

Wolfgang Sucrow und Wilfried Richter

## Die Alanatreduktion von Natrium-allylmalonsäureestern und die Struktur von Yomogi-Alkohol

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

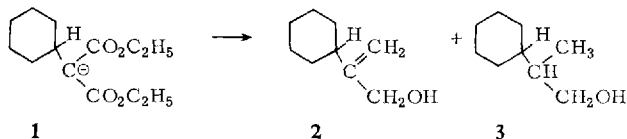
(Eingegangen am 27. Juli 1970)

Reduktion der Natrium-allyl- bzw. -benzyl-malonsäureester **4**, **7**, **11**, **15** und **19** mit Lithium-alanat gibt die 2-allyl- bzw. 2-benzyl-substituierten Allylalkohole **5a**, **8a**, **12a**, **16a** und **20**, zusammen mit geringeren Mengen der 2-Allyl- bzw. 2-Benzyl-propanole **6a**, **9a**, **13**, **17a** und **21**. Zur Trennung wurden **8a**, **12a**, **16a** und **20** selektiv mit Mangandioxid zu den Aldehyden **10**, **14**, **18** und **22** oxydiert, diese chromatographisch abgetrennt und zu den Alkoholen rückreduziert. Die Synthesen von Yomogi-Alkohol (**25**) und seinem Isomeren **24** werden beschrieben.

### The Alanate Reduction of Sodium Diethyl Allylmalonates and the Structure of Yomogi Alcohol

Reduction of the sodium diethyl allyl(or benzyl)malonates **4**, **7**, **11**, **15**, and **19** with lithium aluminium hydride gives the 2-allyl(or benzyl) substituted allyl alcohols **5a**, **8a**, **12a**, **16a**, and **20**, respectively, together with smaller amounts of the 2-allyl (or benzyl)propanols **6a**, **9a**, **13**, **17a**, and **21**. For separation, **8a**, **12a**, **16a**, and **20** were selectively oxidized with manganese dioxide to the corresponding aldehydes **10**, **14**, **18**, and **22**, which were chromatographically separated and again reduced to the alcohols. The syntheses of yomogi alcohol (**25**) and of its isomer **24** are described.

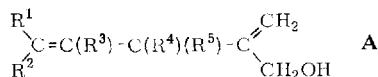
Vor einiger Zeit zeigten *Marshall* und Mitarbb., daß die Lithiumalanat-Reduktion der Natrium-malonsäureester nicht zu den 1.3-Glykolen, sondern hauptsächlich zu den Allylalkoholen und gesättigten, einwertigen Alkoholen führt. Aus Natrium-cyclohexylmalonsäure-diäthylester (**1**) entstehen als Hauptprodukte so die Alkohole **2** und **3**<sup>1)</sup>.



Uns interessierte die Frage, ob aus den Natrium-allylmalonsäureestern analog zur Bildung von **2** nichtkonjugierte Dien-alkohole der allgemeinen Struktur **A** dargestellt werden können. Das einzige u. W. schon bekannte Beispiel einer solchen Reaktion kommt in der Alantolacton-Synthese<sup>2)</sup> vor, wo jedoch wegen der tricyclischen Lactonstruktur eine besondere Situation vorliegt. In einer Kurzmitteilung haben wir

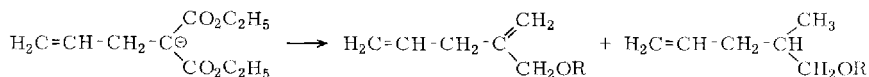
<sup>1)</sup> J. A. Marshall, N. H. Andersen und A. R. Hochstetler, J. org. Chemistry **32**, 113 (1967).

<sup>2)</sup> J. A. Marshall und N. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2773 (1965).

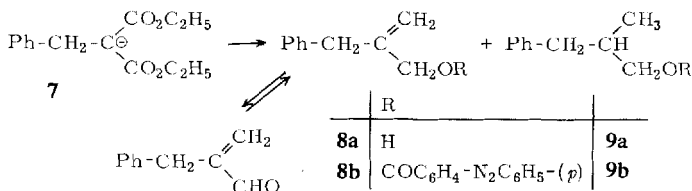


inzwischen an einem eigenen Beispiel<sup>3)</sup> gezeigt, daß der geplante Weg auch für offenkettige Allylmalonsäureester gangbar ist und berichten nun über einige weitere Reduktionen dieser Art.

Die besten Reaktionsbedingungen (s. Versuchsteil) sind auch hier die von *Marshall* und *Mitarbb.*<sup>1)</sup> angegebenen. Die Natrium-malonsäureester werden mit Natriumhydrid in 1.2-Dimethoxy-äthan bereitet und anschließend mit etwa dreifach molarer Menge Lithiumalanat reduziert. Dabei erhält man praktisch ausschließlich die beiden **2** und **3** entsprechenden Alkohole, wobei der Dien-alkohol überwiegt.

**4**

		R		
<b>5a</b>		H		<b>6a</b>
<b>5b</b>		COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -( <i>p</i> )		<b>6b</b>

**7**

		R		
<b>8a</b>		H		<b>9a</b>
<b>8b</b>		COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -( <i>p</i> )		<b>9b</b>

**10**

Natrium-allylmalonsäure-diäthylester (**4**) ergibt bei der Alanatreduktion ein Gemisch der Alkohole **5a** und **6a**<sup>4,5)</sup> im Verhältnis 2 : 1. Sie wurden gaschromatographisch getrennt und als *p*-Benzolazo-benzoate (**5b** und **6b**) charakterisiert.

Bei der Reduktion des Natrium-benzylmalonsäure-diäthylesters (**7**) erhält man in guter Ausbeute die Alkohole **8a**<sup>6)</sup> und **9a**<sup>5,7)</sup> im Verhältnis 2 : 1. Diese sind in kleinerer Menge schon als Reduktionsprodukte des Benzylidenmalonsäure-diäthylesters charakterisiert worden<sup>8)</sup>. Ihre geringere Flüchtigkeit ermutigte uns, sie in folgender

<sup>3)</sup> *W. Sucrow*, *Angew. Chem.* **80**, 44 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 61 (1968).

<sup>4)</sup> *G. J. Fray* und *N. Polgar*, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 2036; *G. Descotes*, *B. Giroud-Abel* und *J. C. Martin*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 2466; *S. V. Kessar*, *Y. P. Gupta*, *R. K. Mahajan*, *G. S. Joshi* und *A. L. Rampal*, *Tetrahedron [London]* **24**, 899 (1968).

<sup>5)</sup> *M. Chérest*, *H. Felkin*, *C. Frajerman*, *C. Lion*, *G. Roussi* und *G. Swierczewski*, *Tetrahedron Letters [London]* **1966**, 875.

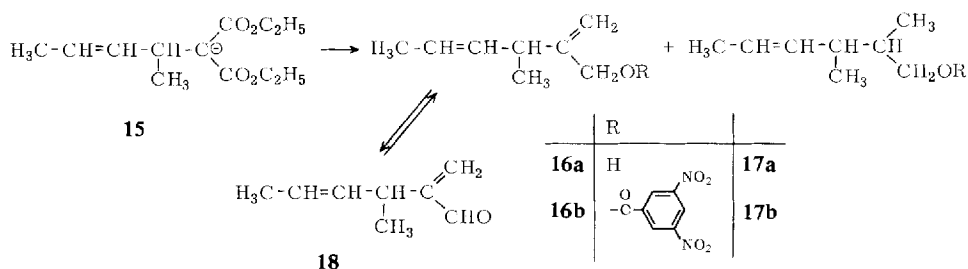
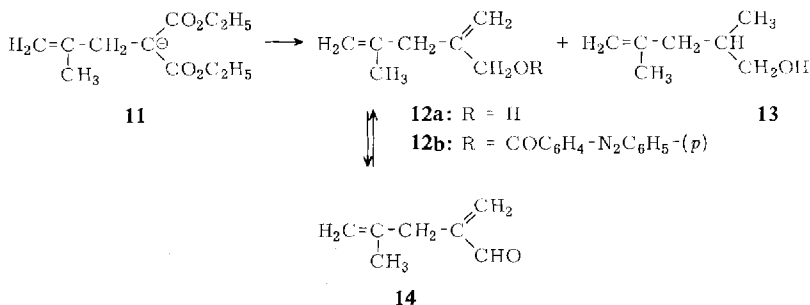
<sup>6)</sup> *M. F. Hawthorne*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1886 (1960).

<sup>7)</sup> *J. v. Braun*, *A. Grabowski* und *G. Kirschbaum*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 1278 (1913); *C. Weizmann*, *E. Bergmann* und *L. Haskelberg*, *Chem. and Ind.* **1937**, 587; *L. Li* und *W. H. Elliott*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4089 (1952); *S. Abe* und *T. Yasukawa*, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **22**, 209 (1964), *C. A.* **60**, 13175 (1964); *S. Terashima* und *S.-I. Yamada*, *Chem. pharmac. Bull. [Tokyo]* **16**, 1953 (1968), *C. A.* **70**, 36863 (1969).

<sup>8)</sup> *P. Desuilles* und *J.-P. Fleury*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 1849.

Weise zu trennen: Das **8a**, **9a**-Gemisch wird mit aktivem Mangandioxid behandelt, der durch selektive Oxydation von **8a** erhaltene Aldehyd **10**<sup>9)</sup> chromatographisch von unumgesetztem **9a** getrennt und mit Natriumboranat zu **8a** rückreduziert.

Die weiteren Beispiele leiten sich von unterschiedlich substituierten Allylmalonestern ab. Natrium-methallylmalonsäure-diäthylester (**11**) wird in guter Ausbeute zum 2:1-Gemisch der Alkohole **12a** und **13** reduziert, die wiederum durch selektive Mangandioxid-Oxydation von **12a** zum Aldehyd **14** getrennt werden.

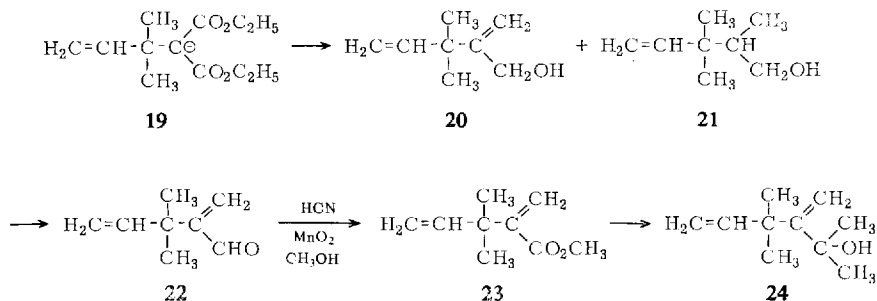


Die Reduktion des Natrium-[1-methyl-buten-(2)-yl]-malonsäure-diäthylesters (**15**) ist schon von uns beschrieben worden<sup>3)</sup>. Man erhält in ebenfalls guter Ausbeute ein 3:1-Gemisch der Alkohole **16a** und **17a**. Sie lassen sich durch präparative Gaschromatographie<sup>3)</sup>, durch Chromatographie der 3,5-Dinitro-benzoate **16b** und **17b** an silbernitrat-imprägniertem Kieselgel oder durch selektive Oxydation von **16a** zum Aldehyd **18**, dessen chromatographische Trennung von unumgesetztem **17a** und Rückreduktion zu **16a** trennen. Die *p*-Benzolazo-benzoate von **13**, **16a** und **17a** sind bei Raumtemperatur ölig.

Einige Natrium-malonester gaben keine eindeutigen Resultate bei der Alanatreduktion. Hierzu gehören die Natrium-Salze von Cinnamyl-, 2-Chlor-allyl- und Fluorenyl-malonester. Die Verschiebung einer der Doppelbindungen in die Konjugation zur anderen wurde bei den offenkettigen Beispielen weder an den Dien-alkoholen noch an den Dienalen beobachtet. Im Falle der Reduktionsprodukte des Natrium-cyclohexen-(2)-yl-malonsäure-diäthylesters ist diese Isomerisierung mitunter aufgetreten. Die Untersuchungen hierüber sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

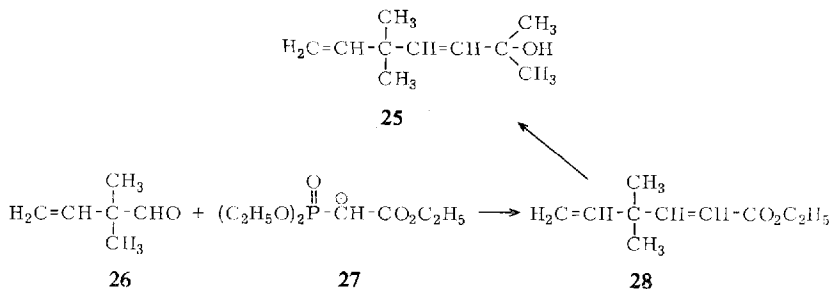
<sup>9)</sup> M. Sommelet, Ann. Chimie [8] **9**, 484, 571 (1906); Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 409, 416 (1907).

Eine interessante Anwendung schien die hier beschriebene Methode in der Synthese des Yomogi-Alkohols zu finden. Dieser war von *Hayashi* und Mitarbb.<sup>10)</sup> aus *Artemisia feddei* isoliert worden; sie gaben für ihn die Struktur **24** an.



Alanatreduktion von Natrium-2.2-dimethyl-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (**19**) ergibt ein 3 : 2-Gemisch der Alkohole **20** und **21**. Durch selektive Mangandioxid-Oxydation wurde **20** in den Aldehyd **22** umgewandelt, der chromatographisch abgetrennt und nach *Corey*<sup>11)</sup> direkt zum Methylester **23** umgesetzt werden kann. Die chromatographische Abtrennung von unumgesetztem **21** gelingt auf der Stufe des Esters noch leichter als vorher. Mit Methyllithium wird **23** zu **24** umgesetzt, dessen Eigenschaften – besonders das NMR-Spektrum – aber nicht mit den für Yomogi-Alkohol angegebenen<sup>10)</sup> übereinstimmen<sup>12)</sup>. Mithin kann **24** nicht die richtige Struktur des Naturstoffs sein.

Auf Grund der publizierten Daten sollte dem Yomogi-Alkohol vielmehr die Struktur **25** zukommen. Zur Synthese von **25** setzten wir den Aldehyd **26**, nach *Julia*



und *Baillarge* in guten Ausbeuten erhältlich<sup>13)</sup>, mit dem Phosphonat **27**<sup>14)</sup> um. Der so erhaltene Ester **28** ergibt mit Methyllithium den Alkohol **25**, dessen Eigenschaften gut mit den Literaturwerten für den Yomogi-Alkohol übereinstimmen.

Noch bevor diese Reaktionsfolge abgeschlossen war, berichteten *Willhalm* und *Thomas* von einer eleganten Synthese der revidierten Struktur **25**<sup>15)</sup>. Wie wir erst

10) *S. Hayashi, K. Yano und T. Matsuura*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 6241.

11) *E. J. Corey, N. W. Gilman und B. E. Ganem*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5616 (1968).

12) Vorläufige Mittel.: *W. Sucrow*, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1431.

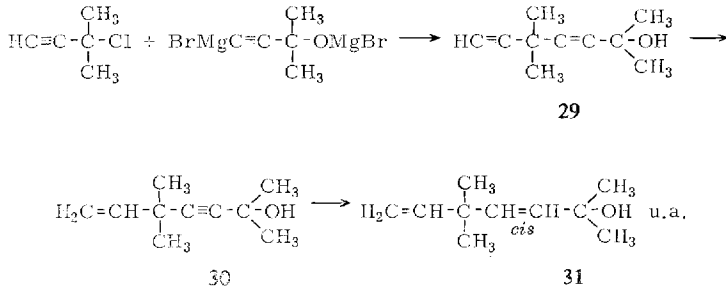
13) *M. Julia und M. Baillarge*, Bull. Soc. chim. France **1966**, 734.

14) *W. S. Wadsworth jr. und W. D. Emmons*, Org. Syntheses **45**, 44 (1965).

15) *B. Willhalm und A. F. Thomas*, Chem. Commun. **1969**, 1380.

nachträglich bemerkt haben, veröffentlichten die Autoren der Struktur **24** zusammen mit *Burgstahler*<sup>16)</sup> kurz vor unserer vorläufigen Mitteilung eine Richtigstellung zu **25**.

Im NMR-Spektrum von **24** fällt vor allem die tiefe Lage der geminalen Methylsignale bei  $\delta$  1.31 und 1.40 auf, die in sterisch weniger bedrängten Vergleichsverbindungen bei höheren Feldern liegen. Zur Diskussion des NMR-Spektrums von **25** siehe l. c.<sup>12,16)</sup>. Da aus dem Spektrum die *trans*-Konfiguration der  $\Delta^3$ -Doppelbindung nicht sicher abzulesen war, haben wir auch eine Darstellung des 3-*cis*-Yomogi-Alkohols **31** versucht. Die durch Kupfer(I)-chlorid katalysierte Reaktion des Di-Grignard-Derivats von 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) mit



2-Chlor-2-methyl-butin-(3) gibt in geringer Ausbeute den Alkohol **29**, der mit Lindlar-Katalysator zum Alkohol **30** hydriert wird. Die weitere Hydrierung führt nicht eindeutig zu **31**, da auch die endständige Doppelbindung angegriffen wurde. Dennoch konnten aus den NMR-Spektren einiger, verschieden weit geführter Hydrierungsansätze die Protonen-Signale der *cis*-Doppelbindung von **31** bei  $\delta$  5.3, also erwartungsgemäß bei höherem Feld als im *trans*-Alkohol **25**, zugeordnet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 9, die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK 1 und die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 oder HA 100 in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Die Massenspektren auf dem MS 9 der Firma AEI mit Hotbox, Einlaßtemperatur 140° und 70 eV gemessen, verdanken wir Herrn Dipl.-Ing. *H. Bethke*. Die Schmelzpunkte bestimmte man auf dem Leitz-Heiztischmikroskop. Zur Gaschromatographie (GC) diente der Perkin-Elmer F 7, 20% Carbowax auf Chromosorb W, Strömungsgeschwindigkeit 28 ccm He/Min., Papiervorschub 0.5"/Min. Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. *U. Faass*, Frau *A. Kanzler* und Fräulein *M. Slopianka* danken wir für geschickte experimentelle Mitwirkung an Teilen dieser Arbeit.

*Reduktion von Natrium-allylmalonsäure-diäthylester (4)*: Zur Suspension von 1.44 g 50proz. Natriumhydrid-Dispersion in 35 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan gab man unter Stickstoff, Röhren und Eiskühlung 5.0 g *Allylmalonsäure-diäthylester*<sup>17)</sup> und kochte 90 Min. unter Rückfluß. Dann kühlte man mit Eiswasser, setzte 2.99 g *Lithiumalanat* zu und erwärmte vorsichtig, bis das Gemisch unter Aufschäumen zum Sieden kam. Nach 15 Min. Kochen

<sup>16)</sup> *K. Yano, S. Hayashi, T. Matsuura* und *A. W. Burgstahler*, *Experientia* [Basel] **26**, 8 (1970).

<sup>17)</sup> *M. Conrad* und *C. A. Bischoff*, *Liebigs Ann. Chem.* **204**, 168 (1880).

kühlte man ab und gab zur Zersetzung überschüssigen Alanats 70 ccm feuchten Äther, dann tropfenweise 6.0 ccm Wasser und verd. Schwefelsäure bis zur Auflösung des Hydroxid-Niederschlags zu. Man ätherte mehrfach aus, wusch die Ätherphase mit gesätt. Ammoniumsulfatlösung, zog die Lösungsmittel aus der organischen Phase vorsichtig über eine Kolonne ab, destillierte den Rückstand bei 40 Torr/100–130° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 1.19 g (48%) *Alkoholgemisch*, das im GC (Säulentemperatur 145°) zwei Hauptfraktionen (Retentionszeiten 3.4 und 2.9 cm) im Verhältnis 2 : 1 zeigte. Diese wurden ohne Bemühung um optimale Ausbeuten präparativ gaschromatographisch getrennt.

*2-Methylen-penten-(4)-ol-(1)* (**5a**): Weniger polare Substanz,  $n_D^{20}$  1.4549.

IR: –OH 3620, 3400;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  3090, 1640, 897; –CH=CH<sub>2</sub> 995, 915/cm.

NMR: C–CH<sub>2</sub>–C d  $\delta$  2.75; –CH<sub>2</sub>–O breites s 3.97; =CH<sub>2</sub> m 4.84, m 5.16 (zusammen 4H); =CH– m 5.49–6.15.

Wegen der Flüchtigkeit der Substanz wurden zur Charakterisierung äquivalente Mengen **5a** und *p*-Benzolazo-benzoylchlorid 5 Min. auf 80° erwärmt. Nach Chromatographie mit Petroläther an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallisierte das *p*-Benzolazo-benzoat (**5b**) aus Petroläther, Schmp. 36°.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.14 Gef. C 74.22 H 6.16 N 9.11

*2-Methyl-penten-(4)-ol-(1)* (**6a**): Polarere Substanz,  $n_D^{22}$  1.4355 (Lit.<sup>4)</sup>: 1.4345).

IR: –OH 3640, 3380; H<sub>2</sub>C=CH– 3075, 1643, 992, 912/cm.

NMR: H<sub>3</sub>C– d  $\delta$  0.88; HC< m 1.48–2.00; C–CH<sub>2</sub>–C 2 dd um 2.0; –CH<sub>2</sub>–O aufgespaltenes d 3.38; =CH<sub>2</sub> m 4.90, m 5.05; =CH– m 5.55–5.95.

*p*-Benzolazo-benzoat **6b**, aus Petroläther Schmp. 31–32°.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.08 Gef. C 73.84 H 6.48 N 9.11

*Reduktion von Natrium-benzylmalonsäure-diäthylester* (**7**): Zur Suspension von 1.09 g mit absol. Benzol gewaschenem Natriumhydrid in 55 ccm absol. 1,2-Dimethoxy-äthan gab man unter Stickstoff, Rühren und Eiskühlung 9.5 g *Benzylmalonsäure-diäthylester* und kochte 90 Min. unter Rückfluß. Dann kühlte man mit Eiswasser, setzte 4.5 g *Lithiumalanat* zu und erwärmte vorsichtig, bis das Gemisch unter Aufschäumen zum Sieden kam. Man kochte noch 15 Min., kühlte ab und gab zur Zersetzung überschüssigen Alanats 110 ccm feuchten Äther, dann tropfenweise 9.0 ccm Wasser und verd. Schwefelsäure bis zum Auflösen des Hydroxid-Niederschlags zu. Nach üblicher Aufarbeitung destillierten bei 0.1 Torr/90–110° (Bad) 3.7 g (65%) *Alkoholgemisch* in ein Kugelrohr. GC (Säulentemp. 200°) zeigte zwei Peaks mit Retentionszeiten von 6.4 und 8.2 cm im Verhältnis 1 : 2.

*3-Phenyl-2-methylen-propanal* (**10**)<sup>9)</sup>: Die Lösung von 3.5 g *Alkoholgemisch aus 7* in 175 ccm Methylenchlorid wurde 180 Min. mit 35 g aktivem Mangandioxid gerührt. Das Mangandioxid wurde abzentrifugiert und der Eindampfdruckstand an 300 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/3% Äther eluierte man 1.82 g **10** (50%, bez. auf das Alkoholgemisch), die bei 40 Torr/125–130° (Bad) in ein Kugelrohr destillierten.  $n_D^{20}$  1.5402.

IR:  $\text{>C}=\text{CH}_2$  3090, 1635, 962, 949; –CHO 2820, 2700, 1696; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>– 1607/cm.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  210 nm ( $\epsilon = 7350$ ).

NMR: –CH<sub>2</sub>– s  $\delta$  3.50;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  m 5.95; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>– m 7.16; –CHO s 9.57.

*Semicarbazon*, Schmp. 188° (Lit.<sup>9)</sup>: Schmp. 189°); *2,4-Dinitro-phenylhydrazon*, Schmp. 172° (Lit.<sup>18)</sup>: 178–179°).

<sup>18)</sup> H. Normant, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 1435 (1955).

*3-Phenyl-2-methylen-propanol-(1)* (**8a**)<sup>6)</sup>: Zu 1.0 g *Aldehyd 10* in 8 ccm Methanol gab man portionsweise 275 mg *Natriumborant* und rührte 45 Min. Nach Aufarbeiten mit Äther und Wasser sowie Destillieren des Rückstandes bei 0.1 Torr/125° (Bad) in ein Kugelrohr erhielt man 725 mg **8a** (72%),  $n_D^{20}$  1.5398 (vgl. dagegen l. c.<sup>6)</sup>).

IR: —OH 3640, 3370;  $\text{>C=CH}_2$  3095, 1650, 902;  $\text{C}_6\text{H}_5$  — 1600/cm.

NMR: C—CH<sub>2</sub>—C s  $\delta$  3.33; —CH<sub>2</sub>—O s 3.89;  $\text{>C=CH}_2$  m 4.80, m 5.03;  $\text{C}_6\text{H}_5$  — m 7.14.

*p-Benzolazo-benzoat 8b*, Schmp. 58°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (356.4) Ber. C 77.51 H 5.66 N 7.86 Gef. C 77.62 H 5.65 N 7.49

*2-Methyl-3-phenyl-propanol-(1)* (**9a**)<sup>7)</sup>: Nach dem *Aldehyd 10* erhielt man durch Eluieren mit Petroläther/50% Äther und Destillation des Eindampfrückstandes bei 0.01 Torr/75–95° (Bad) in ein Kugelrohr 0.95 g **9a** (17%, bez. auf den Malonester),  $n_D^{20}$  1.5204.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}$ — d  $\delta$  0.86;  $\text{HC}$ — m 1.5–2.3; C—CH<sub>2</sub>—C dd 2.1–2.9; —CH<sub>2</sub>—O d 3.39;  $\text{C}_6\text{H}_5$  — m 7.16.

*p-Benzolazo-benzoat 9b*, Schmp. 63°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (358.4) Ber. C 77.07 H 6.19 N 7.82 Gef. C 77.29 H 6.41 N 7.63

*Reduktion von Natrium-methallylmalonsäure-diäthylester (11)*: Zur Suspension von 1.35 g 50proz. *Natriumhydrid*-Dispersion in 35 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan gab man unter Stickstoff, Rühren und Eiskühlung 5.0 g *Methallylmalonsäure-diäthylester*<sup>19)</sup> und kochte 90 Min. Man kühlte mit Eiswasser, setzte 2.78 g *Lithiumalanat* zu und erwärmte vorsichtig bis zum Sieden. Man ließ 20 Min. kochen, kühlte ab und gab zur Zersetzung überschüssigen Alanats 70 ccm feuchten Äther, dann tropfenweise 5.6 ccm Wasser und verd. Schwefelsäure zu, bis der Hydroxid-Niederschlag sich löste. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase nach Trocknen mit Natriumsulfat über eine Kolonne eingengt und aus dem Rückstand bei 40 Torr/100–130° (Bad) in ein Kugelrohr 1.85 g (70%) *Alkoholgemisch* destilliert. Es zeigte im GC zwei Hauptsubstanzen im Verhältnis 1:2 (Säulentemp. 140°, Retentionszeiten 3.2 und 4.3 cm), die selbst nach Darstellung größerer Mengen Gemisch nicht durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnten. Deshalb wurde der polarere Alkohol **12a** durch selektive Mangandioxid-Oxydation abgetrennt.

*4-Methyl-2-methylen-penten-(4)-al (14)*: Die Lösung von 5.0 g *Alkoholgemisch aus 11* in 250ccm Methylenchlorid wurde 180 Min. mit 50 g aktivem *Mangandioxid* gerührt. Man trennte das Mangandioxid durch Zentrifugieren ab, destillierte das Lösungsmittel über eine Kolonne und chromatographierte den Rückstand an 50 g Kieselgel mit Petroläther (30–40°) unter Zusatz von Äther. Petroläther/3% Äther eluiereten den *Aldehyd 14*, der über eine Kolonne vom Lösungsmittel befreit und bei 100 Torr/70–100° (Bad) in ein Kugelrohr destilliert wurde, Ausb. 2.66 g (53%, bez. auf das Alkoholgemisch),  $n_D^{20}$  1.4526.

IR: —CH<sub>2</sub> 3090, 1655, 1635, 961, 948, 900; —CHO 2830, 2700, 1705/cm.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  215 nm ( $\epsilon = 10700$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{C}$ — aufgespaltenes s  $\delta$  1.69; —CH<sub>2</sub>— s 2.92; =CH<sub>2</sub> m 4.70, m 4.80;  $\text{H}_2\text{C=C—C—O}$  m 6.03, m 6.22; —CHO s 9.55.

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*, Schmp. 150°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  (290.3) Ber. C 53.79 H 4.86 N 19.30 Gef. C 54.02 H 4.88 N 19.15

*4-Methyl-2-methylen-penten-(4)-ol-(1)* (**12a**): Zu 1.0 g *Aldehyd 14* in 8 ccm Methanol gab man portionsweise unter Eiskühlung 0.36 g *Natriumborant* und rührte 45 Min. Nach Auf-

<sup>19)</sup> W. J. Dreyer and H. A. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 55, 1522 (1937).

arbeiten mit Äther und Wasser wurde der Äther über eine Kolonne abgetrieben und der Rückstand bei 40 Torr/80–100° (Bad) in ein Kugelrohr destilliert: 750 mg **12a** (76%),  $n_D^{20}$  1.4564.

IR: —OH 3640, 3520;  $\text{>C=CH}_2$  3075, 1645, 898/cm.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}$ — d  $\delta$  1.66; C— $\text{CH}_2$ —C s 2.72; — $\text{CH}_2$ —O s 3.92; = $\text{CH}_2$  m 4.72, m 4.84, m 5.04 (zusammen 4H).

*p*-Benzolazo-benzoat **12b**, Schmp. 58°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (320.4) Ber. C 74.98 H 6.29 N 8.74 Gef. C 74.69 H 6.39 N 8.47

2,4-Dimethyl-penten-(4)-ol-(1) (**13**): Nach dem Abtrennen des Aldehyds **14** erhielt man durch Eluieren mit Petroläther (30–40°)/50% Äther, Abtreiben des Lösungsmittels über eine Kolonne und Destillieren des Rückstands bei 40 Torr/90–110° (Bad) in ein Kugelrohr 1.3 g **13** (18%, bez. auf den Malonester),  $n_D^{20}$  1.4416.

IR: —OH 3630, 3380;  $\text{>C=CH}_2$  3075, 1655, 895/cm.

NMR: 2- $\text{CH}_3$  d  $\delta$  0.88; 4- $\text{CH}_3$  breites s 1.70;  $\text{HC}$ — m um 1.9; C— $\text{CH}_2$ —C 2 dd um 2.0; — $\text{CH}_2$ —O d 3.38;  $\text{>C=CH}_2$  m 4.72.

Da das *p*-Benzolazo-benzoat als Öl anfiel, wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

Reduktion von Natrium-[1-methyl-buten-(2)-yl]-malonsäure-diäthylester (**15**): Zur Suspension von 2.54 g 50proz. Natriumhydrid-Dispersion in 65 ccm absol. 1,2-Dimethoxy-äthan gab man unter Stickstoff, Rühren und Eiskühlung 10.0 g [1-Methyl-buten-(2)-yl]-malonsäure-diäthylester<sup>20</sup> und kochte 90 Min. unter Rückfluß. Man kühlte mit Eiswasser, setzte 5.25 g Lithiumalanat zu und erwärmte vorsichtig, bis die Reaktion durch Aufsieden erkennbar wurde. Nach 25 Min. Sieden unter Rückfluß kühlte man mit Eiswasser und gab zur Zersetzung überschüssigen Alanats 135 ccm feuchten Äther und tropfenweise 10.5 ccm Wasser zu, dann bis zur Auflösung des Hydroxid-Niederschlags verd. Schwefelsäure. Nach Aufarbeiten mit Äther trieb man die Lösungsmittel über eine Kolonne ab und erhielt nach Destillation des Rückstands bei 18 Torr/115–120° (Bad) in ein Kugelrohr 4.1 g (74%) Alkoholgemisch, das im GC bei 140° Säulentemp. zwei Peaks mit 5.5 und 7.4 cm Retentionszeit im Verhältnis 1:3 zeigte.

3,5-Dinitro-benzoate **16b** und **17b**: 600 mg Alkoholgemisch aus **15** und 970 mg 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden im Ölbad 5 Min. auf 90° erwärmt. Nach Abklingen der HCl-Entwicklung nahm man mit Äther auf, wusch mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser, chromatographierte den Ätherrückstand mit Petroläther an 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und erhielt nach Kristallisation aus Äthanol 250 mg Estergemisch. Dieses wurde an 100 g Kieselgel (mit 30 g Silbernitrat imprägniert) chromatographiert. Da die Auftrennung nicht vollständig war, dampfte man die am wenigsten polaren Fraktionen i. Vak. ein und erhielt nach Kristallisation aus Äthanol 30 mg 2,3-Dimethyl-hexen-(4)-yl-[3,5-dinitro-benzoat] (**17b**) als Gemisch der Diastereoisomeren, Schmp. 41–43°.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}$ —C—C 4 d  $\delta$  1.00, 1.04, 1.05, 1.07 (zusammen 6H);  $\text{H}_3\text{C}$ —C= d 1.67;  $\text{>CH}$ -2 m 1.75–2.10;  $\text{>CH}$ -3 m 2.10–2.45; — $\text{CH}_2$ —O 4 dd 4.05–4.50; —CH—CH— m 5.25–5.75; 3,5-Dinitro-benzoyl „d“ 9.04, „t“ 9.16.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  (322.3) Ber. C 55.90 H 5.63 N 8.69 Gef. C 55.93 H 5.63 N 8.64

<sup>20</sup>) E. Bergmann, Helv. chim. Acta **20**, 590 (1937); R. J. Lewina und N. N. Godowikow, J. allg. Chem. (russ.) **24**, 1572 (1954), C. A. **49**, 11667 (1955).



Ebenso wurden die polarsten Fraktionen aufgearbeitet und ergaben 41 mg *3-Methyl-2-methylen-hexen-(4)-yl-[3.5-dinitro-benzoat]* (**16b**), Schmp. 43–45°.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \delta$  1.22;  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\delta$  1.68;  $\text{>CH}-3$  m um 2.92;  $-\text{CH}_2-\text{O}$  breites s 4.86;  $=\text{CH}_2$  m 5.09, m 5.15;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  m 5.2–5.7; 3.5-Dinitro-benzoyl „d“ 9.07, „t“ 9.17.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$  (320.3) Ber. C 56.25 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.18 H 5.05 N 8.73

*3-Methyl-2-methylen-hexen-(4)-al* (**18**): 2.5 g *Alkoholgemisch aus 15* in 125 ccm Methylenchlorid wurden mit 30 g aktivem *Mangandioxid* 180 Min. gerührt. Man zentrifugierte das *Mangandioxid* ab, destillierte das Lösungsmittel über eine Kolonne und chromatographierte den Rückstand an 25 g Kieselgel mit Petroläther (30–40°) unter Zusatz von Äther. Mit Petroläther/2% Äther eluierte man den *Aldehyd 18*, der über eine Kolonne vom Lösungsmittel befreit und bei 55 Torr/80–100° (Bad) in ein Kugelrohr destilliert wurde, Ausb. 1.29 g (53%, bez. auf das Alkoholgemisch),  $n_D^{25}$  1.4532.

IR, NMR siehe l. c.<sup>3)</sup>.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  214 nm ( $\epsilon = 10000$ ).

Wegen der Flüchtigkeit des Produkts diente zur weiteren Charakterisierung das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon*, Schmp. 137°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  (304.3) Ber. C 55.26 H 5.30 N 18.41 Gef. C 55.35 H 5.32 N 18.35

*3-Methyl-2-methylen-hexen-(4)-ol-(1)* (**16a**): Man trennte das rohe Alkoholgemisch entweder am Autoprep unter den für die analytische Trennung im GC angegebenen Bedingungen oder reduzierte, weniger verlustreich, den *Aldehyd 18*. Dazu wurden zur Lösung von 615 mg **18** in 5 ccm Methanol unter Eiskühlung portionsweise 190 mg *Natriumborant* gegeben. Man rührte 45 Min., arbeitete mit Äther und Wasser auf, trieb den Äther über eine Kolonne ab, destillierte den Rückstand bei 55 Torr/100–120° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 502 mg (80%) **16a**,  $n_D^{25}$  1.4607.

IR, NMR siehe l. c.<sup>3)</sup>.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.03 H 11.13

Das *p-Benzolazo-benzoat* war bei Raumtemp. ölig, das *3.5-Dinitro-benzoat 16b* hatte die oben beschriebenen Eigenschaften.

*2.3-Dimethyl-hexen-(4)-ol-(1)* (**17a**): Nach dem Abtrennen des Aldehyds **18** erhielt man durch Eluieren mit Petroläther (30–40°)/50% Äther, Abtreiben des Lösungsmittels über eine Kolonne und Destillieren des Rückstands bei 55 Torr/100–120° (Bad) in ein Kugelrohr 550 mg (22%, bez. auf das Alkoholgemisch) **17a**,  $n_D^{25}$  1.4447, als Gemisch der *erythro-* und *threo-*Form.

IR:  $-\text{OH}$  3645, 3490;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  972/cm.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \delta$  4 d  $\delta$  0.81, 0.84, 0.92, 0.97 (zusammen 6H);  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\delta$  1.65;  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \delta$  m 1.2–1.7, m 1.9–2.4 (zusammen 2H);  $-\text{CH}_2-\text{O}$  m um 3.4;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  m um 5.3.

Das *p-Benzolazo-benzoat* war bei Raumtemp. ölig, das *3.5-Dinitro-benzoat 17b* hatte die oben beschriebenen Eigenschaften.

*Reduktion von Natrium-2.2-dimethyl-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester* (**19**): Zur Suspension von 1.27 g *Natriumhydrid*-Dispersion in 32 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan gab man unter Stickstoff, Rühren und Eiskühlung 5.0 g *2.2-Dimethyl-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester*<sup>21)</sup> und kochte 1 Stde. unter Rückfluß. Dann kühlte man mit Eiswasser,

<sup>21)</sup> N. R. Easton und R. D. Dillard, J. org. Chemistry 27, 3602 (1962).

setzte 2.13 g *Lithiumalanat* zu und erwärmte vorsichtig, bis das Gemisch unter Aufschäumen zum Sieden kam. Man ließ 25 Min. kochen, kühlte ab und gab zur Zersetzung überschüssigen Alanats 70 ccm feuchten Äther, dann tropfenweise 5.5 ccm Wasser und verd. Schwefelsäure bis zur Auflösung des Hydroxid-Niederschlags zu. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, über eine Kolonne eingengt und der Rückstand bei 20 Torr/80–120° (Bad) in ein Kugelrohr destilliert. Man erhielt 2.4 g (86%) Alkoholgemisch, das im GC (Säulentemp. 150°, Retentionszeit 1.8 cm) einheitlich erschien, aber laut NMR-Spektrum ein 3 : 2-Gemisch der Alkohole *3.3-Dimethyl-2-methylen-penten-(4)-ol-(1)* (**20**) und *2.3.3-Trimethyl-penten-(4)-ol-(1)* (**21**) war.

NMR von **20**: (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C s δ 1.16; –CH<sub>2</sub>–O m 3.97; =CH<sub>2</sub> m 4.75, m 5.00 (4 H); –CH– dd 5.75.

NMR von **21**: 3 H<sub>3</sub>C-Gruppen um δ 1.0 und andere Signale.

Die Trennung gelang weder an den Alkoholen noch am Gemisch der *p-Benzolazo-benzoate*, Schmp. 49–50°, das deshalb als solches analysiert wurde.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (335.4) Ber. C 75.20 H 6.91 N 8.35 Gef. C 74.98 H 7.11 N 8.52

*3.3-Dimethyl-2-methylen-penten-(4)-al* (**22**): Die Lösung von 1.3 g *Alkoholgemisch aus 19* in 65 ccm Methylenchlorid wurde 150 Min. mit 13 g aktivem *Mangandioxid* gerührt. Man zentrifugierte, trieb das Lösungsmittel über eine Kolonne ab, chromatographierte den Rückstand mit Petroläther (30–40°) an 20 g Kieselgel, engte wiederum über eine Kolonne ein, destillierte den Rückstand bei 70 Torr/80° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 207 mg **22** (16%, bez. auf das Alkoholgemisch).

IR: –CH<sub>2</sub> 3090, 1642, 1618, 952, 923; –CHO 1712/cm.

UV: λ<sub>max</sub> 213 nm (ε = 7900).

NMR: (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C s δ 1.29; =CH<sub>2</sub> dd 4.95 (*J* = 16.5 und 1 Hz), dd 4.96 (*J* = 11 und 1 Hz); H<sub>2</sub>C=C–C–C=O breites s 5.88, breites s 6.20; –CH– dd 5.98; –CHO s 9.47.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*, Schmp. 147°.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (304.3) Ber. C 55.26 H 5.30 N 18.41 Gef. C 55.32 H 5.29 N 18.16

*3.3-Dimethyl-2-methylen-penten-(4)-säure-methylester* (**23**): Die Lösung von 2.4 g *Alkoholgemisch aus 19* in 120 ccm Methylenchlorid wurde 150 Min. mit 24 g aktivem *Mangandioxid* gerührt. Man zentrifugierte, trieb das Lösungsmittel über eine Kolonne ab, löste den rohen Rückstand in 100 ccm *Methanol*, setzte 2.42 g *Natriumcyanid*, 0.9 ccm Eisessig und 17.0 g aktives *Mangandioxid*<sup>11)</sup> zu und rührte 15 Stdn. Man arbeitete mit Äther und Wasser auf, chromatographierte den Ätherrückstand mit Petroläther (30–40°)/3% Äther an 200 g Kieselgel, trieb das Lösungsmittel über eine Kolonne ab, destillierte den Rückstand bei 75 Torr/100–110° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 535 mg **23** (18%, bez. auf das Alkoholgemisch), *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4414.

IR: H<sub>2</sub>C=CH–, H<sub>2</sub>C=C< 3090, 997, 952, 919; –CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1735/cm.

NMR: (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C s δ 1.28; –OCH<sub>3</sub> s 3.66; H<sub>2</sub>C=C– dd 4.92 (*J* = 10.5 und 1 Hz), dd 4.94 (*J* = 17.5 und 1); H<sub>2</sub>C=C–C–C=O d 5.51 (*J* = 1), d 5.94 (*J* = 1); =CH– dd 5.95 (*J* = 10.5 und 17.5).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.14 H 9.65

*2.4.4-Trimethyl-3-methylen-hexen-(5)-ol-(2)* (**24**): Zu 10 ccm 1.67 *m* *Methylithium* in Äther tropfte man unter Kühlung die Lösung von 469 mg **23** in 10 ccm absol. Äther. Man rührte 1 Stde. bei Raumtemp., zersetzte mit Wasser, wusch die Ätherphase mit gesätt. Ammoniumsulfatlösung, trieb den Äther über eine Kolonne ab, destillierte den Rückstand bei

50 Torr/90–110° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 360 mg (77%) **24**,  $n_D^{25}$  1.4489, einheitlicher Peak im GC (Retentionszeit 0.8 cm bei 150° Säulentemp.).

IR: —OH 3585, 3440;  $H_2C=CH-$ ,  $H_2C=C<$  3105 (Sch.), 3090, 1626, 1015 (Sch.), 1000, 958, 920, 904/cm.

NMR siehe l. c.<sup>12)</sup>.

Massenspektrum:  $m/e$  154 ( $M^+$ , 0.9%); 152 (1.5%); 138 (19%); 136 (7%); 121 (47%); im tieferen Teil des Spektrums 81 (38%); 59 (76%); 43 (100%).

$C_{10}H_{18}O$  (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.94 H 11.78

**2.2-Dimethyl-buten-(3)-al (26)**: In Anlehnung an l. c.<sup>13)</sup> wurden 10.0 g *3-Phenoxy-2,2-dimethyl-cyclopropylcarbinol*<sup>13)</sup> in 100 ccm langsam destillierende *2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* getropft. Als das Destillat keine organische Phase mehr transportierte, brach man ab, kühlte die Vorlage auf –20° und heberte die organische Phase von der gefrorenen wäßrigen ab. Man trocknete über einem Körnchen Calciumchlorid und erhielt durch Destillation bei 100–120° (Bad) in ein Kugelrohr 3.2 g (63%) **26**,  $n_D^{25}$  1.4220.

**2.4-Dinitro-phenylhydrazon**, Schmp. 130–133° (Lit.<sup>13)</sup>: Sdp. von **26** 98–102°, DNP-Schmp. 136°).

IR:  $H_2C=CH-$  3095, 1642, 990–1000, 926; —CHO 2810, 2715, 1735/cm.

NMR:  $(H_3C)_2C$  s  $\delta$  1.17;  $H_2C=$  dd 5.06 ( $J = 17$  und 1 Hz), dd 5.20 ( $J = 10.5$  und 1); —CH— dd 5.78; —CHO s 9.29.

**4.4-Dimethyl-hexadien-(2.5)-säure-äthylester (28)**: Zur Suspension von 0.48 g 50proz. Natriumhydrid-Dispersion in 20 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan tropfte man unter Stickstoff 2.24 g *Äthoxycarbonylmethanphosphonsäure-diäthylester (27)* und rührte 1 Stde. Dann tropfte man 980 mg **26** zu, rührte 30 Min., arbeitete mit Äther und Wasser auf, trieb das Lösungsmittel nach dem Trocknen über eine Kolonne ab, destillierte den Rückstand bei 60 Torr/110° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 734 mg (44%) **28**,  $n_D^{25}$  1.4569.

IR:  $H_2C=CH-$ , —CH=CH— 3093, 1654, 992, 921; —CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 1730/cm.

NMR:  $(H_3C)_2C$  s  $\delta$  1.18; —CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> t 1.27, q 4.11; =CH<sub>2</sub> dd 4.98 ( $J = 10$  und 1 Hz), dd 4.98 ( $J = 17.5$  und 1); =CH—CO— d 5.65 ( $J = 15.5$ ); =CH-5 dd 5.79; =CH-3 d 6.82.

$C_{10}H_{16}O_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.40 H 9.50

**2.5.5-Trimethyl-heptadien-(3.6)-ol-(2) (Yomogi-Alkohol, 25)**: Zu 10 ccm 1.67 *m Methyl-lithium* in Äther tropfte man unter Kühlung die Lösung von 610 mg **28** in 5 ccm absol. Äther. Man rührte 1 Stde. bei Raumtemp., zersetzte mit Wasser, wusch die Ätherphase mit gesätt. Ammoniumsulfatlösung, trieb den Äther über eine Kolonne ab, destillierte den Rückstand bei 50 Torr/90–110° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 221 mg (40%) **25**,  $n_D^{25}$  1.4561 (Lit.<sup>10)</sup>:  $n_D^{25}$  1.4570).

IR: —OH 3620, 3400;  $H_2C=CH-$ , —CH—CH— 3083, 1642, 1005, 980, 919/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, HA 100):  $(H_3C)_2C$ -5 s  $\delta$  1.11;  $(H_3C)_2C$ -2 s 1.31; =CH<sub>2</sub> dd 4.91 ( $J = 10$  und 1.5 Hz), dd 4.93 ( $J = 17.5$  und 1.5); —CH—CH— d 5.54, d 5.62 (berechnete Schwerpunkte,  $J = 15.8$ ); =CH-6 dd 5.81 (geometrischer Mittelpunkt,  $J = 17.5$  und 10). Dieselbe Probe ergab am Varian A 60 das l. c.<sup>10)</sup> entsprechende Spektrum; die Signallagen gleichen denjenigen am Varian HA 100, jedoch hat =CH-6 den geometrischen Mittelpunkt bei  $\delta$  5.87.

Massenspektrum:  $m/e$  154 ( $M^+$ , 0.8%); 139 (26%); 136 (6%); 121 (20%); im tieferen Teil des Spektrums 85 (33%); 59 (55%); 43 (100%).

$C_{10}H_{18}O$  (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.82 H 11.68

2.5.5-Trimethyl-heptadiin-(3.6)-ol-(2) (**29**): Zu 300 ccm 1.98 *m* Äthylmagnesiumbromid in Äther gab man 240 ccm absol. THF, destillierte den Äther aus dem Gemisch ab und setzte im Laufe einer Stde. 26.5 g 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) in 16 ccm THF unter Rühren und Eiskühlung zu. Man rührte 2 Stdn. bei Raumtemp., kühlte wieder ab, setzte 710 mg Kupfer(I)-chlorid zu und rührte 30 Min. Dann wurden 20.3 g 2-Chlor-2-methyl-butin-(3) in 16 ccm THF während 30 Min. zugetropft. Nach 24stdg. Sieden unter Stickstoff setzte man weitere 320 mg Kupfer(I)-chlorid zu und kochte noch 36 Stdn. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der zähe Rückstand mit Äther und Ammoniumchloridlösung behandelt, die Ätherphase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers über eine Kolonne destillierte der Rückstand bei 200 Torr/120° (Bad) in ein Kugelrohr. Erneute Fraktionierung erbrachte zwischen 90 und 100°/50 Torr 997 mg (3.3%) **29**,  $n_D^{25}$  1.4546.

IR: —OH 3620, 3500; —C≡CH 3320/cm.

NMR:  $H_3C$  s  $\delta$  1.45, s 1.48; —CH s 2.10.

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.62 H 9.60

#### Hydrierung von **29**

a) Man versetzte die Lösung von 143 mg **29** in 10 ccm Methanol mit 110 mg Lindlar-Katalysator, hydrierte bis zur Aufnahme von 29 ccm Wasserstoff, filtrierte, entfernte das Lösungsmittel über eine Kolonne, destillierte den Rückstand bei 50 Torr/120° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 109 mg eines Öls, das hauptsächlich aus 2.5.5-Trimethyl-hepten-(6)-in-(3)-ol-(2) (**30**) bestand.

IR: —OH 3620, 3480; —CH—CH<sub>2</sub> 3090, 1645, 997, 946, 926/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): ( $H_3C$ )<sub>2</sub>C s  $\delta$  1.25, s 1.50 (zusammen 12H); =CH<sub>2</sub> dd 4.94 ( $J = 10$  und 1.6 Hz), dd 5.23 ( $J = 17$  und 1.6); =CH— dd 5.77 ( $J = 10$  und 17).

b) Wie unter a), jedoch unter Aufnahme von 38 ccm Wasserstoff erhielt man neben **30** auch 2.5.5-Trimethyl-heptadien-(3.6)-ol-(2) (**31**).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): ( $H_3C$ )<sub>2</sub>C s  $\delta$  1.26, s 1.27 (zusammen 12H); =CH<sub>2</sub> dd 5.07 ( $J = 10$  und 1.6 Hz), dd 5.17 ( $J = 17.5$  und 1.6); —CH=CH— „s“ 5.31; =CH-6 dd 6.17 ( $J = 10$  und 17.5).

c) Hydrierung mit der zur Darstellung von **31** stöchiometrischen Menge Wasserstoff (47.5 ccm) führte neben **30** und **31** auch zu überhydrierten Produkten.

[263/70]