

Lichtinduzierte Reaktionen, XIV¹⁾

Regeln zur Bestimmung von Spektren bei 2,4-Cyclohexadien-1-onen²⁾

Gerhard Quinkert*, Gerd Dürner, Erna Kleiner³⁾, Friedhelm Adam⁴⁾,
Erhard Haupt⁵⁾ und Dieter Leibfritz⁵⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 17. Oktober 1979

2,4-Cyclohexadien-1-one des Formeltyps **1** bis **5** (s. Abb. 1) liefern Basiswerte und Positionsinstrumente für UV- und ¹³C-NMR-Spektren. Diese Kenndaten gestatten es, zwischen Konstitutionsisomeren zu unterscheiden, die ein und derselben Spalte des Graphen von Abb. 1 angehören. Damit ist es z. B. möglich geworden, die Konstitutionsisomeren **6** und **8** bzw. **12** und **14** sicher zu identifizieren.

Light-induced Reactions, XIV¹⁾

Rules for Determining Spectra of 2,4-Cyclohexadien-1-ones²⁾

2,4-Cyclohexadien-1-ones of formula types **1** to **5** (cf. Fig. 1) provide basic values and positional increments for UV and ¹³C NMR spectra. These parameters allow to distinguish between constitutional isomers belonging to one and the same column of the graph of Fig. 1. It has become possible, e.g., to identify clearly the constitutional isomers **6** and **8** or **12** and **14**, respectively.

1. Einleitung

2,4-Cyclohexadien-1-one sind anhand ihrer Elektronenabsorptionsspektren von den konstitutionsisomeren 2,5-Cyclohexadien-1-onen leicht und sicher zu unterscheiden⁶⁾ (s. Tab. 1).

Linear-konjugierte Cyclohexadienone, die nach Anzahl und Position vorhandener Substituenten übereinstimmen, weichen in der Lage ihrer π^* , π -Absorptionsgebiete z. T. erheblich voneinander ab (s. Tab. 2).

Soweit ankondensierte Ringe die Topologie des Cyclohexadienonsystems beeinflussen, wird dies nicht überraschen (vgl. den Effekt, den die Größe des ankondensierten Ringes oder den die räumliche Orientierung des ankondensierten Ringsystems bei den beiden bicyclischen Homologen von Tab. 2 oder bei den epimeren 2,4-Steroiddienenen der Tab. 1 und 2 ausübt). Doch selbst monocyclische 2,4-Cyclohexadien-1-one lassen auf den ersten Blick keine Regelmäßigkeit erkennen (s. z. B. die entsprechenden Verbindungen von Tab. 2)

Für die Experten gilt deshalb als ausgemacht, daß das Substitutionsmuster eines linear-konjugierten Cyclohexadienons mit Hilfe seines UV-Spektrums nicht bestimmt werden kann^{6,10)}. Diese skeptische Einstellung mag mit dazu geführt haben, daß in vielen Publikationen Angaben zu Elektronenspektren von 2,4-Cyclohexadien-1-onen un-

Tab. 1. Vergleich der π^*,π -Absorption von 2,4-Cyclohexadien-1-onen mit derjenigen von konstitutionsisomeren oder jedenfalls verwandten [R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] 2,5-Cyclohexadien-1-onen

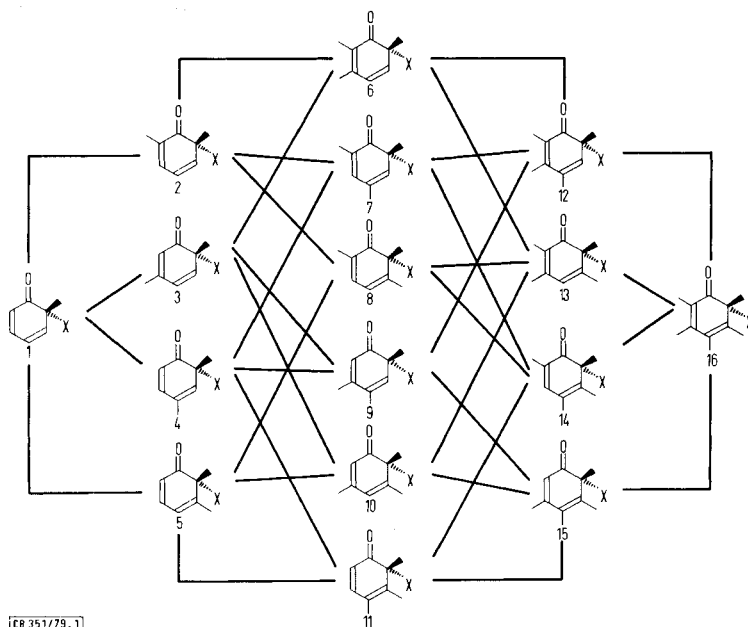
2,4-Cyclohexadienon		π^*,π Absorption λ max. (ϵ) [Solvens]		2,5-Cyclohexadienon	
(racem.) 	Lit. s. Abschn. 5.1	299 nm (5440) [Ethanol]	238 nm (16350) [Ethanol]		Lit. s. Lit. 6)
(racem.) 	s. Abschn. 5.7	311 nm (3630) [Ethanol]	242 nm (13280) [Ethanol]		s. Lit. 6)
	s. Lit. 1)	322 nm (5600) [Methanol]	245 nm (14120) [Ethanol]		s. Lit. 7)

Tab. 2. π^*,π -Absorption verschiedener 6,6-disubstituierter bzw. 5,6,6-trisubstituierter 2,4-Cyclohexadien-1-one

6,6-disubstituierte 2,4-Cyclohexadienone					
π^*,π -Absorption λ max. (ϵ) [Solvens]	301 nm (5100) [Ethanol] s. Lit. 8)	308 nm (3740) [Methanol] s. Abschnitt 5.14	299 nm (5440) [Ethanol] s. Abschnitt 5.1	306 nm (3533) [Methanol] s. Abschnitt 5.15	
	307 nm (5120) [Methanol] s. Abschnitt 5.5	318 nm (6600) [Ethanol] s. Lit. 9)	322 nm (4900) [Ethanol] s. Lit. 9)	328 nm (5100) [Methanol] s. Lit. 1)	
	5,6,6-trisubstituierte 2,4-Cyclohexadienone				

vollständig sind oder gar fehlen. In Wirklichkeit besteht zwischen der Lage der UV-Maxima des relativ stark-intensiven π^*,π -Bereichs sowie der Zahl und Position zusätzlicher Methylgruppen z. B. bei 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-onen ein be-

merkenswerter Zusammenhang²⁾. Doch wem nützt es, bei einer derart strukturellen Einengung (Beschränkung auf bestimmte Liganden an C-6 und Variation lediglich von Methylsubstituenten in den vier in Frage kommenden Ringpositionen) noch spektroskopische Regelmäßigkeiten bei 2,4-Cyclohexadien-1-onen erkennen zu wollen? Die Erörterung der Konstitution sämtlicher Mitglieder aus der besonders eingehend untersuchten Familie der 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-one mit 0 bis 4 Methylgruppen in den Positionen 2 bis 5 („*o*-Chinolacetate“, s. Abb. 1; X = OAc) wird zeigen, daß es in zwei Fällen dringend erwünscht ist, mit Hilfe spektroskopischer Regeln eine klare Alternativentscheidung fällen zu können (s. Abschnitt 4): Beide Male geht es darum, zur Beschreibung eines linear-konjugierten Cyclohexadienons zwischen isomeren Konstitutionen, die jeweils einer und derselben Spalte von Abb. 1 angehören (**6a** oder **8a** bzw. **12a** oder **14a**), zu unterscheiden. Die in der Literatur anzutreffenden Zuordnungen sind, wie sich herausstellen wird (s. Abschnitt 4), nur zufällig korrekt.



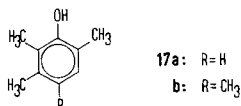
[CR 351/779.1]

Abb. 1. Stammbaum sämtlicher 6-methyl-6-X-substituierter 2,4-Cyclohexadien-1-one (a: X = OAc; b: X = CH₃; c: X = CHCl₂; d: X = CH₂SCH₃; e: X = CH₂C≡CH; f: X = CH₂CH=CH₂; g: X = C₆H₅) mit 0 bis 4 Methylsubstituenten in den Positionen 2 bis 5

o-Chinolacetate sind durch *Wessely*-Acetoxylierung¹¹⁾ geeignet substituierter Phenole mit Bleitetraacetat bequem zugänglich. Von den 16 Mitgliedern aus der in Abb. 1 (X = OAc) dargestellten Familie lassen 12 an ihrer Konstitution *a priori* keinen Zweifel zu, vorausgesetzt, daß man jeweils die Konstitution des phenolischen Edukts kennt. Bei **1a**, **3a**, **4a**, **5a**, **9a**, **10a**, **11a** und **15a** ist in den zugrunde liegenden Phenolen nur eine der beiden *o*-Positionen substituiert: der Acetoxyrest muß hier eingetreten sein, wenn ein *o*-Chinolacetat entsteht. Bei **2a**, **7a**, **13a** und **16a** weisen die zugehörigen Phenole in den 2- und 6-Stellungen homotope Methylgruppen auf: an welche

der beiden *o*-Positionen die Acetoxygruppe sich auch immer gebunden hat, es resultiert jedesmal dasselbe *o*-Chinolacetat.

Für eine Konstitutionszuordnung bei den aus 2,3,6-Trimethylphenol (**17a**) sowie aus 2,3,4,6-Tetramethylphenol (**17b**) zu erwartenden *o*-Chinolacetaten (**6a** und **8a** im ersteren sowie **12a** und **14a** im letzteren Fall) bedarf es zusätzlicher Kriterien. Hier ist man in der Vergangenheit so vorgegangen, jeweils einen Partner aus den beiden Konstitutionsisomerenpaaren auf anderem Wege als auf dem *Wesselys*chen zugänglich zu machen.



Die Umsetzung linear-konjugierter Cyclohexadienone mit Diazomethan¹²⁾ bietet im Prinzip eine derartige Chance. Ist das Edukt an C-3 unsubstituiert, gelangt man in einer mehrstufigen Umsetzung (über Pyrazolinderivate) zu den in ebendieser Position methylierten höheren Homologen. Danach wären **6a** aus **2a** und **12a** aus **7a** regiospezifisch zugänglich.

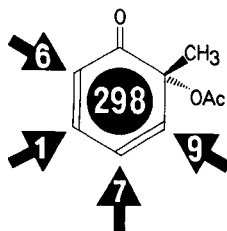
Freilich ist zu bedenken, daß die wärmeinduzierte Denitrogenierung der intermediären Pyrazolinderivate bei Temperaturen stattfindet, bei denen geeignet substituierte *o*-Chinolacetate möglicherweise durch *o*-/*o'*-Umlagerung¹³⁾ isomerisieren. Mit anderen Worten: die Homologisierung von **2a** führt eventuell zu einem Gemisch aus **6a** und **8a**, diejenige von **7a** liefert unter Umständen **12a** und **14a**. Selbst wenn jeweils nur eine Produktkomponente anfallen sollte, kann man ohne Beweise nicht sicher sein, daß man es noch mit dem primären Homologisierungsprodukt zu tun hat. Es kann sich ebensogut um das bereits umgelagerte Konstitutionsisomere handeln.

2. Empirische Regeln zur besseren Nutzung von UV-Daten

Um für Mitglieder der Familie methylierter *o*-Chinolacetate mit 0 bis 4 Methylgruppen in den Positionen 2 bis 5 (s. Abb. 1; X = OAc) die zu erwartenden UV-Maxima der π^* , π -Absorption in Methanol (bzw. Ethanol¹⁷⁾) errechnen zu können, benötigt man einen Basiswert für den Grundchromophor und Positionsinkremente für die evtl. durch Methylsubstituenten zu besetzenden C-Atome des Ringgerüsts. Den Basiswert (298 nm) liefert **1a**, und für jeden weiteren Methylsubstituenten in den Positionen 2, 3, 4 oder 5 sind die (durch Daten der Verbindungen **2a** bis **5a** erhaltenen) Inkremente 6, 1, 7 oder 9 hinzuzufügen (s. Tab. 3).

Tab. 3. Mono- und dimethylierte *o*-Chinolacetate, deren π^* , π -Maxima in Alkohol Basiswert und Positionsinkremente (in nm) für höhermethylierte Derivate liefern

Dienon	UV-Maximum gemessen	Abschnitt
1a	298 nm	5.1
2a	304.5 nm	5.2
3a	299 nm	5.3
4a	305.5 nm	5.4
5a	307.5 nm	5.5



Tab. 4 stellt die durch Addition der Kennwerte von Tab. 3 berechneten Daten den gemessenen Absorptionsmaxima gegenüber. Dabei dienen die *o*-Chinolacetate **7a**, **9a**, **10a**, **11a**, **13a**, **15a** und **16a**, an deren Konstitution sowieso nicht zu zweifeln ist (s. Ab-

schnitt 1), als Testsubstanzen (s. Angaben von Tab. 4 im Normaldruck). Die Bewährungsprobe besteht in der sicheren Unterscheidung zwischen **6a** und **8a** im einen sowie zwischen **12a** und **14a** im anderen Fall (s. Angaben von Tab. 4 im Fettdruck).

Tab. 4. Mit den für *o*-Chinolacetate charakteristischen Kennwerten (Tab. 3) berechnete und in alkoholischer Lösung gemessene π^* , π -Absorptionsmaxima (in nm)

Dienon	UV-Maximum		Referenz
	berechnet	gemessen	
6a	305	306	Abschn. 5.6
7a	311	311	Abschn. 5.7
8a	313	313	Abschn. 5.6
9a	306	307	Lit. ⁹⁾
10a	308	308	Abschn. 5.8
11a	314	317	Lit. ⁹⁾
12a	312	313	Abschn. 5.9
13a	314	314	Lit. ⁹⁾
14a	320	320	Abschn. 5.9
15a	315	316	Lit. ⁹⁾
16a	321	321	Abschn. 5.10

Von den beiden *o*-Chinolacetaten, die durch *Wessely*-Oxidation aus **17a** gewonnen wurden (s. Abschnitt 5.6), weist das eine ein UV-Maximum im π^* , π -Bereich bei 306 nm auf, das andere absorbiert mit maximaler Intensität bei 313 nm. Beide Werte sind hinreichend voneinander verschieden, so daß Additionen der in Betracht kommenden Kennwerte sichere Zuordnungen zulassen sollten. Nach Tab. 4 ist **6a** das bei kürzeren Wellenlängen und **8a** das bei längeren Wellenlängen absorbierende Konstitutionsisomere.

Von den beiden *o*-Chinolacetaten, die bei der Homologisierung von **7a** auftreten (s. Abschnitt 5.9), liegt das π^* , π -Absorptionsmaximum einmal bei 313, ein andermal bei 320 nm. Da man dieselben Zahlenwerte erhält, wenn man die entsprechenden Kennwerte von Tab. 3 addiert, kommt dem kürzerwellig absorbierenden 2,4-Cyclohexadien-1-on Konstitution **12a** und dem längerwellig absorbierenden 2,4-Cyclohexadien-1-on Konstitution **14a** zu (s. Tab. 4). Die eindrucksvolle Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten sollte jedoch nicht vergessen lassen, daß die Konstitutionszuordnung empirischen Charakter hat und eine zusätzliche spektroskopische Stütze daher nur willkommen sein kann. Tatsächlich lassen sich die gezogenen Schlußfolgerungen durch ¹³C-NMR-Kennzahlen untermauern. Bevor diese Feststellung belegt wird (s. Abschnitt 3), soll noch die Frage beantwortet werden, ob die Liganden an C-6 die Lage des in Frage stehenden Absorptionsbereichs beeinflussen.

Sie tun es, wenn sich Art und/oder Koordinationszahl ihrer Zentralatome ändern (vgl. die Zeile der 6,6-disubstituierten 2,4-Cyclohexadien-1-one von Tab. 2). Sind ihre Zentralatome dagegen in den erwähnten Qualitäten gleich (vgl. **1b** bis **1f**, **2b** bis **2f**, **3c** mit **3f** sowie **5c** mit **5e** in Tab. 5), stimmen auch die Absorptionsmaxima überein. Dies legt den Schluß nahe, jede Familie methylierter 2,4-Cyclohexadien-1-one, die durch Art und/oder Koordinationszahl der Zentralatome beider Liganden an C-6 charakterisiert

ist, für sich zu behandeln. So erhält man nach Tab. 5 für die dort angegebene Familie mit 0 bis 4 Methylsubstituenten in den Positionen 2 bis 5 den Basiswert 301 nm und für die Positionen 2, 3, 4 und 5 die Inkremente 7, 0, 10 und 16 nm.

Tab. 5. Mono- und höhermethylierte, Y- und/oder Z-substituierte (b: Y = Z = H; c: Y = Cl, Z = H; d: Y = H, Z = SCH₃; e: Y = H, Z = C≡CH; f: Y = H, Z = CH=CH₂) 2,4-Cyclohexadien-1-one, deren π*,π-Maxima in Alkohol Basiswert und Positionsinkremente (in nm) für polymethylierte Derivate liefern

Dienon	UV-Maximum	Referenz
1b	301nm	Lit. 8)
1c	301nm	Lit. 14)
1e	301nm	Lit. 15)
1f	303nm	Lit. 16)
2b	308nm	Abschn. 5.11
2c	308nm	Lit. 14)
2d	308nm	Abschn. 5.13
2f	309nm	Lit. 18)

Dienon	UV-Maximum	Referenz
3c	301nm	Lit. 14)
3f	303nm	Lit. 16)
4c	311nm	Lit. 14)
5c	317nm	Lit. 14)
5e	315nm	Lit. 19)

Tab. 6. Mit den für Y- und/oder Z-substituierte 2,4-Cyclohexadien-1-one (Zentralatom der Liganden an C-6 ist Kohlenstoff der Koordinationszahl 4) charakteristischen Kennwerten (Tab. 5) berechnete und in alkoholischer Lösung gemessene π*,π-Absorptionsmaxima (in nm)

Dienon	UV-Maximum		Referenz
	berechnet	gemessen	
6c	308	309	unveröff.
7c	318	317	Abschn. 5.12
7d	318	320	Lit. 20)
7e	318	317	Lit. 15)
7f	318	318	Lit. 21)
8c	324	324	unveröff.
10c	317	318	Lit. 22)
13d	324	325	Lit. 20)
16b	334	331	Lit. 42)
16d	334	336	Lit. 20)
16f	334	333	Lit. 23)

Im Gegensatz zu den oben erwähnten *o*-Chinolacetaten sind hier nicht alle Elemente des in Betracht kommenden Graphen (Abb. 1; X = CH₃, CHCl₂, CH₂SCH₃, CH₂C≡CH oder CH₂CH=CH₂) bekannt. Tab. 6 weist für einige höher methylierte Glieder die erneute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Absorptionsmaxima nach.

3. Empirische Regeln zur besseren Nutzung von NMR-Daten

Untersuchungen von *Hollenstein* und *Philipsborn*²⁴⁾ zufolge taugt die ¹³C-NMR-Spektroskopie dazu, bei einem linear-konjugierten Cyclohexadienon Anzahl und Posi-

tion von Methylgruppen zu bestimmen. Um in der Familie der 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-one, die 0 bis 4 Methylsubstituenten in den Positionen 2 bis 5 besitzen (s. Abb. 1, X = OAc), mit chemischen Verschiebungen zu operieren, bedarf es einer verlässlichen Grundlage. Man erhält eine solide Basis, wenn man die diversen ^{13}C -NMR-Resonanzsignale der Referenzverbindungen **1a** bis **5a** individuell zuordnet (s. Abb. 2).

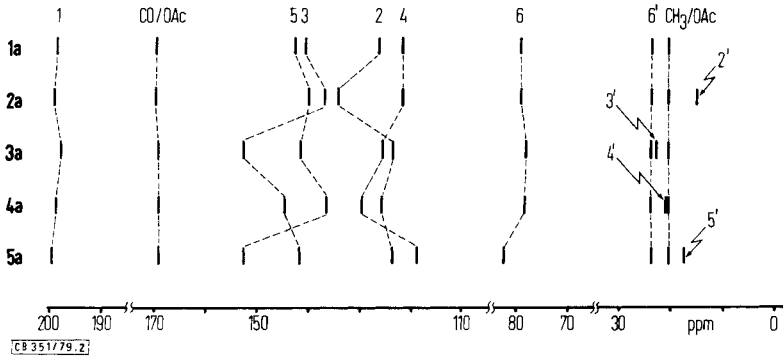


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der ^{13}C -Verschiebungen bei den *o*-Chinolacetaten **1a** bis **5a** (s. Abb. 1). Die Zahlen 1 bis 6 beziehen sich auf die Ring-C-Atome, die Zahlen 2' bis 6' auf die Zentralatome der Methylsubstituenten (vgl. hierzu auch Tab. 7)

Bei tiefstem Feld beobachtet man die C-Resonanzen der Carbonylgruppierungen von Keton und Acetat. Die Signale der quartären C-Atome ergeben sich klar aus den *off resonance-Spektren*. Welches der beiden Methylsignale jeweils welchem der beiden Substituenten an C-6 zukommt, entscheidet man am besten durch Aufsuchen einer Fernkopplung. Stellt man einen solchen Effekt fest, muß es sich um die Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom der Methylgruppe an C-6 und dem Proton an C-5 handeln; der Methylgruppe im Acetatliganden steht kein Atom für eine derartige Fernkopplung zur Verfügung.

Die Signale der unsubstituierten, ungesättigten Ring-C-Atome erscheinen paarweise bei relativ hohem (C-2, C-4) oder tiefem (C-3, C-5) Feld. Ihre Reihenfolge (C-5 > C-3 > C-2 > C-4) läuft in der Stammverbindung (**1a**) der Sequenz der sich ändernden Ladungsdichte (C-3- > C-5 > C-4 > C-2) nicht parallel; darauf ist bereits früher²⁴ hingewiesen worden. Zwischen den Resonanzen, die C-3 und C-5 zuzuordnen sind, läßt sich anhand der $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Kopplung unterscheiden. Sie beträgt im ersteren Fall 159 Hz oder weniger, während alle übrigen olefinischen C-Atome Kopplungen von 163 Hz oder mehr aufweisen (s. Tab. 7). C-5 zeigt ferner stets die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung zu den Protonen des Methylgruppen an C-6. Die Differenzierung zwischen den Resonanzen, die C-2 oder C-4 zukommen, folgt aus einem Vergleich der Spektren der in 2- oder 4-Position methylsubstituierten Verbindungen **2a** bzw. **4a** mit dem Spektrum von **1a**. Eine solche Gegenüberstellung ist deshalb zulässig, weil die Methylsubstitution auf die chemische Verschiebung des γ -ständigen Ring-C-Atoms nachweislich keinen gravierenden Einfluß ausübt (s. Abb. 2 und Tab. 7).

Tab. 7. ^{13}C -Verschiebungen (in ppm) und $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Kopplungen (in Hz) für die *o*-Chinolacetate **1a** bis **5a** (s. Abb. 1)

Dienon	NMR Daten	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CO (Ac)	CO (CH ₃)	CH ₃ (Ac)	CH ₃
1a	δ [ppm]	196.58	126.41	140.55	121.75	142.65	79.09	169.48	23.48	20.38	
	J [Hz]	—	168	159	165	168	—	—	131	129	
2a	δ [ppm]	199.06	134.15	136.72	121.88	139.90	78.99	169.49	23.87	20.47	15.24
	b) J [Hz]	0.47	7.74	-3.83	0.13	-2.75	-0.1			132	130
3a	δ [ppm]	197.72	123.65	152.51	125.56	141.49	78.03	169.24	23.79	20.42	22.74
	b) J [Hz]	-0.86	-2.76	11.96	3.81	-1.16	-1.06			132	130
4a	δ [ppm]	198.26	125.72	144.69	129.86	136.55	78.33	169.18	23.85	20.42	20.80
	b) J [Hz]	-0.32	-0.69	4.14	8.1	-6.1	-0.76			131	130
5a	δ [ppm]	199.65	123.81	141.74	119.06	152.79	82.28	169.30	23.79	20.34	17.48
	b) J [Hz]	1.07	-2.6	1.19	-2.69	10.14	3.19			132	130

Der Effekt, den ein Methylsubstituent auf das unmittelbar gebundene olefinische Ring-C-Atom hat²⁴⁾, ist dagegen deutlich wahrzunehmen (s. Abb. 2). Sein Ausmaß variiert allerdings mit der Ringposition. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß das Ladungsdefizit an C-3 und C-5 in **1a** durch starke Polarisierung der entsprechenden C–H-Bindungen (C⁻–H⁺) reduziert wird; die Tieffeldverschiebung der Protonen an C-3 und C-5²⁵⁾ stimmt hiermit überein. Eine C–C-Einfachbindung ist demgegenüber kaum polarisierbar. Geht man näherungsweise davon aus, daß die Einführung einer Methylgruppe, unabhängig von der Ringposition, eine konstante Tieffeldverschiebung bewirkt, würde, wegen der nunmehr fehlenden C–H-Polarisierung, eine weitere Tieffeldverschiebung hinzukommen. Insgesamt erhielte man so Verschiebungsinckremente für eine Methylgruppe, die der Reihe C-3 > C-5 > C-4 \approx C-2 entspricht. Wie das Korrelationsdiagramm der Abb. 2 zeigt, ist dies tatsächlich der Fall.

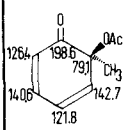
Die zum substituierten C-Atom α -ständigen Ringzentren finden sich alternierenden Verschiebungseffekten ausgesetzt (s. Tab. 7). Gegenüber der Stammverbindung **1a** sind ihre Resonanzen

- hochfeldverschoben (–2.8 bis –6.1 ppm), wenn sie mit dem Substitutionszentrum durch eine Doppelbindung,
- tieffeldverschoben (3.2 bis 4.1 ppm), wenn sie mit dem Substitutionszentrum durch eine Einfachbindung

verknüpft sind. Die Richtung dieser Effekte entspricht dem, was man auch sonst von isolierten Doppel- und Einfachbindungen gewohnt ist; das Ausmaß ist hier wegen der Konjugation zur Carbonylgruppe vergleichsweise gering. Mit Hilfe von Inkrementen für die chemische Verschiebung der Ring-C-Atome bei Methylsubstitution in den Posi-

tionen 2 bis 5 lassen sich die chemischen Verschiebungen von polymethylsubstituierten *o*-Chinolacetaten berechnen (s. Tab. 8).

Tab. 8. Basiswerte und Positionskremente zur Berechnung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen für die polymethylsubstituierten *o*-Chinolacetate **6a** bis **16a** (s. Abb. 1)

δ [ppm]	Methyl- position	Verschiebung [ppm] der Ringkohlenstoffatome bei Methylsubstitution					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
	C-2	+0.5	+7.7	-3.8	+0.1	-2.8	-0.1
	C-3	-0.9	-2.8	+12.0	+3.8	-1.2	-1.1
	C-4	-0.3	-0.7	+4.1	+8.1	-6.1	-0.8
	C-5	+1.1	-2.6	+1.2	-2.7	+10.1	+3.2

Tab. 9. Mit den für *o*-Chinolacetate charakteristischen Kennwerten (Tab. 8) berechnete^{a)} und gemessene^{b)} ^{13}C -NMR-Verschiebungen.

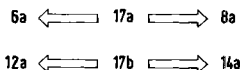
Kohlenstoff		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Dienon							
6a	ber.	198.2	129.0	146.5	126.9	138.7	77.9
	gem.	198.0	129.6	146.2	127.0	138.2	77.9
7a	ber.	198.8	133.5	140.9	130.0	133.8	78.2
	gem.	198.7	133.1	141.0	129.9	133.9	78.3
8a	ber.	200.2	131.5	138.0	119.2	150.0	82.2
	gem.	199.9	131.4	137.9	118.8	149.3	82.1
10a	ber.	198.8	121.0	153.8	122.9	151.6	81.2
	gem.	198.6	121.5	153.5	123.1	151.3	81.2
12a	ber.	197.9	128.3	148.3	131.5	133.8	77.1
	gem.	198.2	129.5	148.2	131.5	134.2	78.2
14a	ber.	199.9	130.8	144.5	125.0	141.6	81.4
	gem.	199.9	130.4	143.8	124.3	141.8	81.9
16a	ber.	199.0	125.7	149.5	126.5	140.4	80.3
	gem.	198.7	126.4	149.9	127.4	140.8	81.6

^{a)} Die sterische Behinderung benachbarter Methylgruppen ist in der Berechnung durch die Korrekturfaktoren $\sigma_{\text{q}} = -2.3$ ppm für das quartäre C-Atom und $\sigma_{\text{t}} = 1.2$ ppm für das benachbarte tertiäre C-Atom berücksichtigt worden, wie man sie bei methylsubstituierten Benzolderivaten verwendet²⁶⁾. – ^{b)} In CDCl_3 .

Tab. 9 zeigt, daß dieses Verfahren geeignet ist, zwischen Konstitutionsisomeren zu unterscheiden, die wie z. B. **6a** und **8a** oder **12a** und **14a** ein und derselben Spalte des Graphen von Abb. 1 ($\text{X} = \text{OAc}$) angehören.

4. Identifizierung der *o*-Chinolacetate **6a**, **8a**, **12a** und **14a**

Die vorangegangenen Ausführungen (s. Tab. 4 und 9) haben gezeigt, daß sich die grundsätzlich dichotomen Edukt/Produkt-Beziehungen



zweifelsfrei entschlüsseln lassen. Dieser Befund ist um so wichtiger, als die eingangs erwähnten, vermeintlich regio-spezifischen Homologisierungen von **2a** zu **6a**²⁷⁾ sowie von **7a** zu **12a**¹²⁾ nur bedingt zutreffen. Zwar isomerisiert **6a** unter den Bedingungen der Pyrolyse des aus **2a** gewonnenen Pyrazolinderivats (noch) nicht zu **8a** (s. Abschnitt 5.6), doch lagert sich **12a** bereits unter den Bedingungen der wärmeinduzierten Denitrogenierung des aus **7a** gewonnenen Pyrazolinderivats in **14a** um (s. Abschnitt 5.9).

Mit der vorliegenden Untersuchung ist jedes der 16 Individuen, deren Summe die Familie der 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-one mit 0 bis 4 zusätzlichen Methylgruppen in den Positionen 2 bis 5 ausmacht (s. Abb. 1; X = OAc), eindeutig identifiziert. Darüber hinaus sind Beziehungen zwischen spektroskopischen Eigenschaften und Konstitution aufgedeckt oder verstärkt worden, die in ähnlicher Weise auch bei anderen Familien polymethylsubstituierter 2,4-Cyclohexadien-1-one existieren und nützlich sein sollten.

Die hier erwähnten 2,4-Cyclohexadien-1-one wurden mit folgenden Methoden dargestellt: **1a**–**8a**, **10a** und **16a** (s. Abschnitte 5.1 bis 5.7, 5.8, 5.10 und 5.15) durch Phenoloxidation mit Bleitetraacetat, **2b** (s. Abschnitt 2.11) durch Dehydrierung des entsprechenden Cyclohexenons, **2d** (s. Abschnitt 5.13) durch Phenolalkylierung über intermediäre Oxasulfoniumsalze nach Art einer *Sommelet/Hauser*-Umlagerung, **1g** (s. Abschnitt 5.14) durch Thermoisomerisierung des entsprechenden Fulvenepoxids, **6a** (und **8a**) sowie **12a** (und **14a**) (s. Abschnitte 5.6.2 und 5.9) durch Homologisierung an C-3 unsubstituierter 2,4-Cyclohexadien-1-one mit Diazomethan (und anschließende wärmeinduzierte *o*-/*o'*-Umlagerung) und schließlich **6c** bis **8c** (s. Abschnitt 5.12 bzw. unveröffentlicht) durch Phenolalkylierung unter *Reimer/Tiemann*-Bedingungen.

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Hoechst Aktiengesellschaft* und der *BASF Aktiengesellschaft* großzügig unterstützt. Den genannten Institutionen sind wir dankbar verbunden. Frau *Marlies Dürr* und Frau *Gabriele Stracke* verdanken wir die zahllosen und sorgfältigen flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen unter Druck.

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorrigiert): Heitzschmikroskop nach Kofler. – UV: Cary 15/Zeiss PMQ II. – IR: Beckman 4230; die Intensität der Banden wurde mit s = sehr intensiv, m = mittelmäßig intensiv und w = wenig intensiv angegeben; die Position der Banden justierte man mit einem Eichfilm aus Polystyrol. – NMR: Varian T 60 (¹H-NMR)/Bruker WH 270 mit BNC 28-Computer (¹H- und ¹³C-NMR); TMS als interner Standard (δ = 0.00 ppm); die Feinstruktur der ¹H-NMR-Absorptionssignale wurde mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett angegeben; die Lage der ¹³C-NMR-Signale entnahm man den breitband-entkoppelten Spektren, die Feinstruktur (s, d, t, q) den off resonance-Spektren. – Dünnschichtchromatographie (DC) bzw. präparative Schichtchromatographie (präp. SC): Kieselgel P/UV 254 + 366, Riedel-de Haën; Schichtdicken 0.25 bzw. 1 mm, 4 h bei 140 °C aktiviert; die Chromatogramme wurden im Fluotestgerät (Quarzlampenges.) oder durch Einwirkung von Iod sichtbar gemacht. – Flüssigkeitschromatographie unter Druck; analytisch (HPLC) durch Waters 204, mit Zweikanal-Potentiometerschreiber BBC Metrawatt Servogor 220; präparativ (präp. HPLC) durch Waters Prep LC System 500; die Angaben in Klammern bedeuten der Reihe nach mobile

Phase, stationäre Phase, Pumpleistung, evtl. Detektorwellenlänge oder Einspritzmenge. – Gaschromatographie (GC): Hewlett-Packard 5730 mit Integrator 3370A; Trennsäule: 2.20 m lange Glassäule, 2.5 mm lichte Weite; Silicon Gum Rubber (3%) auf Diatoport W 60–80; der Einspritzblock war auf 250 °C, der Flammenionisationsdetektor auf 245 °C aufgeheizt; Stickstoff als Trägergas. – Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Malissa & Reuter, Gummersbach/Elbach, ausgeführt. – Der verwendete Petrolether siedete zwischen 40 und 80 °C. – Die Dienone schützte man soweit als möglich vor Tageslicht.

5.1. *6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (1a)*: Darstellung nach Lit.³⁹; Reinigung des Rohprodukts durch Filtration mit Benzol/Petrolether (2:1) über Aluminiumoxid (Woelm, neutral; Akt.-St. III) und präp. HPLC (Petrolether/Essigester = 10 + 2, 2 Silica Kartuschen Waters, 0.15 l/min). Schmp. 67.5–68.5 °C (Ether/Petrolether; Lit.²⁸): 68.5 °C, Sintern ab 67 °C.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 291.5 (4684), 359 (175), 373 \text{ nm} (190)$ (s. Abb. 57 von Lit.³). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 298 \text{ nm} (4413)$ (s. Abb. 57 von Lit.³). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 301 \text{ nm} (4290)$ (s. Abb. 57 von Lit.³). – UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 292 \text{ nm} (4800)$ (s. Abb. 1 und Tab. 1 von Lit.⁶). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 299 \text{ nm} (5440)$ (s. Tab. 2 von Lit.⁶). – IR (KBr): 1730 (s, Acetat), 1678 und 1635 cm^{-1} (s bzw. m, Dienon) (s. Abb. 62 von Lit.³) sowie Abb. 1 von Lit.²⁹). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.41$ (s, 3H, 6-CH₃), 2.10 (s, 3H, COCH₃), 6.19 (d, $J_{2,3} = 9.9 \text{ Hz}$; 1H, 2-H), 6.26 (ψ d, 1H, 5-H sowie ψ d, 1H, 4-H), 7.02 (m, 1H, 3-H). Durch zusätzliches Einstrahlen in das Signal bei 6.26 wurde m bei 7.02 zum d ($J = 9.9 \text{ Hz}$); durch zusätzliches Einstrahlen in das m bei 7.02 wurden die Signale bei 6.19 und 6.26 jeweils zum s; s. ferner Lit.³⁰). – ¹³C-NMR: s. Abb. 2 und Tab. 7.

5.2. *6-Acetoxy-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (2a)*: Zu einem Brei aus 180 g Bleitetraacetat und 150 ml wasserfreiem Chloroform tropfte man in 2 h eine Lösung von 35 g 2,6-Dimethylphenol in wenig Chloroform. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die Temp. nicht über 30 °C anstieg. Anschließend ließ man noch 1 h bei Raumtemp. rühren, saugte vom Ungelösten ab, versetzte das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser und filtrierte über Kieselsgur. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Den nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbliebenen Rückstand destillierte man im Kugelrohr (Badtemp. ca. 80 °C/0.02 Torr). Das kristallin erstarrte Destillat lieferte 30.5 g (59%) **2a**. Schmp. 33–34 °C (Ether/Petrolether) (Lit.³¹): 35 °C.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 300 (5326), 355 (301), 369 (308), 386 \text{ nm} (210)$ (s. Abb. 2 von Lit.³). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 304.5 \text{ nm} (4870)$ (s. Abb. 2 von Lit.³; Lit.³¹): 305 nm in Ethanol. – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 306 \text{ nm} (4568)$ (s. Abb. 2 von Lit.³). – IR (KBr): 1742 (s, Acetat), 1672 und 1643 cm^{-1} (s bzw. w, Dienon) (s. Abb. 61 von Lit.³). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.38$ (s, 3H, 6-CH₃), 1.94 [ψ s, $J_{2\text{-CH}_3/3\text{-H}} = 1.1 \text{ Hz}$; 3H, 2-CH₃], 2.09 (s, 3H, COCH₃), 6.13 (m, $J = 9.8 \text{ Hz}$; 1H, 5-H), 6.18 (m, 1H, 4-H), 6.80 [ψ d, $J_{3,4} = 5.5 \text{ Hz}$; 1H, 3-H] (Lit.³⁰). – ¹³C-NMR: s. Abb. 2 und Tab. 7.

5.3. *6-Acetoxy-3,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (3a)*: Darstellung nach Lit.³²; Reinigung des Rohprodukts durch Wasserdampfdestillation, Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. 120 °C/2 · 10⁻² Torr), präp. SC (Petrolether/Ether = 4:1), Umkristallisieren aus Ether/Petrolether. Schmp. 38.5–40 °C (Lit.³²): 35–38 °C.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 292 (4988), 360 \text{ nm} (199)$ (s. Abb. 58 von Lit.³). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 299 \text{ nm} (4901)$ (s. Abb. 58 von Lit.³). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 300.5 \text{ nm} (4868)$ (s. Abb. 58 von Lit.³). – UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 290 \text{ nm} (5460)$ (s. Tab. 1 und Abb. 2 von Lit.⁶). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 298 \text{ nm} (5350)$ (s. Abb. 2 von Lit.⁶). – IR (KBr): 1750 (s, Acetat), 1672 und 1650 cm^{-1} (s bzw. m, Dienon) (s. Abb. 61 von Lit.³) und Abb. 1 von Lit.²⁹). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 3H, 6-CH₃), 2.09 (s, 3H, COCH₃), 2.10 (s, 3H, 3-CH₃), 6.02 [ψ s, $J_{2,4} = 1.4 \text{ Hz}$; 1H, 2-H], 6.09 [AB-System mit allylischer Kopplung, $J_{4,5} = 9.5$

Hz; 1 H, 4-H], 6.27 (AB-System; 1 H, 5-H). Durch zusätzliches Einstrahlen in das ψ s bei 6.02 wurde die allylische Kopplung des AB-Systems bei 6.09 aufgehoben. – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Abb. 2 und Tab. 7.

5.4. *6-Acetoxy-4,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (4a)*: Darstellung nach Lit.³³); Reinigung durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. 105 °/0.5 Torr), präp. SC (Petrolether/Ether = 4:1), Umkristallisieren (Ether/Petrolether). Schmp. 70–72 °C (Lit.²⁸); 71.5 °C).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 300.5 (4138), 358 (314), 373 nm (321) (s. Abb. 59 von Lit.³). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 305.5 nm (3743) (s. Abb. 59 von Lit.³). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{max} (ϵ) = 309.5 nm (3518) (s. Abb. 59 von Lit.³). – IR (KBr): 1741 (s, Acetat), 1670 und 1650 cm^{-1} (s bzw. m, Dienon) (s. Abb. 61 von Lit.³) und Abb. 1 von Lit.²⁹). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.37 (s, 3 H, 6- CH_3), 1.95 (ψ s, $J_{4-\text{CH}_3/5-\text{H}}$ = 1.4 Hz; 3 H, 4- CH_3), 2.08 (s, 3 H, COCH_3), 5.91 (ψ s, 1 H, 5-H), 6.15 [d, $J_{2,3}$ = 9.4 Hz; 1 H, 2-H], 6.87 [ψ d, $J_{3,5}$ = 2.2 Hz; 1 H, 3-H]. Durch zusätzliches Einstrahlen in das ψ s bei 5.91 wurde ψ s bei 1.95 zum s (Lit.³⁰). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Abb. 2 und Tab. 7.

5.5. *6-Acetoxy-5,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (5a)*: Darstellung nach Lit.³⁴); Reinigung durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. 90 °C/0.2 Torr), Umkristallisieren (Ether/Petrolether). Schmp. 58–59 °C (Lit.³⁴); 57–59 °C).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 302 (5824), 356 (447), 373 nm (470) (s. Abb. 60 von Lit.³). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 307.5 nm (5120) (s. Abb. 60 von Lit.³) sowie Abb. 2 von Lit.³⁴ (Ethanol). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{max} (ϵ) = 311 nm (4837) (s. Abb. 60 von Lit.³). – IR (KBr): 1740 (s, Acetat), 1673 und 1638 cm^{-1} (s bzw. m, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon) (s. Abb. 61 von Lit.³). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.43 (s, 3 H, 6- CH_3), 1.86 (ψ s, 3 H, 5- CH_3), 2.14 (s, 3 H, COCH_3), 6.05 (ψ d, 1 H, 4-H), 6.10 [ψ d, $J_{2,3}$ = 9.9 Hz; 1 H, 2-H], 6.98 [dd, $J_{3,4}$ = 6.3 Hz; 1 H, 3-H] (Lit.³⁰). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Abb. 2 und Tab. 7.

5.6. *6-Acetoxy-2,3,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (6a) und 6-Acetoxy-2,5,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (8a)*³⁵

5.6.1. *Bleitetraacetat-Oxidation von 17a*: Darstellung nach Lit.²⁷); Reinigung des aus **17a** erhaltenen Rohprodukts durch Filtration mit Petrolether/Ether (7:3) über Aluminiumoxid (Merck, neutral; Akt.-St. III) und präp. HPLC (Petrolether/Essigester = 10+1, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.2 l/min) ergab [bei Nichtberücksichtigung eines Vorlaufs (0.67 g) und einer beide Dienonkomponenten enthaltenden Zwischenfraktion (0.15 g)] 2 Hauptfraktionen (4.35 und 4.95 g). Die erste Hauptfraktion (kristallin) wurde aus Petrolether umkristallisiert und ergab 4.18 g (29%) reines **8a**; die zweite Hauptfraktion (ölig) wurde in Ether/Petrolether aufgenommen und lieferte beim Stehenlassen im Tiefkühlschrank 4.56 g (32%) reines **6a**.

6a: Schmp. 43–44 °C (Lit.²⁷); nichtkristallin). – Wegen der UV-Spektren in n-Hexan, Methanol und 2,2,2-Trifluorethanol s. Abb. 3. – IR (KBr): 1750 (s, Acetat), 1670 und 1655 cm^{-1} (s bzw. m, Dienon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.37 (s, 3 H, 6- CH_3), 1.89 (ψ d, J = 1.1 Hz; 2- CH_3), 2.05 (ψ d, J = 1.1 Hz; 3 H, 3- CH_3), 2.07 (s, 3 H, COCH_3), 6.10 (ψ s, 2 H, 4-H und 5-H, in C_6D_6 aufgetrennt, J = 10 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.7 (q, 2- CH_3), 20.5 (q, 3- CH_3 und CH_3 von OAc), 24.2 (q, 6- CH_3), 169.3 (s, C = O von OAc); wegen der δ -Werte für die Ring-C-Atome s. Tab. 9.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (194.1) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 68.06 H 7.19

8a: Schmp. 67–69 °C (Lit.²⁷); 48 °C). – UV (n-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 307.5 (6010), 368 (730); Schultern bei 350 (760) und 382 nm (520). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 314 (5300); Schulter bei 360 nm (1660). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{max} (ϵ) = 316 (4750); Schulter bei 350 nm (2650). – IR (KBr): 1732 (s, Acetat), 1670 und 1648 cm^{-1} (s bzw. m, Dienon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 (s, 3 H, 6- CH_3), 1.82 [ψ s, $J_{2-\text{CH}_3/3-\text{H}}$ = 1.2 Hz; 3 H, 2- CH_3], 1.91 (s, 3 H, 5- CH_3), 2.12 (s,

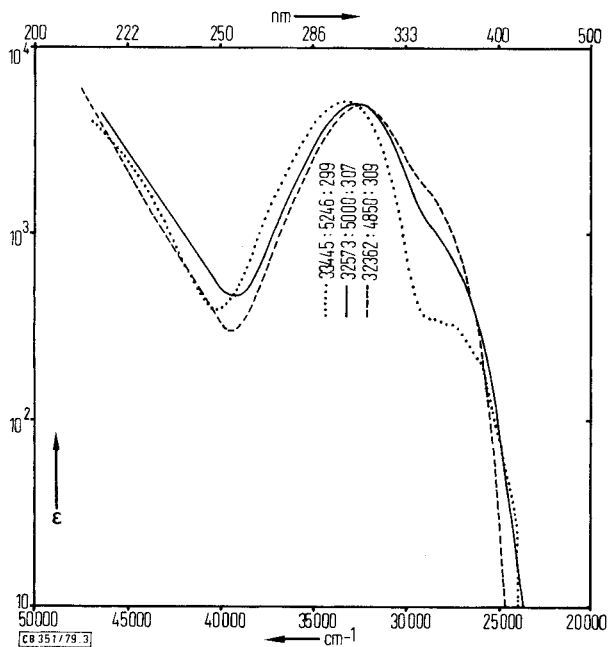


Abb. 3. Elektronenabsorptionsspektren von **6a** in n-Hexan (···), Methanol (—) und 2,2,2-Trifluorethanol (---) bei Raumtemp. (vgl. Abschnitt 5.6)

3H, COCH₃), 5.94 [dd, $J_{5\text{-CH}_3/4\text{-H}} = 1.4$ Hz; 1H, 4-H], 6.77 [dd, $J_{3,4} = 6.2$ Hz; 1H, 3-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 15.0$ (q, 2-CH₃), 17.2 (q, 5-CH₃), 20.4 (q, CH₃ von Acetat), 24.0 (q, 6-CH₃), 169.2 (s, C=O von Acetat); wegen der δ -Werte für die Ring-C-Atome s. Tab. 9.

C₁₁H₁₄O₃ (194.1) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 68.18 H 7.18

5.6.2. *Homologisierung von 2a zu 6a*³⁶: 1.0 g **2a** versetzte man mit einer etherischen Diazomethanlösung (im Überschuß) und ließ 7 d bei 5 °C stehen. Danach konnte durch DC (Petrol-ether/Ether = 7:3) sowie durch HPLC (Methanol/Wasser = 1:1, μ -Bondapak-C₁₈, 0.9 ml/min, 254 und 313 nm) kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Nachdem überschüssiges Diazomethan durch Eisessig beseitigt worden war, erhielt man nach üblicher Aufarbeitung 1.07 g Rohprodukt, das in Methanol aufgenommen wurde und teilweise kristallisierte (400 mg). Schmp. 56 °C (Zers.) (Methanol).

UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 330 nm (280). – IR (CCl₄): 1732 cm⁻¹ (s, Carbonylgruppierung). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.33$ (s, 3H, CH₃), 1.34 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃ von OAc), 2.88 (wd, 1H, Brückenkopf-H), 4.57 [dd, $J(\text{Brückenkopf-H/H von benachbartem CH}_2) = 7.8$ Hz; 1H, 7-H], 4.85 [dd, $J(\text{Brückenkopf-H/H von benachbartem CH}_2) = 1.5$ Hz; 1H, 7-H], 5.51 [dd, $J_{3,5} = 1.5$ Hz; 1H, 5-H], 5.56 [dd, $J_{3,4} = 2.4$ Hz; 1H, 4-H]. Durch zusätzliches Einstrahlen in das Signal bei 2.88 erschienen die AB-Muster der Protonen aus CH₂ ($J = 17.7$ Hz) und von 4-H/5-H ($J = 10.3$ Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 18.4$ (q, CH₃), 20.6 (q, CH₃), 24.8 (q, CH₃), 41.1 (d, C-3), 75.4 (s, C-6), 82.3 (t, C von CH₂), 96.6 (s, C-2), 129.0 und 129.2 (jeweils d, C-4 bzw. C-5), 170.0 (s, C=O von OAc), 199.9 (s, C-1).

C₁₁H₁₄N₂O₃ (222.3) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.61 Gef. C 59.43 H 6.40 N 12.60

Um die Zusammensetzung des Pyrolysats aus obigem Pyrazolinderivat zu erfahren, erhitzte man 3 Röhrchen in der Mettler-Apparatur FP 1 3 min auf 100 °C und anschließend 5 min auf 120 °C. Das eine Röhrchen enthielt zu pyrolysierendes Edukt, die beiden anderen Röhrchen waren jeweils mit einer der beiden Produktkomponenten beschickt. Die HPLC-Analyse (Petrolether/Essigester = 10 + 1, μ -Porasil Waters, 2 ml/min, 313 nm) ergab, daß aus dem Pyrazolinderivat nur **6a** entstanden war und die beiden Dienone, ohne zu isomerisieren, unverändert vorlagen. Erhitzte man **6a** und **8a** in separaten Experimenten 12 min auf 150 °C, ließ sich in jedem Fall die Umlagerung zum entsprechenden Konstitutionsisomeren feststellen.

5.7. *6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (7a)*: Darstellung nach Lit.²⁸; Reinigung des Rohprodukts durch präp. SC (400 mg/Platte; Cyclohexan/Essigester = 4 : 1), Umkristallisieren (Petrolether), Schmp. 84 – 85 °C (Lit.²⁸); 84 °C, Sintern ab 82 °C; Lit.⁹): 79.5 – 81 °C).

UV (n-Hexan): λ_{\max} (ϵ) = 305 nm (5340) (s. Tab. 1 und Abb. 1 von Lit.⁶). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) = 306 (4395), 367 (388); Schultern bei 350 (420) und 385 nm (267) (s. Abb. 1 von Lit.²⁸) und Abb. 34 von Lit.³⁷). – UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 311.5 nm (3630) (s. Tab. 2 von Lit.⁶). – UV (Methanol): λ_{\max} (ϵ) = 311 nm (3893) (s. Abb. 34 von Lit.³⁷). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{\max} (ϵ) = 314 nm (3603) (s. Abb. 34 von Lit.³⁷). – IR (CHCl₃): 1740 (s, Acetat), 1670, 1650 und 1600 cm⁻¹ (s, m bzw. w, Dienon) (Lit.³⁸): Abb. 1). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s, 3H, 6-CH₃), 1.91 (ψ s, 3H, 4-CH₃), 1.93 (ψ s, 3H, 2-CH₃), 2.06 (s, 3H, COCH₃), 5.80 [ψ s, $J_{4\text{-CH}_3/5\text{-H}}$ = 1.4 Hz; 1H, 5-H], 6.66 [ψ s, $J_{2\text{-CH}_3/3\text{-H}}$ = 1.5 Hz; 1H, 3-H]. Durch zusätzliches Einstrahlen in das ψ s bei 5.80 (6.66) wurde ψ s bei 1.91 (1.93) zum s; s. ferner Lit.³⁰). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.17 (2-CH₃), 20.50 (CH₃ von Acetat), 21.07 (4-CH₃), 24.17 (6-CH₃), 78.33 (C-6), 129.85 (C-4), 133.13 (C-2), 133.91 (C-5), 141.0 (C-3), 169.19 (C=O von Acetat), 198.66 (C-1) (s. Tab. 9).

5.8. *6-Acetoxy-3,5,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (10a)*: Darstellung nach Lit.³⁹; Reinigung des Neutralanteils des Reaktionsprodukts durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. 115 °C/0.05 Torr) und 2maliges Umkristallisieren aus Petrolether. Schmp. 72 – 74 °C (Petrolether) (Lit.³⁹): 74 °C).

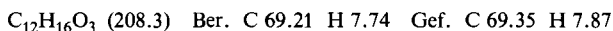
UV (n-Hexan): λ_{\max} (ϵ) = 300 nm (5502). – UV (Methanol): λ_{\max} (ϵ) = 308 nm (5217). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{\max} (ϵ) = 310 nm (4757). – IR (CCl₄): 1750 (s, Acetat), 1678 und 1651 cm⁻¹ (s bzw. m, Dienon) (Lit.³⁸): Abb. 1). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 3H, 6-CH₃), 1.80 (d, 3H, 5-CH₃), 2.03 (d, 3H, 3-CH₃), 2.14 (s, 3H, COCH₃), 5.73 – 5.85 (jeweils ψ s, 2H, 2-H und 4-H) (s. Lit.³⁰). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.2 (q, 5-CH₃), 20.6 (q, CH₃ von Acetat), 22.8 (q, 3-CH₃), 24.0 (q, 6-CH₃), 81.2 (s, C-6), 121.5 (d, C-2), 123.1 (d, C-4), 151.3 (s, C-5), 153.5 (s, C-3), 169.0 (s, C=O von Acetat), 198.6 (s, C-1).

5.9. *6-Acetoxy-2,3,4,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (12a) und 6-Acetoxy-2,4,5,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (14a)*: Darstellung von **12a** und **14a**⁴⁰) durch Pyrolyse des aus **7a** und Diazomethan erhaltenen Pyrazolinderivats. Schmp. 92 °C (Zers.) (Lit.¹²): 100 °C, Zers.). – UV (Methanol): λ_{\max} (ϵ) = 329 nm (274). – IR (CCl₄): 1732 cm⁻¹ (s, Carbonylgruppierung), in Anlehnung an Lit.¹²).

5.9.1. *Der günstige Weg zu 12a*: Eine Lösung von 10.0 g des oben erwähnten Pyrazolinderivats in 500 ml *p*-Xylol erwärmte man auf 110 °C, bis die Gasentwicklung beendet war (nach 30 min). HPLC-Analyse (n-Hexan/Essigester = 10 + 1, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 313 nm) ergab, daß **12a** ganz bevorzugt und **14a** nur in Spuren vorlag. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 9.7 g öliges Rohprodukt, das durch präp. HPLC (Petrolether/Essigester = 10 + 1, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.2 l/min) aufgetrennt wurde. Neben 2.84 g eines öligen Nebenprodukts und 0.16 g einer Mischfraktion fielen 2.76 g **12a** an. Umkristallisieren des Dienons (Petrolether, über basisches Aluminiumoxid, Woelm, Akt.-St. III, filtriert) lieferte 2.05 g (23%) lt.

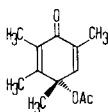
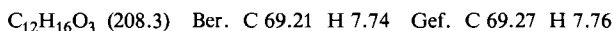
HPLC (Petrolether/Essigester = 10 + 2, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 280 nm) reines **12a**. Schmp. 77 – 79 °C (Lit.¹²): 81 – 82 °C).

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 308$ (4610), 365 (404), Schulter bei 385 nm (250). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 313$ nm (4170). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 317$ nm (3920). – IR (KBr): 1741 (s, Acetat), 1664 und 1650 cm^{-1} (s, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (s, 3H, 6- CH_3), 1.93 (ψ s, 3H, 2- CH_3), 1.95 (d, $J = 1.4$ Hz; 3H, 4- CH_3), 2.04 (ψ s, 3H, 3- CH_3), 2.06 (s, 3H, COCH_3), 5.87 (ψ s, 1H, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.3$ (q, 2- CH_3), 17.4 (q, 3- CH_3), 20.4 und 20.6 (jeweils q, 4- CH_3 bzw. CH_3 von OAc), 24.4 (q, 6- CH_3), 78.2 (s, C-6), 129.5 (s, C-2), 131.6 (s, C-4), 134.2 (d, C-5), 148.2 (s, C-3), 169.3 (s, C=O von OAc), 198.2 (s, C-1).

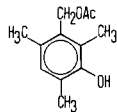


5.9.2. *Der günstige Weg zu 14a*: Eine Lösung von 20.0 g des oben erwähnten Pyrazolinderivats in 500 ml *p*-Xylol erwärmte man unter Rühren auf 110 °C, bis die Gasentwicklung beendet war (nach ca. 20 min). Dann steigerte man die Temp. um weitere 20 °C und hielt das Reaktionsgemisch 110 min bei 130 °C. HPLC-Analyse (n-Hexan/Essigester = 10 + 1, μ -Porasil, 2 ml/min, 313 nm) zeigte, daß die Höhe des für **14a** charakteristischen Peaks bis auf diejenige des **12a** zukommenden Signals angewachsen war. Die Grobtrennung des öligen Reaktionsprodukts (19.3 g) geschah durch präp. HPLC (Petrolether/Essigester = 10 + 1, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.2 l/min). In der ersten Fraktion (3.15 g) befanden sich nicht weiter untersuchte Produktkomponenten. Die zweite Fraktion (4.76 g) enthielt lt. HPLC (n-Hexan/Essigester = 10 + 1, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 313 nm) neben 4-Acetoxy-2,3,4,6-tetramethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**18**) das linear-konjugierte Cyclohexadienon **14a**. Die dritte Fraktion (4.23 g) bestand lt. HPLC (n-Hexan/Ether = 10 + 2, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 280 nm) aus **12a** und einer nicht weiter untersuchten Phenolkomponente. Feinreinigung der zweiten Fraktion durch präp. HPLC (2maliges Recycling mit Benzol/Essigester = 10 + 0.5, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.1 l/min) ergab zwei Teilmengen. Aus der ersten Teilmenge (1.74 g durchkristallisierendes Öl) erhielt man nach Umkristallisieren aus Petrolether 1.63 g (9.2%) lt. HPLC (n-Hexan/Essigester = 10 + 1, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 313 nm) reines **14a**. Schmp. 75 – 76 °C.

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 315$ (5170); Schultern bei 365 (940) und 382 nm (680). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 320$ (4290); Schulter bei 364 nm (2130). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 323$ (3760), 360 nm (3082). – IR (KBr): 1744 (s, Acetat), 1666 und 1650 cm^{-1} (m bzw. w, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s, 3H, 6- CH_3), 1.75 und 1.86 (ψ s bzw. m, jeweils 3H, 4- CH_3 bzw. 5- CH_3), 1.91 (ψ s, 3H, 2- CH_3), 2.11 (s, 3H, COCH_3), 6.69 (m, 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.3$ (q, 2- CH_3), 14.9 und 18.2 (jeweils q, 4- CH_3 bzw. 5- CH_3), 20.5 (q, CH_3 und OAc), 24.1 (q, 6- CH_3), 81.9 (s, C-6), 124.3 (s, C-4), 130.4 (s, C-2), 141.8 (s, C-5), 143.8 (d, C-3), 169.2 (s, C=O von OAc), 199.9 (s, C-1).



18



19

Aus der zweiten Teilmenge (2.01 g Öl), die lt. HPLC (n-Hexan/Essigester = 10 + 1, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 313 nm) wenig **14a** und hauptsächlich **18** enthielt, gewann man das gekreuzt-konjugierte Cyclohexadienon. Zunächst wurden 1.5 g des Öls im Kugelrohr destilliert (Badtemp. ca. 90 °C/0.2 Torr). Durch 2fache präp. HPLC (1maliges Recycling mit Petrolether/Essigester =

10+1, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.15 l/min; 1maliges Recycling mit Benzol/Essigester = 10+0.5, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.1 l/min) isolierte man 502 mg reines **18**.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 246 \text{ nm}$ (12026). – IR (Film): 1750 (s, Acetat), 1680 und 1635 cm^{-1} (s bzw. m, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (s, 3H, 4- CH_3), 1.88 (qs, 6H, 2- und 3- CH_3), 1.90 (d, 3H, 6- CH_3), 2.03 (s, 3H, Acetat), 6.59 [q, $J_{5,6-\text{CH}_3} = 1.2 \text{ Hz}$; 1H, 5-H].

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.08 H 7.76

Zur Isolierung von **12a** unterwarf man die oben erwähnte dritte Fraktion der präp. HPLC (Petrolether/Ether = 10+2, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.15 l/min). Aus einer ersten Teilmenge wurde ein durchkristallisierendes Öl (1.1 g) gewonnen, das durch präp. HPLC (1maliges Recycling mit Petrolether/Essigester = 10+0.7, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.2 l/min) und Umkristallisieren aus Petrolether reines **12a** (0.9 g = 5.1%) ergab.

Aus einer zweiten Teilmenge erhielt man ein durchkristallisierendes Öl (2.05 g). Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether lag lt. HPLC (Petrolether/Ether = 10+2, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 280 nm) reines 3-Hydroxy-2,4,6-trimethylbenzyl-acetat (**19**) vor. Schmp. 77–81 °C (Petrolether/Chloroform).

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 285 \text{ nm}$ (2418). – IR (KBr): 3390 (s, OH), 1727 cm^{-1} (s, Acetat). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.06$ (s, 3H, OAc), 2.22, 2.26 und 2.29 (jeweils s, 3H, CH_3), 4.60 (s, 1H, OH), 5.16 (s, 2H, CH_2O), 6.85 (s, 1H, 5-H) (s. Lit.⁴¹). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.7$ (q, CH_3), 15.9 (q, CH_3), 19.0 (q, CH_3), 20.9 (q, CH_3 von OAc), 61.5 (t, CH_2), 123.7, 124.0 (jeweils s, arom. C), 130.0 (d, C-5), 130.1, 130.7 (jeweils s, arom. C), 150.5 (s, C-3), 171.3 (s, C=O von OAc).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 O 23.05 Gef. C 69.19 H 7.62 O 23.11

Um herauszufinden, wie **19** gebildet worden war, erhitzte man Proben von **12a**, **14a**, **18** und des zugrunde liegenden 6-Acetoxy-3a,6,7,7a-tetrahydro-4,6,7a-trimethyl-7-oxo-3H-indazols 40 min bei 130 °C in der Schmelzpunktsapparatur von Mettler FP 1 und untersuchte das erkaltete Produkt anschließend durch HPLC (n-Hexan/Ether = 10+2, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 280 nm). **12a** und **14a** lieferten Gemische aus **12a**, **14a** und **18**. Das Pyrazolinderivat ergab **12a**, **14a**, **18** und **19**. **18** veränderte sich nicht.

5.10. 6-Acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**16a**)

5.10.1. *Darstellung von Pentamethylphenol*: Eine intensiv gerührte Mischung aus 8.0 g Hexamethyl-2,5-cyclohexadienon⁴², 170 g Zinkstaub, 200 ml Dimethylformamid und 2.4 ml Wasser erhitzte man 8 d unter Rückfluß. Die Reaktionslösung wurde filtriert und mit Methylchlorid versetzt. Aus der mit Wasser ausgeschüttelten und über MgSO_4 getrockneten organischen Phase erhielt man ein Rohprodukt, aus dem durch präp. HPLC (Petrolether/Essigester = 10+0.5, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.15 l/min) 2.85 g (39%) Pentamethylphenol gewonnen wurde. Schmp. 128–129 °C (Ether/Petrolether) (Lit.⁴³): 125 °C, Ethanol; Lit.⁴⁴): 127–129 °C, n-Hexan).

IR (KBr): 3100–3600 (s, OH), 1605 cm^{-1} (w, Benzolgerüst) (s. Lit.⁴⁵). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.20$ (s, 15H, CH_3), 4.47 (s, 1H, OH mit D_2O austauschbar).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.50 H 9.85

5.10.2. *Bleitetraacetat-Oxidation von Pentamethylphenol*: In einem mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer ausgestatteten 100-ml-Dreihalskolben legte man eine Suspension aus 8.0 g eissigfeuchtem Bleitetraacetat in 14 ml wasserfreiem Chloroform vor, in die eine Lösung von 2.0 g Pentamethylphenol in 20 ml wasserfreiem Chloroform so eingetropfelt wurde, daß die Reaktionstemp. 5 °C nicht überstieg. Nachdem noch 1 h weitergerührt worden war, beseitigte man

überschüssiges Bleitetraacetat mit Ethylenglycol und wusch die organische Phase nacheinander mit Wasser, gesättigter wäßriger Na_2CO_3 -Lösung und wiederum Wasser bis zur Neutralreaktion. Aus der mit MgSO_4 getrockneten Lösung hinterblieb nach Abziehen i. Vak. ein kristalliner Rückstand, aus dem durch präp. HPLC (Petrolether/Ether = 10+2, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.15 l/min) 1.73 g und nach Umkristallisieren aus Petrolether 1.41 g (52%) **16a** gewonnen wurden. Schmp. 85–87 °C (Lit.⁹⁾: 84–86 °C, Ether).

UV (n-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 315 nm (5108). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 321 nm (3802) (s. Lit.⁹⁾). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 321 nm (4286). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{max} (ϵ) = 357 (3523) und 324 nm (3721). – IR und ¹H-NMR: s. Lit.⁹⁾. – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 11.4, 13.5, 15.6, 18.1 (jeweils q, CH_3), 20.6 (q, CH_3 von OAc), 24.4 (q, 6- CH_3), 169.2 (s, C = O von OAc); wegen der δ -Werte für die Ring-C-Atome s. Tab. 9.

5.11. 2,6,6-Trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**2b**)⁴⁾

5.11.1. *Durch Allylbromierung und Dehydrobromierung*: Die Darstellung von 4-Brom-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-on (**20b**) geschah durch Allylbromierung von 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (**20a**)⁴⁶⁾ nach Lit.⁴⁷⁾. Eine Probe des erhaltenen Rohprodukts wurde zur Bestimmung der charakteristischen Eigenschaften von **20b** im Kugelrohr (Badtemp. 42–44 °C/0.05 Torr) destilliert.

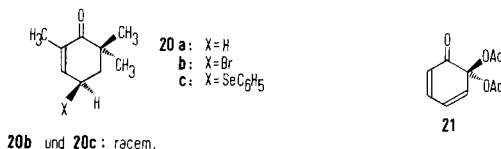
UV (n-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 230 nm (11737). – IR (Film): 1680 cm^{-1} (konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.12 (s, 3H, 6- CH_3), 1.18 (s, 3H, 6- CH_3), 1.82 (ψ s, 3H, 2- CH_3), 2.42 (dd, 2H, 5-H), 5.0 (m, 1H, 4-H), 6.73 (ψ s, 1H, 3-H).

Eine Lösung des Rohprodukts von **20b** (23 g) in 250 ml Dimethylformamid versetzte man mit 60 g Lithiumcarbonat und erhitze das Gemisch 2 h in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß. Nach Abkühlen im Eisbad wurde die Lösung filtriert, mit 500 ml Ether/Pentan (4:1) verdünnt, mit Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt. Den öligen Rückstand destillierte man im Kugelrohr (Badtemp. ca. 115 °C/15 Torr) und erhielt 7.5 g (55%, bezogen auf **20a**) **2b**, das lt. HPLC (n-Hexan/Essigester = 10:1, μ -Porasil, 1 ml/min, 254 und 313 nm) einheitlich war. Das monomere Dienon konnte in flüssigem Stickstoff längere Zeit aufbewahrt werden.

UV (n-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 299 (5202), 341 (132), 347 (136), 350 (142), 355 (154), 364 (145), 373 nm (148). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 308 nm (5130). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 308 nm (4700) (Lit.⁴⁸⁾). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{max} (ϵ) = 311 nm (5069). – IR (CCl_4): 1663 und 1648 cm^{-1} (s bzw. m, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.20 (s, 6H, 6- CH_3), 1.89 (ψ s, 3H, 2- CH_3), 6.08 [ψ q, $J_{4,5}$ = 9.5 Hz; 1H, 4-H], 6.19 [ψ d, $J_{3,5}$ = 1.8 Hz; 1H, 5-H], 6.84 [ψ d, $J_{3,4}$ = 5.8 Hz; 1H, 3-H]. Durch zusätzliches Einstrahlen in das Signal bei 6.84 wurden die Signale bei 6.08 und 6.19 zum AB-Quartett (J = 9.5 Hz), durch zusätzliches Einstrahlen in das Signal bei 1.89 wurden ψ d bei 6.84 zum dd und das ψ d des AB-Quartetts zum dd (J = 1.8 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 15.47 (q, 2- CH_3), 25.86 (q, 6- CH_3), 46.97 (s, C-6), 119.22 (d, C-4), 132.88 (s, C-2), 137.88 (d, C-3), 146.59 (d, C-5), 205.85 (s, C-1).

Dimeres Dienon wurde nach Bedarf monomerisiert. (Die Pyrolyse geschah in einer Kurzwegdestillationsapparatur i. Vak. einer Wasserstrahlpumpe; den Destillierkolben erhitze man mit der nichtleuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners, die Vorlage kühlte man im Eisbad.) Schmp. 110–111.5 °C (zunächst n-Hexan, dann Methanol/Wasser; Lit.⁴⁹⁾: 110.0–110.5 °C (Methanol/Wasser); Lit.⁵⁰⁾: 119.5–121 °C (n-Hexan); Lit.⁵¹⁾: 106–108 °C).

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 240 nm (8343); Lit.⁴⁹⁾: 240 nm (9000). – IR (CCl_4): 1725 (s, nichtkonjugiertes 6-Ringketon), 1685 cm^{-1} (s, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon) (Lit.⁴⁹⁾: 1723 und 1682 cm^{-1}). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.04 (s, 3H, CH_3), 1.13, 1.14, 1.16 (jeweils s, 9H, 3 CH_3), 1.30 (s, 3H, CH_3), 1.78 (ψ s, 3H, allyl. CH_3), 2.51 (m, 1H), 2.68 (m, 2H), 5.47 (ψ d, J = 7.7 Hz; 1H), 6.28 (m, 2H).



5.11.2. *Durch Phenylselenylierung und Eliminierung von Phenylselenigsäure*⁵²⁾: In einen 50-ml-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und Innenthermometer ausgestattet war, legte man 25 ml wasserfreies Tetrahydrofuran vor und tropfte in einer Stickstoffatmosphäre, die während der ganzen Reaktionsphase aufrecht erhalten wurde, 0,99 ml (6,5 mmol) Diisopropylamin. Nach Abkühlen auf -78°C wurden unter magnetischem Rühren 4,6 ml einer 1,4 M $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung ($n\text{-Hexan}$; 6,4 mmol) langsam zugefügt, weitere 15 min bei dieser Temp. gerührt und sodann eine Lösung von 690 mg (5 mmol) 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (20a)⁴⁶⁾ in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran eingetragen. Anschließend rührte man 0,5 h und tropfte eine Lösung von 1,4 g (7,3 mmol) Phenylselenylchlorid in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran rasch hinzu und rührte weitere 20 min. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml Ether/ $n\text{-Pentan}$ (1 : 1) verdünnt und mit 40 ml 0,5 N HCl versetzt. Die abgetrennte organische Phase wusch man nacheinander mit Wasser, sowie mit gesättigten wäßrigen Lösungen von NaHCO_3 und NaCl und trocknete über MgSO_4 . Das nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rohprodukt (1,46 g), in dem durch DC (Petrolether/Ether = 9 : 1) Edukt und Diphenyldiselenid erkannt werden konnten, wurde der präp. SC (Petrolether/Ether = 9 : 1, an 7 Platten) und die Hauptfraktion (670 mg) der Kugelrohrdestillation (ca. 115°C Badtemp./0,5 Torr) unterworfen.

UV ($n\text{-Hexan}$): λ_{max} (ϵ) = 240 nm (17070). – IR (Film): 1675 cm^{-1} (s, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,09 (s, 3H, 6- CH_3), 1,11 (s, 3H, 6- CH_3), 1,76 (ψ s, 3H, 2- CH_3), 2,03 (dd, J = 5,5 Hz; 1H, 5-H), 2,23 (dd, J = 10 Hz; 1H, 5-H), 4,11 (m, 1H, 4-H), 6,69 (ψ s, J = 1,5 Hz; 1H, 3-H), 7,29 (m, 3H, Phenyl-H), 7,59 (m, 2H, Phenyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OSe}$ (293,3) Ber. C 61,43 H 6,18 Se 26,92 Gef. C 61,24 H 6,21 Se 26,77

Zu einer Lösung des gewonnenen 2,6,6-Trimethyl-4-(phenylselenyl)-2-cyclohexen-1-ons (20c) (586 mg = 40%) in Methylenechlorid (25 ml) gab man 2 ml einer 30proz. wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (18 mmol) sowie 2 ml Pyridin und rührte 30 min bei Raumtemp. Anschließend wurde mit wäßrigen Lösungen von NaHCO_3 , HCl (2 N) und NaCl gewaschen. Die organische Phase trocknete man über MgSO_4 und unterwarf das nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rohprodukt der präp. SC (2maliges Entwickeln an 4 Platten mit Petrolether/Ether = 5 : 1). Das erhaltene Dienon 2b (27,2 mg; 10%, bezogen auf 20c) war nach 1 d vollständig dimerisiert und wurde nacheinander aus $n\text{-Hexan}$ und Methanol/Wasser umkristallisiert. Der Misch.-Schmp. mit einer authentischen Probe (s. Abschnitt 5.11.1) zeigte keine Depression; die IR-Spektren der Vergleichspräparate (in CCl_4) waren deckungsgleich.

5.12. 6-Dichlormethyl-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (7c): Darstellung nach Lit.⁵³⁾; Reinigung des Rohprodukts durch Filtration über Aluminiumoxid (basisch, Woelm; Akt.-St. III) mit Cyclohexan/Essigester = 7 : 3, präp. HPLC (Petrolether/Essigester = 10 + 1, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0,1 l/min) und Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. $75^\circ\text{C}/0,04$ Torr).

UV ($n\text{-Hexan}$): λ_{max} (ϵ) = 314 (4904), 364 (270), 385 (162), 403 nm (54). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 317 nm (4178). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{max} (ϵ) = 323 nm (4092). – IR (Film): 1650 und 1594 cm^{-1} (s bzw. m, Dienon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,27 (s, 3H, 6- CH_3), 1,91 (ψ s, 3H, 2- CH_3), 2,02 (ψ s, 3H, 4- CH_3), 6,06 (s, 1H, CHCl_2), 6,22 (ψ s, 1H, 5-H), 6,76 (ψ s, 1H, 3-H). Durch zusätzliches Einstrahlen in das Signal bei 1,91 (2,02) wurde ψ s bei 6,76 (6,22) zum d, J = 2 Hz (2 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15,2 (q, CH_3), 21,6 (q, CH_3), 24,5 (q, CH_3), 56,7 (s, C-6), 78,1 (d, CHCl_2), 131,4 (s, C-4), 131,9 (d, C-5), 132,6 (s, C-2), 142,7 (d, C-3), 187,0 (s, C-1).

5.13. 2,6-Dimethyl-6-(methylthiomethyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (**2d**)^{54,55)}

5.13.1. *Eintopfdarstellung*: Zu einer Lösung von 2.7 g (0.02 mol) *N*-Chlorsuccinimid in 90 ml wasserfreiem Methylenchlorid gab man bei -25°C eine Lösung von 4.92 g (0.04 mol) 2,6-Dimethylphenol in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Anschließend wurden bei gleicher Temp. 1.47 ml (0.02 mol) Dimethylsulfid zugetropft. Die inzwischen gelb gefärbte Lösung rührte man noch 2 h. Danach gab man 2.92 ml (0.02 mol) Triethylamin hinzu und ließ innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmen. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen worden war, nahm man den entstandenen Niederschlag in 150 ml wasserfreiem Ether auf, filtrierte vom Rückstand und extrahierte das Filtrat 3mal mit je 40 ml Claisen-Alkali. Die organische Phase wurde gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und i. Vak. eingeengt. Es hinterblieben 3.39 g eines Öls, das durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ether = 9:1, basisches Aluminiumoxid, Woelm; Akt.-St. III) gereinigt wurde. Man erhielt 2.9 g **2d** (80%, bezogen auf eingesetztes *N*-Chlorsuccinimid), das zur Entfernung von Lösungsmittelresten im Kugelrohr (Badtemp. ca. $75^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr) destilliert wurde.

UV (n-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 299 (4126), Schulter bei 369 (193), 391 (135), 426 nm (54). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 307 nm (3780) [Lit.²⁰): 308 nm (3600)]. – UV (2,2,2-Trifluorethanol): λ_{max} (ϵ) = 312 nm (3583). – IR (Film): 1655 und 1630 cm^{-1} (Dienon). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.2 (s, 3H, 6- CH_3), 1.9 (s, 3H, 2- CH_3), 2.03 (s, 3H, SCH_3), 2.85 (dd, 2H, SCH_2), 6.22–6.84 (m, 3H, 3-H, 4-H, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.4 (q, 2- CH_3), 17.6 (q, SCH_3), 25.2 (q, 6- CH_3), 44.4 (t, 6- CH_2), 51.8 (s, C-6), 121.2 (d, C-4), 133.4 (s, C-2), 138.3 (d, C-3), 144.1 (d, C-5), 204.5 (s, C-1).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}$ (182.2) Ber. C 65.89 H 7.74 S 17.59 Gef. C 65.80 H 7.62 S 17.60

5.13.2. *Darstellung über Dimethyl(succinimido)sulfonium-tetrafluoroborat*^{54,57)}: Zu einer Lösung von 0.68 g (5 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gab man bei -35°C zunächst 0.36 g (5 mmol) Dimethylsulfid und dann 0.98 g (5 mmol) Silbertetrafluoroborat und ließ das Gemisch 5 h bei Raumtemp. rühren. Nach 24 h Aufbewahren im Tiefkühlschrank wurde vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit wasserfreiem Ether versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht im Tiefkühlschrank filtrierte man das entstandene Kristallisat ab und erhielt nach Trocknen i. Vak. 0.93 g (75%) Dimethyl(succinimido)sulfonium-tetrafluoroborat. Schmp. 160°C .

IR (Paraffin): 1740 (s, 5-Ringimid), 1030 cm^{-1} (s, Tetrafluoroborat-Anion). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 3.42 (s, 6H, CH_3), 2.97 (s, 4H, CH_2).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{S}$ (247.0) Ber. C 29.17 H 4.08 B 4.38 F 30.76 N 5.67 S 12.98
Gef. C 29.32 H 4.01 B 4.26 F 30.51 N 5.74 S 13.15

Eine Lösung von 0.42 g (1.7 mmol) des zuvor beschriebenen Tetrafluoroborats in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzte man bei -25°C mit 0.42 g (3.4 mmol) 2,6-Dimethylphenol und gab nach 30 min Rühren 0.42 ml (1.7 mmol) Trimethylamin hinzu. Das Gemisch erreichte in 4 h Raumtemp. Nach Aufarbeitung wie in Abschnitt 5.13.1 erhielt man 244 mg (78%) eines Produkts, das in seinen Eigenschaften mit den in Abschnitt 5.13.1 beschriebenen übereinstimmt.

5.14. 6-Methyl-6-phenyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**1g**)³⁷⁾: Darstellung durch Pyrolyse⁵⁹⁾ des konstitutionsisomeren Fulvenepoxids⁶⁰⁾ bei $400^{\circ}\text{C}/10$ Torr. Das Pyrolysat grobreinigte man durch Filtration mit Petrolether/Ether (4:1) über die doppelte Gewichtsmenge Aluminiumoxid (basisch, Woelm; Akt.-St. III). Die Feinreinigung wurde unmittelbar vor der Verwendung von **1g** durch präp. HPLC (Petrolether/Essigester = 10+1, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.15 l/min; max. Menge pro Einspritzung: 10 g in 15 ml) vorgenommen. Reines **1g** fiel als hellgelbes Öl an, das im Tiefkühlschrank kristallin erstarrte und in der GC [5% SiR XE 60 auf Chromosorb W AW-DMCS 80–100 mesh; Temp. des Einspritzblocks: 230°C , der Säule: 150°C (isotherm); Re-

tentionszeit: 762 s], in der DC (Cyclohexan/Essigester = 4:1, Kieselgel) sowie in der HPLC (n-Hexan/Essigester = 10+0.5, μ -Porasil Waters, 0.5 ml/min, 254 und 313 nm; Retentionszeit: 24.5 min) jeweils nur einen Peak (Fleck) zeigte.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 299$ (3950), 365 (145), 381 (145), Schulter bei 396.5 (100), 415 nm (38) (s. Abb. 3 in Lit.⁶¹), Methylcyclohexan). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 308$ (3740), Schulter bei 356 nm (351) (s. Abb. 3 von Lit.⁶¹). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 313$ nm (3740) (s. Abb. 3 von Lit.⁶¹). – IR (Film): 1672, 1645 cm^{-1} (jeweils s, linear-konjugiertes Dienon). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.52$ (s, 3H, CH_3), 5.67–7.0 (m, 4H, Vinyl-H), 7.0–7.4 (m, 5H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 23.57$ (6- CH_3), 54.90 (C-6), 119.68 (C-4), 125.29 (C-2), 126.71 (*ortho*-C), 127.39 (*para*-C), 128.73 (*meta*-C), 140.60 (verbleibendes C), 141.34 (C-3), 147.63 (C-5), 203.13 (C-1).

5.15. 6,6-Diacetoxy-2,4-cyclohexadien-1-on (**21**)⁶²: Zu einer Lösung von 20 g Brenzcatechinsulfid und 5 Tropfen Pyridin in 50 ml wasserfreiem Eisessig, die 5 h unter Rückfluß erhitzt worden war, gab man nach Abkühlen auf Raumtemp. eine Lösung von 58 g Bleitetraacetat in 800 ml wasserfreiem Eisessig. Als das Oxidationsmittel verbraucht war (nach 12 h), wurde das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend abgezogen und das Konzentrat zwischen Ether und Wasser verteilt. Die organische Phase wusch man mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung sowie mit gesättigter NaCl -Lösung und trocknete über MgSO_4 . Der Rückstand wurde mit Benzol/Essigester (9:1) über 80 g Kieselgel filtriert und das im Eluat enthaltene Substanzgemisch durch präp. HPLC (Benzol/Essigester = 10+0.5, 2 Silica-Kartuschen Waters, 0.1 l/min) getrennt. Man erhielt 6.7 g (27%) Brenzcatechindiacetat und nach anschließender Kristallisation aus Ether/Petrolether 2.71 g (10%) **21**. Schmp. 124–132 °C (Lit.⁶³): 125–134 °C, Ether).

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 300$ (3787), 382 (88), 375 (93), 366 (96), 358 (98), 353 nm (90). – UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 306$ nm (3533). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 310$ nm (3382). – IR (KBr): 1762 (s, Acetat), 1690 und 1645 cm^{-1} (s bzw. w, konjugiert-ungesättigtes 6-Ringketon). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.12$ (s, 6H, OAc), 6.28 (ψ d, $J_{4,5} = 9.8$ Hz; 1H, 5-H), 6.35 [ψ d, $J_{2,3} = 9.9$ Hz; 1H, 2-H], 6.50 [ψ dd, $J_{3,4} = 6.1$ Hz und $J_{2,4} = 1.0$ Hz; 1H, 4-H], 6.93 [ψ dd, $J_{3,5} = 1.5$ Hz; 1H, 3-H]. Durch zusätzliches Einstrahlen in das Signal bei 6.50 (6.93) wurde ψ dd bei 6.93 (6.50) zum ψ d, $J = 9.9$ Hz (9.8 Hz) und ψ d bei 6.28 (6.35) zum ψ s, $J = 1.5$ Hz (1.0 Hz); s. ferner Lit.³⁰). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 20.3$ (q, CH_3 von OAc), 92.0 (s, C-6), 127.8 (d, olefin. C), 128.0 (olefin. C), 131.1 (d, olefin. C), 137.1 (d, olefin. C), 167.1 (s, C=O von OAc), 190.3 (s, C-1).

Literatur

- XIII. Mitteil.: G. Quinkert, H. Englert, F. Cech, A. Stegk, E. Haupt, D. Leibfritz und D. Rehm, Chem. Ber. **112**, 310 (1979).
- Einige Resultate wurden in einer Kurzmitteil. bekanntgegeben: G. Quinkert, G. Dürner, E. Kleiner, E. Haupt und D. Leibfritz, Angew. Chem. **91**, 584 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 556 (1979).
- Dissertation, Univ. Frankfurt am Main 1979.
- Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main 1979.
- Jetzige Adresse: Universität Bremen, Studienbereich 3.
- J. Derkosch und W. Kaltenecker, Monatsh. Chem. **88**, 778 (1957).
- A. L. Wilds und C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1712 (1946).
- G. Quinkert, B. Bronstert, D. Egert, P. Michaelis, P. Jürges, G. Prescher, A. Syldatk und H.-H. Perkampus, Chem. Ber. **109**, 1332 (1976).
- A. J. Waring, M. R. Morris und M. M. Islam, J. Chem. Soc. C **1971**, 3274.
- ^{10a}) A. J. Waring, Adv. Alicyclic Chem., Vol. 1, Ed.: H. Hart und G. J. Karabatsos, Academic Press, New York 1966. – ^{10b}) A. J. Waring, Oesterr. Chem. Ztg. **68**, 232 (1967).
- F. Wessely, J. Roy. Inst. Chem. **1959**, 424.

- 12) *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller und P. Klezl*, Monatsh. Chem. **90**, 96 (1959).
- 13) *E. Zbiral, F. Wessely und J. Jörg*, Monatsh. Chem. **92**, 654 (1961).
- 14) *E. Friedrich*, J. Org. Chem. **33**, 413 (1968).
- 15) *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen und H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **55**, 1113 (1972).
- 16) *H.-J. Hansen, B. Sutter und H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **51**, 828 (1968).
- 17) Wandelt sich die Polarität des Lösungsmittels, ändert sich auch das Elektronenabsorptionsspektrum eines linear-konjugierten Cyclohexadienons (s. hierzu Abb. 3). Ob Methanol oder Ethanol als Solvens verwendet wird, macht jedoch für die Lage des π^* , π -Absorptionsmaximums höchstens 1 nm aus (s. Abschnitt 5.1 für **1a**, 5.2 für **2a**, 5.3 für **3a**, 5.7 für **7a**, 5.11 für **2b**).
- 18) *J. Burgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen und H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **56**, 14 (1973).
- 19) *U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen und H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **56**, 75 (1973).
- 20) *M. G. Burdon und J. G. Moffat*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4725 (1967).
- 21) *B. Miller*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5115 (1965).
- 22) *E. Ravina, J. M. Montanes und M. T. Cobrerros*, An. Quim. **69**, 657 (1973).
- 23) *B. Miller*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6246 (1970).
- 24) *R. Hollenstein und W. von Philipsborn*, Helv. Chim. Acta **55**, 2030 (1972).
- 25) *W. Regel und W. von Philipsborn*, Helv. Chim. Acta **51**, 867 (1968).
- 26) ^{26a)} *W. R. Woolfenden und D. M. Grant*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1496 (1966). — ^{26b)} *J. B. Stothers*, Carbon-13 NMR Spectroscopy, S. 96, Academic Press, New York 1972.
- 27) *H. Budzikiewicz und J. Gunawan*, Monatsh. Chem. **104**, 876 (1973).
- 28) *F. Wessely und F. Sinwel*, Monatsh. Chem. **81**, 1055 (1950).
- 29) *J. Derkosch und W. Kaltenegger*, Monatsh. Chem. **90**, 877 (1959).
- 30) *W. A. Bubb, C. F. Fallick und S. Sternhell*, Org. Magn. Reson. **9**, 167 (1977).
- 31) *G. W. K. Cavill, E. R. Cole, P. T. Gilham und D. J. McHugh*, J. Chem. Soc. **1954**, 2785.
- 32) *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely*, Monatsh. Chem. **88**, 1069 (1957).
- 33) *F. Wessely und W. Metlesics*, Monatsh. Chem. **85**, 637 (1954).
- 34) *F. Wessely, J. Koltan und W. Metlesics*, Monatsh. Chem. **85**, 69 (1954).
- 35) *P. Polony*, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main 1979.
- 36) Die Homologisierung geschah in Anlehnung an Lit.²⁷⁾; dort wurde das intermediäre Pyrazolinderivat jedoch weder erwähnt, noch pyrolysiert. Wir haben uns davon überzeugt, daß es zwischendurch auftritt.
- 37) *G. Wiech*, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main 1979.
- 38) *J. Derkosch und W. Kaltenegger*, Monatsh. Chem. **90**, 872 (1959).
- 39) *H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely*, Monatsh. Chem. **90**, 609 (1959).
- 40) Das Pyrolyseprodukt des aus **7a** und Diazomethan erhaltenen Cycloaddukts ist nur ungenügend beschrieben worden¹²⁾. Von den beiden möglichen 2,4-Cyclohexadien-1-onen **12a** und **14a** wurde das letztere früher nicht erwähnt.
- 41) *W. Silhan*, Monatsh. Chem. **99**, 293 (1968).
- 42) *H. Hart, P. M. Collins und A. J. Waring*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1005 (1966).
- 43) *A. W. Hofmann*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1821 (1885).
- 44) *B. V. Gregorovich, K. S. Y. Liang, D. M. Clugston und S. F. Mac Donald*, Can. J. Chem. **46**, 3291 (1968).
- 45) *J. Leitich und F. Wessely*, Monatsh. Chem. **95**, 129 (1964).
- 46) Das Präparat verdanken wir Herrn Dr. *M. Pape*, BASF Aktiengesellschaft.
- 47) *Z.-I. Horii, T. Yamami, M. Ito und M. Hanaoka*, Chem. Pharm. Bull. **16**, 848 (1968).
- 48) *P. M. Collins und H. Hart*, J. Chem. Soc. C **1967**, 1197.
- 49) *T. L. Brown, D. Y. Curtin und R. R. Fraser*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4339 (1958).
- 50) *D. Y. Curtin und A. R. Stein*, Org. Synth. **46**, 115 (1966).
- 51) *D. A. Otieno, G. Pattenden und C. R. Poplestone*, J. Chem. Soc., Perkin I **1977**, 196.
- 52) In Anlehnung an: *H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5434 (1975).
- 53) *T. Hiyama, Y. Ozaki und H. Nozaki*, Tetrahedron **30**, 2661 (1974).
- 54) *B. Hildebrand*, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main 1977.
- 55) *o*-Alkylierungen von Phenolen via Oxasulfoniumsalzen nach Art einer *Sommelet/Hauser*-Umlagerung sind kürzlich beschrieben worden⁵⁶⁾.
- 56) *P. G. Gassman und D. R. Amick*, Tetrahedron Lett. **1974**, 889, 3463; J. Am. Chem. Soc. **100**, 7611 (1978).

- 57) Zur Darstellung von Dialkyl(succinimido)sulfonium-tetrafluoroboraten s. Lit.⁵⁸⁾.
58) M. Haake und H. Benack, *Synthesis* **1976**, 308.
59) K. Alder, F. H. Flock und H. Lessenich, *Chem. Ber.* **90**, 1709 (1957).
60) J. L. Kice und F. M. Parham, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3792 (1958).
61) G. Quinkert, *Pure Appl. Chem.* **33**, 285 (1973).
62) Die Darstellung geschah durch Bleitetraacetat-Oxidation von Brenzcatechin-monoacetat in Anlehnung an Lit.⁶³⁾; letzteres war *in situ* aus Brenzcatechin-sulfit⁶⁴⁾ gewonnen worden.
63) F. Wessely und J. Koltan, *Monatsh. Chem.* **84**, 291 (1953).
64) A. Green, *J. Chem. Soc.* **1927**, 500.

[351/79]