

SUMMARY

β -Hexynal and some of its derivatives have been prepared.

It is shown that β -hexynal exists as an equilibrium mixture of three isomers, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-\text{OH}$, and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCHO}$. The last of these has been isolated in pure form by gas chromatography.

By catalytic semireduction of the β -hexynal isomers, *cis*- β -hexenal has been prepared.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

191. Sur l'hydrolyse acide du méthoxy-1-hexène-1-yne-3 et du méthoxy-1-hexadiène-1,3

Synthèse de pyrazoles substitués et du *cis*-hexène-3-al

par M. Winter

(6 VI 63)

D'après les travaux de HERBERTZ¹⁾ et ceux, plus récents, de DURAND²⁾, l'hydrolyse acide des alcoxy-1-alcoyl-4-ène-1-yne-3 I devrait conduire aux aldéhydes β -acétyléniques correspondants. Ces auteurs ne fournissent toutefois aucune preuve de la structure des produits d'hydrolyse ainsi obtenus, tout en soulignant leur grande instabilité. Or, comme nous l'avons brièvement signalé dans la communication précédente³⁾, il ne nous a pas été possible d'obtenir le β -hexynal par l'hydrolyse du méthoxy-1-hexène-1-yne-3 (Ia), et de plus le point d'ébullition du « β -hexynal» de HERBERTZ¹⁾ diffère fortement de celui de l'aldéhyde authentique préparé par nous. Ces désaccords nous ont incité à étudier de près l'hydrolyse acide du méthoxyhexényne Ia, ainsi que celle de son produit de réduction, le méthoxy-1-*cis,cis*-

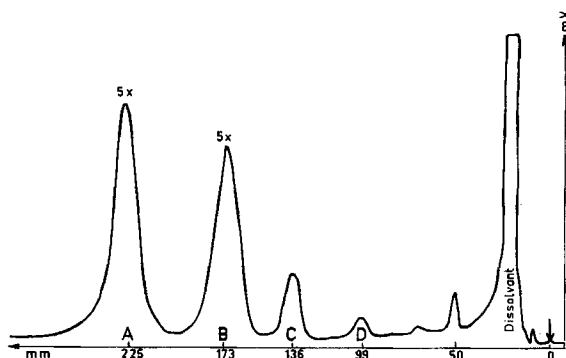


Fig. 1. Chromatogramme en phase gazeuse du mélange réactionnel de l'hydrolyse acide de Ia (pics A et B enregistrés à sensibilité 5 fois atténuée)

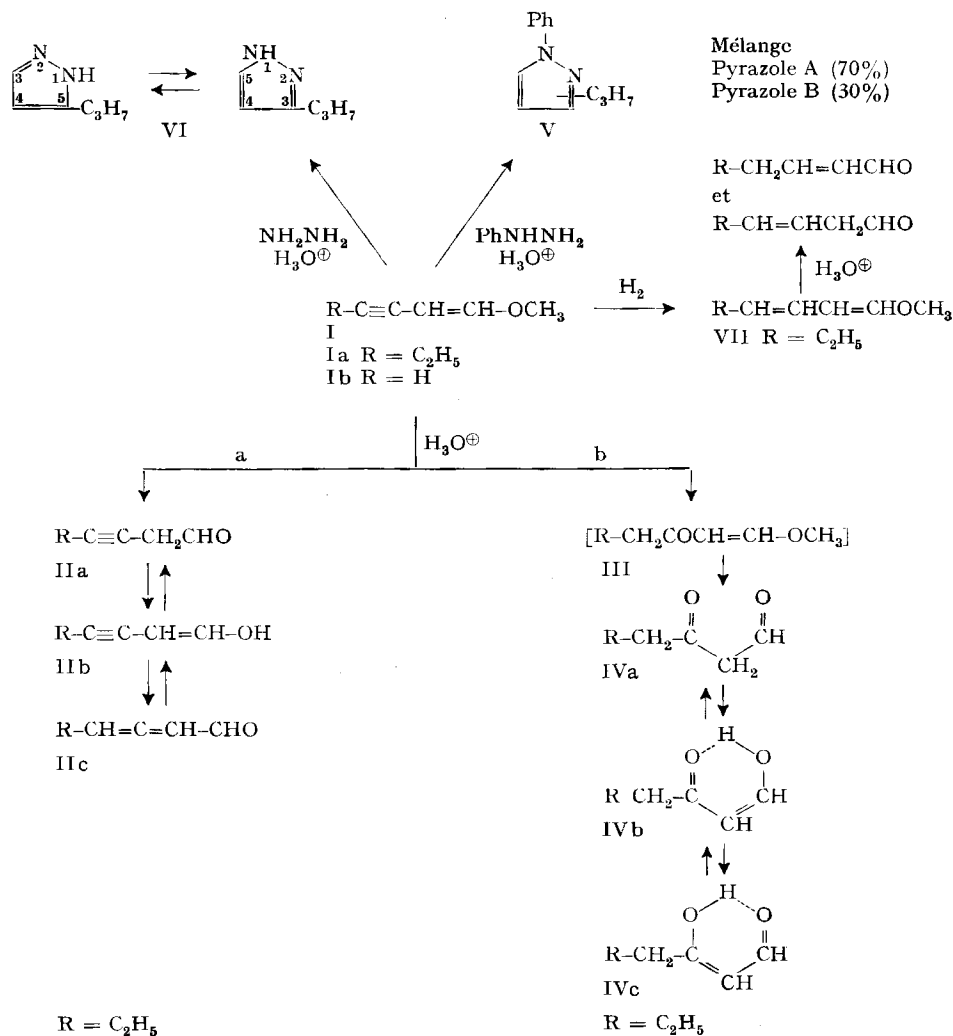
¹⁾ TH. HERBERTZ, Chem. Ber. 85, 475 (1952).

²⁾ M. H. DURAND, Bull. Soc. chim. France 1967, 2396.

³⁾ M. WINTER, Helv. 46, 1749 (1963).

hexadiène-1,3 (VII). On pouvait à priori prévoir que l'hydrolyse acide ménagée de ce dernier devait conduire au *cis*- β -hexène-3-al.

Nous avons préparé le méthoxy-1-hexène-1-yne-3 (Ia) par alcoylation du méthoxybutényne (Ib), suivant HERBERTZ¹), et obtenu un mélange composé de 90% de l'isomère éthylénique Ia-*cis* et 10% de l'isomère Ia-*trans*, séparable par distillation fractionnée. Ce mélange correspond à la composition du produit de départ en stéréoisomères éthyléniques. L'hydrolyse acide de Ia fournit quatre substances A, B, C et D, séparables par chromatographie des gaz (Fig. 1). Si la proportion des fractions C et D reste faible et paraît peu dépendre des conditions adoptées, la quantité de produit B augmente et celle de A diminue simultanément lorsque l'on rend les conditions d'hydrolyse plus sévères. Si on prolonge la durée de l'hydrolyse, le produit B représente plus de 95% du mélange réactionnel. L'étude des spectres



infrarouge et de masse de ces fractions (voir partie expérimentale) conduit au résultat suivant: la fraction A correspond au produit de départ Ia; la fraction D correspond au mélange des formes tautomères du β -hexynal (IIa, IIb, IIc)³, et la fraction C, à l'isomère allénique IIc³. Le produit de réaction principal B n'est autre que le β -oxohexanal (IVa), énohisable en IVb et IVc. Cette même substance peut être obtenue par la voie classique de formylation de la méthyl-propyl-cétone selon BENARY et coll.⁴). La généralisation de ce résultat permet de conclure que l'hydrolyse acide – même très ménagée – des alcoxy-1-alcoyl-4-éynes conjugués I ne fournit pas les aldéhydes β -acétyléniques comme HERBERTZ¹) et DURAND²) le pensaient, mais principalement les β -oxoalcanols correspondants, bien connus pour leur grande instabilité⁵). Le point d'ébullition indiqué par HERBERTZ (114°/42 Torr) pour son « β -hexynal» est d'ailleurs identique à celui du β -oxohexanal de BENARY. Il semble, par contre, que dans le cas particulier du méthoxybutényne (Ib) à groupe acétylénique mono-substitué, l'hydratation de la triple liaison s'effectue moins facilement et conduit dans ce cas au β -butynal¹).

En principe, on peut envisager deux mécanismes de formation pour IVa: a) l'hydrolyse de l'énoléther Ia en β -hexynal (IIa), ce dernier ou son isomère allénique IIc étant ensuite rapidement hydraté en IVa)³, et b) l'hydratation de la triple liaison en céto-énoléther III, comme premier terme de la réaction, suivie de l'hydrolyse en IVa. Pour tenter de trancher l'alternative, nous avons fait réagir la phénylhydrazine en milieu acide sur Ia. Cette réaction fournit un mélange de deux isomères V, que nous désignons par pyrazoles A et B (resp. 70% et 30% du mélange). Il ne peut s'agir que des phényl-1-propyl-3 et -5-pyrazoles. Selon BENARY, l'hydroxyméthylène-cétone IVb ne forme par réaction avec la phénylhydrazine qu'un seul pyrazole auquel l'auteur attribue la structure du phényl-1-propyl-5-pyrazole⁶). D'après ce résultat, l'hydrolyse acide de Ia s'effectuerait donc suivant les deux variantes a et b envisagées plus haut. Des recherches sont en cours pour déterminer la structure des isomères A et B et éclaircir leur mode de formation.

La même hydrolyse de Ia en présence d'hydrazine nous a fourni, comme on pouvait le prévoir, un seul produit, le propyl-3-pyrazole (VI), avec un rendement

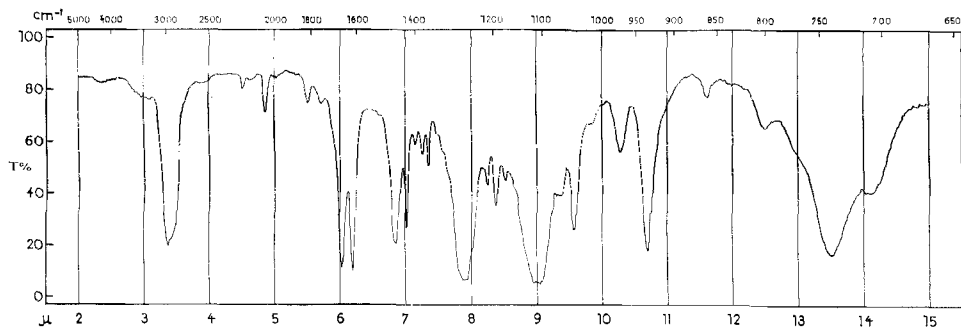


Fig. 2. Spectre IR. du méthoxy-1-cis, cis-hexadiène (VII)

⁴) E. BENARY, H. MEYER & K. CHARISIUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 108 (1926).

⁵) W. FRANKE, R. KRAFT, D. TIETJEN & H. WEBER, Chem. Ber. 86, 793 (1953).

⁶) E. BENARY, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 2198 (1926).

de 55%. Cette réaction permet de réaliser une synthèse simple et générale des alcoyl-3-pyrazoles à partir du méthoxy-1-butène-1-yne-3.

La semiréduction catalytique de Ia fournit principalement le méthoxy-1-*cis,cis*-hexadiène-1,3 (VII) ou l'énoléther du *cis*-hexène-3-al. Suivant le spectre IR. (fig. 2 et partie expérimentale) VII contient une faible proportion d'isomères *trans*. D'autre part, cette réduction a fourni trois substances secondaires, séparables par chromatographie de gaz. D'après leurs spectres IR. et de masse il s'agit des méthoxy-1-hexène-1, *cis* et *trans*, et du méthoxy-1-*cis*-hexène-3.

L'hydrolyse très ménagée de l'énoléther VII livre l'hexène-3-al recherché, mélangé d'une forte proportion d'hexène-2-al. Durant cette réaction, l'isomérisation de l'aldéhyde β -éthylénique initialement formé s'effectue plus rapidement que la scission de l'énoléther (voir partie expérimentale).

Remerciements: L'auteur remercie la Direction de la maison FIRMENICH & CIE et le Dr. M. STOLL, Directeur scientifique, de la permission de publier ce travail. Il exprime sa reconnaissance à M. J. SPÄTH pour sa collaboration expérimentale, au Dr. B. WILLHALM pour la prise et l'interprétation des spectres de masse, au laboratoire analytique (direction: Dr. E. PALLUY) pour l'exécution des microanalyses et des mesures spectrophotométriques, au Dr. E. SUNDT et à M. A. SACCARDI pour les chromatographies sur papier.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse (de partage gaz-liquide, CGL) ont été effectuées sur un appareil à détection par catharomètre; longueur des colonnes: 2,4 m; gaz: He, 50–60 ml/min; phase 1: apiézon L, 40% sur célite 70–100 mesh (colonne désactivée par usage prolongé), phase 2: carbowax 20M, 15% sur chromosorb W, «acid washed», 60–80 mesh. TR = temps de rétention exprimé en min; TR_r = temps de rétention relatif à une substance standard; t_c = température de la colonne de chromatographie. Abréviations: RMN. = spectre de résonance magnétique nucléaire. Intensités des bandes en infrarouge (IR.): ss = très forte, s = forte, m = moyenne, w = faible, sh = épaulement; 2,4-DNP = dinitro-2,4-phénylhydrazone.

1) *Méthoxy-1-hexène-1-yne-3* (Ia). Cette substance a été préparée par alcoylation du méthoxy-1-butène-1-yne-3 commercial selon le procédé décrit par HERBERTZ¹⁾. Le produit obtenu distille entre 54–59°/12 Torr. Par chromatographie des gaz, on a pu séparer les deux isomères éthyléniques *cis* et *trans*. La distillation fractionnée permet de concentrer l'isomère *trans* dans les premières fractions, et d'obtenir l'isomère *cis* pur dans les dernières.

Cis-Ia: $d_4^{23} = 0,8876$; $n_D^{23} = 1,4901$; TR_r (*cis*-Ib = 1,0; t_c = 143–145°): phase 1 = 3,38, phase 2 = 2,02. Spectre IR. bandes caractéristiques à 2220 (ww, C–C≡C–C); 1640 (s, C=C); 1318 (m, –CH₂C≡C[?]); 1270 (s); 1150 (s); 1085 (s); 994 (m); 768 (m); 731 cm⁻¹ (s, –CH=CH-*cis*).

C₇H₁₀O Calc. C 76,32 H 9,15% Tr. C 76,21 H 9,02%

Trans-Ia: $d_4^{24} = 0,8770$; $n_D^{24} = 1,4800$; TR_r (*cis*-Ib = 1,0; t_c = 143–145°): phase 1 = 3,75; phase 2 = 1,70. Spectre IR.: bandes caractéristiques à 2230 (ww, C–C≡C–C); 1640 (s, C=C); 1319 (s, CH₂–C≡C[?]); 1228 (s); 1160 (s); 1121 (s); 1003 (w); 933, 915 sh (s, –CH=CH-*trans* ?); 796 cm⁻¹ (m).

C₇H₁₀O Calc. C 76,32 H 9,15% Tr. C 76,45 H 9,29%

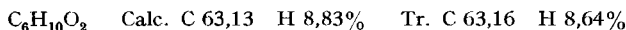
Les spectres RMN. confirment l'isomérisation *cis-trans* de ces substances: signaux des protons vinyliques: a) dans *cis*-Ia: doublet centré à 6,08 ppm, J = 7 cps; un doublet/triplet, centré à 4,33 ppm, J (doublet = 7 cps; J (triplet) = 2,25 cps; ce dernier provient du couplage avec les protons méthyléniques en C-5 (chaque raie du quadruplet des protons en C-5, centré à 2,32, est dédoublée avec la même constante de couplage, J = 2,25 cps). Ainsi le groupe de signaux à 4,33 ppm peut être attribué au proton en C-2. b) Dans *trans*-Ia, les signaux analogues sont à 6,68 ppm, J = 13 cps et 4,72 ppm, J (doublet) = 13 cps, J (triplet) = 2,25 cps. Le centre du quadruplet est situé à 2,27 ppm.

¹⁾ J. H. WOTIZ, R. F. ADAMS & C. G. PARSONS, J. Amer. chem. Soc. 83, 373 (1961).

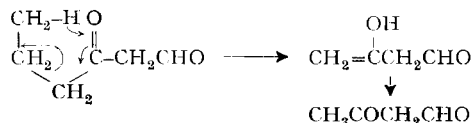
2) *Hydrolyse acide du méthoxyhexényne Ia*. – *Hydrolyse ménagée*. Sous atmosphère d'azote on introduit 500 mg de Ia dans 10 ml de H_2SO_4 à 4% bouillant, contenant 10 mg d'hydroquinone. On maintient 5 min à l'ébullition, refroidit, extrait à l'éther, lave à neutralité, évapore la majeure partie de l'éther et analyse le résidu par chromatographie des gaz (phase 1, t_c 122°). On obtient dans ces conditions le mélange des substances A, B, C, D dans les proportions présentes dans fig. 1. Les substances recueillies séparément ont été analysées.

Substance A: TR_r (hexénal-3 = 1,0) = 2,30. Spectres IR. et de masse identiques au produit de départ Ia.

Substance B: TR_r = 1,77; ce TR_r , ainsi que les spectres IR. et de masse sont identiques aux données observées avec du β -oxohexanal, authentique, préparé selon BENARY et coll.⁴⁾ Le spectre IR. du β -oxohexanal se particularise par la présence de plusieurs bandes, larges et très intenses, caractéristiques d'un composé β -dicarbonylé énolisé⁸⁾. Un échantillon fraîchement purifié par CGL montre les bandes caractéristiques suivantes: 3420 (*m*, OH); 2950, 2880 (*s*, C-H); 2730 (*sh*, *m*, CHO); 1720 (*sh*); 1705 (*s*, C=O); 1630, 1590 (*ss*, β -dicarbonylé); 1450 (*s*); 1377 (*s*); 1244 (*s*); 1190 (*s*); 1443 (*s*); 1069 (*s*, -OH); 992 (*s*); 900 (*s*); 773 cm^{-1} (*s*).



Spectre de masse: ions dans l'ordre d'intensités décroissantes: 71 ($CH_3CH_2CH_2CO^+$), 43 (CH_2-CHO^+), 86 (ion de réarrangement):



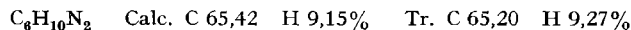
114 (ion moléculaire), puis 27, 58, 99.

Substance C: TR_r = 1,39; identique selon les spectres IR., de masse et le TR, à l'hexadiène-3,4-al-1, c'est à dire la forme allénique IIc du β -hexynal (pic K³⁾).

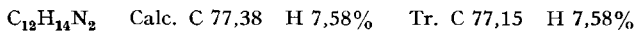
Substance D: TR_r = 1,01; identique selon les spectres IR., de masse et le TR, au mélange des tautomères du β -hexynal³⁾.

Autres conditions d'hydrolyse: a) Si on porte la durée de l'ébullition à 15 min, on n'isole que de la substance B. – b) 400 mg de Ia sont chauffés (sous azote) à 100° dans 4 ml CH_3COOH et 4 ml H_2O ; successivement, on ajoute encore au total 8 ml d'eau. Après 20 min de chauffage, on extrait avec un petit volume d'éther et examine par chromatographie des gaz. Résultat: 4% A, 95% B, 1% C et 0% D. – c) On laisse réagir à 20° 400 mg de Ia dans 2 ml CH_3COOH et 1 ml H_2SO_4 à 10% (sous azote). Après 2 min et puis après 4 min, on ajoute chaque fois 1 ml d'eau. Après 21 min de réaction (milieu homogène), on sépare une prise d'analyse 1; le solde du mélange est chauffé 2 h à 50–70° (analyse 2). Traitement comme sous b). Résultats: analyse 1: 97% A, 1% B, 2% C et 0% D; analyse 2: 0% A, 85% B, 0% C, 0% D et 15% d'une substance non identifiée, au TR, 3,6 (produit de transformation de B?).

3) *Réaction du méthoxyhexényne Ia avec l'hydrazine et ses dérivés*. – *Propyl-3(5)-pyrazole (VI)*: A un mélange de 11 g de Ia (0,1 mole), 70 ml d'alcool et 8,5 g d'hydrate d'hydrazin (0,1 mole), on ajoute 9,5 ml HCl à 16% (pH acide au congo). Il y a échauffement à 50° et on chauffe à reflux durant $\frac{1}{2}$ h. Traitement: diluer à l'eau, alcaliniser avec Na_2CO_3 , extraire à l'éther et distiller: Eb. 120–124°/18 Torr, rendement 6,0 g (54,5%); d_4^{25} = 0,9640; n_D^{25} = 1,4850 (important résidu de distillation, 4,2 g). Les spectres IR. et de masse confirment la structure du propyl-3(5)-pyrazole. Ions du spectre de masse suivant leur intensité décroissante: 81, 82 (ion moléculaire moins N_2 et N-NH), 110 (ion moléculaire), 95 (ion moléculaire moins CH_3), 27, 41, 54, 68.



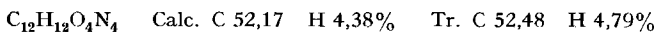
Phényl-1-propyl-3 (et 5)-pyrazole (V). 11 g de Ia (0,1 mole) sont mélangés avec 70 ml d'alcool et 10,8 g (0,1 mole) de phénylhydrazine. On acidule avec 9 ml HCl à 16%. Le mélange se réchauffe vivement et on le maintient durant 2 h sur le bain-marie bouillant. Traitement: diluer à l'eau, alcaliniser avec Na_2CO_3 , extraire à l'éther, concentrer et distiller; Eb. 138–142°/12 Torr, 8,7 g (46%); important résidu (4,1 g).



⁸⁾ L. J. BELLAMY, «The Infrared Spectra of Complex Molecules», p. 146, Londres 1958.

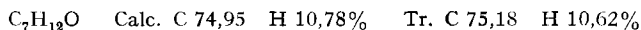
Par CGL (phase 1, $t_c = 220^\circ$), le distillat est séparé en deux substances: pic A, TR = 371 mm (phase 1), 70% et pic B, TR = 482 mm (phase 1), 30%. Spectre IR. du pic A: bandes à 3460 (*w*); 1740 (*w*); 1602 (*s*); 1536 (*m*); 1498 (*s*); 1394 (*s*); 1200 (*m*); 1119 (*m*); 1069 (*m*); 1007; (*m*) 924 (*s*); 718, large bande (*ss*); 694 cm^{-1} (*ss*). Spectre IR. du pic B: bandes à 3460 (*w*); 1602 (*s*); 1530 (*s*); 1497 (*s*); 1458 (*s*); 1387 (*s*); 1326 (*m*); 1222 (*m*); 1094 (*m*); 1073 (*m*); 1042 (*s*); 947 (*s*); 900 (*m*); 753, large bande (*ss*); 687 cm^{-1} (*ss*).

(Dinitrophényl-2,4)-1-propyl-3(5?)-pyrazole. A une solution de 200 mg de dinitro-2,4-phénylhydrazine (0,01 mole) dans 25 ml d'éthanol on ajoute 110 mg (0,001 mole) de Ia et 5 ml HCl à 10%, puis 10 ml d'eau. On chauffe $\frac{1}{2}$ h au bain-marie. La solution homogène est refroidie à 0° ; 55 mg de cristaux jaune-orange se séparent (précipité A). Au filtrat on ajoute deux volumes d'eau; après une nuit à 0° , on recueille 160 mg de cristaux jaune-clair (précipité B). Ces derniers sont recristallisés dans un mélange CHCl_3 -hexane: F. 82,5–83°; cristaux jaune-pâle. Rf chromatographie papier 0,13 (système diméthylformamide-décaldine⁹), tache jaune-pâle, pas de changement de couleur par traitement avec de l'alcali. Spectre IR.: bandes caractéristiques d'un N-(dinitro-2,4-phényl)-pyrazole, absence d'une vibration N–H; bandes à 1605 (*s*); 1530 (*s*); 1500 (*s*); 1460 (*m*); 1432 (*m*); 1386 (*s*); 1346 (*s*); 1311 (*m*); 1200 (*m*); 1081 (*m*); 1011 (*m*); 923 (*s*); 914 (*m*); 903 (*s*); 849 (*s*); 834 (*s*); 797 (*s*); 756 (*m*); 742 (*s*); 719 (*m*); 701 cm^{-1} (*m*).



En effectuant la même réaction à 20° , on obtient davantage de précipité A et moins de précipité B. La chromatographie sur papier révèle que le précipité A est composé d'un mélange de quatre 2,4-DNP, dans lequel on reconnaît de très faibles quantités d'hexynal-2,4-DNP (caractérisé par son Rf et la coloration bleu-violet avec de l'alcali⁹). Nous n'avons pas séparé ce mélange. Le spectre IR. du mélange recristallisé montre la vibration N–H caractéristique à 3280 cm^{-1} et l'absence des bandes caractéristiques des N-(dinitro-2,4-phényl)-pyrazoles.

Méthoxy-1-cis, cis-hexadiène-1,3 (VII). 67,8 g de méthoxyhexényne (Ia) dans 150 ml d'hexane sont hydrogénés en présence de 22 g de catalyseur LINDLAR¹⁰. On arrête la réduction après l'absorption d'un équivalent d'hydrogène. Par fractionnement on obtient 49 g de X; fraction de cœur: Eb. 73–75/70 Torr; $d_4^{25} = 0,8349$; $n_D^{25} = 1,4761$. Spectres IR. (fig. 1): bandes caractéristiques à 1655, 1610 (*s*, $-\text{C}=\text{C}-$) (pas de bande dans la région 1320⁹); 1265 (*s*, $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1119 (*s*, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 972 (*w*, $\text{CH}=\text{CH}$ *trans*, impureté); 738 (*s*), 708 cm^{-1} (*m*, $\text{CH}=\text{CH}$ *cis*). Spectre UV.: λ_{max} 247,5 $\text{m}\mu$, $E = 24600$ (alcool).



Dans les fractions de tête, on isole par CGL (phase 1) trois substances: 1. TR_r (VII = 1,0) = 0,61; IR.: bandes à 1663 (*s*); 1108 (*ss*); 734 cm^{-1} (*s*); spectre de masse fragments principaux: 71 et 41. Il s'agit du *cis*-méthoxy-1-hexène-1. 2. TR_r = 0,65; spectre de masse: fragments principaux: 45, 71; il s'agit probablement du *cis*-méthoxy-1-hexène-3. 3. TR_r = 0,73; IR.: bandes à 1655 (*s*); 1107 (*ss*); 970 cm^{-1} (*s*); spectre de masse: fragments principaux: 71 et 41; il s'agit du *trans*-méthoxy-1-hexène-1.

Hydrolyse du méthoxy-1-cis, cis-hexadiène-1,3 (VII). – a) On mélange 0,1 g de VII avec 2 ml d'acide acétique et 1,5 ml d'eau. Après $2\frac{1}{2}$ h à 20° (sous azote), on ajoute encore 0,5 ml d'eau par fraction, de telle façon que le mélange reste homogène. Après 15 h à 20° , on analyse par chromatographie gazeuse. Composition: 78,5% de produit de départ, 14,5% d'hexénal-3 et 6,8% d'hexénal-2. – b) On chauffe le mélange décrit à $70-80^\circ$ (sous azote). Composition du produit d'hydrolyse après diverses durées de réaction (analysé par CGL):

Durée de réaction	5 min	20 min	50 min	4 h
VII	93%	26%	2%	–
hexénal-3	5%	37%	30%	–
hexénal-2	2%	37%	65%	99%

⁹) L. HORNER & W. KIRMSB, Liebigs Ann. Chem. 597, 50 (1955).

¹⁰) H. LINDLAR, Helv. 35, 446 (1952).

c) L'hydrolyse dans d'autres conditions encore, telles que réaction en phase hétérogène (VII dissous dans du pentane ou de l'éther) et en présence d'un acide minéral dilué (H_2SO_4 à 5%, HCl à 10%) ou d'acide oxalique donne des résultats analogues.

SUMMARY

Acid hydrolysis of 1-methoxy-1-hexene-3-yne (I) gives as main product the unstable β -oxohexanal, and not β -hexynal as suggested earlier by HERBERTZ. The mechanism of this reaction is briefly discussed. Acid hydrolysis of I in the presence of phenylhydrazine yields a mixture of two 1-phenyl-propylpyrazoles. With hydrazine, 3-propyl-pyrazole is obtained. This reaction is of general interest for the synthesis of 3-substituted pyrazoles.

Hydrolysis of 1-methoxy-1,3-hexadiene in acid solution yields a mixture of β - and α -hexenal.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

192. 6-Vinylfulven¹⁾

von M. Neuenschwander²⁾, Doris Meuche³⁾ und H. Schaltegger²⁾

(11. V. 63)

Bei der Reaktion von Epichlorhydrin mit Cyclopentadienylnatrium entsteht 1-Hydroxymethyl-*spiro*-[2,4]-hepta-4,6-dien I⁴⁾. Seine Struktur wurde von BARTON & WOOLSEY⁵⁾ anhand seines Kernresonanz-Spektrums sowie desjenigen seines 3,5-Dinitrobenzoates abgeleitet.

Die ätherischen Lösungen von I färben sich in Gegenwart von konzentrierter alkoholischer Salzsäure blaugrün. Tropft man das Reaktionsgemisch anschliessend in siedende wässrige Kaliumhydroxid-Lösung, so wechselt die Farbe augenblicklich nach orange und es fallen in beträchtlicher Menge Polymerisationsprodukte aus.

¹⁾ H. SCHALTEGGER & M. NEUENSCHWANDER, *Chimia* 16, 231 (1962).

²⁾ Institut für organische Chemie der Universität, Bern.

³⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der ETH., Zürich.

⁴⁾ H. SCHALTEGGER, *Helv.* 45, 1368 (1962).

⁵⁾ D. H. R. BARTON & N. F. WOOLSEY, private Mitteilung: Im Kernresonanz-Spektrum des Alkohols I liefern die Dreiringprotonen ein *ABX*-Spektrum mit einem mittleren δ -Wert von ca. 1,62 ppm für die Methylenprotonen H_A und H_B und einem δ -Wert von 2,25 ppm für das Methinproton H_X . Im Spektrum des 3,5-Dinitrobenzoates liegen die entsprechenden Signale bei ca. 1,85 resp. 2,57 ppm. Nach einer groben Näherungsrechnung erster Ordnung für das *ABX*-Spektrum des Alkohols erhält man für δH_A und δH_B eine Differenz von 0,07 ppm und die folgenden Kopplungskonstanten: $J_{\text{H}_A, \text{H}_B}$ ca. 11 Hz, $J_{\text{H}_A, \text{H}_X}$ und $J_{\text{H}_B, \text{H}_X}$ 7–8 Hz. Die Protonen der zur Alkohol- bzw. 3,5-Dinitrobenzoat-Gruppe α -ständigen Methylengruppe bilden mit dem Methinproton H_X ebenfalls ein *ABX*-Spektrum, wobei der mittlere δ -Wert von H_A und H_B im Alkohol ca. 3,60 ppm, im 3,5-Dinitrobenzoat ca. 4,60 ppm, $\delta\text{H}_A - \delta\text{H}_B$ ca. 0,37 ppm, die Kopplungskonstanten $J_{\text{H}_A, \text{H}_B}$ ca. 12 Hz, $J_{\text{H}_A, \text{H}_X}$ ca. 7,5 Hz und $J_{\text{H}_B, \text{H}_X}$ ca. 6,5 Hz betragen. Die Fulvenprotonen geben Anlass zu einem *A₂B₂*-Spektrum mit $\delta\text{H}_A = 6,45$ ppm, $\delta\text{H}_B = 6,07$ ppm für den Alkohol und $\delta\text{H}_A = 6,50$ ppm, $\delta\text{H}_B = 6,11$ ppm für das 3,5-Dinitrobenzoat. Das Signal des Alkoholprotons befindet sich in Tetrachlorkohlenstoff bei 3,02 ppm und lässt sich durch Schütteln der Lösung mit schwerem Wasser weitgehend entfernen.