 271,5 (2,57), 262,5 (2,61), 255,5 (2,57). IR: 3315 ($\text{C}=\text{CH}$), 2125 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 875 (isol. arom. H). $^1\text{H-NMR}$: 7,11 (*s*, $\text{H}-\text{C}(6)$); 7,0–6,7 (*m*, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$); 3,38 (*d*, $J = 2,5$, $2\text{H}-\text{C}(1')$); 2,28 und 2,23 (2*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(2)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,99 (*t*, $J = 2,5$, $\text{H}-\text{C}(3')$). MS: 144 (82, M^+), 129 (100), 128 (41), 115 (12), 105 (15), 91 (6), 77 (11). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144,21): C 91,61, H 8,38; gef.: C 91,50, H 8,67.

4.3.2. Umlagerung des Semibenzols **35**. Aus **21** erzeugtes Semibenzol **35** (vgl. 3.4) wurde in Analogie zu 4.1.2 umgelagert. Dabei wurden laut GC (Pentadecan) in mehreren Ansätzen 0,5–5% **28** und 28–64% **29** gebildet; Verhältnis **28/29** = 1:56 bis 1:12.

4.4. Umlagerungen von 1-Allelyl-3,4-dimethylbenzol (**30**) und 2,3-Dimethyl-1-(2'-propinyl)benzol (**31**). – 4.4.1. Umlagerung des Dienols **22**. 126,0 mg (0,78 mmol) **22** wurden in 10 ml TFE-Lsg. umgelagert; Verhältnis **30/31** = 1:1,2 (GC). Nach präp. DC wurden 35,4 mg (32%) **30** und 46,7 mg (42%) **31** erhalten.

30: Farbloses Öl, zersetzt sich schon bei RT. IR: 1950 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 888, 870 und 852 (isol. arom. H, $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$). $^1\text{H-NMR}$: 6,91 (*s*, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(5)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$); 5,99 (*t*, $J = 7$, $\text{H}-\text{C}(1')$); 5,04 (*d*, $J = 7$, $2\text{H}-\text{C}(3')$); 2,21 (*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(3)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(4)$). MS: 144 (8, M^+), 129 (27), 128 (35), 115 (62), 105 (10), 103 (17), 102 (25), 91 (23), 89 (25), 87 (21), 86 (15), 77 (39), 75 (29), 74 (36), 63 (81), 50 (92), 49 (65), 39 (100).

31: Farbloses Öl, dest. bei ca. $60^{\circ}/10^{-2}$ Torr. UV: 267 sh (2,65), 264 sh (2,75), 260 (2,78), 256,5 (2,78), 253,5 sh (2,78); min. 258,5 (2,77). IR: 3319 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2125 ($\text{C}\equiv\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$: 7,3–7,0 (*m*, 1 arom. H); 7,0–6,8 (*m*, 2 arom. H); 3,42 (*d*, $J = 3$, $2\text{H}-\text{C}(1')$); 2,24 und 2,18 (2*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(2)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(3)$); 1,97 (*t*, $J = 3$, $\text{H}-\text{C}(3')$). MS: 144 (1, M^+), 129 (13), 128 (24), 115 (55), 103 (16), 102 (22), 91 (18), 89 (20), 87 (18), 86 (15), 77 (31), 74 (30), 63 (66), 51 (74), 50 (57), 39 (100).

In einem weiteren Versuch wurde eine Lsg. von 4,8 mg (0,029 mmol) **22** in 1 ml Et_2O bei RT. mit 0,01 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Nach 5 min wurde wie unter 3.1 aufgearbeitet. Laut GC (Pentadecan als interner Standard) waren neben 20% **30** und 50% **31** auch 5% **32** (vgl. 5.5) entstanden.

4.4.2. Ca. 12 mg ($\sim 0,08$ mmol) **23** wurden in 1 ml TFE-Lsg. umgelagert. Dabei wurden 7,5% **32**, 50% **31** und 26% **30** gebildet (GC, interner Standard Pentadecan).

5. Thermische Umlagerungen der (2'-Propinyl)semibenzole. – 5.1. Umlagerungen des Semibenzols **33**. Eine Lsg. von 463 mg (2,69 mmol) **33** in 7 ml CCl_4 wurde unter N_2 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lsgm. wurde abgedampft und der Rückstand mittels präp. DC aufgetrennt: 20,5 mg (5%) 1-(2',3'-Butadienyl)-2,4,5-trimethylbenzol (**36**) und 333,8 mg (71%) 1-(3'-Butinyl)-2,4,5-trimethylbenzol (**37**).

36: Farbloses Öl, dest. unter teilweiser Zersetzung bei ca. $70^{\circ}/10^{-1}$ Torr. UV: 278,5 (2,88), 273,5 sh (2,83), 270 (2,89), 265,5 sh (2,81), 261 (2,80), min. 276 (2,80), 262,5 (2,78). IR: 1959 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 872, 845 (isol. arom. H, $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$). $^1\text{H-NMR}$: 6,79 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$); 5,11 (*quint.*, $J = 7$, $\text{H}-\text{C}(2')$); 4,61 (*dt*, $J = 7$ bzw. 3,5, $2\text{H}-\text{C}(4')$); 3,21 (*dt*, $J = 7$ bzw. 3,5, $2\text{H}-\text{C}(1')$); 2,18 und 2,16 (2*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(2)$, $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(5)$). MS: 172 (25, M^+), 157 (100), 142 (54), 141 (24), 133 (67), 115 (19), 105 (17), 91 (17), 77 (13).

37: Farbloses Öl, dest. bei ca. $70^{\circ}/10^{-2}$ Torr. UV: 279 (2,80), 274 sh (2,74), 270 (2,79), 266,5 sh (2,67), 262 sh (2,58); min. 276,5 (2,71). IR: 3318 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2122 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 875 (isol. arom. H). $^1\text{H-NMR}$: 6,78 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$); 2,71 (*t*-artiges *m*, $2\text{H}-\text{C}(1')$); 2,45–2,0 (*m* mit 2*s* bei 2,18 und 2,13 im Verhältnis von ca. 1:2, $2\text{H}-\text{C}(2')$ und $\text{CH}_3-\text{C}(2)$, $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,78 (*t*, $J \approx 3$, $\text{H}-\text{C}(4')$). MS: 172 (27, M^+), 157 (8), 133 (100), 115 (6), 91 (7), 77 (5). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172,27): C 90,63, H 9,36; gef.: C 90,78, H 9,54.

5.2. Umlagerungen des Semibenzols erythro-**34**. Aus 144,8 mg (0,71 mmol) Dienol threo-**20** wurde nach 3.2.1 erythro-**34** in Pentan erzeugt, die Lsg. auf ca. 0,5 ml eingengt und mit 6 ml Tetrachloräthen versetzt. Nach Abdampfen des restlichen Pentans wurde die Mischung in einer Pyrex-Bombe entgast und bei 10^{-2} Torr eingeschmolzen. Nach 1 h Erhitzen auf 120° war die Umlagerung laut GC vollständig verlaufen. Nach Abdampfen des Lsgm. wurden 118,0 mg (89,4%) Kohlenwasserstoffe erhalten. Präp. GC lieferte 7,8 mg (5,9%) 2,4,5-Trimethyl-1-(2',3'-pentadienyl)benzol (**38**) und 51,9 mg (39,5%) 1-(2'-Methyl-3'-butinyl)-2,4,5-trimethylbenzol (**39**) (GC: **38/39** = 1:6).

38: Farbloses Öl, dest. bei ca. $70^{\circ}/10^{-2}$ Torr. IR: 1970 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 866 (isol. arom. H). $^1\text{H-NMR}$: 6,78 (br. *s*, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$); 5,2–4,8 (*m*, $\text{H}-\text{C}(2')$ und $\text{H}-\text{C}(4')$); 3,17 (*dd*, $J = 7$ bzw. 3, $2\text{H}-\text{C}(1')$); 2,18 (br. *s*, $\text{CH}_3-\text{C}(2)$, $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,62 (*dd*, $J = 6$ bzw. 4, $\text{CH}_3-\text{C}(4')$). MS: 186 (38, M^+), 171 (88), 156 (46), 141 (17), 128 (13), 119 (13), 115 (14), 91 (13), 71 (20), 39 (100).

39: Farbloses Öl, dest. bei $ca. 60^{\circ}/10^{-2}$ Torr. UV: 277,5 (2,80), 271,5 sh (2,73), 268,5 (2,80), 263 sh (2,66), 260 sh (2,64); min. 275 (2,71). IR: 3318 (C≡CH), 2115 (C≡C), 865 (isol. arom. H). ¹H-NMR: 6,79 (br. s, H-C(3) und H-C(6)); 3,0–2,4 (*m*, 2H-C(1') und H-C(2')); 2,21 und 2,16 (2s im Verhältnis 2:1, CH₃-C(2), CH₃-C(4) und CH₃-C(5)); 1,86 (*d*, *J* ≈ 2, H-C(4')); 1,15 (*d*, *J* = 6, CH₃-C(2')). MS: 186 (37, *M*⁺), 171 (100), 156 (66), 141 (33), 128 (23), 115 (22), 91 (16), 77 (22), 39 (25). Anal. ber. für C₁₄H₁₈ (186,29): C 90,26, H 9,73; gef.: C 90,14, H 9,69.

5.3. Umlagerungen des Semibenzols threo-34. Aus 20 mg (0,098 mmol) *erythro-20* *in situ* hergestelltes Semibenzol wurde analog zu 5.2 umgelagert. Gas-chromatographisch (interner Standard Heptadecan) wurden, bezogen auf gebildetes *threo-34*, 12% **38** und 58% **39** nachgewiesen.

5.4. Thermische Umlagerungen des Semibenzols 35. Eine Lsg. von 32,0 mg (0,221 mmol) **35** in 1 ml Tetrachloräthylen wurde im Bombenrohr 2,5 h auf 120° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung mittels präp. DC wurden 12,2 mg (38%) *4-(3'-Butinyl)toluol* (**40**) gewonnen. Die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute an **40**, bezogen auf das Dienol **21** als Vorläufer von **35**, betrug 15,1%.

40: Farbloses Öl, dest. bei $ca. 50^{\circ}/10^{-2}$ Torr. UV: 272 (2,58), 265,5 sh (2,66), 263 sh (2,74), 251 sh (3,11), 243,5 (3,19), 236 (3,18); min. 270 (2,53), 239,5 (3,18). IR: 3320 (C≡CH), 2115 (C≡C). ¹H-NMR: 7,25–6,7 (*m*, H-C(2), H-C(3), H-C(5) und H-C(6)); 2,76 (*t*-artiges *m*, 2H-C(1')); 2,5–2,25 (*m* mit *s* bei 2,28, 2H-C(2') und CH₃-C(4)); 1,79 (*t*, *J* = 3, H-C(4')). MS: 144 (68, *M*⁺), 129 (100), 128 (50), 115 (19), 105 (16), 91 (10), 77 (17), 39 (28).

5.5. Thermische Umlagerungen des *in situ* erzeugten Semibenzols b. Eine Lsg. von 60,7 mg (0,374 mmol) des Dienols **23** und 60 mg (*ca.* 0,4 mmol) POCl₃ in 16 ml Pyridin wurde 40 min auf 60° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung (vgl. 3.2.1) und präp. DC wurde als einziges Produkt 26,4 mg (49%) *2-(2',3'-Butdienyl)toluol* (**32**) erhalten; GC-Ausbeute 56,6%: Farbloses, wenig stabiles Öl. UV: 271 (2,44), 267 sh (2,44), 263,5 (2,51), 261 sh (2,48), 257 sh (2,42), 253 sh (2,35); min. 269 (2,35). IR: 1960 (C=C=C), 847 (C=C=CH₂). ¹H-NMR: 6,99 (br. s, H-C(3), H-C(4), H-C(5) und H-C(6)); 5,13 (*quint.*, *J* = 7, H-C(2)); 4,59 (*dt*, *J* = 7 bzw. 3,5, 2H-C(4')); 3,27 (*dt*, *J* = 7 bzw. 3,5, 2H-C(1')); 2,26 (*s*, CH₃-C(1)). MS: 144 (68, *M*⁺), 129 (100), 128 (50), 115 (18), 105 (86), 91 (10), 77 (23).

5.6. Kontrollversuche. Eine Lsg. des Semibenzols **33** in CCl₄ wurde mit Heptadecan als internem Standard versetzt. Es wurde jeweils *ca.* 1 ml dieser Stammlösung mit der äquimolaren Menge Radikalbildner (RB) oder Radikalinhibitor (RI) versetzt, im entgasten Pyrex-Glasrohr eingeschmolzen und 15 min auf 80° erhitzt. Die gas-chromatographisch bestimmten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Probe	Zusatz	33 [%]	36 [%]	37 [%]
1	–	21,6	5,5	70,0
2	–	17,9	5,5	72,0
3	Dibenzoylperoxid (RB)	6,2	6,8	82,0
4	Diphenylamin (RI)	31,4	8,0	57,0
5	α,α'-Azabisobutyronitril (RB)	12,6	6,2	78,0
6	2,2-[3,5-Di(<i>tert</i> -butyl)-4-hydroxyphenylthio]propan (RI)	31,0	5,5	61,5

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. v. Auwers, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, 352, 219.
- [2] H. Krauch, W. Kunz, 'Reaktionen der organischen Chemie', Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1969, S. 180–182.
- [3] A. J. Waring, J. H. Zaidi, J. W. Pilkington, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 1454; J. D. Palmer, A. J. Waring, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 1089; B. R. Davis, G. W. Rewcastle, P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 735; V. P. Vitullo, M. J. Cashen, J. N. Marx, L. J. Candle, J. R. Fritz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1205.
- [4] H. Ginaudeau, V. Elango, M. Shamma, V. Fajardo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1122; P. S. Cooper, C. M. Culshaw, R. E. Gall, J. E. Nemorin, *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 179; R. W. Read, W. C. Taylor, *ibid.* **1981**, 34, 1125.
- [5] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 75.
- [6] H.-J. Hansen, B. Sutter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 828.
- [7] A. Wunderli, T. Winkler, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 2436.
- [8] P. Vittorelli, J. Peter-Katalinić, G. Mukherjee-Müller, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1379.

- [9] H. Greuter, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2479.
- [10] U. Widmer, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1895.
- [11] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1113.
- [12] W. Summermatter, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1298.
- [13] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 14; A. Wunderli, J. Zsindely, H.-J. Hansen, H. Schmid, *ibid.* **1973**, *56*, 989.
- [14] Ph. D. Landor, in 'The Chemistry of Allenes', Ed. S. R. Landor, Academic Press, London, 1982, Vol. 1, S. 60.
- [15] H. Heimgartner, Dissertation Universität Zürich, 1972.
- [16] B. Miller, K.-H. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3472.
- [17] P. Gilgen, J. Zsindely, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 681.
- [18] B. Miller, M. R. Saidi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2544.
- [19] V. I. Rozenberg, V. A. Nikanorov, Z. P. Svitan'ko, V. I. Bakhmutov, O. A. Rentov, *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 2009.
- [20] a) R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413; b) D. Seebach, V. Prelog, *ibid.* **1982**, *94*, 696.
- [21] W. Regel, W. v. Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 867; *ibid.* **1969**, *52*, 1354.
- [22] R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. v. Philipsborn, C. v. Planta, A. Fürst, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 94.
- [23] H. Hart, P. M. Collins, A. J. Waring, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1005.
- [24] H. Hart, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3776.
- [25] S. Hünig, P. Schilling, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3355.
- [26] H. Hart, D. W. Swatton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1874.
- [27] W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards, G. Laber, *Tetrahedron* **1958**, *4*, 178.
- [28] H. Hart, J. D. DeVrieze, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4257; M. S. Newman, R. M. Layton, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2338.
- [29] R. Wehrli, Dissertation Universität Zürich, 1977.
- [30] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [31] K. Grob, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1362; *ibid.* **1968**, *51*, 718.