

Sterisch gehinderte Doppelbindungssysteme, 2¹⁾

Über die Darstellung hochsubstituierter 1,3-Diene

Henning Hopf* und Helmut Lipka

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 28. Februar 1991

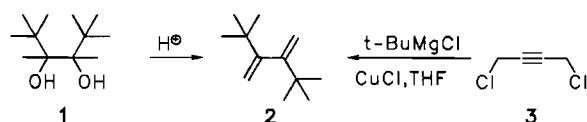
Key Words: 1,3-Butadienes, polyalkyl- / Allenes / Rearrangement, propargylic, S_N2' / 1,3-Dienes, orthogonal / Organocuprates

Sterically Hindered Double Bond Systems, 2¹⁾. – On the Preparation of Highly Substituted 1,3-Dienes

Highly alkylated 1,3-dienes may be prepared by treatment of 2-butyne-1,4-diol derivatives with organocuprates in good yield. Thus, the 2,3-dialkylated butadienes **6a–d** are obtained by treating the diacetate **4** with two equivalents of the cuprates prepared from the Grignard reagents **5a–d** with CuBr/LiBr. Analogously, *meso*-**14** is converted into a mixture of the di-*tert*-butyl-2,4-hexadienes (*Z,E*)- and (*Z,Z*)-**15**. The procedure may be extended to the synthesis of unsymmetrically substituted 1,3-dienes by either treating the appropriate diacetates

with two equivalents of the same cuprate as exemplified by the conversion of **18** into **19a** and **19b** or by employing a stepwise approach in which only one reactive acetate leaving group is available for the cuprate reagent at any given time, thus allowing the change of the organometallic reagent in the course of the synthesis (preparation of the dienes **26** from the monoacetates **22**). The mechanisms of these reactions as well as those of several reactions leading to sideproducts are discussed.

2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien (2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-dimethylenhexan, **2**) wurde erstmals 1939 von Backer durch säurekatalysierte Dehydratisierung von 2,2,3,4,5,5-Hexamethyl-2,3-butandiol (**1**) – dem Pinakol von Pinakolon – hergestellt und anhand einiger einfacher Reaktionen (Brom-Anlagerung, katalytische Hydrierung) charakterisiert²⁾.



Ein späterer, besonders bequemer Zugang zu **2** stammt von Brandsma et al. und besteht in der Kupfer(I)-katalysierten Reaktion von 1,4-Dichlor-2-buten (**3**) mit überschüssigem *tert*-Butylmagnesiumchlorid³⁾. Durch Variation der Abgangsgruppen in **3** und des metallorganischen Reagenz läßt sich diese formal als doppelte S_N2'-Reaktion zu bezeichnende Alkylierungs-Reaktion zu einer allgemeinen Synthese für 2,3-Dialkyl-1,3-butadiene ausbauen⁴⁾, wobei die Einführung voluminöser Reste besonders gut durch Kupfer(I)-iodid-katalysierte Umsetzung von 1,4-Bis-(diethoxyphosphinoxy)-2-buten mit entsprechenden Grignard-Reagenzien gelingt⁵⁾.

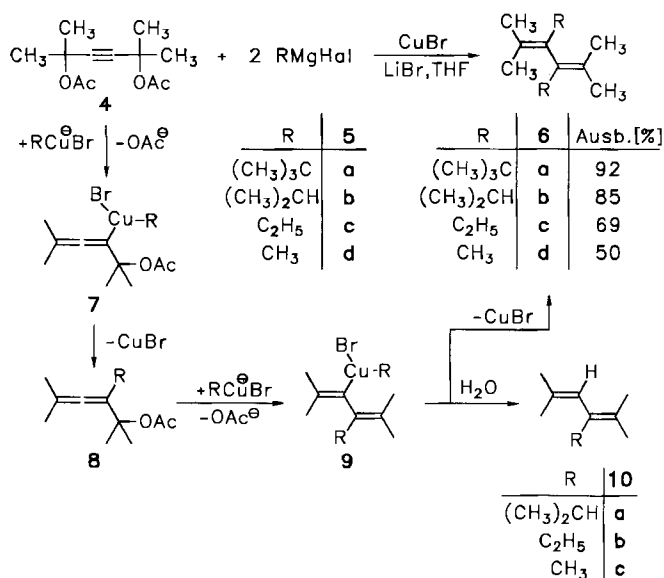
Sterisch hochgehinderte Diene wie **2** stoßen zwar in neuerer Zeit auf zunehmendes Interesse in präparativen⁶⁾ und strukturellen Untersuchungen⁷⁾, dennoch waren wir überrascht, daß über diese Substanzklasse offenbar kaum systematische Untersuchungen vorliegen. Trotz der Bedeutung, die z.B. **2** und auch dem niedriger alkylierten 2-*tert*-Butyl-1,3-butadien als Modellsubstanzen beim Studium des Tor-

sionsenergiepotentials konjugierter Diene zukommt⁷⁾, sind beispielsweise Elektronenbeugungsuntersuchungen, die bei der Konformationsanalyse von 1,3-Butadien und zahlreichen seiner Methyl-Derivate eine so große Rolle gespielt haben⁸⁾, für die obigen *tert*-Butyl-Verbindungen noch nicht bekannt geworden⁹⁾. Kraftfeldberechnungen zufolge soll der Winkel zwischen den Doppelbindungsebenen von **2** nicht weit von 90° entfernt liegen, was seine Bezeichnung als „orthogonales Butadien“ rechtfertigt^{7,10)}. Was das chemische Verhalten hochalkylierter 1,3-Diene anbelangt, so interessieren uns derzeit besonders ihre klassischen Olefin-Reaktionen wie Hydrierung, Hydratisierung, Epoxidierung, Halogen-Addition u.a. Durch diese Reaktionen sollten sich zum einen hochgehinderte gesättigte Derivate mit interessanten chemischen und stereochemischen Eigenschaften gewinnen lassen (von **2** existieren beispielsweise *meso*- und *rac*-Diepoxide)⁶⁾. Andererseits ist aber auch denkbar, daß die bei geeigneter Substitution zu erwartenden Reaktivitätsunterschiede zwischen den Doppelbindungen zu neuartigen hochsubstituierten, funktionalisierten Monoolefinen führen. Besonders reizvoll ist im Zusammenhang der unvollständigen Absättigung der π-Elektronen die 1,4-Addition an hochalkylierte 1,3-Diene, weil mit dieser Reaktion ein erneuter Anlauf zu dem noch immer unbekanntem Tetra-*tert*-butylethen^{1,11)} begonnen werden könnte.

Voraussetzung zur Verwirklichung all dieser Pläne sind leistungsfähige Darstellungsmethoden für die verschiedenen Butadiene. Die erwähnten Literaturmethoden^{2–5)} nutzend und erweiternd, haben wir uns zunächst auf die Herstellung symmetrischer und unsymmetrischer per- und polyalkylierter 1,3-Diene konzentriert.

Gleichartig substituierte 1,3-Diene

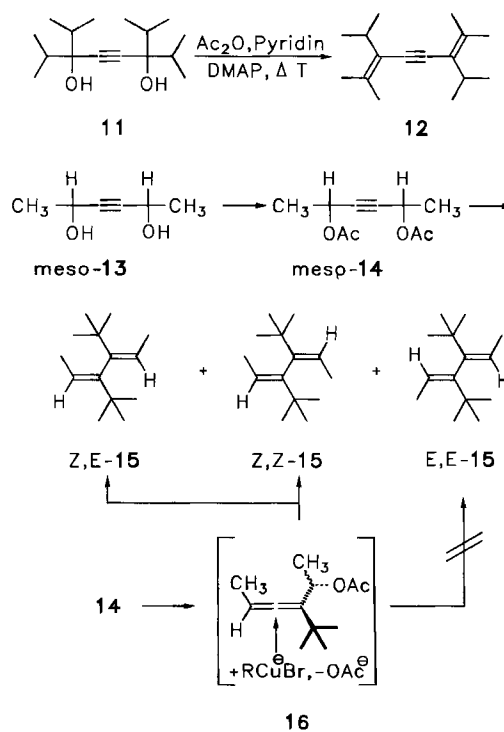
Zur Synthese von 1,3-Dienen, die in den zentralen (C-2, C-3) und terminalen Positionen (C-1, C-4) gleiche Substituenten tragen, bieten sich Alkylierungs-Reaktionen vom Typ **3** → **2** unter Verwendung der im Handel erhältlichen bzw. sehr leicht herstellbaren Polyalkyl-Derivate von 2-Butin-1,4-diol an. Als metallorganische Komponenten empfehlen sich komplexe Cuprate der allgemeinen Struktur $\text{RCu} \cdot \text{LiBr} \cdot \text{MgBrHal}$, die sich durch Zugabe einer Lösung des Grignard-Reagens RMgHal in Tetrahydrofuran zu einer Suspension von Lithiumbromid und Kupfer(I)-bromid in Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen herstellen lassen. Nach McDonald und Mitarbeitern¹²⁾ reagieren Propargylacetate mit diesen Organokupfer-Verbindungen ausschließlich unter $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Umlagerung. Wie die folgenden Dialkylierungen mit **4** zeigen, verhält sich dieses „doppelte Propargylacetat“ analog, indem es mit den Grignard-Reagenzien **5a–d** in keinem Fall acetylenische, durch doppelte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution gebildete Kupplungsprodukte liefert.



Die gewünschten polyalkylierten Diene **6** wurden in meist guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert und durch die üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert (Exp. Teil). Die Diene **6b/d** sind literaturbekannt¹³⁾; das hier beschriebene Herstellungsverfahren ist jedoch einfacher und ertragreicher. Im Falle der Reaktion mit **5b–d** lassen sich aus den Produktgemischen gaschromatographisch kleinere Mengen (max. 20%) der Monoalkylierungs-Produkte **10a–c** abtrennen. Die Beobachtung, daß bei derartigen Reaktionen neben alkylierten auch nichtalkylierte Substitutionsprodukte auftauchen, wurde bereits vor einigen Jahren von Crabbé et al. gemacht¹⁴⁾. Überträgt man die mechanistischen Vorstellungen dieser Autoren auf die Alkylierung von **4**, so wird hieraus zunächst das Cuprat **7** gebildet, das durch Umlagerung und gleichzeitige Abspaltung von Kupfer(I)-bromid in das Monosubstitutionsprodukt **8** übergeht (s. u.). Wiederholung dieses Stufenprozesses führte zu den Zielmolekülen **6**, wobei die dabei durchlaufene Zwi-

schwenverbindung **9** offenkundig gelegentlich so langlebig ist, daß sie zu den Monosubstitutionsprodukten **10** hydrolysiert werden kann. Daß tatsächlich ein recht komplexer Mechanismus vorliegen muß, zeigten die folgenden Experimente. Werden bei langsamer Erwärmung des Reaktionsgemischs ($-70 \rightarrow +15^\circ\text{C}$) bei -70°C Proben gezogen und diese nach Hydrolyse gaschromatographisch untersucht, so findet man, daß schon nach 10 Minuten das Edukt völlig umgesetzt ist und sich bis zu drei Zwischen- bzw. Hydrolyse-Produkte gebildet haben. Bei Probennahme oberhalb 0°C ließ sich bei der Reaktion mit **5a** nur das Dialkylierungs-Produkt **6a** nachweisen. Mit **5b–d** wurde jedoch mindestens ein Nebenprodukt gebildet. Offenbar lagern sich die Reaktionsintermediate um so schneller um, je sperriger der einzuführende Alkyl-Rest ist. Da die Fragestellung der vorliegenden Arbeit eine andere war, wurde die Strukturaufklärung dieser verschiedenen Zwischenverbindungen zunächst zurückgestellt.

Um zu erkunden, ob auf dem beschriebenen Wege auch Diene mit sterisch anspruchsvolleren Resten als der Methyl-Gruppe in 1- und 4-Stellung erhalten werden können, wurde das Diol **11** durch Reaktion von Diisopropylketon mit 1,2-Dibromethan in Gegenwart von überschüssigem Natriumamid hergestellt¹⁵⁾. Der Alkohol erwies sich als überraschend reaktionsträge: Nach fünftägiger Behandlung mit Acetanhydrid bei 90°C in Pyridin, dem ca. 10% 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) zugesetzt worden war, ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch lediglich eine partielle Umsetzung zu einem Monoacetat nachweisen. Auch durch Verschärfung der Veresterungsbedingungen (Rückflußerhitzen, 115°C , 2 Tage) ließ sich das benötigte Diacetat nicht gewinnen; stattdessen trat vollständige Dehydratisierung von **11** zum Dienin **12** ein.



Sind die Termini des späteren Dien-Systems niedriger substituiert als im Falle **6a–d** oder die Alkyl-Gruppen nicht mehr identisch, muß mit der Bildung diastereomerer Butadiene gerechnet werden, nicht zuletzt deshalb, weil auch schon die Ausgangs-Diole als Gemische aus *meso*- und *rac*-Form vorliegen können. Die Reaktion des Diacetats **14** von 3-Hexin-2,5-diol (**13**) mit *tert*-Butylmagnesiumbromid unter den obigen Bedingungen bestätigte diese Überlegungen. Im Handel wird **13** in Form eines halbfesten Öls angeboten, das offenkundig beide Diastereomere enthält. Saugt man nämlich vom Bodenkörper ab und kristallisiert diesen aus Essigester um, so erhält man einen farblosen Feststoff, bei dem es sich laut Literaturvergleich¹⁶ um *meso*-**13** handelt.

Das daraus hergestellte Diacetat *meso*-**14** liefert mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid-CuBr·LiBr bei -70°C in Tetrahydrofuran mit 86% Ausbeute ein Produktgemisch, das laut analytischem Gaschromatogramm aus zwei Komponenten im Verhältnis 1:3 besteht¹⁷. Eine destillative Trennung (Spaltrohrkolonne) der beiden Verbindungen gelang nicht, jedoch ließen sie sich im präparativen Gaschromatographen auf rund 85% anreichern. Bei dem in geringer Menge anfallenden Alkylierungs-Produkt handelt es sich um (*Z*, *E*)-**15**, wie sich aus der doppelten Zahl seiner ^{13}C -NMR-Signale sofort ergibt. Das wesentlich bandenärmere (symmetrischere) Kernresonanzspektrum des Hauptprodukts sprach für eine einheitliche Konfiguration an beiden Doppelbindungen. Daß es sich dabei um die (*Z,Z*)-Anordnung handelt, ergibt sich aus den $^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen zwischen den quartären Kohlenstoff-Atomen der *tert*-Butyl-Gruppen und den Vinyl-Protonen. Der gefundene Wert von 5.4 Hz spricht für die *cis*-Anordnung der Kopplungspartner; $^3J_{\text{C,H}}(\textit{trans})$ -Kopplungskonstanten von Allyl-Systemen liegen typischerweise zwischen 10 und 13 Hz¹⁸, ein Wert, der auch bei (*Z,E*)-**15** beobachtet wird (9.2 Hz) und dessen $^3J_{\text{C,H}}(\textit{cis}) = 5.2$ Hz beträgt.

Das völlige Fehlen von (*E,E*)-**15** im Reaktionsgemisch läßt sich vermutlich auf eine sterische Behinderung des Cuprat-Angriffs auf die (nichtisolierte) monoalkylierte Zwischenverbindung **16** zurückführen. Die metallorganische Spezies sollte sich diesem Allen bevorzugt von der terminalen Methyl-Gruppe abgewandten Seite nähern, wodurch in jedem Fall eine (*Z*)-konfigurierte Doppelbindung entsteht. Andererseits kann die in **16** noch vorhandene Acetat-Gruppierung unterschiedliche Orientierungen einnehmen, so daß die zweite Doppelbindung des Dien-Produkts entweder (*E*)- oder (*Z*)- konfiguriert sein kann.

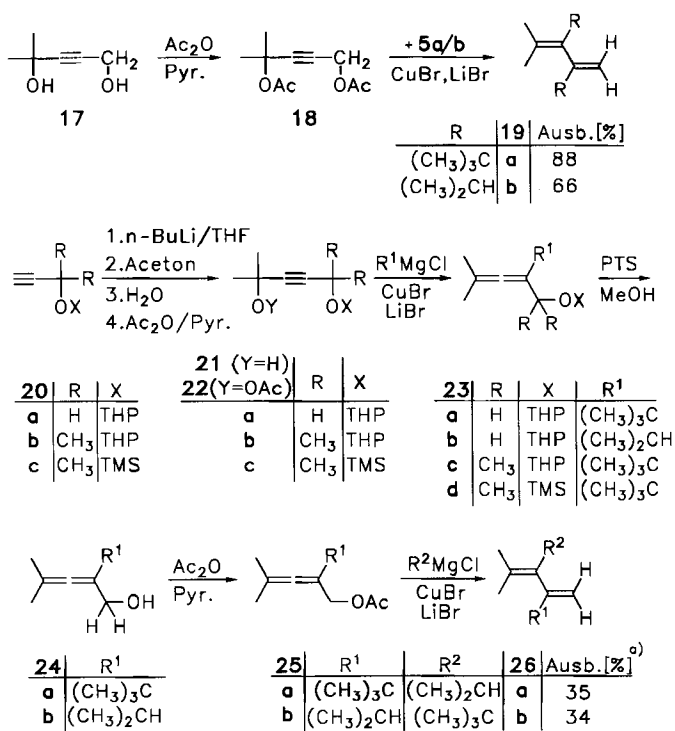
Ungleichartig substituierte 1,3-Diene

Zu dieser Gruppe zählen zwei Typen von Polyalkylbutadienen, deren Darstellungswege sich – solange man dem obigen Konzept der doppelten Propargyl-Umlagerung 1,4-funktionalisierter 2-Alkine treu bleibt – in ihrem Aufwand erheblich voneinander unterscheiden. Die Einführung unterschiedlicher Substituenten in die endständigen Positionen sollte keine großen Schwierigkeiten bereiten, da ja lediglich entsprechend alkylierte 2-Butin-1,4-diole benötigt werden. Diese werden entweder im Handel angeboten oder sind mit

den Methoden der Reppe-Chemie aus Acetylen und entsprechenden Aldehyden und Ketonen in großer struktureller Vielfalt leicht erhältlich. Will man jedoch unterschiedliche Alkyl-Reste in nichtterminale Positionen einführen, so scheidet der Weg, ein Substrat mit zwei gleichen Abgangsgruppen (wie z. B. **4** oder **14**) sukzessive mit zwei unterschiedlichen Organometall-Verbindungen **5** zu behandeln, von vornherein aus, weil sich bei dieser Vorgehensweise die Bildung von (schwer trennbaren) Gemischen kaum vermeiden lassen dürfte. Zur Gewinnung dieses Substitutionstyps bietet sich vielmehr an, verschiedene Abgangsgruppen zu verwenden und deren unterschiedliche Reaktivität auszunutzen.

Wie die folgenden (ausgewählten) Beispiele demonstrieren, ließen sich beide Synthesewege realisieren.

Die terminal ungleichartig substituierten Diene **19a** und **b** ließen sich bequem aus dem Butindiol **17**¹⁹ über das Diacetat **18** und dessen doppelte Alkylierung mit **5a** bzw. **5b** unter den bereits geschilderten Bedingungen herstellen. Beide Kohlenwasserstoffe wurden in guten Ausbeuten erhalten (alle Stufen) und durch die im Exp. Teil angegebenen spektroskopischen Daten identifiziert.



a) über alle Stufen, ausgehend von **20a**

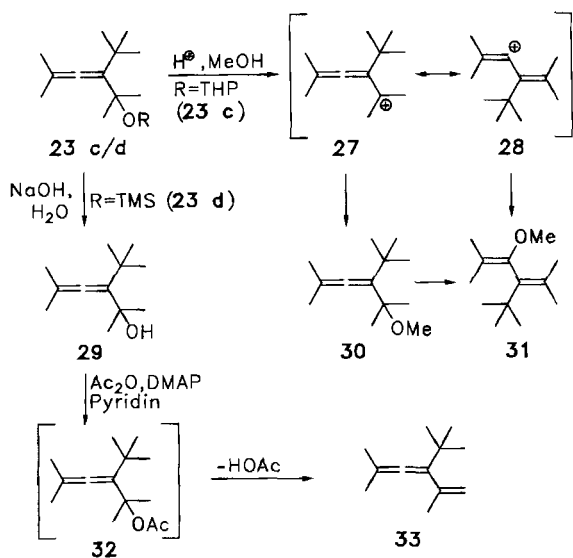
Werden andererseits unterschiedliche Alkylgruppen im Molekülinnern des Diens gewünscht, so empfiehlt sich eine Vorgehensweise, die an tetraalkylierten Dienen **26a** und **b** demonstriert werden soll. Propargyltetrahydropyranylether (**20a**) wird zunächst auf konventionelle Weise mit Aceton kettenverlängert und der dabei gebildete tertiäre Alkohol **21a** in das Acetat **22a** übergeführt.

Erwartungsgemäß wird bei der sich anschließenden Alkylierung mit R¹MgCl (= **5a** und **5b**) nur die Acetat-Gruppe substituiert, und es entstehen die Allenylether **23a** und **b**,

die sich durch Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure (PTS) in Methanol zu den Alkoholen **24a** und **b** spalten lassen. Erneute Veresterung (zu **25a/b**) schafft die Voraussetzung zur Zweit-Alkylierung, die im Schlußschritt mit R^2MgCl (= **5b** und **5a**) zu **26a** bzw. **b** durchgeführt wird. Mit Ausnahme der Hydrolyse von **23**, die mit 60–70% Ausbeute verläuft (s.u.), liegen die Ausbeuten aller anderen Schritte dieser Reaktionsfolge (z.T. deutlich) oberhalb von 80%, so daß sich die Zielverbindungen **26** im Grammaßstab gewinnen lassen.

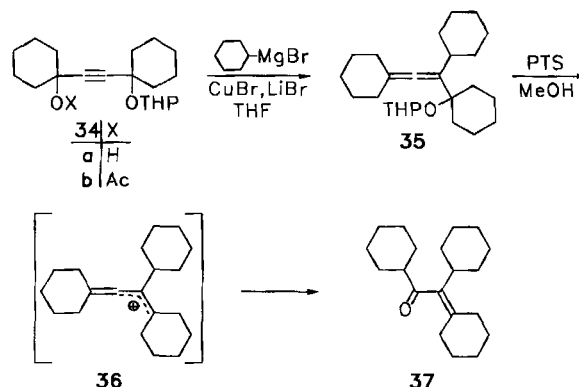
Neben- und Konkurrenzreaktionen

Wie die bisher vorgestellten Beispiele zeigen, stellt die doppelte Alkylierung von 2-Butin-1,4-diol-Derivaten mit kupferorganischen Verbindungen ein Verfahren beträchtlicher Anwendungsbreite zur Gewinnung hochalkylierter 1,3-Diene dar. Die einzige bedeutsame Nebenreaktion, die wir bisher beobachtet haben, tritt bei der Entschützung der Allenether **23** auf und wird offenbar durch Polyalkyl-Substitution begünstigt. So läßt sich der THP-Ether **23c** zwar aus **20b** über **21b** und **22b** leicht gewinnen, doch liefert seine Methanolyse in Gegenwart von PTS nur den Enoether **31** und mit dem weniger stark sauren Pyridin/*p*-Toluolsulfonsäure-Komplex (PPTS)²⁰ vorwiegend den isomeren Allenether **30**. Setzt man **30** in Methanol dem Einfluß von PTS aus, so isomerisiert es – wie gaschromatographisch gezeigt wurde – zu dem konjugierten Ether **31**. Als Vorstufen dieser beiden Solvolyseprodukte bieten sich die Kationen **27** und **28** an.



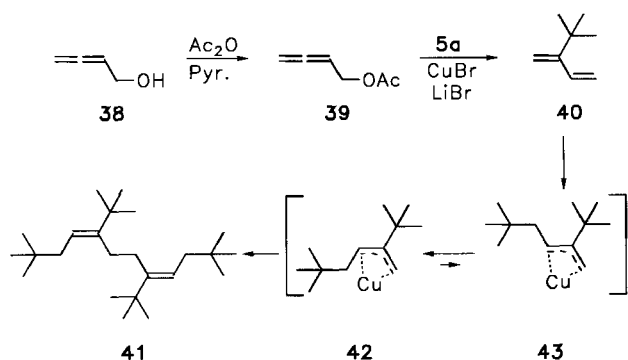
Werden die sauren Reaktionsbedingungen umgangen, indem man den gleichfalls leicht herstellbaren Trimethylsilyl-ether **23d** (**20c** → **21c** → **22c**) mit wäßriger Natriumhydroxid-Lösung behandelt, so kann zwar der gewünschte Allenalkohol **29** isoliert werden, jedoch tritt bei dessen versuchter Veresterung mit Acetanhydrid/DMAP in Pyridin Eliminierung zum Vinylallen **33** ein. Die Bildung und das Verschwinden einer Zwischenverbindung im Verlaufe dieses Prozesses, von der wir annehmen, daß es sich um das Acetat

32 handelt, läßt sich durch analytische Gaschromatographie verfolgen. Ein ähnliches Verhalten wie bei **23c** wurde bei dem durch Alkylierung des „gemischten“ Edukts **34b** mit Cyclohexylmagnesiumbromid erhältlichen Ethers **35** beobachtet, der bei der Entfernung der Schutzgruppe – vermutlich über das intermediär gebildete Carbokation **36** – in das α , β -ungesättigte Keton **37** übergeht. In diesem Fall wird die bei der Hydrolyse von **23c** zu **31** „steckengebliebene“ Rupe-Umlagerung²¹) also vollendet.



Daß auch bei vergleichsweise niedrig substituierten Reaktionszwischenstufen Konkurrenz- und Folgereaktionen auftreten können, wurde abschließend bei der Darstellung von für Vergleichszwecke benötigtem 2-*tert*-Butyl-1,3-butadien (**40**) beobachtet. Zur Gewinnung dieses bereits früher auf mehreren Wegen hergestellten Butadiens²²), bot sich nach den obigen Erfahrungen die Reaktion des aus 2,3-Butadien-1-ol (**38**)²³) leicht herstellbaren Acetats **39**²⁴) mit dem Cuprat aus **5a** und CuCl/LiBr an. Die Alkylierung mit zwei Äquivalenten Organocuprat lieferte das erhoffte **40** jedoch nur in Spuren; Hauptprodukt war ein hochsiedendes $C_{24}H_{46}$ -Kohlenwasserstoff-Gemisch. Laut GC/MS-Analyse bestand dieses aus mindestens drei Isomeren, von denen eines jedoch mit einem Produktanteil von 90% deutlich überwog. Dieses Hauptprodukt wurde durch Umkristallisation aus Ethanol in analysenreiner Form abgetrennt und durch die im Exp. Teil aufgeführten spektroskopischen Daten als (*E,E*)-5,8-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-4,8-dodecadien (**41**) charakterisiert. Die Vermutung, daß zu seiner Bildung schon entstandenes Dien **40** mit überschüssigem *tert*-Butylcuprat weiterreagiert, wird durch die Beobachtung gestützt, daß eine Reduktion der Cuprat-Menge (1.6 Äquivalente) zu einem Anstieg der Ausbeute von **40** (13%) führt. Seit Arbeiten Normants aus den 70er Jahren ist bekannt, daß *tert*-Butylcuprat bei $-50^\circ C$ an 1,3-Butadien und Isopren, nicht jedoch an Diene mit terminalen Substituenten addiert werden kann²⁵). Die Addukte sind wiederum Cuprate, die beispielsweise mit elektrophilen Reagenzien abgefangen werden können, wobei sowohl 1,2- wie 1,4-Addition [unter Bildung von (*E/Z*)-Olefin-Gemischen] eintritt. Bot man den Primäraddukten kein Elektrophil an, sondern erwärmte die Lösung auf $0^\circ C$, so entstanden Dimere, deren Strukturen jedoch seinerzeit nicht ermittelt wurden. Ein analoger, mit hochgradiger Selektivität verlaufender Additions/Dimerisierungs-Prozess dürfte auch im obigen Falle vorliegen. Dabei

wird das Reaktionsgeschehen offenkundig auf allen Stufen von den raumbeanspruchenden *tert*-Butyl-Gruppen gesteuert.



Das beginnt mit der *tert*-Butylierung von **40** (Angriff auf dessen leichter zugängliche 4-Position), setzt sich mit der geometrischen Äquilibrierung des Primäraddukts **43** fort, dessen Diastereomer **42** sterisch weniger gehindert sein sollte und endet mit der oxidativen Dimerisierung, die bevorzugt zum (*E,E*)-Isomer **41** führt, weil darin die Wechselwirkungen zwischen den voluminösen Substituenten minimiert sind.

Das chemische und spektroskopische Verhalten der in dieser Arbeit beschriebenen, sowie weiterer, nach analogen Methoden hergestellter hochsubstituierter 1,3-Diene wird Gegenstand zukünftiger Untersuchungen dieser Serie sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der BASF Aktiengesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Personal- und Sachmittel.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 1420. — UV: Beckman UV 5230. — NMR: Varian EM-360, Bruker AM 400; CDCl₃ als Lösungsmittel; ¹H (400 MHz): Standard TMS, δ = 0; ¹³C (101 MHz): Standard CDCl₃, δ = 77.05. Der Substitutionsgrad der C-Atome wurde durch DEPT-135-Messungen ermittelt. — MS: Finnigan 8430 (70 eV). — GC/MS: Carlo Erba HRGC 5160, 15-m-SE-30-Kapillarsäule/Finnigan MAT 8430 (40 eV). — GC: analytisch: DANI 3800 HR, 15-m-SE-30-Kapillarsäule; präparativ: Varian Aerograph 920 und Intersmat Serie IGC 131 M (4 m 20% SE-30 und 2 m 20% XE-60 auf Chromosorb-W). — DMAP: 4-(Dimethylamino)pyridin; PTS: *p*-Toluolsulfonsäure; PPTS: Pyridin/*p*-Toluolsulfonsäure. Die folgenden Edukte und Zwischenverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: 2,5-Diacetoxy-2,5-dimethyl-3-hexin (**4**)²⁶, meso-2,5-Diacetoxy-3-hexin (meso-**14**)¹⁶, 4-Methyl-2-pentin-1,4-diol (**17**)¹⁹, 2-(1,1-Dimethylpropargyloxy)tetrahydropyran (**20b**)²⁷, 1,1-Dimethylpropargyltrimethylsilylether (**20c**)²⁸, 2-Methyl-5-tetrahydropyranyloxy-3-pentin-2-ol (**21a**)¹⁹, 2,3-Butadien-1-ol (**38**)²³ und 1-Acetoxy-2,3-butadien (**39**)²⁴. — meso-3-Hexin-2,5-diol (meso-**13**) und 2-(Propargyloxy)tetrahydropyran (**20a**) sind kommerziell erhältlich.

Alkylierung von 2,5-Diacetoxy-2,5-dimethyl-3-hexin (**4**)

a) 3,4-Di-*tert*-butyl-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**6a**): Eine Lösung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid (**5a**, 0.14 mol), hergestellt aus 3.40 g (0.14 mol) Magnesium-Spänen und 15.2 ml (0.14 mol) *tert*-Butylchlorid in 200 ml absol. THF, wurde über ein Umfüllstück mit Fritte in einen Tropftrichter übergeführt und bei –50 °C (Methanol/Trockeneis-Bad) zu einer Suspension aus 20.1 g (0.14 mol)

Kupfer(I)-bromid und 12.2 g (0.14 mol) Lithiumbromid in 210 ml THF gegeben. Die resultierende Suspension wurde noch 15 min bei dieser Temperatur heftig gerührt (KPG-Rührer), anschließend die Reagenzmischung auf –70 °C gekühlt und eine Lösung von 11.3 g (0.05 mol) **4** in 20 ml THF so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur –65 °C nicht überstieg. Dann wurde das Kühlbad entfernt und nach weiterem 1stdg. Rühren der gesamte Kolbeninhalt in 600 ml ges. NH₄Cl-Lösung gegeben. Zur vollständigen Hydrolyse wurde 2 h heftig gerührt und anschließend mehrfach mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Extrakte wurden mit NH₄Cl-, NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Die nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende gelbe Flüssigkeit wurde fraktioniert; Ausb. 10.2 g (92%) **6a**, farbloses Öl, Sdp. 116 °C/15 Torr, n_D²⁰ = 1.4813. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w), 3010 (vs), 2980 (vs), 2930 (vs), 1620 (w), 1480 (m), 1400 (s), 1385 (s), 1370 (s), 1245 (m). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 198 nm (4.14). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.83, 1.54 (jeweils s, 6H, 2 × CH₃), 1.18 [s, 18H, 2 × (CH₃)₃C]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 144.02 (s), 126.50 (s), 35.14 (s), 32.16 (q), 25.66 (q), 22.28 (q). — MS (70 eV): *m/z* = 222 (13) [M⁺], 165 (5), 123 (27), 109 (100), 57 (94), 43 (11).

C₁₆H₃₀ (222.41) Ber. C 86.41 H 13.59 Gef. C 86.39 H 13.53

Auf analoge Weise wurden hergestellt:

b) 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**6b**): Aus 2.26 g (0.01 mol) **4** und 0.05 mol Isopropylmagnesiumbromid (**5b**); Ausb. 1.65 g (85%) **6b**, farbloses Öl, dessen spektroskopische Daten mit den Angaben der Literatur übereinstimmen²⁹. — Das Rohproduktgemisch enthielt kleinere Mengen einer Verunreinigung, die sich gaschromatographisch abtrennen und als 2,5-Dimethyl-3-isopropyl-2,4-hexadien (**10a**) identifizieren ließ. — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 5.54 (m, 1H, =CH), 2.84 [sept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 1.77 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H, CH₃), 1.70 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H, CH₃), 1.53 (s, 3H, CH₃), 1.45 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H, CH₃), 0.88 [d, *J* = 6.9 Hz, 6H, (CH₃)₂CH]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 136.5, 134.4, 124.4 (alle s), 122.2 (d), 30.1 (d), 25.2, 22.2, 21.0, 19.4, 19.1 (alle q).

c) 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**6c**): Aus 2.26 g (0.01 mol) **4** und 0.05 mol Ethylmagnesiumbromid (**5c**); Ausb. 1.15 g (69%) **6c**, farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3980 cm⁻¹ (vs), 2940 (s), 2890 (s), 1460 (m), 1380 (m), 1150 (m), 1050 (m). — UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 198 nm (3.94), 208 (3.84, sh). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.30, 1.85 (jeweils dq, *J*₁ = 14.0, *J*₂ = 7.5 Hz, 2 × 2H, CH₂), 1.69, 1.50 (jeweils s, 2 × 3H, CH₃C=), 0.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 × 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (200.6 MHz): δ = 135.48 (s), 125.20 (s), 24.35 (t), 21.86, 19.09, 12.69 (alle q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 166 (100) [M⁺], 151 (24), 137 (86), 123 (26), 110 (27), 95 (48), 81 (24).

C₁₂H₂₂ (166.31) Ber. C 86.67 H 13.33 Gef. C 86.53 H 13.28

Als Nebenprodukt wurde in diesem Falle durch präparative Gaschromatographie 2,5-Dimethyl-3-ethyl-2,4-hexadien (**10b**) isoliert. — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 5.52 (m, 1H, HC=), 2.04 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 1.75, 1.69, 1.55, 1.49 (alle s, 4 × 3H, CH₃), 0.87 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃ von Et). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 133.0 (s), 125.9 (d), 125.6 (s), 25.9 (t), 25.2, 21.9, 19.5, 19.3, 12.8 (alle s).

d) 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien (**6d**): Aus 2.26 g (0.01 mol) **4** und 0.05 mol Methylmagnesiumbromid (**5d**); Ausb. 0.69 g (50%) **6d**, farbloses Öl, dessen spektroskopische Eigenschaften mit den Angaben der Literatur übereinstimmen^{13,28}. — Als Nebenprodukt wurde durch präparative GC ein sehr polymerisationsempfindlicher Kohlenwasserstoff abgetrennt, dem aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums [δ = 5.5 (m, 1H, CH=C), ca. 1.8 (br. s, 15H, CH₃)] die Struktur von 2,3,5-Trimethyl-2,4-hexadien (**10c**) zugeordnet wird.

3,6-Diisopropyl-2,7-dimethyl-4-octin-3,6-diol (11): 11.4 g (0.10 mol) 2,4-Dimethyl-3-pentanon wurden zu einer Suspension von 10.0 g (0.25 mol) NaNH_2 (60proz. in Toluol) in 125 ml HMPT gegeben und 4.4 ml 1,2-Dibromethan bei 0°C langsam zugetropf, und das Gemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 250 ml eiskaltem Wasser hydrolysiert und das ausgefallene **11** abgesaugt. Das Rohprodukt (12.5 g) wurde aus 350 ml Petrolether umkristallisiert (8.72 g). Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen auf 50 ml und Kühlen auf -20°C noch weitere 0.57 g Diol erhalten werden (Gesamtausb. 73%). Das Diol ist zwar bekannt^{15,30}, jedoch sind in der Literatur die spektroskopischen Daten unvollständig. — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.94$ (sept, $J = 6.7$ Hz, 4H, 4 × CH), 1.84 (br. s, 2H, 2 × OH), 1.03, 0.99 (beide d, $J = 6.7$ Hz, je 12H, 8 × CH₃). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 86.70$ (s), 77.56 (s), 34.46 (d), 18.16 (q), 16.39 (q). — MS (70 eV): m/z (%) = 211 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 193 (50), 151 (44), 71 (80), 43 (100).

Dehydratisierung von 11: Eine Lösung von 254 mg (1.0 mmol) **11**, 24.0 mg (0.2 mmol) (DMAP) und 1.00 ml (10 mmol) Essigsäureanhydrid in 5 ml Pyridin wurde zunächst auf 85°C erwärmt, dann zum Rückfluß erhitzt. Da laut analytischem GC auch nach 24 h nur geringer Umsatz erkennbar war, wurde noch 1 ml Acetylchlorid zugegeben und noch 3 d zum Rückfluß erhitzt. Anschließend war gaschromatographisch nur noch **12** nachweisbar, das nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung spektroskopisch identifiziert wurde. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$ cm⁻¹ (vs), 2940 (s), 2185 (m), 1725 (w), 1670 (m), 1470 (m), 1370 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 236 nm (3.79), 268 (3.20, sh), 283 (3.11, sh). — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 2.80$ (sept, $J = 7$ Hz, 2H, CH), 1.98, 1.79 (beide s, je 6H, 4 × CH₃), 1.08 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, CH₃ von iPr). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 135.88$ (s), 124.92 (s), 91.97 (s), 29.27 (d), 24.18 (q), 21.82 (q), 19.69 (q).

Alkylierung von meso-2,5-Diacetoxy-3-hexin (meso-14): In Analogie zur Alkylierung von **4** wurden 13.87 g (0.07 mol) meso-**14**¹⁶ mit 0.20 mol *tert*-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt; Ausb. 11.75 g (86%) **15**, farbloses Öl, Sdp. 88°C/14 Torr. Da gaschromatographisch nur eine Anreicherung der erhaltenen Isomeren gelang, sind lediglich ihre NMR- und GC/MS-Daten getrennt aufgeführt. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$ cm⁻¹ (vs), 2920 (vs), 2880 (s), 1485 (m), 1470 (m), 1395 (m), 1370 (s), 1220 (w), 1200 (w), 970 (w), 890 (w), 840 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (3.97). — ¹H-NMR (400 MHz): (*Z,Z*)-**15**: $\delta = 5.58$ (q, $J = 6.8$ Hz, 2H, HC=), 1.47 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.09 [s, 18H, 2 × C(CH₃)₃]; (*E,Z*)-**15**: $\delta = 5.42$ (q, $J = 7.5$ Hz, 1H, HC=), 5.06 (q, $J = 6.7$ Hz, 1H, HC=), 1.82 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 1.53 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, CH₃), 1.16, 1.05 [beide s, je 9H, 2 × C(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): (*Z,Z*)-**15**: $\delta = 148.79$ (s), 120.33 (d), 35.40 (s), 32.10 (q), 16.05 (q); (*E,Z*)-**15**: $\delta = 154.42$ (s), 147.11 (s), 122.59 (d), 118.13 (d), 36.00 (s), 34.24 (s), 31.81 (q), 30.66 (q), 16.21 (q), 15.78 (q). — GC/MS (40 eV): (*Z,Z*)-**15**: m/z (%) = 194 (22) [M^+], 179 (3), 137 (18), 123 (43), 109 (37), 95 (50), 81 (37), 57 (100); (*E,Z*)-**15**: m/z (%) = 194 (21) [M^+], 179 (4), 137 (33), 123 (39), 109 (33), 95 (64), 81 (37), 57 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ (194.36) Ber. C 86.52 H 13.48 Gef. C 86.58 H 13.52

1,4-Diacetoxy-4-methyl-2-pentin (18): 22.83 g (0.2 mol) **17**¹⁹ wurden in 100 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 60.00 g (0.6 mol) Essigsäureanhydrid wurde das Gemisch 2 d bei 85°C gerührt, in 400 ml eiskaltes Wasser gegeben und die wäßrige Phase mehrfach mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 5proz. HCl, ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt; die anschließende Destillation erbrachte 34.44 g

(87%) **18**, farbloses Öl, Sdp. 118°C/13 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4490$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3000$ cm⁻¹ (w), 2960 (w), 1755 (vs), 1250 (s), 1235 (s), 1150 (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (2.92), 217 (2.62, sh). — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 4.70$ (s, 2H, CH₂), 2.09, 2.02 (beide s, je 3H, 2 × O=CCH₃), 1.66 [s, 6H, C(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 170.14$ (s), 169.23 (s), 87.62 (s), 78.04 (s), 71.63 (s), 52.27 (t), 28.73 (q), 21.84 (q), 20.70 (q). — MS (70 eV): m/z (%) = 183 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 156 (8), 141 (13), 139 (12), 114 (88), 43 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198.22) Ber. C 60.90 H 7.12 Gef. C 60.60 H 7.15

18 wurde gemäß der obigen Vorschrift für **4** mit **5a** und **5b** umgesetzt:

a) **2,3-Di-tert-butyl-4-methyl-1,3-pentadien (19a):** Aus 9.91 g (0.05 mol) **18** und 0.20 mol *tert*-Butylmagnesiumchlorid (**5a**); Ausb. 8.59 g (88%) **19a**, farbloses Öl, Sdp. 88°C/13 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4663$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3090$ (m), 2980 (vs), 2890 (s), 1620 (m), 1485 (s), 1405 (s), 1390 (s), 1370 (s), 1205 (s), 905 (vs). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.04). — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 5.09$, 4.65 (beide d, $J = 1.7$ Hz, je 1H, =CH₂), 1.85, 1.63 (beide s, je 3H, 2 × CH₃), 1.17, 1.13 [beide s, je 9H, C(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 161.11$, 144.46, 126.64 (alle s), 111.80 (t), 35.89 (s), 34.53 (s), 32.36, 31.88, 26.49, 22.73 (alle q). — MS (70 eV): m/z (%) = 194 (30) [M^+], 179 (20), 137 (58), 123 (72), 95 (55), 81 (54), 57 (100), 41 (36).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ (194.35) Ber. C 86.52 H 13.44 Gef. C 86.61 H 13.48

b) **2,3-Diisopropyl-4-methyl-1,3-pentadien (19b):** Aus 9.91 g (0.05 mol) **18** und 0.20 mol Isopropylmagnesiumbromid (**5b**); Ausb. 5.52 g (66%) **19b**, farbloses Öl, Sdp. 70°C/18 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3095$ (w), 2980 (vs), 2940 (s), 2890 (s), 1630 (w), 1470 (m), 1385 (m), 1370 (m), 910 (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (3.90), 217 (3.43, sh). — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 4.96$, 4.51 (beide m, je 1H, =CH₂), 2.79, 2.25 [beide sept, $J = 7$ Hz, je 1H, CH(CH₃)₂], 0.97–1.06 (br., 12H, Me von iPr). Aufgrund der gehinderten Rotation um die zentrale Einfachbindung sind die Methyl-Gruppen diastereotop. An Stelle des breiten Signals, das bei Raumtemperatur erscheint, treten bei +50°C zwei Dubletts bei $\delta = 0.98$ und 0.92, bei -40°C vier Dubletts bei $\delta = 1.06$, 1.00, 0.89, 0.83 auf (Verschiebungen relativ zueinander, da für Hoch- und Tieftemperaturmessung kein Standard verwendet wurde). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 155.34$, 141.52, 125.25 (alle s), 110.25 (t), 33.70 (d), 29.71 (d), 23.23 (q), 19.59 (q), 20–23 (br.); Grund: siehe ¹H-NMR. — MS (70 eV): m/z (%) = 166 (38) [M^+], 151 (31), 123 (54), 109 (63), 95 (69), 81 (100), 67 (50), 55 (45), 43 (53), 41 (98).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ (166.30) Ber. C 86.67 H 13.33 Gef. C 86.53 H 13.28

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Alkohole 21b und 21c: Die Umsetzungen erfolgten in Anlehnung an Lit.³¹. Eine Lösung von 0.10 mol *n*-Butyllithium in 70 ml Hexan wurde bei -50°C zu einer Lösung von 0.10 mol des Alkins **20** in 80 ml THF getropft, und zu dieser Mischung wurden innerhalb von 5 min 6.9 g (0.12 mol) Aceton gegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und bei Erreichen einer Innentemperatur von 0°C das Reaktionsgemisch in 200 ml NH_4Cl -Lösung gegeben, die wäßrige Phase mehrfach mit Ether extrahiert, die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

a) **2,5-Dimethyl-5-(tetrahydropyran-2-yloxy)-3-hexin-2-ol (21b):** Aus 11.78 g (0.07 mol) **20b**; Ausb. 13.60 g (86%) **21b**, farbloses Öl, Sdp. 75°C/0.02 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3600$ –3100 (s, OH), 2983 (s), 2941 (s), 1378 (m), 1362 (m), 1259 (m), 1162 (s), 1126 (s), 1110 (m), 1075 (m), 1033 (s), 1023 (s), 1009 (m), 996 (s), 986 (s), 952 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 193 nm (2.68). — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 5.03$ –5.06 (m, 1H, OCHO), 3.93–3.99, 3.48–3.54

(beide m, je 1H, OCH₂), 2.77 (br. s, 1H, OH), 1.52–1.88 (m, 6H, 3 × CH₂), 1.51 (s, 9H, 3 × CH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 95.84 (d), 88.93, 84.16, 70.83, 64.89 (alle s), 63.12, 31.98, 25.42, 20.33 (alle t), 31.47 (q, Signalüberlappung), 30.47 (q), 30.02 (q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 211 (10) [M⁺ – CH₃], 125 (66) [M⁺ – OTHP], 107 (40), 85 (100), 43 (89).

C₁₃H₂₂O₃ (226.32) Ber. C 68.99 H 9.80 Gef. C 68.99 H 9.71

b) 2,5-Dimethyl-5-trimethylsiloxy-3-hexin-2-ol (**21c**): Aus 3.13 g (0.02 mol) **20c**; Ausb. 3.57 g (83%) **21c**, farbloses Öl, Sdp. 40 °C/0.03 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3600–3100 cm⁻¹ (s, OH), 2984 (s), 2936 (m), 1377 (m), 1361 (m), 1251 (vs), 1163 (vs), 1039 (vs), 946 (m), 897 (m), 843 (vs), 756 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 193 nm (2.69). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.98 (br. s, 1H, OH), 1.51, 1.46 [beide s, je 6H, 2 × C(CH₃)₂], 0.19 [s, 9H, Si(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 87.19 (s, Signalüberlappung), 66.36 (s), 65.07 (s), 33.09, 31.33, 1.93 (alle q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 199 (100) [M⁺ – CH₃], 73 (74), 43 (36).

C₁₁H₂₂O₂Si (214.35) Ber. C 61.63 H 10.34 Si 13.10
Gef. C 61.54 H 10.42 Si 13.19

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Acetate **22**: 0.100 mol Alkinol **21** wurde in 20 ml Pyridin gelöst; man gab 1.1 g (0.010 mol) DMAP und 0.15 mol Essigsäureanhydrid zu und rührte bei 80 °C 2 h. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf 100 g Eis gegeben, mehrfach mit Petrolether extrahiert, mit 1 N HCl, NaHCO₃-Lösung und Wasser neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Einengen im Rotationsverdampfer fraktioniert.

a) 4-Acetoxy-4-methyl-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)-2-pentin (**22a**): Aus 5.14 g (0.026 mol) **21a**¹⁹; Ausb. 5.78 g (93%) **22a**, farbloses Öl, Sdp. 97 °C/0.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹ (m), 2960 (s), 2880 (m), 1755 (vs), 1450 (m), 1375 (s), 1270 (s), 1250 (vs), 1145 (vs), 1030 (vs). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (3.01), 207 (2.79, sh), 235 (2.70). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 4.81–4.84 (m, 1H, OCHO), 4.30, 4.28 (beide d, AB-q, *J* = 15.8 Hz, 2H, ≡CCH₂O), 3.81–3.87, 3.50–3.55 (beide m, je 1H, OCH₂), 2.01 (s, 3H, O=CCH₃), 1.49–1.88 (m, 6H, CH₂), 1.66 [s, 6H, C(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 169.22 (s), 96.53 (d), 86.95, 80.04, 71.87 (alle s), 61.92, 54.17, 30.21, 25.35, 19.02 (alle t), 28.93, 28.86 (beide q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 139 (62) [M⁺ – OTHP], 98 (45), 97 (45), 85 (55), 79 (45), 43 (100).

C₁₃H₂₀O₄ (240.30) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.81 H 8.30

b) 2-Acetoxy-2,5-dimethyl-5-(tetrahydropyran-2-yloxy)-3-hexin (**22b**): Aus 8.53 g (0.038 mol) **21b**; Ausb. 9.55 g (94%) **22b**, farbloses Öl, Sdp. 90 °C/0.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2987 cm⁻¹ (m), 2941 (s), 1745 (vs), 1365 (s), 1280 (s), 1242 (vs), 1160 (m), 1135 (vs), 1075 (m), 1033 (s), 1023 (s), 984 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (2.71). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 5.00–5.03 (m, 1H, OCHO), 3.92–3.98, 3.48–3.54 (beide m, je 1H, OCH₂), 2.01 (s, 3H, O=CCH₃), 1.640, 1.637, 1.50, 1.46 [alle s, 4 × 3H, 2 × C(CH₃)₂], 1.47–1.86 (m, 6H, CH₂). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 169.08 (s), 94.47 (d), 86.43, 85.06, 71.91, 71.05 (alle s), 63.72, 32.05, 25.41, 20.80 (alle t), 30.38, 29.70, 29.03 (Signalüberlappung), 22.00 (alle q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 253 (1) [M⁺ – CH₃], 167 (100) [M⁺ – OTHP], 142 (44), 125 (79), 107 (90), 85 (79), 43 (100).

C₁₅H₂₄O₄ (268.35) Ber. C 67.14 H 9.01 Gef. C 67.28 H 9.07

c) 2-Acetoxy-2,5-dimethyl-5-trimethylsiloxy-3-hexin (**22c**): Aus 10.7 g (0.050 mol) **21c**; Ausb. 10.0 g (ca. 78%) **22c**, farbloses Öl. Bei der Veresterung trat teilweise Desilylierung ein, wie sich anhand des GC verfolgen ließ. Je nach Reaktionsdauer konnte zwar die Bildung von Diacetat **4** als Nebenprodukt auf 4% bei 97% Umsatz begrenzt, jedoch nicht vermieden werden. Die Ausbeute an **22c** läßt

sich daher nicht genau angeben. Gaschromatographisch ließ sich reines **22c** aus dem destillierten Rohprodukt (Sdp. 42 °C/0.1 Torr) gewinnen. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2987 cm⁻¹ (m), 1748 (vs), 1274 (s), 1248 (vs), 1241 (vs), 1162 (s), 1135 (s), 1038 (vs), 843 (vs), 609 (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 192 nm (2.94). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.00 (s, 3H, O=CCH₃), 1.65, 1.46 [beide s, je 6H, 2 × C(CH₃)₂], 0.19 [s, 9H, Si(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = ca. 169 (s), 88.89, 83.87, 72.10, 66.39 (alle s), 33.00, 28.86, 21.98, 1.79 (alle q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 241 (62) [M⁺ – CH₃], 199 (24), 181 (51), 117 (100), 107 (46), 75 (56), 73 (44).

C₁₅H₂₄O₃Si (256.42) Ber. C 60.89 H 9.43 Si 10.95
Gef. C 60.79 H 9.52 Si 10.95

Umsetzung der Acetate **22** zu den Allenen **23**: Die Reaktionsbedingungen entsprechen denjenigen der Reaktionen von **4** mit **5** zu **6**.

a) 2-tert-Butyl-4-methyl-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)-2,3-pentadien (**23a**): Aus 15.4 g (0.064 mol) **22a** und 0.150 mol tert-Butylmagnesiumchlorid; Ausb. 14.5 g (95%) **23a**, farbloses Öl, Sdp. 80 °C/0.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (vs), 2880 (s), 1970 (w), 1460 (m), 1210 (s), 1125 (s), 1085 (s), 1030 (vs), 1020 (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (3.90). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 4.65–4.68 (m, 1H, OCHO), 4.23, 4.07 (beide d, AB-q, *J* = 12.4 Hz, je 1H, =CCH₂), 3.86–3.92, 3.47–3.52 (beide m, je 1H, OCH₂), 1.49–1.86 (m, 6H, [CH₂]₃), 1.69, 1.67 [beide s, je 3H, =C(CH₃)₂], 1.06 [s, 9H, C(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 199.68 (s), 107.64 (s), 96.77 (d), 96.10 (s), 65.06 (t), 62.23 (t), 33.46 (s), 30.68 (t), 29.86 (q), 25.63 (t), 20.77 (q), 20.65 (q), 19.61 (t). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 238 (1) [M⁺], 154 (4), 138 (5), 123 (50), 85 (88), 57 (100). — Die Substanz neigt zur Polymerisation und Oxidation, eine korrekte Elementaranalyse konnte deshalb nicht erhalten werden.

b) 2-Isopropyl-4-methyl-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)-2,3-pentadien (**23b**): Aus 11.0 g (0.046 mol) **22a** und 0.100 mol Isopropylmagnesiumbromid; Ausb. 9.15 g (89%) **23b**, farbloses Öl, Sdp. 57 °C/0.05 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2974 cm⁻¹ (s), 2958 (vs), 2938 (vs), 2869 (s), 1950 (w), 1199 (m), 1155 (m), 1021 (s), 1000 (m), 982 (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (3.90). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 4.64–4.67 (m, 1H, OCHO), 4.18, 4.02 (beide d, AB-q, *J* = 11.9 Hz, je 1H, =CCH₂), 3.86–3.92, 3.47–3.53 (beide m, je 1H, OCH₂), 2.24 [sept, *J* = 6.7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 1.49–1.88 (m, 6H, [CH₂]₃), 1.70, 1.68 [beide s, je 3H, =C(CH₃)₂], 1.02, 1.00 (beide d, *J* = 6.7 Hz, je 3H, CH₃ von iPr). — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 199.16 (s), 105.54 (s), 96.98 (d), 96.87 (s), 67.05 (t), 62.28 (t), 30.71 (t), 28.55 (d), 25.58 (t), 22.00 (q, Signalüberlappung), 20.85 (q), 20.71 (q), 19.64 (q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 224 (1) [M⁺], 140 (18), 124 (11), 109 (44), 85 (100), 67 (41), 55 (45).

c) 4-tert-Butyl-2,5-dimethyl-5-(tetrahydropyran-2-yloxy)-2,3-hexadien (**23c**): Aus 18.78 g (0.07 mol) **22b** und 0.15 mol tert-Butylmagnesiumchlorid; Ausb. 17.00 g (91%) **23c**, farbloses Öl, Sdp. 73 °C/0.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹ (vs), 2908 (s), 2869 (s), 1961 (w), 1465 (m), 1453 (m), 1442 (m), 1380 (s), 1362 (s), 1239 (m), 1221 (m), 1200 (s), 1158 (m), 1126 (s), 1108 (s), 1077 (s), 1045 (s), 1033 (s), 1023 (s), 1006 (m), 984 (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (4.02). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 4.75–4.78 (m, 1H, OCHO), 3.92–3.98, 3.41–3.48 (beide m, je 1H, OCH₂), 1.68, 1.66 [beide s, je 3H, =C(CH₃)₂], 1.46, 1.37 [beide s, je 3H, C(CH₃)₂O], 1.49–1.87 (m, 6H, [CH₂]₃), 1.16 [s, 9H, C(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 201.12 (s), 115.52 (s), 95.76 (s), 94.40 (d), 79.29 (s), 62.95 (t), 34.77 (s), 31.91 (t), 31.87 (q), 30.39 (q), 29.21 (q), 25.56 (t), 20.66 (t), 20.62 (q), 20.28 (q). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 266 (1) [M⁺], 182 (6), 165 (10) [M⁺ – OTHP], 109 (16), 85 (100), 57 (28). C₁₇H₃₀O₂ (266.41) Ber. C 76.64 H 11.35 Gef. C 75.44 H 11.17

d) *4-tert-Butyl-2,5-dimethyl-5-trimethylsiloxy-2,3-hexadien (23d)*: Aus 7.69 g (0.03 mol) **23c** und 0.07 mol *tert*-Butylmagnesiumchlorid; Ausb. 7.20 g (94%) **23d**, farbloses Öl, Sdp. 48°C/0.6 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2976 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2959 (vs), 2932 (s), 2906 (s), 2868 (m), 1446 (m), 1389 (m), 1379 (s), 1359 (s), 1261 (s), 1251 (vs), 1214 (m), 1171 (s), 1045 (vs), 894 (s), 856 (s), 839 (vs), 753 (m), 616 (m). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (4.10). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.64$ [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.39 [s, 6H, C(CH₃)₂O], 1.15 [s, 9H, C(CH₃)₃], 0.14 [s, 9H, Si(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 198.27$ (s), 126.41 (s), 119.28 (s), 95.92 (s), 35.02 (s), 33.65 (q), 31.35 (q), 20.54 (q), 2.66 (q). – MS (70 eV): m/z (%) = 254 (4) [M⁺], 239 (3), 183 (4), 131 (100), 73 (52).

C₁₅H₃₀O₂Si (254.49) Ber. C 70.80 H 11.88
Gef. C 70.83 H 11.84

Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Entschützen der Tetrahydropyranylether 23: Die Tetrahydropyranylether **23** (ca. 50 mmol) wurden in 40 ml Methanol unter Zusatz von 0.1 g PTS 3 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgte Neutralisation mit NaOH, Entfernen des Methanols im Rotationsverdampfer, Aufnehmen des Rückstands in Ether, Filtration, Trocknen mit MgSO₄ und Destillation.

a) *2-tert-Butyl-4-methyl-2,3-pentadien-1-ol (24a)*: Aus 10.8 g (45 mmol) **23a** in 36 ml Methanol mit 90 mg PTS; Ausb. 4.40 g (63%) **24a**, farbloses Öl, Sdp. 75°C/12 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4623$. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2980 (vs), 2880 (s), 1965 (w), 1480 (m), 1465 (m), 1455 (m), 1400 (m), 1390 (m), 1370 (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (3.77). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 4.05$ (s, 2H, CH₂), 1.74 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.5 (br. s, 1H, OH), 1.06 [s, 9H, C(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 194.35$ (s), 113.74 (s), 102.32 (s), 58.86 (t), 33.41 (s), 29.38 (q), 21.06 (q). – MS (70 eV): m/z (%) = 154 (83) [M⁺], 139 (21), 123 (36), 121 (46), 93 (34), 80 (100), 57 (56). – Die Substanz neigt zur Polymerisation und Sauerstoff-Aufnahme.

b) *2-Isopropyl-4-methyl-2,3-pentadien-1-ol (24b)*: Aus 10.4 g (46 mmol) **23b** in 30 ml Methanol mit 90 mg PTS; Ausb. 4.90 g (75%) **24b**, farbloses Öl, Sdp. 53°C/12 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2961 (vs), 2933 (s), 2909 (s), 2870 (s), 1950 (w), 1646 (m), 1447 (s), 1404 (m), 1380 (m), 1363 (m), 1007 (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (3.80). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 4.02$ (s, 2H, CH₂), 2.16 [sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 1.73 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.02 [d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 195.00$ (s), 110.72 (s), 101.84 (s), 61.69 (t), 28.88 (d), 22.04 (q), 21.06 (q). – MS (70 eV): m/z (%) = 140 (86) [M⁺], 125 (43), 107 (67), 97 (48), 81 (46), 67 (100), 55 (66), 43 (77), 41 (80). – Die Substanz polymerisiert an der Luft rasch.

1-Acetoxy-2-tert-butyl-4-methyl-2,3-pentadien (25a): 4.23 g (0.027 mol) **24a** und 5 ml Essigsäureanhydrid in 2 ml Pyridin wurden 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet; Ausb. 4.76 g (88%) **25a**, farbloses Öl, Sdp. 81°C/12 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4472$. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2920 (m), 2880 (m), 1750 (vs), 1450 (m), 1380 (m), 1370 (m), 1240 (vs), 1030 (m). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (3.86). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 4.58$ (s, 2H, CH₂), 2.04 (s, 3H, O=CCH₃), 1.68 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.06 [s, 9H, C(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 199.37$ (s), 170.78 (s), 106.73 (s), 97.74 (s), 62.88 (t), 33.49 (s), 29.68 (q), 21.13 (q), 20.47 (q). – MS (70 eV): m/z (%) = 196 (1) [M⁺], 154 (100), 139 (57), 121 (13), 112 (24).

C₁₂H₂₀O₂ (196.29) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.30 H 10.30

1-Acetoxy-2-isopropyl-4-methyl-2,3-pentadien (25b): 4.21 g (0.03 mol) **24b** und 5 ml Essigsäureanhydrid in 5 ml Pyridin wurden 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet; Ausb. 4.35 g (80%) **25b**, farbloses Öl, Sdp.

80°C/12 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2963 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2935 (m), 2911 (m), 1970 (w), 1743 (vs), 1449 (w), 1373 (m), 1229 (s), 1023 (m). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (3.77). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 4.54$ (s, 2H, CH₂), 2.19 [sept, $J = 6.8$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 2.06 (s, 3H, O=CCH₃), 1.69 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.01 [s, 9H, C(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 199.08$ (s), 170.90 (s), 104.40 (s), 98.34 (s), 64.68 (t), 28.77 (d), 21.89 (q), 21.07 (q), 20.57 (q). – MS (70 eV): m/z (%) = 182 (0.4) [M⁺], 140 (82), 125 (50), 97 (75), 43 (100).

C₁₁H₁₈O₂ (182.26) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.31 H 10.05

Gemäß der Vorschrift für die Überführung von **4** in **6** wurden erhalten:

a) *2-tert-Butyl-3-isopropyl-4-methyl-1,3-pentadien (26a)*: Aus 3.92 g (0.02 mol) **25a** und 0.05 mol Isopropylmagnesiumbromid; Ausb. 3.10 g (86%) **26a**, farbloses Öl, Sdp. 72°C/11 Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4570$. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2980 (vs), 2950 (s), 2920 (s), 2890 (s), 1750 (w), 1620 (m), 1470 (s), 1390 (s), 1370 (s), 910 (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (3.96). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 5.05$, 4.60 (beide d, $J = 2$ Hz, je 1H, =CH₂), 2.61 [sept, $J = 7.1$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 1.72, 1.57 [beide s, je 3H, =C(CH₃)₂], 1.10 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.06 [d, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 159.85$ (s), 141.57 (s), 125.73 (s), 111.31 (t), 36.01 (s), 31.48 (q), 31.44 (d), 24.41 (q), 21.91 (q), 21.51 (q), 20.00 (q). Die Methyl-Gruppen der Isopropyl-Gruppen sind diastereotop; ihre ¹³C-NMR-Signale sind unterschiedlich, die ¹H-NMR-Signale zufällig gleich. – MS (70 eV): m/z (%) = 180 (23) [M⁺], 165 (20), 137 (8), 123 (63), 109 (51), 81 (100), 57 (54), 41 (82).

C₁₃H₂₄ (180.33) Ber. C 86.59 H 13.41 Gef. C 86.38 H 13.26

b) *3-tert-Butyl-2-isopropyl-4-methyl-1,3-pentadien (26b)*: Aus 3.64 g (0.02 mol) **25b** und 0.05 mol *tert*-Butylmagnesiumchlorid; Ausb. 2.83 g (78%) **26b**, farbloses Öl, Sdp. 72°C/8 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2980 (s), 2940 (s), 2920 (s), 2890 (s), 1640 (m), 1480 (m), 1470 (m), 1400 (m), 1385 (m), 1370 (m), 1105 (m), 905 (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (3.95). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 4.92$, 4.48 (beide m, je 1H, =CH₂), 2.22 [sept, $J = 7$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 1.84, 1.62 [beide s, je 3H, =C(CH₃)₂], 1.16 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.09, 0.97 [beide d, $J = 7$ Hz, je 3H, CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 157.60$ (s), 143.99 (s), 126.41 (s), 109.20 (t), 34.56 (d), 34.45 (s), 31.39, 25.76, 22.46, 22.15, 20.62 (alle q). – MS (70 eV): m/z (%) = 180 (46) [M⁺], 165 (42), 137 (42), 123 (83), 109 (100).

C₁₃H₂₄ (180.33) Ber. C 86.59 H 13.41 Gef. C 86.54 H 13.54

Entschützen von **23c**

a) *Mit PTS*: Man löste 2.66 g (0.01 mol) **23c** in 30 ml Methanol, gab 30 mg PTS (ca. 0.15 mmol) zu und rührte die Mischung bei Raumtemperatur. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt; nach 5 min war das Edukt bereits zu über 90% umgesetzt. Nach 1 h besteht das Produktgemisch aus **30** und **31** im Verhältnis von 2.7:1. Die Umwandlung von **30** in **31** (Reaktionskontrolle durch anal. GC) wurde durch Erwärmen der Probe auf 60°C für 30 min vervollständigt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie im Falle der Entschätzung von **23a/b**; Ausb. 1.35 g (69%) *3-tert-Butyl-4-methoxy-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (31)*, farbloses Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2983$ (s), 2954 (s), 2910 (vs), 2872 (s), 2856 (s), 1679 (m), 1463 (m), 1199 (s), 1157 (m), 1130 (vs), 1035 (m). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 200 nm (4.07). – ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 3.33$ (s, 3H, CH₃O), 1.90, 1.66, 1.65, 1.46 (alle s, je 3H, 4 × CH₃), 1.17 [s, 9H, C(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz): $\delta = 149.08$, 134.76, 133.52, 111.20 (alle s), 54.32 (q), 34.70 (s), 30.68, 24.90, 21.88, 19.37, 15.83 (alle q).

C₁₇H₂₄O (196.33) Ber. C 79.53 H 12.32 Gef. C 79.35 H 12.22

b) *Mit PPTS*: Man löste 2.66 g (0.01 mol) **23c** in 30 ml Methanol, gab 50 mg (0.2 mmol) PPTS zu und rührte bei Raumtemperatur. Nach 100 min war **23c** zu 99% umgesetzt und **30** und ein nicht identifiziertes Nebenprodukt im Verhältnis 6:1 entstanden. Außerdem hatten sich Spuren von **31** gebildet (**30/31** = 18:1). Nach der üblichen Aufarbeitung (s.o.) wurde eine analytisch reine Probe von *3-tert-Butyl-2-methoxy-2,5-dimethyl-3,4-hexadien* (**30**) durch präparative Gaschromatographie abgetrennt. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2976 cm^{-1} (vs), 2951 (s), 2934 (s), 2907 (s), 2869 (m), 1957 (w), 1476 (m), 1460 (m), 1449 (m), 1379 (s), 1363 (m), 1231 (m), 1199 (m), 1183 (m), 1170 (m), 1145 (m), 1078 (vs), 1027 (m), 785 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (3.91). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 3.12 (s, 3H, OCH₃), 1.67 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.33 [s, 6H, OC(CH₃)₂]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 202.09 (s), 112.73 (s), 95.35 (s), 77.99 (s), 50.02 (q), 34.55 (s), 31.78 (q), 28.33 (q), 20.31 (q). — MS (70 eV): m/z (%) = 196 (5) [M^+], 153 (2), 149 (2), 109 (4), 73 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ (196.33) Ber. C 79.53 H 12.32 Gef. C 79.41 H 12.25

Entschützen von 23d mit wäßriger NaOH: Eine Lösung von 0.22 g (0.86 mmol) **23d** in einem Gemisch aus 5 ml Methanol und 0.5 ml 1 N wäßriger NaOH wurde bei 90°C (Ölbad) 2 d zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Pentan extrahiert, mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels gaschromatographisch gereinigt; Ausb. 0.11 g (70%) *3-tert-Butyl-2,5-dimethyl-3,4-hexadien-2-ol* (**29**), farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3600–3200 cm^{-1} (br., s), 2971 (vs), 2931 (s), 2910 (s), 1379 (s), 1362 (s), 1164 (m), 1123 (m). — UV (Film): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (3.93). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.68 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.41 [s, 6H, C(CH₃)₂OH], 1.18 [s, 9H, C(CH₃)₃]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 198.06 (s), 118.69 (s), 97.42 (s), 73.33 (s), 34.85 (s), 32.63 (q), 31.68 (q), 20.61 (q). — MS (70 eV): m/z (%) = 182 (15) [M^+], 164 (29), 149 (22), 139 (24), 109 (76), 107 (28), 93 (36), 91 (36), 59 (100), 57 (80).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (182.31) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 79.09 H 12.15

Versuchte Veresterung von 29: Analog **13** und **17** wurde **29** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin/DMAP umgesetzt. Gaschromatographisch konnte verfolgt werden, daß die Eliminierung von Essigsäure mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie die Veresterung erfolgt, so daß als Hauptprodukt das instabile **33** destillativ (Sdp. 58°C/8 Torr) abgetrennt werden konnte. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 4.93–4.95, 4.88–4.90 (beide m, je 1H, =CH₂), 1.84 (d, J = 0.9 Hz, 3H, CH₃), 1.69 [s, 6H, =C(CH₃)₂], 1.12 [s, 9H, C(CH₃)₃]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 200.31 (s), 141.65 (s), 114.50 (s), 112.89 (t), 95.49 (s), 34.17 (s), 30.37 (q), 25.56 (q), 20.67 (q).

1-{2-[1-(Tetrahydropyran-2-yloxy)cyclohexyl]ethinyl}-1-cyclohexanol (**34a**): Zu einer Lösung von 4.2 g (0.020 mol) 1-Ethinyl-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)cyclohexan²⁷⁾ in 16 ml THF wurden bei –50°C 14 ml einer 1.43 M Lösung von *n*-Butyllithium (0.02 mol) in Hexan getropft. Nach wenigen Minuten wurden bei dieser Temperatur 2.6 ml (0.025 mol) Cyclohexanon zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde nach Erwärmen auf 0°C in 40 ml ges. NH₄Cl-Lösung gegeben. Es wurde mehrfach mit Ether extrahiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und fraktioniert; Ausb. 3.69 g (60%) **34a** als hochviskoses, farbloses Öl, Sdp. 140°C/0.02 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3600–3100 cm^{-1} (br., s), 2938 (vs), 2859 (s), 1450 (s), 1351 (m), 1341 (m), 1199 (m), 1181 (s), 1130 (s), 1112 (s), 1076 (s), 992 (s), 965 (s). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 193 nm (2.96). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 5.12–5.14 (m, 1H, OCHO), 3.93–3.99, 3.47–3.53 (beide m, je 1H, OCH₂), 2.4–2.8 (br. s, 1H, OH), 1.2–2.1 (m, 26H, 13 × CH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 95.50 (d), 89.90, 85.52, 74.89, 68.62 (alle s), 63.32, 40.12 (Signalüberlappung), 38.72 (Signalüberlappung), 32.14, 25.43, 25.34, 25.22, 23.55, 23.53, 23.24, 23.22,

20.43 (alle t). — MS (70 eV): m/z (%) = 306 (6) [M^+], 222 (12), 205 (56) [M^+ – OTHP], 187 (30), 175 (15), 107 (18), 85 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (306.45) Ber. C 74.47 H 9.87 Gef. C 74.51 H 9.81

1-(1-Acetoxy-cyclohexyl)-2-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)cyclohexyl]ethin (**34b**): 3.06 g (0.01 mol) **34a** wurden in 10 ml Pyridin gelöst, 2 ml (0.02 mol) Essigsäureanhydrid sowie eine Spatelspitze DMAP zugegeben, und es wurde 5 h bei 100°C gerührt. Anschließend wurde auf 50 g Eis gegeben, mit Pentan extrahiert, mit NaSO₄ getrocknet, filtriert und destilliert; Ausb. 2.90 g (83%) **34b**, viskoses Öl, Sdp. 140°C/0.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2939 cm^{-1} (vs), 1746 (vs), 1366 (m), 1232 (vs), 1031 (s), 1024 (s), 990 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (3.04). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 5.09–5.11 (m, 1H, OCHO), 3.93–3.98, 3.47–3.53 (beide m, je 1H, OCH₂), 2.02 (s, 3H, OCCH₃), 1.2–2.2 (m, 26H, 13 × CH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 168.89 (s), 96.17 (d), 87.71, 86.03, 75.63, 75.30 (alle s), 63.91, 38.74, 38.65, 37.22, 37.20, 32.21, 25.43, 25.40, 25.25, 23.24 (Signalüberlappung), 22.87, 22.84 (alle t), 22.00 (q), 20.90 (t). — MS (70 eV): m/z (%) = 247 (78) [M^+ – OTHP], 222 (42), 205 (56), 187 (59), 151 (100), 135 (56), 85 (60).

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}$ (348.48) Ber. C 72.38 H 9.26 Gef. C 72.41 H 9.31

1-Cyclohexyl-2-cyclohexyliden-1-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)cyclohexyl]ethin (**35**): Eine aus 16.3 g (12.3 ml, 0.10 mol) Cyclohexylbromid und 2.43 g (0.10 mol) Magnesium-Spänen in 100 ml THF hergestellte Grignard-Lösung wurde bei –50°C zu einer Suspension von 14.3 g (0.10 mol) Kupfer(I)-bromid und 8.68 g (0.1 mol) Lithiumbromid in 100 ml THF getropft. Dann wurden bei –70°C 17.4 g (0.05 mol) **34b** in 20 ml THF zugetropft, und das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zu Aufarbeitung wurde in 400 ml ges. NH₄Cl-Lösung gegeben, mit Ether extrahiert und nach Trocknen mit Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels der erhaltene Feststoff aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 15.4 g (79%) **35**, farbl. Nadeln, Schmp. 81°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926 cm^{-1} (vs), 2849 (s), 1960 (w), 1463 (w), 1446 (s), 1353 (w), 1199 (m), 1107 (m), 1049 (m), 1033 (m), 1020 (s), 986 (vs), 949 (m), 870 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (4.23). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 4.62–4.65 (m, 1H, OCHO), 3.93–3.99, 3.37–3.44 (beide m, je 1H, OCH₂), 0.9–2.2 (m, 33H, alle übrigen H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 198.46, 110.34, 105.17 (alle s), 94.40 (d), 80.34 (s), 63.93 (t), 36.06 (d), 36.00, 35.73, 35.45, 34.54, 32.30, 32.23, 31.76, 27.86, 27.79, 27.01, 26.92, 26.34, 26.31, 26.01, 25.55, 23.20, 22.99, 21.23 (alle t). — MS (70 eV): m/z (%) = 372 (1) [M^+], 275 (11), 231 (9), 205 (21), 191 (58), 189 (100), 175 (29), 21 (18).

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (372.57) Ber. C 80.59 H 10.82 Gef. C 80.51 H 10.78

1,2-Dicyclohexyl-2-cyclohexyliden-1-ethanon (**37**): 3.73 g (10 mmol) **35** wurden in 30 ml Methanol gelöst, 30 mg PTS zugegeben, und das Gemisch wurde 2.5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit wäßriger NaOH bis pH = 8 wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Ether aufgenommen, vom ausgefallenen Sulfonat abfiltriert und der Ether abdestilliert; Rohausb. 2.90 g (100%) **37**. Der weiße Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert, Schmp. 67°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm^{-1} (m), 2928 (vs), 2850 (s), 1675 (vs), 1656 (w), 1448 (s), 1310 (m), 994 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (3.94), 245 (3.37). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.1–2.5 (m, alle 32H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 214.25 (s), 139.02 (s), 137.45 (s), 51.16 (d), 38.75 (d), 33.23, 32.12 (Signalüberlappung), 29.94, 28.22, 28.14, 28.13, 26.94, 26.64, 26.18, 26.01, 25.98 (alle t). — MS (70 eV): m/z (%) = 288 (9) [M^+], 205 (100), 151 (34), 135 (26), 95 (36).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ (288.46) Ber. C 83.27 H 11.18 Gef. C 83.30 H 11.18

tert-Butylierung von 4-Acetoxy-1,2-butadien (**39**): 2.8 g (0.025 mol) **39** in 10 ml THF wurden bei –70°C zu 0.060 mol des aus *tert-*

Butylmagnesiumchlorid hergestellten Cuprats (s.o.) getropft und auf die oben erwähnte Weise aufgearbeitet. Die erhaltene etherische Lösung wurde mehrfach gründlich mit Wasser gewaschen, um das THF weitgehend zu entfernen, da das Produkt **40** relativ niedrig siedet (100°C/760 Torr). Bei Normaldruck wurden ca. 20 mg **40** erhalten, sowie im Hochvakuum noch 1.5 g (36%) **41**, Sdp. 100°C/0.1 Torr. Umkristallisation aus Ethanol lieferte analysenreines (*E,E*)-5,8-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-4,8-dodecadien (**41**), Schmp. 71°C. In einem zweiten Ansatz mit 3.92 g (0.035 mol) **39** und 0.06 mol Cuprat wurden 0.51 g (13%) **40** und 2.40 g (41%) **41** erhalten. — **41**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w), 2960 (vs), 2900 (s), 2860 (s), 1680 (w), 1480 (m), 1460 (m), 1390 (m), 1360 (s), 1235 (m), 1185 (m), 900 (m), 860 (m). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.22). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 5.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, HC=), 2.08 (s, 4H, CH₂), 2.05 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H, CH₂), 1.10, 0.91 [beide s, je 18H, 4 × C(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (100.6 MHz): δ = 148.44 (s), 119.87 (d), 42.20 (t), 36.94 (s), 31.35 (s), 30.12 (q), 29.40 (q), 28.81 (t). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 334 (2) [M⁺], 277 (5), 221 (4), 166 (23), 151 (9), 109 (25), 83 (22), 69 (14), 57 (100).

C₂₄H₄₆ (334.63) Ber. C 86.14 H 13.86 Gef. C 86.14 H 13.90

CAS-Registry-Nummern

4: 34106-07-5 / **5a**: 507-20-0 / **5b**: 920-39-8 / **5c**: 925-90-6 / **5d**: 75-16-1 / **6a**: 133795-39-8 / **6b**: 54580-23-3 / **6c**: 133795-40-1 / **6d**: 1114-06-3 / **10a**: 133795-41-2 / **10b**: 133795-42-3 / **11**: 6289-25-4 / **12**: 133795-43-4 / *meso*-**14**: 38279-67-3 / (*Z,Z*)-**15**: 133795-44-5 / (*E,Z*)-**15**: 133795-45-6 / **17**: 10605-66-0 / **18**: 133795-46-7 / **19a**: 133795-47-8 / **19b**: 133795-48-9 / **20b**: 27943-46-0 / **20c**: 17869-77-1 / **21a**: 14092-32-1 / **21b**: 133795-49-0 / **21c**: 133795-50-3 / **22a**: 133795-51-4 / **22b**: 133795-52-5 / **22c**: 133795-53-6 / **23a**: 133795-54-7 / **23b**: 133795-55-8 / **23c**: 133795-56-9 / **23d**: 133795-57-0 / **24a**: 133795-58-1 / **24b**: 133795-59-2 / **25a**: 133795-60-5 / **25b**: 133795-61-6 / **26a**: 133795-62-7 / **26b**: 133795-63-8 / **29**: 133795-66-1 / **30**: 133795-65-0 / **31**: 133795-64-9 / **33**: 75814-74-3 / **34a**: 133795-67-2 / **34b**: 133795-68-3 / **35**: 133795-69-4 / **37**: 133795-70-7 / **39**: 18913-32-1 / **40**: 2495-32-1 / (*E,E*)-**41**: 133795-71-8 / CuBr: 7787-70-4 / LiBr: 7550-35-8 / BrCH₂CH₂Br: 106-93-4 / 2,4-Dimethyl-3-pentanon: 565-80-0 / Aceton: 67-64-1 / Cyclohexanon: 108-94-1 / 1-Ethynyl-1-(tetrahydropyran-2-yloxy)cyclohexan: 42969-66-4 / Cyclohexylbromid: 108-85-0

¹⁾ Als 1. Mitteilung soll gelten: H. Hopf, J. Dannheim, W. Grahn, C. Parrodi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 871.

²⁾ H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **58** (1939) 643.

³⁾ L. Brandsma, J. Meijer, H. D. Verkruisje, G. Bokkers, A. J. M. Duisenberg, J. Kroon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 922.

⁴⁾ H. Kleinjn, H. Westmijze, J. Meijer, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **99** (1980) 340; vgl. Y. Ishino, I. Nishiguchi, F. Takihira, T. Hirashima, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1527 und G. M. Mkryan, S. M. Gasparyan, E. A. Avetisyan, Sh. L. Mndzhoyan, *Zh. Org. Khim.* **3** (1967) 808; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **3** (1967) 777.

⁵⁾ S. Araki, M. Ohmura, Y. Butusgan, *Synthesis* **1985**, 963.

^{6a)} K. Griesbaum, W. Volpp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1795. —

^{6b)} K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinhert, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5309.

⁷⁾ W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier, Jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1883.

⁸⁾ Zusammenfassung: M. Traetteberg in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction* (I. Hargittai, M. Hargit-

tai, Hrsgb.), S. 260ff., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988.

⁹⁾ Die Gasphasenelektronenbeugung von *tert*-Butyl-1,3-butadien und **2** wird zur Zeit in der Arbeitsgruppe von M. Traetteberg (Trondheim) untersucht. Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt, daß der Diederwinkel 90° beträgt: W. R. Roth, Privatmitteilung (W. R. Roth, R. Böse, unveröffentlichte Ergebnisse).

¹⁰⁾ Der erstmalige Nachweis der Chiralität nichtplanarer Butadiene gelang G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner, W. Zündorf, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3794 und dort zitierte Literatur.

¹¹⁾ Literaturzusammenfassung: P. J. Garratt, D. Payne, D. A. Tocher, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 1909.

¹²⁾ T. L. MacDonald, D. R. Reagan, R. S. Brinkmeyer, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4740. Diese sehr sorgfältige präparative und mechanistische Studie enthält auch eine umfangreiche Dokumentation der älteren Literatur.

¹³⁾ M. Traetteberg, L. K. Sydnos, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **31** (1977) 387.

¹⁴⁾ J. L. Luche, E. Barreiro, J. M. Dollat, P. Crabbé, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4615 und dort zit. Lit.; vgl. auch A. Carpita, M. Benetti, R. Rossi, *Gazz. Chim. Ital.* **112** (1982) 415.

¹⁵⁾ Die Darstellung von Alkindiolen unter Vermeidung des Einsatzes von Acetylen beschreiben u.a. G. Karich, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2680; zur Darstellung von **11** auf einer Acetylen-Route siehe A. D. Petrov, E. V. Mitrofanova, *Zh. Obshch. Khim.* **20** (1950) 271; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **20** (1950) 289.

¹⁶⁾ R. Lett, S. Bory, B. Moreau, A. Marquet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2299.

¹⁷⁾ Wird statt des Diacetats *meso*-**14** in dieser Reaktion das entsprechende Diphosphat eingesetzt, so kehrt sich das Verhältnis von (*Z,E*)- zu (*Z,Z*)-**15** um und beträgt nunmehr 3:2. Eine ähnliche Beeinflussung der Diastereoselektivität durch Alkylierungs-Reagenz und Abgangsgruppe haben D. Djahanbini, B. Cazes, J. Goré, *Tetrahedron* **40** (1984) 3645, an Derivaten von α -Allenyl-carbinolen beobachtet: Während deren Phosphate mit Grignard-Reagenzien bevorzugt (*Z*)-konfigurierte Diene liefern, entstehen aus den entsprechenden Allenacetaten mit Cupraten überwiegend (*E*)-Diene.

¹⁸⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 3. Aufl., S. 139ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1987.

¹⁹⁾ P. P. Montijn, L. Brandsma, F. J. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **86** (1967) 129.

²⁰⁾ M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3772.

²¹⁾ H. Krauch, W. Kunz, *Reaktionen der Organischen Chemie*, 5. Aufl., S. 85 und zitierte Lit., Hüthig Verlag, Heidelberg 1976.

²²⁾ ^{22a)} H. J. Backer, *J. Strating, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **53** (1934) 525. — ^{22b)} I. A. Favorskaya, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **18** (1948) 52. — ^{22c)} C. G. Overberger, A. Fischmann, C. W. Roberts, L. H. Arond, J. Lal, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2540.

²³⁾ L. Brandsma, H. D. Verkruisje, *Synthesis of Acetylenes, Allenes, and Cumulenes*, S. 188, Elsevier, Utrecht 1981.

²⁴⁾ L. Crombie, P. A. Jenkins, D. A. Mitchard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1081.

²⁵⁾ S. Normant, G. Cahiez, S. Villeras, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) C28.

²⁶⁾ D. R. Paulson, L. S. Gilliam, V. O. Terry, S. M. Farr, E. J. Parker, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1788.

²⁷⁾ D. N. Robertson, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 931.

²⁸⁾ R. G. Visser, H. J. T. Bos, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **99** (1980) 70.

²⁹⁾ D. S. Bomse, T. H. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3491.

³⁰⁾ A. D. Petrov, A. K. Mikhailova, E. V. Mitrofanova, *Dokl. Akad. Nauk SSR* **91** (1953) 857; *Chem. Abstr.* **48** (1954) 10575.

³¹⁾ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., S. 82, Elsevier, Utrecht 1988.

[99/91]